

USO DE NEGRO DE FUMO E FIBRAS DE EUCALIPTO ALCALINIZADAS 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 da indústria de madeira, 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 trabalho tem por objetivo apresentar uma revisão de literatura sobre a utilização de negro de fumo e fibras de eucalipto alcalinizadas, como pigmento e reforços respectivamente em matriz de polipropileno reciclado na preparação de novos materiais compósitos. Os resultados indicaram que é crescente a busca por alternativas de novas tecnologias aplicadas, e que o negro de fumo incorporado é capaz de reduzir a molhabilidade das amostras, manter a estabilidade da cor e diminuir a alteração das propriedades mecânicas. Já a alcalinização das fibras de eucalipto proporciona o desfibrilamento das fibras, aumentando assim a área superficial para o contato com a matriz.

PALAVRAS-CHAVE: Negro de fumo, Fibras de eucalipto, Polipropileno reciclado, Compósitos.

INTRODUÇÃO

Uma consideração para reduzir o efeito ambiental dos polímeros está levando ao desenvolvimento de novos materiais ou produtos poliméricos. Além disso, há um interesse crescente no uso de materiais renováveis e subprodutos para minimizar a dependência de produtos e fontes de petróleo. A inclusão de reforços como cargas naturais (em diferentes formulações, tratadas e não tratadas), agentes nucleantes e pigmentos orgânicos como o negro de fumo em compósitos poliméricos reciclados, são abordagens alternativas para desenvolver materiais que atenderão aos requisitos da maioria das aplicações de engenharia e comerciais. Por esta razão, tem havido enorme interesse nos últimos anos reforçar compósitos, em especial com cargas naturais como apelo ambiental, para inúmeras finalidades de mercado e redução no desperdício de materiais nobres, já que o descarte envolve custo alto de logística, bem como o monitoramento de áreas de depósito (ALVES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2015; CARRILLO-VARELA; PEREIRA; MENDONÇA, 2018; SWASONO et al., 2018; TURKU; KÄRKI; PUURTINEN, 2018; ZAABA; ISMAIL, 2019; LOPEZ et al., 2020).

OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo realizar um levantamento bibliográfico sobre a utilização de negro de fumo e fibras de eucalipto alcalinizadas, como pigmento e reforços respectivamente em matriz polimérica de polipropileno reciclado, para a produção de materiais compósitos.

METODOLOGIA

O estudo de caráter exploratório apresenta diversos resultados de pesquisa, enfatizando o potencial uso de negro de fumo e fibras de eucalipto alcalinizadas como pigmento e fase secundária respectivamente em matriz termoplástica de polipropileno reciclado. As principais bases de dados utilizadas foram SciELO - *Scientific Electronic Library Online* e Periódicos Capes, com palavras-chave de entrada: Polipropileno reciclado/*Recycled polypropylene*; Negro de fumo/*Carbon black*; Compósitos/*Composites*; Resíduos sólidos/*Solid waste*; Fibras naturais/*Natural fibers*; Fibras tratadas/*Treated fibers*.

RESULTADOS

Pigmento negro de fumo

Segundo Turku, Kärki e Puurtinen (2018), a incorporação de pigmentos como o negro de fumo (CB, *carbon black*) em materiais poliméricos e compósitos por exemplo, desacelera o processo de degradação desses materiais submetidos ao intemperismo. Assim como, de acordo com Swasono *et al.* (2018) materiais à base de carbono, como fibra de carbono, nanotubos de carbono e negro de fumo podem ser usados como retardadores de chama para compósitos poliméricos com baixa carga.

Portanto, o uso do pigmento negro de fumo torna-se uma possibilidade de barreira as características severas do meio e processo exposto. O negro de fumo é considerado um material policristalino com tamanho de partícula personalizado e morfologia agregada. O CB é abundante, leve e apresenta baixo custo. O uso é bastante versátil, desde melhorar a condutividade elétrica, as propriedades mecânicas e as propriedades químicas até melhorar a estabilidade térmica e UV dos materiais. Aproximadamente > 90% do negro de fumo é usado em aplicações de borracha, o restante como material essencial em diversas aplicações, como polímeros, pigmentos e revestimentos, especialmente na indústria automotiva e áreas externas na construção civil (WATTANACHAI *et al.*, 2017; ZDIRI *et al.*, 2018; MADHU; WAL, 2019).

