

Influência do PP-MA em compósitos PP-Pinus

Rômulo Maziero, Kinglston Soares, Juan Carlos Campos Rubio, Bruno Dorneles de Castro, Washington Moreira Cavalcanti

Resumo: A produção de resíduos sólidos na indústria madeireira aumenta os custos de armazenamento e transporte, além de impactar o meio ambiente. Esses resíduos são pouco valorizados, reduzindo assim a eficiência da cadeia produtiva. Assim, o objetivo do presente trabalho foi formular compostos de polipropileno (PP) com resíduos de *Pinus* e avaliar o efeito do polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MA) sobre os compostos. Nesta pesquisa, os resíduos de uma serraria foram coletados, submetidos ao processo de secagem e analisados. Uma mistura com diferentes proporções de PP, *Pinus* e PP-MA foi preparada em uma extrusora de dupla rosca e, posteriormente, amostras para ensaios de tração e flexão foram obtidas via moldagem por injeção. Os resultados mostraram que a adição do resíduo reduziu a deformação na ruptura dos compósitos e a incorporação do compatibilizante não mostrou influência significativa no alongamento. Os valores de tensão e deflexão máxima diminuíram à medida que a quantidade de resíduo aumentou na formulação.

Palavras chave: Polipropileno, Resíduo sólido, Compatibilizante, Compósitos de madeira plástica

Influence of PP-MA in composites of PP-Pinus

Abstract: The production of solid waste in the timber industry increases the costs of storage and transport, as well as impact the environment. These waste are little valued, thus reducing the efficiency of the productive chain. Thus, the objective of the present work was to formulate polypropylene (PP) composites with *Pinus* residues and to evaluate the effect of the modified polypropylene with maleic anhydride (PP-MA) on the compounds. In this research, the residues from a sawmill were collected, submitted to the drying process and analyzed. A mixture with different proportions of PP, *Pinus* and PP-MA were prepared in a twin screw extruder and, subsequently, test samples for tensile and flexural were obtained by injection molding. The results showed that the addition of the residue reduces the deformation at the rupture of the composites and the incorporation of the compatibilizer showed no significant influence on the elongation. The stress and maximum deflection values decreased as the amount of residue increased in the formulation.

Key-words: Polypropylene, Solid waste, Compatibilizer, Wood-plastic composites.

1. Introdução

A geração de resíduos sólidos no setor madeireiro é um processo contínuo que requer amplos espaços de armazenamento. No entanto, parte desse volume de resíduos é usado por pequenos agricultores em plantações e culturas de forragem, bem como por indústrias de briquetes, empresas de fertilizantes e olarias na produção de energia. Resíduos de madeira também podem ser utilizados como reforço na fabricação de compósitos de madeira plástica, comercialmente conhecidos como WPCs.

Os compósitos de madeira plástica são amplamente comercializados nos Estados Unidos e na Europa em aplicações na construção civil e no setor automotivo. No Brasil, o uso desse produto ainda é incomum, embora o Brasil seja um dos maiores produtores de florestas plantadas do mundo, gerando montantes de resíduos de madeira que podem ser utilizados

na elaboração de WPCs. Aproximadamente, 47 milhões de toneladas de resíduos de madeira das indústrias de processamento de madeira e colheita florestal foram geradas em 2015, das quais 33 milhões de toneladas (70,5%) foram de atividades florestais e 13,8 milhões de toneladas (29,5%) por industriais (IBÁ 2017). No entanto, a distância entre as serrarias e as indústrias processadoras, bem como a falta de conhecimento das características dos resíduos gerados no processamento mecânico da madeira, impedem o aumento da produção de compósitos de madeira plástica (CLEMONS, 2002). Portanto, conhecer as propriedades dos resíduos e usá-los adequadamente é importante para produzir produtos ecologicamente corretos e com custo reduzido. Esses materiais podem ter vantagens na produção de componentes com maior estabilidade dimensional, menor peso e fácil processamento (MALKAPURAM et al., 2009; LEONG et al., 2014).

Resíduos de espécies, como o *Pinus* spp., são alternativas interessantes para reforços em compósitos com matriz polimérica. O gênero *Pinus* possui ciclos de crescimento rápido, baixa densidade e menor tempo de processamento em comparação com outras espécies. O setor automotivo foi o primeiro a usar resíduos vegetais em compósitos para a fabricação de peças compostas, com uma redução de peso aproximada de 40% quando comparada à fibra de vidro (LEÃO et al., 2009). O uso de resíduos de madeira como reforço em resinas termoplásticas tem sido estudado por muitos autores (YAMAJI e BONDUELLE, 2004; BLEDZKI et al., 2005; PAES et al., 2011; DAI e FAN, 2014). A inclusão de resíduos de madeira particulada em uma matriz termoplástica proporciona resultados consistentes para o uso comercial (HILLIG et al., 2008) e de baixo custo em relação às cargas inorgânicas, como fibra de vidro, talco, CaCO_3 e mica, entre outros. Segundo López-Manchado et al. (2002) e Parente e Pinheiro (2008), a adição de cargas lignocelulósicas em uma matriz termoplástica aumenta o módulo de elasticidade e atenua fenômenos dependentes do tempo, como fluência e relaxamento.

