

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS INCORPORADOS EM MATRIZ DE POLIPROPILENO RECICLADO

Rômulo Maziero (*), Juan Carlos Campos Rubio

* Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPGMEC da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG - maziero@ufmg.br

RESUMO

O desenvolvimento de novos compósitos, provenientes de materiais poliméricos reciclados com resíduos orgânicos e inorgânicos, possibilita a redução do volume desses excedentes, minimizando impactos na saúde pública e ambientais. O uso desses subprodutos como matéria-prima e transformação em novos produtos comercializáveis e/ou de viabilidade econômica, apresenta-se como uma alternativa tecnológica sustentável às empresas e setores públicos. Este estudo teve como objetivo realizar um levantamento do estado da arte resultante de estudos sobre a utilização de resíduos orgânicos e inorgânicos, como reforços em matriz de polipropileno reciclado para a produção de novos materiais compósitos híbridos. Os resultados indicaram que o uso de resíduos orgânicos e inorgânicos são alternativas de novas tecnologias verdes em aplicações de engenharia, com melhorias nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas, morfológicas e reológicas das amostras.

PALAVRAS-CHAVE: Polipropileno reciclado, Compósitos híbridos, Resíduos sólidos.

INTRODUÇÃO

O polipropileno é o polímero mais comumente utilizado como matriz para filer, reforço e mistura de cargas vegetais e/ou minerais na última década. O mesmo é capaz de competir com polímeros de maior custo no mercado e ser utilizado em várias aplicações, devido à baixa temperatura de processamento, propriedades mecânicas amplas, cristalinidade, ponto de fusão relativamente alto, fase cristalina que mantém resistência mecânica à altas temperaturas, disponibilidade, entre outras características (DAMIN *et al.*, 2016; SPADETTI *et al.*, 2017; AFFANDI *et al.*, 2018). O uso do polipropileno para finalidades mais nobres, como na indústria automobilística, exige resistência melhorada que pode ser alcançada com a introdução de fibras e partículas, que contribuem também para aumento da estabilidade térmica (MONSORES *et al.*, 2017). Embora seja um polímero não polar e tenha uma fraca adesão interfacial, esta desvantagem é melhorada utilizando um agente de acoplamento ou aumentando a rugosidade superficial das fibras durante o processo de composição (MADDAH, 2016). Conseqüente, as características do polipropileno virgem (PPv) e reciclado (PPr) para determinadas aplicações podem ser modificadas com a incorporação de cargas, plastificantes, agentes nucleantes, modificadores de impacto e pigmentos (LOU *et al.*, 2013).

Segundo Darshan Kumar *et al.* (2014), as propriedades mecânicas e térmicas do polipropileno reciclado têm menos propriedades em torno de 9% a menos do que o PPv. Deste modo, há necessidade de melhorar as propriedades do PPr usando materiais de preenchimento.

OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo realizar um levantamento bibliográfico sobre as potencialidades de aproveitamento e utilização de resíduos orgânicos e inorgânicos, como reforços em matriz polimérica de polipropileno reciclado para a produção de materiais compósitos híbridos.

METODOLOGIA

O trabalho de caráter exploratório apresenta diversos resultados de trabalhos de pesquisadores, enfatizando o potencial uso de resíduos orgânicos e inorgânicos como fases secundárias em matriz de polipropileno reciclado (PPr). As principais bases de dados utilizadas foram SciELO - *Scientific Electronic Library Online* e Periódicos Capes, com palavras-chave de entrada: Polipropileno reciclado/*Recycled polypropylene*; Compósitos/*Composites*; Resíduos sólidos/*Solid waste*; Fibras naturais/*Natural fibers*.

RESULTADOS

Srivabut, Ratanawilai e Hizioglu (2018) investigaram as propriedades mecânicas e físicas de compósitos polímero-madeira (WPCs) com farinha de seringueira (*Hevea*) sem tratamento, como reforço em compósitos reciclados de polipropileno em função de diferentes teores de nanoargila, talco e carbonato de cálcio como carga. Foi relatada em pesquisa que amostras contendo 7% p/p de teor de carbonato de cálcio resultaram nos maiores valores de resistência. O módulo de ruptura e a dureza Shore de compósitos reciclados de polipropileno aumentaram linearmente com o acréscimo

da quantidade de cargas de farinha de madeira. As amostras de WPCs com 9% p/p de nanoargila apresentaram a menor estabilidade dimensional na forma de absorção de água e intumescimento de espessura. Uma adição de 3% p/p de teor de talco também apresentou a maior temperatura de resfriamento e cristalização. O teor de 7% p/p de carbonato de cálcio foi determinado como o nível ideal de carga em relação às propriedades físico-mecânicas gerais das amostras de WPCs.

