



Compósitos de polipropileno reciclado com pó de madeira: efeito da adição de compatibilizantes oriundos de fontes renováveis

Matheus Poletto^{1,2}, Janaína Junges², Ademir J. Zattera², Ruth Santana¹

¹Escola de Engenharia/Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS/mpolett1@ucs.br

²Laboratório de Polímeros/Universidade de Caxias do Sul-UCS

Resumo

Neste trabalho as propriedades mecânicas, morfológicas e reológicas de compósitos de polipropileno reciclado e pó de madeira foram avaliadas com o intuito de verificar o efeito da adição de dois diferentes compostos naturais como agentes compatibilizantes oriundos de fontes renováveis. Os compósitos foram obtidos por extrusão em dupla rosca e após moldados por injeção. Foram utilizados como compatibilizantes o ácido octanóico e o ácido esteárico, bem como o polipropileno graftizado com anidrido maleico amplamente utilizado na indústria, mas que é proveniente de fonte não renovável. Os resultados demonstraram que a adição dos compostos naturais ocasionou aumento da resistência a flexão do compósito devido ao aumento da interação fibra/matriz. A adição dos compostos naturais também provocou aumento do índice de fluidez dos compósitos. No entanto, os melhores resultados foram obtidos com a utilização do polipropileno graftizado com anidrido maleico. Contudo, a incorporação do ácido octanóico apresentou resultados satisfatórios tanto no aumento das propriedades mecânicas, quanto na melhoria da adesão interfacial verificada nas análises morfológicas. Desta forma, este óleo vegetal apresenta uma alternativa viável para substituição ao compatibilizante comercialmente utilizado que é proveniente de fonte não renovável como o petróleo.

Palavras-chave: Compósitos. Resíduos Sólidos. Óleos naturais.

Área Temática: Resíduos Sólidos

Abstract

In this work mechanical, morphological and rheological properties of recycled polypropylene and wood flour composites were evaluated in order to verify the effect caused by the addition of two different natural compounds as coupling agents from renewable sources. Composites were obtained by twin screw extrusion and injection molded. Octanoic acid, estearic acid and maleic anhydride grafted polypropylene, widely used in industry but from non-renewable source, were used as coupling agents. The results showed that the addition of natural compounds causes improved on flexural strength because fiber/matrix interaction increases. The addition of natural compounds also increases the composites melt flow index. However, the best results were obtained with the use of maleic anhydride grafted polypropylene. However, octanoic acid showed satisfactory results both on increased mechanical properties, and in improving the interfacial adhesion as observed on the SEM analysis. Thus, this vegetable oil presents a viable alternative to replace the commercially coupling agent that comes from non-renewable source such as petroleum.

Key words: Composites. Solid waste. Natural oils.

Theme Area: Solid waste



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

1 Introdução

O gerenciamento adequado dos resíduos sólidos urbanos vem se tornando um desafio para os grandes aglomerados urbanos. Para os países em desenvolvimento este desafio é constante devido à rápida elevação da geração de resíduos sólidos resultante do crescimento da população nas áreas urbanas, industrialização e desenvolvimento econômico (DAMGHANI et al., 2008; PIMENTEIRA et al., 2005). Uma alternativa viável para muitas cidades é a reciclagem tanto dos resíduos resultantes da coleta seletiva, como os resíduos poliméricos, quanto dos resíduos oriundos das indústrias de transformação da madeira, como o pó de madeira (SELKE e WICHMAN, 2004; POLETTI et al., 2011a).

Os polímeros são utilizados no cotidiano em várias aplicações com curto tempo de vida útil, como é o caso das embalagens de alimentos. Assim, uma quantidade considerável de resíduos poliméricos pode ser recuperada via coleta seletiva para após ser encaminhada aos processos de reciclagem. Os resíduos plásticos constituem uma fonte promissora de matéria prima para o desenvolvimento de compósitos termoplásticos com pó de madeira, especialmente devido à grande quantidade gerada pelos municípios diariamente e também devido ao baixo custo deste material (SELKE e WICHMAN, 2004; ADHIKARY et al., 2008). Os compósitos desenvolvidos possuem algumas vantagens quando comparados as compósitos reforçados por fibras inorgânicas, dentre elas destacam-se: baixo custo, baixa densidade, redução da emissão de CO₂, menor desgaste aos equipamentos de processamento além das fibras naturais serem provenientes de fontes renováveis (POLETTI et al., 2011b, KIM et al., 2007).