Hoje, é comum fabricar compósitos de madeira plástica com termoplásticos de resina de polipropileno (PP) e madeira, usando um compatibilizante para melhorar a aderência entre a matriz e a carga. O polipropileno é amplamente explorado em uma variedade de aplicações que, quando combinadas com condições econômicas favoráveis e excelentes propriedades térmicas e mecânicas, têm estimulado uma rápida expansão no uso desse material (Rosário et al., 2011). O aditivo de polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MA) é um dos mais amplamente utilizados em WPCs, pois apresenta uma excelente adesão entre a interface matriz-carga. Os resultados da literatura mostram que o uso deste compatibilizante melhora as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos (STARK, 1999; ALBANO et al., 2001; KEENER et al., 2004; KIM et al., 2008; YEH et al., 2013; EL-SABBAGH, 2014, HAQ e SRIVASTAVA, 2017).

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades mecânicas de compósitos reforçados com resíduos florestais plantados de *Pinus* spp. em uma matriz de PP com e sem agente de acoplamento PP-MA. Esta pesquisa contribui para o desenvolvimento de novos compósitos de madeira plástica e a redução do impacto ambiental causado pelo descarte de resíduos de *Pinus*.

2. Materiais e métodos

2.1 Matriz, compatibilizante e resíduos

A matriz utilizada foi o polipropileno virgem (PP) com índice de fluidez de 10 g/10 min (230 °C/2,16 kg) e densidade de 0,905 g cm⁻³ (Braskem, Brasil). O compatibilizante utilizado foi o

polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MA ou PP-g-AM, Polybond® 3200), índice de fluidez de 112 g/10 min (190 °C/2,16 kg), densidade de 0,910 g cm⁻³, umidade de 0,1% e 1% em peso de anidrido (Company Addivant, EUA). Na fase dispersa como resíduo, foram utilizadas granulometrias na faixa de 0,15 a 1,20 mm de *Pinus* spp., sem tratamento químico, uma densidade de 0,20 ± 0,01 g cm⁻³ com teores de umidade de 7,0 ± 0,2%.

2.2 Extrusão e moldagem

Os compostos foram preparados em uma extrusora de dupla rosca (Werner-Pfleiderer, modelo ZSK-30), relação L/D 35, velocidade de rotação de 100 rpm e taxa de alimentação de 1,5 kg h⁻¹. A taxa de alimentação do PP foi proporcional de modo a manter as partículas de madeira nas concentrações de 10, 20, 30 e 40% (em peso) e 1, 5 e 10% (em peso) de PP-MA. O processamento foi realizado no intervalo de temperatura de 200 a 240 °C a partir da alimentação para a matriz. Os grânulos produzidos foram secos em estufa sob vácuo a 80 °C durante 12 horas. Posteriormente, as amostras foram moldadas em uma máquina de moldagem por injeção (Arburg Allrounder, modelo 270V/300-120), relação L/D 30, temperatura de injeção de 210 a 235 °C, pressão de 450 bar e temperatura do molde de 50 °C.

2.3 Ensaios mecânicos

Uma máquina universal de ensaios EMIC (DL 10000/700, 100 kN) foi usada para ensaios de tração e flexão. Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a ASTM D638-14 (tipo I), célula de carga de 1000 kgf e extensômetro de 50 mm. Os ensaios de flexão foram realizados de acordo com a ASTM D790-10 (procedimento A). Utilizou-se uma célula de carga de 200 kgf e uma taxa de deformação de 1,36 mm min⁻¹.

3. Resultados e discussões

As Figuras 1-4 apresentam o comportamento das curvas tensão-deformação para o polipropileno e as diferentes formulações de PP/PPMA/*Pinus* sob tensão de tração. A incorporação do compatibilizante não produz efeitos significativos no módulo de elasticidade de tração dos compósitos. Resultados semelhantes obtidos por Yeh et al. (2013) mostraram que o módulo de elasticidade não variou com a adição do compatibilizante PP-MA no compósito PP/madeira. Observa-se que a incorporação de cargas em composições não compatibilizadas reduz a tensão no escoamento de matrizes dúcteis como o polipropileno homopolímero e aumenta o módulo elástico. A tendência dos materiais compósitos é aumentar a rigidez quando uma maior porcentagem de resíduo na matriz é adicionada como reforço. Verifica-se também que as formulações compatibilizadas apresentam um acréscimo nos valores da tensão de escoamento, com um aumento gradual devido à adição de partículas de madeira.