Neste seguimento, Turku, Kärki e Puurtinen (2018) estudaram a influência do intemperismo acelerado (0-500 horas), da luz de arco de xenônio e do ciclo de congelamento-descongelamento em WPCs (partículas de madeira de abeto (*Abies*) sem tratamento, em média 2,1 mm de comprimento produzidas em laboratório) extrusados de polímero reciclado (pós-consumo) como, por exemplo, misturas de polipropileno e polietileno, incorporado com pó de negro de fumo (3% m/m). O WPC/polietileno de baixa densidade foi usado como referência. Os resultados mostraram que, em geral, o intemperismo teve um impacto mais forte nas amostras preparadas a partir de resíduos poliméricos, em comparação com amostra de material virgem. Após o intemperismo, as propriedades mecânicas, de tração e flexão, foram reduzidas em 2 a 30%, dependendo da fonte de polímero. A molhabilidade das amostras mostrou desempenhar um papel significativo na estabilidade. Análises de FTIR e MEV confirmaram os resultados dos ensaios mecânicos. A incorporação do negro de fumo influenciou negativamente às propriedades mecânicas do compósito, provavelmente devido à baixa dispersibilidade do CB na matriz. No entanto, o CB incorporado foi capaz de manter as propriedades durante o intemperismo, reduzindo a molhabilidade da amostra, diminuindo a alteração das propriedades mecânicas e melhorando a estabilidade da cor, conforme observado na Figura 1(d*). Evidencia que a fissuração superficial pode ser induzida por processos fotooxidativos na matriz, bem como a expansão/contração de partículas de madeira devido à absorção/dessorção de água, Figura 1(a*-d*).

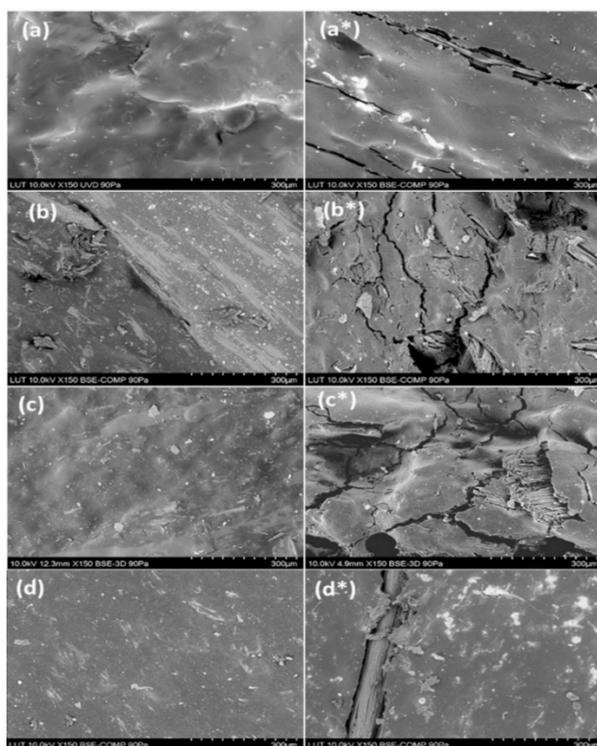


Figura 1: Micrografias MEV selecionadas antes (a-d) e depois do intemperismo (a*-d*); (a-c) sem negro de fumo; (d) com negro de fumo; asterisco indica a superfície composta após o intemperismo. Fonte: TURKU; KÄRKI; PUURTINEN, 2018.

Fibras de eucalipto alcalinizadas

Vários métodos químicos têm sido usados para modificar as fibras, o que inclui a silanização, o branqueamento, a desparafinação, a alcalinização (ou mercerização), a acetilação, a benzoilação, o revestimento de látex e a explosão a vapor. Entre estes, a alcalinização é o método mais utilizado, pois é econômico para o tratamento com fibras vegetais (ARSYAD *et al.*, 2015; IBRAHIM *et al.*, 2017; JHA *et al.*, 2019), em comparação com o uso de compatibilizantes em compósitos, como o anidrido maleico (ISLAM *et al.*, 2016).