Nas indústrias de transformação da madeira uma grande quantidade de resíduos de madeira é gerada nos diversos estágios de processamento. Os resíduos gerados são normalmente depositados em aterros ou incinerados para produção de energia (POLETTI et al., 2011a). A adição de pó de madeira aos polímeros reciclados resulta em compósitos viáveis devido ao aumento das propriedades mecânicas bem como sob o ponto de vista ambiental evitando que tais resíduos sejam dispostos em aterros sanitários (ADHIKARY et al., 2008; ASHORI and NOURBAKHSH, 2009; POLETTI et al., 2010).

Entretanto, à baixa interação entre o pó de madeira altamente polar e a matriz polimérica apolar da maioria dos materiais poliméricos agentes compatibilizantes são utilizados para melhorar a adesão fibra-matriz e assim proporcionar o aumento das propriedades mecânicas dos compósitos (NACHTIGALL et al., 2007). O agente compatibilizante mais amplamente utilizado é o anidrido maleico modificado com poliolefinas (SELKE and WICHMAN, 2004; ADHIKARY et al., 2008; CUI et al., 2008; ASHORI and NOURBAKHSH, 2009; POLETTI et al., 2011a). No entanto, estes compatibilizantes são constituídos por poliolefinas advindas do petróleo, ou seja, provenientes de um recurso não renovável.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo avaliar a utilização de agentes compatibilizantes para compósitos de polipropileno reciclado (PPr) reforçados com pó de madeira provenientes de fontes renováveis como possível alternativa de substituição gradual aos compatibilizantes comercialmente utilizados que fazem uso de fontes não renováveis como o petróleo.

2 Materiais e Métodos

O polipropileno pós-consumo foi fornecido pela Associação de Recicladores Serrano, é oriundo de potes de margarina provenientes da coleta seletiva do município de Caxias do Sul-RS. O pó de madeira foi fornecido pela empresa Madarco S/A, situada em Caxias do Sul, Rio Grande do Sul-RS, como resíduo de processo, proveniente de madeira de reflorestamento



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

de *Pinus elliottii* (PIE) sem nenhum tipo de tratamento superficial. As partículas de madeira possuem tamanho de partícula médio entre 53-150 µm.

O polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgAM) Polybond 3200 fornecido pela empresa Chemtura foi utilizado como compatibilizante comercial. Foram testados como alternativa ao PPgAM dois compostos naturais. O ácido esteárico (AES) fornecido pela Merck e o ácido octanóico (AOC) fornecido pela Vetec Química. A quantidade de agente compatibilizante adicionada foi de 2% em massa.

Preparação dos compósitos

Os resíduos de PP foram lavados com solução de detergente alcalino, moídos e secos em estufa a 80°C por 24 horas. O pó de madeira foi previamente seco em estufa a 105°C por 24h. O ácido octanóico que é obtido na forma de um óleo foi manualmente misturado ao pó de madeira, enquanto o ácido esteárico, que é sólido, foi dissolvido em etanol e após misturado manualmente ao pó de madeira. Os compósitos com 30% em massa de pó de madeira foram confeccionados em extrusora dupla-rosca co-rotante MH-COR-20-32. A extrusora possui diâmetro da rosca de 20 mm e razão L/D 32, com degasagem. A extrusão foi realizada com temperaturas variando entre 170°C-190°C a 200 rpm. O material extrusado foi seco em estufa a 80°C por 24 horas e processado em injetora Himaco LH 150-80 entre 170-180°C com molde aquecido a 50°C. A Tabela 1 apresenta a composição das misturas realizadas.