Igualmente Ibrahim *et al.* (2017) prepararam nanocompósitos de polipropileno reciclado com a incorporação de polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP), reforçados com nanoargila e fibras de sisal (FS) (5 mm) quimicamente tratadas (NaOH 5% m/v por 2 horas a 70 °C) para avaliação das propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas e do efeito da absorção de água nos compósitos de PPr. As fibras foram misturadas com o PPr em quatro cargas diferentes; 10, 20, 30 e 40% em peso, enquanto a nanoargila foi adicionada para 1, 3 e 5% em peso. A modificação da superfície da fibra levou ao aumento da adesão interfacial entre as FS e a matriz de PPr. Os resultados também mostraram que a modificação das fibras, a adição de MAPP e a inclusão de argila, levaram a uma otimização nas propriedades mecânicas e redução na taxa de absorção de água. Os compósitos com 5% em peso de MAPP, 5% em peso de nanoargila e 40% em peso de fibras tratadas, mostraram a melhor resistência à tração, módulo de Young e resistência ao impacto de 32,80, 37,62 e 5,48%, respectivamente, em comparação com compósitos PPr/FS não tratados. Observou-se também que, com o aumento do teor de fibras e tempo de imersão, foi verificado aumento na absorção de água.

O efeito reforçador de carga híbrida, incluindo carga orgânica (palha de trigo, WS, *wheat straw*) e cargas inorgânicas (carbonato de cálcio (1250 *mesh*, 13 μm), dióxido de silício (400 *mesh*, 38 μm) e cinza volante (38 μm e 13 μm)) em polipropileno reciclado (filme PP moído e peneirado por uma tela de 60 *mesh*, 250 μm) foi pesquisado por Yu *et al.* (2016). Agente de acoplamento de silano (2% em peso por 30 minutos a 25 °C) foi utilizado para tratar WS e enchimento inorgânico. Os efeitos de cargas individuais (WS) e cargas combinadas (WS e cargas inorgânicas) nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas de expansão e absorção de água de compósitos híbridos foram examinados. O projeto incluiu dois experimentos fatoriais. O primeiro experimento foi planejado para estudar o efeito dos níveis de carga WS, consistindo em quatro taxas de 20, 35, 50 e 60% em peso. O segundo experimento foi projetado para estudar o efeito de cargas inorgânicas (cinza volante, dióxido de silício e carbonato de cálcio) e o nível de carga (10, 15, 20 e 25% em peso) em compósitos PPr/WS com enchimento inorgânico: PPr/cargas = 50/50% em peso fixado para todos os compósitos. Os compósitos foram preparados misturando-se os materiais a 175 °C por 5 a 7 minutos em um moinho de dois rolos, em seguida, a mistura adquirida foi moldada por compressão a 180 °C e 12,5 MPa por 12 minutos para elaboração de uma placa retangular. A rigidez do compósito PPr/WS aumentou com a adição de WS e a concentração de força causada pela agregação de fibras, resultando assim na redução da tenacidade do compósito. O módulo de flexão e a resistência à flexão foram reduzidos quando reforçados com os três tipos de cargas inorgânicas, respectivamente, o que possivelmente promoveu à fraca adesão interfásica. Assim como, o aumento da carga inorgânica rígida diminuiu mais a resistência ao impacto.

Ainda segundo os autores, a alta energia superficial do carbonato de cálcio, devido ao alto caráter ácido, oferece uma oportunidade de melhores interações interfaciais PPr/carbonato de cálcio em comparação com a interface PPr/palha de trigo, PPr/cinza volante e PPr-SiO₂. Assim como, carbonato de cálcio e SiO₂ podem reduzir o valor de coeficiente de expansão térmica linear do compósito. A absorção de água na saturação aumentou significativamente com a introdução de WS. Os compósitos híbridos de WS e cargas inorgânicas mostraram melhor absorção de água comparados aos compósitos PPr/WS. A expansão térmica dos compósitos diminuiu com o aumento de WS. No teor de carga inorgânica de 25%, os compósitos apresentaram os menores valores de expansão térmica.