Essa modificação alcalina envolve a intrusão de ligações de hidrogênio na estrutura da rede. Durante este tratamento, cristais curtos são expostos e as celuloses são despolimerizadas. Ainda, as pequenas porções de óleos, cera e lignina que protegem a superfície externa da parede da célula de carga são eliminadas. A adição de hidróxido de sódio aquoso (solução de NaOH 10% m/v) a cargas vegetais, por exemplo, causa a ionização dos grupos hidroxila no alcóxido, aumenta a exposição da celulose na superfície da carga e melhora o intertravamento mecânico. A alcalinização proporciona o desfibrilamento das fibras, ou seja, a desagregação das fibras em microfibras, aumentando assim a área superficial efetiva disponível para o contato com a matriz líquida. Este processo aumenta o número de potenciais locais de reação promovendo o molhamento dos enchimentos naturais. O tratamento alcalino quebra os feixes de enchimento em tamanhos menores, melhorando a eficiência com a qual a área de superfície do substrato é capaz de contactar a matriz de polímero. Da mesma forma, que a região interfibrilar se torna menos densa e menos rígida após a remoção parcial de lignina e hemicelulose pela modificação de cargas de celulose (HAN; GONG, 2016; ISLAM *et al.*, 2016; JHA *et al.*, 2019; ZAABA; ISMAIL, 2019).

Em geral, as fibras naturais tratadas usadas como um tratamento de reforço compósito possibilitam resistência à tração e módulo de elasticidade superiores do que os compósitos de fibras naturais não tratados (ARSYAD *et al.*, 2015). Estudos sobre o tratamento de fibras de eucalipto em solução NaOH são destaques, como os de Wang *et al.* (2017) e Carrillo-Varela, Pereira e Mendonça (2018). Por exemplo, Carrillo-Varela, Pereira e Mendonça (2018) determinaram as alterações polimórficas em fibras de celulose de *Eucalyptus* spp. após a alcalinização. Micrografias MEV da morfologia da superfície de fibras de *Eucalyptus nitens* sem tratamento e após tratamentos com NaOH são mostradas na Figura 2. As fibras holocelulósicas não tratadas (Figura 2a, b), organizadas como agregados de fibras delignificados, retiveram a morfologia da estrutura nativa de madeira. Após o tratamento com 0,5% (p/v) de NaOH (Figura 2c, d), os agregados de fibras colapsaram e as entidades de fibra foram embebidas em uma substância semelhante a gel. Este comportamento foi observado para todas as fibras de eucalipto holocelulósico após a alcalinização em concentração de NaOH a 0,5% (p/v) nos dois tratamentos de temperatura (25 e 80 °C). Acredita-se que esta substância semelhante a gel compreende frações de oligossacáridos das paredes celulares da fibra que não foram capazes de ser dissolvidas com NaOH a 0,5% (p/v). Após o tratamento em concentração de NaOH a 5% (p/v) (Figura 2e, f), os agregados de fibra de holocelulose foram ligeiramente rugosos (Figura 2e), mantendo a estrutura nativa da madeira (Figura 2f). Posteriormente, com 10% (p/v) de NaOH (Figura 2g, h) e 17,5% (p/v) de NaOH (Figura 2i, j), as fibras foram completamente convertidas em um estado espesso e rugoso, indicando que a montagem e orientação de microfissuras foi completamente interrompida.