Tabela 1 – Formulações das misturas efetuadas

Amostra	PPr (%)	PIE (%)	Agente compatibilizante (%)
PPr	100	0	0
PPr/PIE	70	30	0
PPr/PIE/ AES	68	30	2
PPr/PIE/ AOC	68	30	2
PPr/PIE/ PPgAM	68	30	2

Caracterização dos compósitos

Ensaios Mecânicos

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram condicionados por 48h a temperatura de 23°C e 50% de umidade relativa antes da realização dos ensaios. O ensaio de flexão foi realizado em máquina de ensaios universais EMIC DL-3000, segundo ASTM D 790, com velocidade de 1,5 mm/min. Os ensaios de impacto IZOD com entalhe foram realizados com martelo de 1J em equipamento da CEAST modelo Resil 25, conforme ASTM D 256.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos compósitos foram obtidas de corpos de prova criogenicamente fraturados utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura marca SHIMADZU modelo Superscan SS-550 operando com tensão de aceleração de 15 kV. As superfícies fraturadas foram recobertas com ouro.

Índice de Fluidez (MFI)

O índice de fluidez do PPr e dos compósitos foi determinado conforme a ASTM D1238, em um plástometro Kayeness modelo D4001HV, nas condições de 230°C/2,16 kg.



3 Resultados e discussão

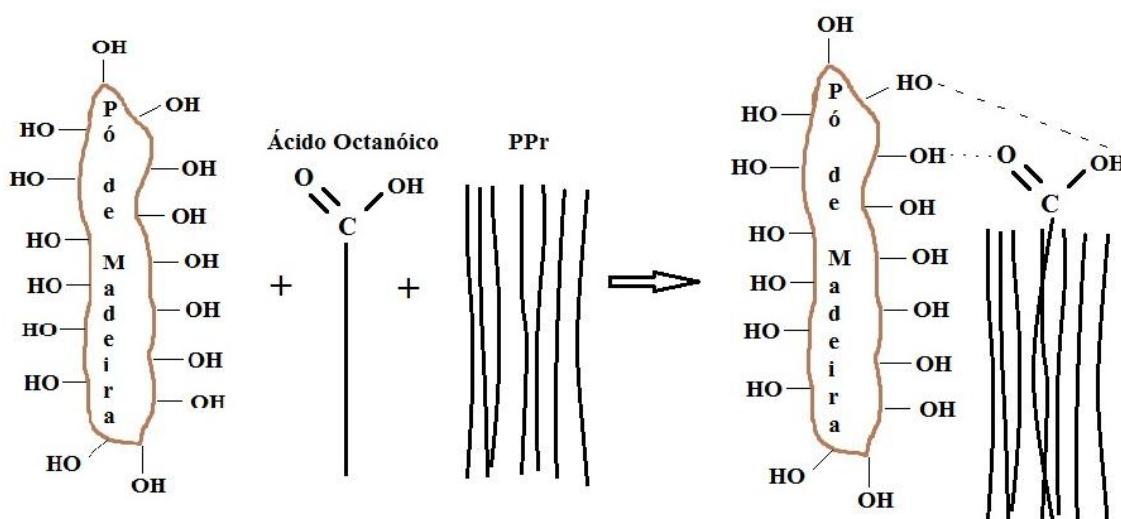
Os resultados obtidos no ensaio de flexão e impacto estão apresentados na Tabela 2. A adição de pó de madeira resultou na redução da resistência a flexão e também na redução da resistência ao impacto da amostra PPr/PIE quando comparada a matriz de PPr, provavelmente devido a fraca adesão entre a matriz apolar e a carga altamente polar (KIM et al., 2007; ADHIKARY et al., 2008). Contudo, o módulo de flexão da amostra PPr/PIE foi em torno de 67% superior ao PPr enquanto que a deformação foi reduzida em cerca de 40%. Este comportamento está provavelmente associado ao fato das partículas de madeira serem mais rígidas que a matriz polimérica e desta forma sua adição ao PPr causa o aumento da rigidez do compósito (ADHIKARY et al., 2008; SOMBATSOMPOP et al., 2005).

Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos materiais estudados

Amostra	Resistência a Flexão (MPa)	Deformação na força máxima (%)	Módulo de Flexão (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
PPr	$33,04 \pm 0,45$	$7,18 \pm 0,23$	1158 ± 21	$42,4 \pm 2,3$
PPr/PIE	$32,71 \pm 1,42$	$4,76 \pm 0,19$	1929 ± 95	$29,3 \pm 1,0$
PPr/PIE/AES	$35,28 \pm 0,69$	$4,84 \pm 0,20$	2190 ± 26	$33,1 \pm 0,3$
PPr/PIE/AOC	$39,43 \pm 0,27$	$4,83 \pm 0,13$	2229 ± 26	$28,2 \pm 0,5$
PPr/PIE/PPgAM	$44,34 \pm 0,89$	$4,71 \pm 0,10$	2271 ± 11	$26,7 \pm 0,9$

Para as amostras onde foram utilizados agentes compatibilizantes observa-se um aumento da resistência a flexão e do módulo de flexão. Quando comparados a amostra sem compatibilizante os compósitos com ácido esteárico, ácido octanóico e PPgAM apresentaram um aumento na resistência a flexão de 8, 20 e 36%, respectivamente. Provavelmente a maior adesão entre a fibra e a matriz polimérica provocada pela adição do agente compatibilizante ocasiona a formação de ligações hidrogênio entre os grupos hidroxila das fibras de madeira e os grupos carbonila ou hidroxila dos agentes compatibilizantes e entrelaçamentos entre as cadeias do PPr e do ácido octanóico, conforme ilustrado na Figura 1. Desta forma, uma maior quantidade de esforço pode ser transferida da matriz para a carga de reforço o que acarreta no aumento da resistência a flexão.

Figura 1 – Mecanismo proposto para a interação ocorrida entre o ácido octanóico, o pó de madeira e a matriz de PPr





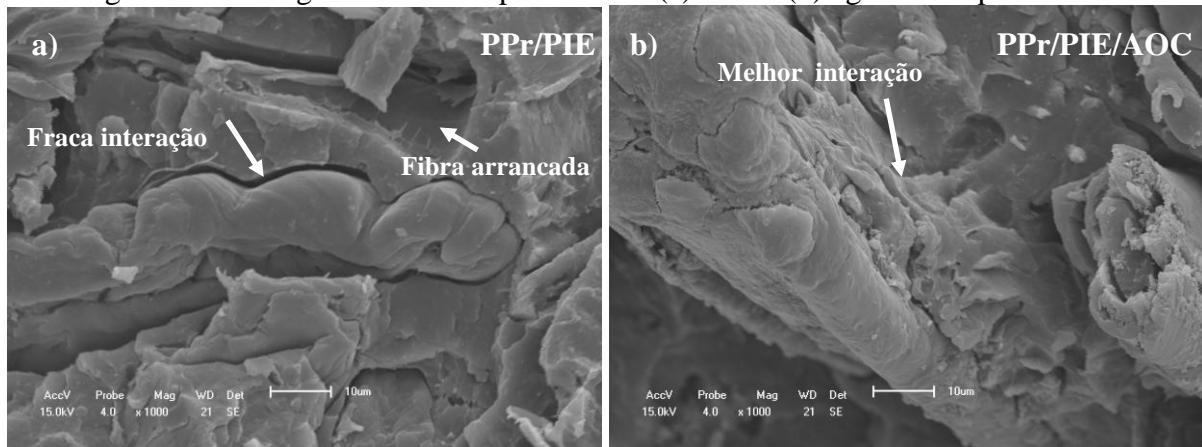
3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Por outro lado, a resistência ao impacto diminuiu com a adição dos diversos tipos de agentes compatibilizantes utilizados. O aumento da adesão interfacial entre a matriz e o reforço resulta na redução da mobilidade da matriz polimérica (BENGSSON et al., 2007) e desta forma, os compósitos podem apresentar fratura frágil devido ao aumento da rigidez do material reduzindo assim a resistência ao impacto.