Isto posto, Islam *et al.* (2016) exploraram os efeitos da hibridização e da modificação da superfície das fibras nas propriedades de compósitos híbridos preparados a partir de polipropileno reciclado (ρ : 0,91 g/cm³ e índice de fluidez, IF: 5,58 g/10 min), derivado de revestimentos de para-choques e baterias usados de veículos, agentes de acoplamento (Polybond® 3200, PB, ρ : 0,91 g/cm³ e IF: 115 g/10 min, Fusabond® P613, FB, ρ : 0,903 kg/m³ e IF: 120 g/10 min), fruto do dendê (FD, fibras de 2-4 mm tratadas e não tratadas) e fibras de vidro (FV, ρ : 2,56 g/cm³, 2-4 mm, aquecidas a 450 °C por 2 horas) por meio de uma extrusora de dupla rosca e uma máquina de moldagem por injeção. A superfície das fibras FD foi modificada com diferentes concentrações de NaOH (10, 12,5 e 15% em peso) por 2 horas à temperatura ambiente. As fibras também foram tratadas a três temperaturas diferentes (60, 75 e 90 °C) em solução de NaOH 12,5% em peso durante 2 horas. O teor de fibra foi fixado em 40% em peso, onde a razão FD para FV foi mantida em 70:30. A quantidade de PPr e agentes de acoplamento (PB e FB) utilizados foi de 57,5 e 2,5% em peso, respectivamente. A estrutura e morfologia das fibras foram observadas com o auxílio de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Análises comparativas das propriedades mecânicas, estruturais, morfológicas e térmicas dos compósitos foram realizadas para apontar os efeitos do tratamento e da hibridização. Os resultados das análises mostraram que os compósitos preparados a partir das fibras tratadas com álcali (na presença de calor) apresentaram propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas otimizadas com uma absorção de água reduzida. Ademais, a cristalinidade do PPr também aumentou com o desenvolvimento de cristais biaxiais. A presença de agentes de acoplamento e fibras de vidro ampliaram as propriedades dos compósitos híbridos.

Zdiri *et al.* (2018) averiguaram a influência de carga inorgânica usando brometo de trimetiloctadecil amônio como surfactante, sobre os comportamentos reológicos e térmicos de compósitos à base de polipropileno reciclado (pós-consumo). O PPr foi misturado com 1, 3, 5 e 7% em peso de partículas de argila da Tunísia utilizando uma extrusora de parafuso duplo. Utilizou-se MAPP como compatibilizante (3, 9, 15 e 21% em peso) para cada porcentagem em peso de partículas de argila, respectivamente. As propriedades morfológicas, estruturais, reológicas e térmicas dos materiais brutos e compósitos foram analisadas. Os resultados de MEV mostraram que, com a incorporação de argila e MAPP, as partículas foram uniformemente dispersas em compósitos PPr/MAPP/argila. A análise por FTIR mostrou que as partículas de argila alteraram a forma da banda de observação de PPr, indicando a presença de uma interação química entre a argila e a matriz. O aumento dos módulos de armazenamento (G') (PPr/5% argila foi de 77,19 Pa a 0,05 Hz, enquanto o do PPr/1% argila foi de 7,77 Pa e o do PPr sem argila foi de apenas 6,21 Pa) e perda (G'') (tendência semelhante à mostrada em G') indicou que a argila da Tunísia teve um efeito reforçador na matriz do PPr, atuando como restrição a mobilidade do segmento de cadeia. Na análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), a temperatura de cristalização (T_c) aumentou com o teor de argila (116,5 °C para o PPr e entre 123,5 e 124,0 °C para os PPr/7% argila e PPr/5% argila, respectivamente), indicando que a adição de argila tunisiana acelerou a cristalização da matriz de PPr. A ligeira diminuição na temperatura de fusão (T_m) com o aumento da carga de argila (167,0 °C para o PPr e entre 165,1 e 166,2 °C para os PPr/7% argila e PPr/5% argila, respectivamente) pode ser devido ao MAPP, que afeta a mobilidade das cadeias macromoleculares. Concluiu-se que os acréscimos nas propriedades morfológicas, térmicas e reológicas foram obtidos para compósitos contendo 5% em massa de argila.

Também o potencial uso de partículas minerais como fillers em compósitos à base de PPr (pós-consumo, $\leq 420 \mu\text{m}$ (40 mesh)) para painéis de carrocerias de automóveis foi investigado por Diharjo *et al.* (2015), utilizando argila local da Sokka Kebumen (Indonésia), que possui alto teor de Al_2O_3 e SiO_2 . As partículas de argila foram obtidas a partir da telha rejeitada Sokka processada, usando uma máquina de moagem e peneiras $\leq 75 \mu\text{m}$ (200 mesh), 75-100 μm (200-150 mesh) e 100-125 μm (150-120 mesh). Antes da adição de argila, o álcool isopropílico foi adicionado para molhar o PPr e garantir a mistura homogênea. A mistura de PPr/argila (misturador centrífugo a 50 rpm durante 30 minutos) sob prensagem a quente (pressão de carga de 1 t a 220 °C durante 15 minutos) foi realizada para a produção do compósito. As variáveis no estudo foram o tamanho de partícula ($\leq 75 \mu\text{m}$, 75-100 μm , 100-125 μm) para 40% de argila (em peso) e conteúdo de partículas (10-50%) para tamanho de partícula $\leq 75 \mu\text{m}$. Foram realizados ensaios de tração e de queima horizontal, assim como, as superfícies de fratura foram observadas em MEV. O aumento das propriedades de tração (resistência à tração e o módulo de elasticidade) e queima do compósito PPr/argila foi conseguido usando a adição de argila Sokka e menor partícula de argila (10%), respectivamente. O melhoramento das propriedades de combustão foi significativamente influenciado pela realização de revestimento de carvão como inibidor de chama, que é produzido por queima composta. O compósito PPr/argila foi competitivo com o painel comercial de interior de automóveis e apresentou potencial para aplicação como material de painel automotivo.