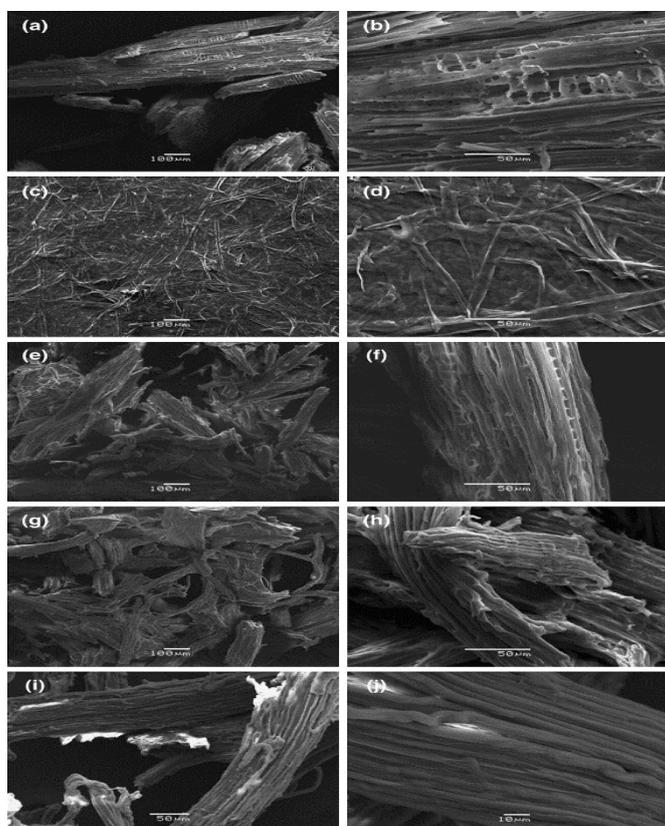


Figura 2: Morfologia superficial de fibras de *Eucalyptus nitens* sem tratamento (a, b) e após alcalinização com 0,5 (c, d), 5 (e, f), 10 (g, h) e 17,5 (i, j) concentrações de NaOH (% p/v) a 25 °C. Fonte: Carrillo-Varela; Pereira; Mendonça, 2018.

Já nos estudos de Wang *et al.* (2017), os autores investigaram as mudanças estruturais e de distribuição da lignina de eucalipto durante os pré-tratamentos hidrotérmicos e alcalinos. As imagens Raman das alterações de distribuição da lignina nas paredes celulares sem tratamento e hidrotérmicamente pré-tratadas extraídas com NaOH a 2% a 80 °C por 2 horas foram mostradas na Figura 3a'-h'. A intensidade do sinal da lignina após os pré-tratamentos hidrotérmicos e alcalinos foi menor do que a das únicas amostras hidrotérmicamente pré-tratadas, indicando que o pré-tratamento alcalino levou à dissolução da lignina das paredes celulares. Quanto à amostra tratada apenas com NaOH (Figura 3a'), o padrão de distribuição da lignina foi semelhante ao da amostra não tratada (Figura 3a), mostrando uma redução imperceptível da lignina em todas as regiões. Após o pré-tratamento hidrotérmico a 150 e 160 °C combinado com pré-tratamentos alcalinos, foi observada uma restrição óbvia da intensidade do sinal da lignina nas regiões da parede secundária, enquanto menor grau de deslignificação foi observado nas regiões de lamela média. Como a temperatura aumentou ainda mais de 170 para 210 °C, o sinal de lignina tanto na parede secundária como nas regiões de lamela média foi significativamente reduzido para ser quase indetectável. A taxa aumentada de deslignificação nas regiões de lamela média foi presumivelmente causada pela penetração elevada de reagentes em lamela média sob as condições adversas. Como mostra na Figura 3h', o sinal fraco de lignina ainda foi detectado nas paredes celulares quando a temperatura subiu para 210 °C, sugerindo que uma parte da matriz de lignina ainda estava fortemente ligada após pré-tratamentos hidrotérmicos e alcalinos, devido à limitada penetração e dissolução das paredes celulares.

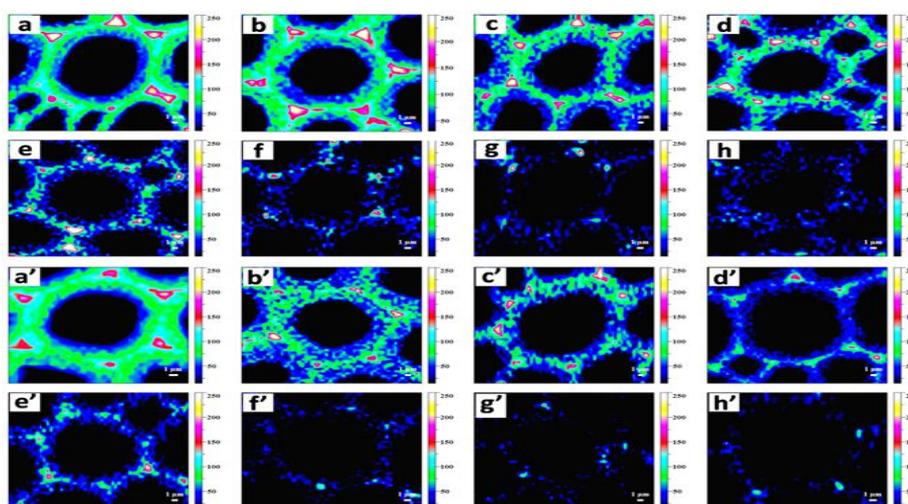


Figura 3: (a-h) Distribuição de lignina ($1547-1707 \text{ cm}^{-1}$) na parede celular de eucalipto antes e após o pré-tratamento hidrotérmico a 150, 160, 170, 180, 190, 200 e 210 °C por 0,5 horas, respectivamente; (a'-h') Distribuição de lignina ($1547-1707 \text{ cm}^{-1}$) na parede celular de eucalipto não tratada e hidrotérmicamente pré-tratada extraída com NaOH a 2% a 80 °C por 2 horas. Fonte: Wang *et al.*, 2017.