As micrografias dos compósitos sem e com agente compatibilizante estão apresentadas na Figura 2. Na Figura 2(a) no compósito sem compatibilizante observa-se o vazio deixado pela fibra arrancada no momento da fratura bem como o descolamento da fibra da matriz polimérica o que sugere fraca adesão interfacial na interface fibra-matriz (BENGSSON et al., 2007; KIM et al., 2007). Na Figura 2(b) observa-se maior interação entre o PPr e o pó de madeira com a adição do agente compatibilizante e também verifica-se traços de matriz aderida sobre a fibra de madeira indicando melhor interação fibra-matriz (KIM et al., 2007), o que corrobora o aumento observado na resistência a flexão, já que desta forma o esforço mecânico pode ser transferido da matriz para as fibras de reforço.

Figura 2 – Micrografias dos compósitos sem (a) e com (b) agente compatibilizante.

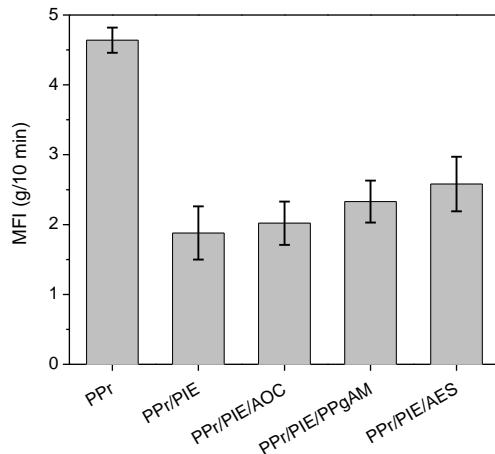


Os lubrificantes são compostos de baixa massa molar utilizados para reduzir a viscosidade e melhorar o fluxo de material fundido (ADHIKARY et al., 2010) durante os processos de extrusão e injeção. Os compostos naturais por serem compostos de baixa molar podem atuar como lubrificantes. Deste modo, determinou-se o índice de fluidez dos materiais estudados para verificar o efeito da adição tanto do pó de madeira quanto dos óleos vegetais na fluidez do material compósito. A adição do pó de madeira reduz consideravelmente o índice de fluidez do compósito quando comparado ao PPr, como está apresentado na Figura 3.

As partículas de madeira constituem restrições ao escoamento da matriz polimérica e assim a viscosidade do compósito aumenta com a adição de pó de madeira (BENTO, et al., 2009; JOSEPH et al., 2002). Contudo, a adição dos compatibilizantes gerou aumento do índice de fluidez, indicando que além de proporcionarem a melhora na propriedade mecânica os compostos naturais estão atuando como lubrificantes e melhorando a processabilidade do compósito, já que mais material flui em um mesmo intervalo de tempo. Desta forma, a adição dos compostos naturais também acarreta em ganhos de produtividade reduzindo o tempo de permanência do material fundido dentro dos equipamentos de processamento o que por sua vez também gera redução da degradação do compósito durante as etapas de processamento. A adição de ácido esteárico proporcionou o maior aumento no índice de fluidez, seguido do PPgAM e do ácido octanóico.



Figura 3 – Índice de fluidez do PPr e dos compósitos sem e com agente compatibilizante



4 Conclusão

A adição dos compostos naturais como compatibilizantes acarretou no aumento da resistência a flexão e do módulo de flexão dos compósitos, em detrimento a redução na resistência ao impacto. As micrografias comprovam a melhora na adesão fibra/matriz com a adição tanto do ácido octanóico como do ácido esteárico. No entanto, o compatibilizante comercial, PPgAM, apresentou os melhores resultados perante todas as propriedades avaliadas em comparação os compostos de fontes renováveis.