CONCLUSÕES

Como a produção de resíduos orgânicos e inorgânicos é contínua e, o polipropileno reciclado, uma matriz polimérica que apresenta alguns fatores preponderantes como baixo custo, ambiental, comprovadamente atóxico, fácil processabilidade, boas propriedades físicas, térmicas, químicas e mecânicas, existe uma crescente busca por soluções sustentáveis a fim de reduzir os problemas ambientais causados pela acomodação, descarte e manutenção desses resíduos.

Uma possibilidade para minimização desses problemas conforme estudos mostram, está no aproveitamento de resíduos orgânicos e inorgânicos em misturas com polipropileno reciclado, para melhorias nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas de compósitos. Neste sentido, pode-se afirmar que é crescente a busca por opções de novas tecnologias verdes, sendo imprescindível a formulação e caracterização de variadas condições experimentais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPGMEC da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG pela estrutura física e suporte. Os autores agradecem às Agências Brasileiras CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Affandi, R.D., Rangunathan, S., Ismail, H., Sam, S.T. A study on mechanical and thermal properties of polypropylene/recycled acrylonitrile butadiene rubber/palm kernel shell composites with maleic anhydride grafted polypropylene as compatibilizer. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 24, n. 1, p. 125-132, 2018.
2. Damin, K.V.S., Nuremberg, R., Silva, L., Mendes, F.B. Estudo da aplicação da fibra do caule do *Zea mays* nas propriedades do polipropileno. **Iberoamericana de Polímeros y Materiales**, v. 17, n. 2, p. 62-73, 2016.
3. Darshan Kumar, C.D., Naveen Kumar, B.K., Rashmi, H.S., Rachappa, C.T. Mechanical and thermal behavior of a recycled polypropylene using fillers as additives. **International Journal of Science, Engineering and Technology Research**, v. 3, n. 9, p. 2532-2535, 2014.

4. Diharjo, K., Suharty, N.S., Nusantara, A.E.B., Afandi, R. The effect of sokka clay on the tensile and burning properties of rPP/clay composite. **Advanced Materials Research**, v. 1123, n. 1, p. 338-342, 2015.
5. Ibrahim, I.D., Jamiru, T., Sadiku, R.E., Kupolati, W.K., Agwuncha, S.C. Dependency of the mechanical properties of sisal fiber reinforced recycled polypropylene composites on fiber surface treatment, fiber content and nanoclay. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 2, p. 427-434, 2017.
6. Islam, M.R., Gupta, A., Rivai, M., Beg, M.D.H., Mina, Md. F. Effects of fiber-surface treatment on the properties of hybrid composites prepared from oil palm empty fruit bunch fibers, glass fibers, and recycled polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 11, p. 978-986, 2016.
7. Lou, C.W., Lin, C.W., Huang, C.H., Hsieh, C.T., Lin, J.H. Compatibility and mechanical properties of maleic anhydride modified the wood plastic composite. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n.11, p. 802-810, 2013.
8. Maddah, H.A. Polypropylene as a promising plastic: A review. **American Journal of Polymer Science**, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2016.
9. Monsores, K.G.C., França, S.C.A., Moraes, L.S., Santos, S.F. Materiais compósitos a base de PP e muscovita. **Iberoamericana de Polímeros y Materiales**, v. 18, n. 6, p. 301-309, 2017.
10. Spadetti, C., Silva Filho, E.A., Sena, G.L., Melo, C.V.P. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros**, v. 27 (número especial), p. 84-90, 2017.
11. Srivabut, C., Ratanawilai, T., Hiziroglu, S. Effect of nanoclay, talcum, and calcium carbonate as filler on properties of composites manufactured from recycled polypropylene and rubberwood fiber. **Construction and Building Materials**, v. 162, n. 1, p. 450-458, 2018.
12. Yu, M., Huang, R., He, C., Wu, Q., Zhao, X. Hybrid composites from wheat straw, inorganic filler, and recycled polypropylene: Morphology and mechanical and thermal expansion performance. **International Journal of Polymer Science**, v. 2016, n. 1, p. 1-12, 2016.
13. Zdiri, K., Harzallah, O., Elamri, A., Khenoussi, N., Brendlé, J., Mohamed, H. Rheological and thermal behavior of tunisian clay reinforced recycled polypropylene composites. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 8, p. 3759-3768, 2018b.