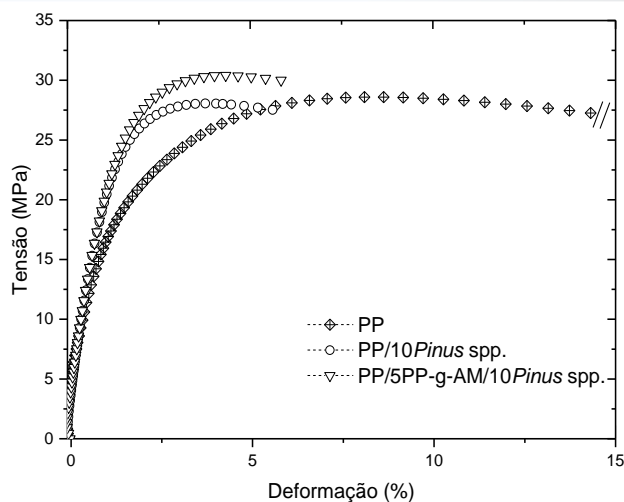


Figura 1 – Curva tensão-deformação para a matriz PP e os compósitos compatibilizados ou não compatibilizados contendo 10% de resíduo (em peso)

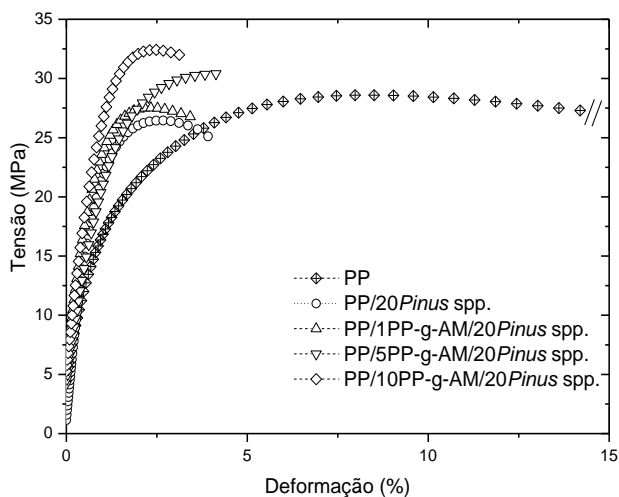


Figura 2 – Curva tensão-deformação para a matriz PP e os compósitos compatibilizados ou não compatibilizados contendo 20% de resíduo (em peso)

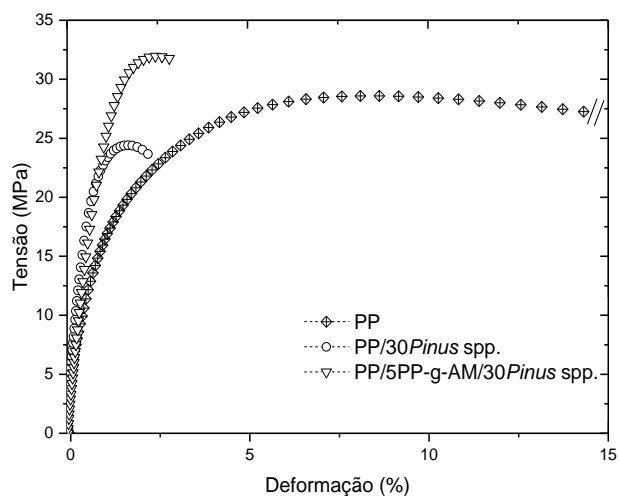


Figura 3 – Curva tensão-deformação para a matriz PP e os compósitos compatibilizados ou não

compatibilizados contendo 30% de resíduo (em peso)

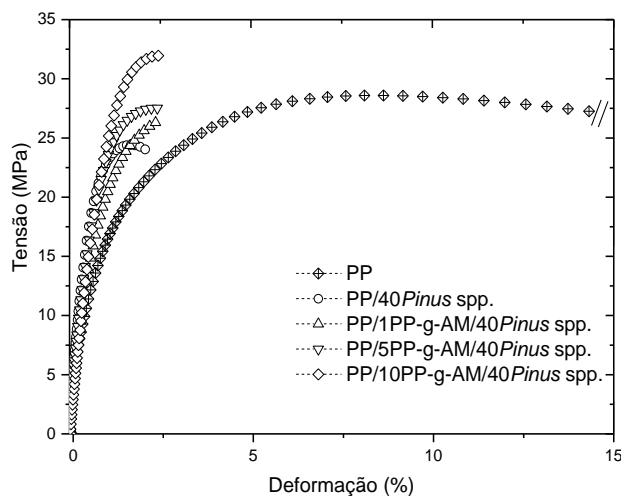


Figura 4 – Curva tensão-deformação para a matriz PP e os compósitos compatibilizados ou não compatibilizados contendo 40% de resíduo (em peso)