Contudo, o desenvolvimento de compósitos poliméricos utilizando polímeros reciclados provenientes dos resíduos sólidos urbanos juntamente com os resíduos de madeira vem ao encontro da necessidade de redução na utilização de recursos provenientes de fontes não renováveis. Em geral, o uso de polímeros reciclados e resíduos de madeira em compósitos também apresenta uma forma mais econômica e ambientalmente adequada da reinserção destes materiais a novos ciclos produtivos. Por outro lado, o uso de agentes compatibilizantes que também sejam provenientes de fontes renováveis alia ainda mais o conceito de desenvolvimento sustentável a produção de materiais compósitos. Sobretudo, ainda há a necessidade do desenvolvimento de novas rotas de extração, de novos processos de fabricação e de novas formulações que façam cada vez mais uso de materiais oriundos de fontes renováveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Associação de Reciclagens Serrano, Madarco S/A e Chemtura pela doação de materiais. M. Poletto agradece a CAPES pela bolsa de doutorado.

Referências

- ADHIKARY, K.B., PARK, C.B.; ISLAM, M.R.; RIZVI, G.V. Effects of lubricant content on extrusion processing and mechanical properties of wood flour-high-density polyethylene composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 24, 2010, pg. 155-171.
- ADHIKARY, K.B., PANG, S., STAIGER, M.P. Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). **Composites Part B**, v. 39, 2008, pg. 807-815.



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

ASHORI, A., NOURBAKSH, A. Characteristics of wood-fiber plastic composites made of recycled materials. **Waste Management**, v. 29, 2009, pg. 1291-1295.

BENGTSSON, M., LE BAILLIF, M., OKSMAN, K. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre-polypropylene composites. **Composites Part A**, v. 38, 2007, pg. 1922-1931.

BENTO, L.S., SILVEIRA, M.R.S., SANTANA, R.M.C. Estudo das propriedades reológicas de compósitos termoplásticos com diferentes espécies de pó de madeira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10, 2009, Foz do Iguaçu, Anais, PR: 2009.

CUI, Y., LEE, S., NORUZIAAN, B., CHEUNG, M., TAO, J. Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials. **Composites Part A**, v. 39, 2008, pg. 655-661.

DAMGHANI, A.M., SAVARYPOUR, G., ZAND, E., DEIHIMFARD, R. Municipal solid waste management in Tehran: Current practices, opportunities and challenges. **Waste Management**, v. 28, 2008, pg. 929-934.

JOSEPH, P.V., OOMMEN, Z., JOSEPH, K., THOMAS, S. Melt behaviour of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 15, 2002, pg. 89-114.

KIM, H-S., LEE, B-H., CHOI, S-W., KIM, S., KIM, H-J. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. **Composites Part A**, v. 38, 2007, pg. 1473-1482.

NACHTIGALL, S.M.B., CERVEIRA, G.S., ROSA, S.M.L. New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites, **Polymer Testing**, v. 26, 2007, pg. 619-628.

PIMENTEIRA, C.A.P., CARPIO, L.G.T., ROSA, L.P., TOLMANSQUIM, M.T. Solid waste integrated management in Rio de Janeiro: input-output analysis. **Waste Management**, v. 25, 2005, pg.539-553.

POLETTO, M., DETTENBORN, J., ZENI, M., ZATTERA, A.J. Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos de Poliestireno expandido pós-consumo e serragem de *Pinus elliottii*. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 11, 2010, pg. 169-177.

POLETTO, M., DETTENBORN, J., ZENI, M., ZATTERA, A.J. Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour. **Waste Management**, v. 31, 2011a, pg.779-784.

POLETTO, M., ZENI, M., ZATTERA, A.J. Effects of wood flour addition and coupling agent content on mechanical properties of recycled polystyrene/wood flour composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, 2011b, DOI 10.1177/0892705711413627.

SELKE, S.E., WICHMAN, I. Wood fiber/polyolefin composites. **Composites Part A**, v. 35, 2004, pg.321-326.