Ainda foram obtidas imagens de MEV das seções de eucalipto sem tratamento e pré-tratadas, com ampliação 10000x conforme ilustradas na Figura 4. Os resultados de Wang *et al.* (2017) também mostraram que a amostra não tratada (Figura 4a) tinha uma estrutura de superfície da parede compacta e relativamente lisa, o que poderia impedir a acessibilidade de celulase para celulose. A parede celular foi destruída durante o pré-tratamento hidrotérmico com a formação de fissuras na superfície da biomassa (Figura 4b-h), especialmente na fronteira entre a lamela média e as regiões da parede secundária, o que beneficiaria a digestibilidade enzimática dos materiais pré-tratados. Isto pode ser devido à remoção parcial de hemiceluloses e lignina durante o pré-tratamento hidrotérmico. As paredes celulares da seção pré-tratada com água quente a 150 °C (Figura 4b) foram levemente danificadas devido ao impacto limitado do pré-tratamento sob condições brandas. O grau de ruptura das paredes celulares foi de acordo com o aumento da temperatura (Figura 4c-h). Sob a condição mais grave (Figura 4h), a imagem MEV mostrou estrutura rompida e uma área superficial aumentada em comparação com a amostra não tratada. Além disso, as imagens de MEV revelaram uma série de gotículas esféricas que apareceram nas paredes das células em temperaturas mais altas (Figura 4g, h). Ficou claro que o pré-tratamento hidrotérmico que excedeu a temperatura de fusão da lignina permitiu que os mesmos se aglutinassem em corpos fundidos maiores e fossem redepositados como gotículas na superfície das paredes celulares.

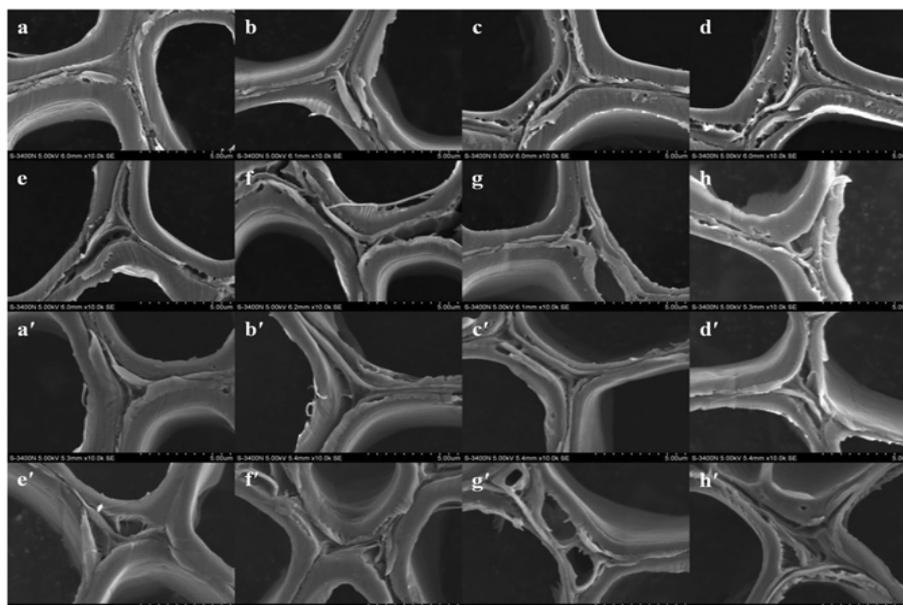


Figura 4: Imagens de MEV das paredes celulares do eucalipto com aumento 10000x: sem tratamento (a), pré-tratado hidrotérmicamente (150, 160, 170, 180, 190, 200 e 210 °C) por 0,5 horas (b-h), sem tratamento e hidrotérmicamente pré-tratado seguido com 2% de NaOH a 80 °C por 2 horas (a'-h'). Fonte: Wang *et al.*, 2017.

Segundo os autores, após o pré-tratamento hidrotérmico, as paredes celulares foram destruídas pelo pré-tratamento alcalino, conforme micrografias MEV, Figura 4(a'-h'). A matéria-prima tratada apenas com NaOH apresentou rachaduras óbvias nas paredes celulares (Figura 4a') e, as rachaduras foram mais evidentes à medida que a temperatura aumentou (Figura 4b'-h'). Isso foi explicado principalmente pela remoção de hemiceluloses e lignina durante o pré-tratamento alcalino. Quando a temperatura aumentou para 160 e 170 °C, a estrutura da superfície das paredes celulares (Figura 4c', d') tendeu a ser mais suave do que as das amostras hidrotérmicamente pré-tratadas (Figura 4c, d). Após o pré-tratamento a 200 e 210 °C (Figura 4g', h'), as gotas esféricas desapareceram da parede celular, resultando na exposição de mais feixes de fibras.

CONCLUSÕES

A inclusão de reforços como cargas naturais (em diferentes formulações, tratadas e não tratadas), e pigmentos orgânicos em compósitos poliméricos reciclados, são abordagens alternativas para desenvolver materiais que atenderão aos requisitos da maioria das aplicações de engenharia e comerciais.

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

- Alves, J.O., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S. Recovery of steelmaking slag and granite waste in the production of rock wool. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 204-211, 2015.
- Arsyad, M., Wardana, I.N.G., Pratikto, P., Irawan, Y.S. The morphology of coconut fiber surface under chemical treatment. **Matéria**, v. 20, n. 1, p. 169-177, 2015.
- Carrillo-Varela, I., Pereira, M., Mendonça, R.T. Determination of polymorphic changes in cellulose from *Eucalyptus* spp. fibres after alkalization. **Cellulose**, v. 25, n. 12, p. 6831-6845, 2018.
- Han, H.C., Gong, X.L. One-step green treatment of hemp fiber used in polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 37, n. 2, p. 385-390, 2016.
- 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.
- 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.
- Jha, K., Kataria, R., Verma, J., Pradhan, S. Potential biodegradable matrices and fiber treatment for green composites: A review. **AIMS Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 119-138, 2019.

8. Lopez, Y.M., Paes, J.B., Gustave, D., Gonçalves, F.G., Méndez, F.C., Nantet, A.C.T. Production of wood-plastic composites using *cedrela odorata* sawdust waste and recycled thermoplastics mixture from post-consumer products - A sustainable approach for cleaner production in Cuba. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, n. 1, p. 1-10, 2020.
9. Madhu, S., Wal, R.L.V. Nanostructure quantification of carbon blacks. **Journal of Carbon Research**, v. 5, n. 1, p. 1-12, 2019.
10. Swasono, Y.A., Ramadhoni, B.F., Ujjianto, O. The effect of carbon black on thermal and flammability properties of polypropylene/clay nanocomposites. **International Journal of Materials Science and Engineering**, v. 6, n. 3, p. 80-85, 2018.
11. Turku, I., Kärki, T., Puurtinen, A. Durability of wood plastic composites manufactured from recycled plastic. **Heliyon**, v. 4, n. 3, p. 1-20, 2018.
12. Wang, C., Li, H., Li, M., Bian, J., Sun, R. Revealing the structure and distribution changes of *Eucalyptus* lignin during the hydrothermal and alkaline pretreatments. **Scientific Reports**, v. 7, n. 593, p. 1-10, 2017.
13. Wattanachai, P., Buasathain, B., Antonio, C., Roces, S. Open loop recycling of recycled polypropylene for motorcycle saddle application. **ASEAN Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 2, p. 60-76, 2017.
14. Zaaba, N.F., Ismail, H. Effects of natural weathering on the degradation of alkaline-treated peanut shell filled recycled polypropylene composites. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 25, n. 1, p. 26-34, 2019.
15. Zdiri, K., Elamri, A., Hamdaoui, M., Harzallah, O., Khenoussi, N., Brendlé, J. Reinforcement of recycled PP polymers by nanoparticles incorporation. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 3, p. 296-311, 2018.