As Figuras 5-8 mostram o comportamento das curvas tensão-deformação para o PP e as diferentes formulações de PP/PPMA/*Pinus* sob tensão de flexão. Verificou-se que à medida que o conteúdo residual aumenta, ocorre uma diminuição no valor de tensão e deflexão máxima. Isso pode estar relacionado à dispersão e baixa deformação das partículas. Observou-se o aumento significativo na rigidez com a adição de *Pinus* spp., como indicado pelo aumento do módulo de elasticidade. Os ganhos aproximados com a adição de partículas de madeira foram da ordem de 5% na tensão máxima para o PP/10%*Pinus*, 5% na deflexão máxima para o PP/10%*Pinus* e 70% no PP/40%*Pinus*, sem compatibilizante.

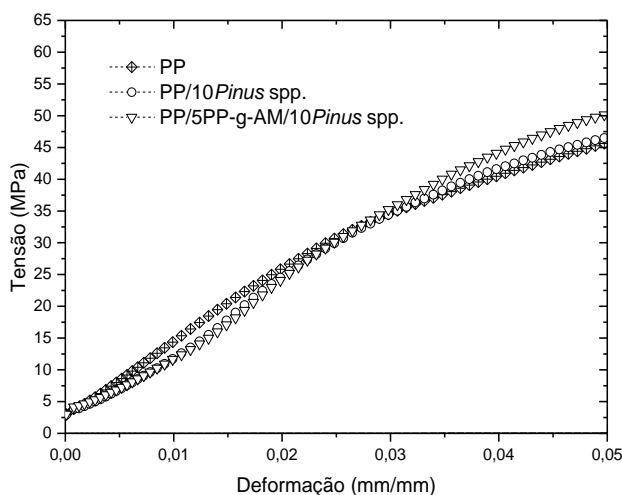


Figura 5 – Curva tensão-deformação para a matriz PP e compósitos compatibilizados ou não compatibilizados contendo 10% de resíduo (em peso)

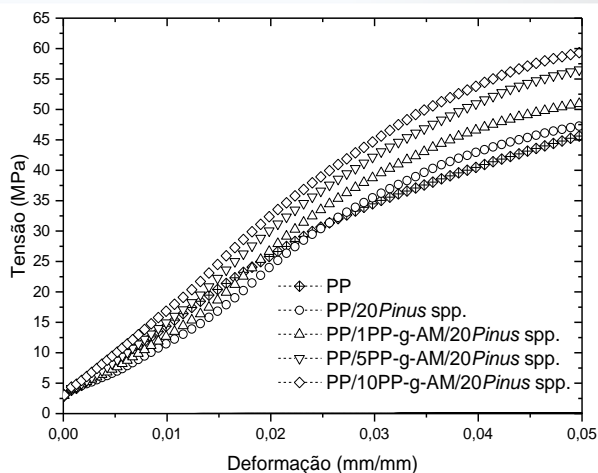


Figura 6 – Curva tensão-deformação para a matriz PP e compósitos compatibilizados ou não compatibilizados contendo 20% de resíduo (em peso)

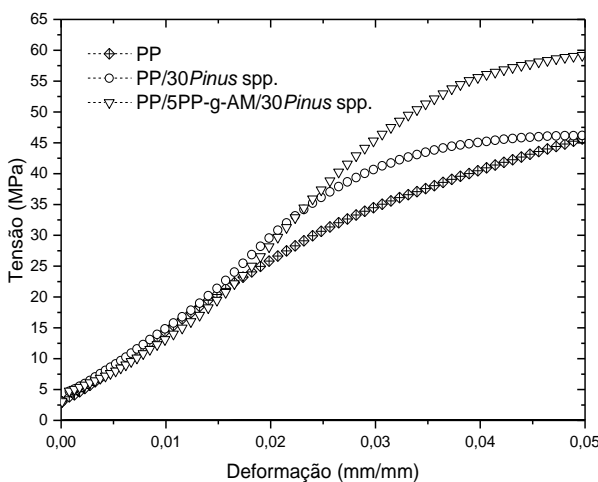


Figura 7 – Curva tensão-deformação para a matriz PP e compósitos compatibilizados ou não compatibilizados contendo 30% de resíduo (em peso)

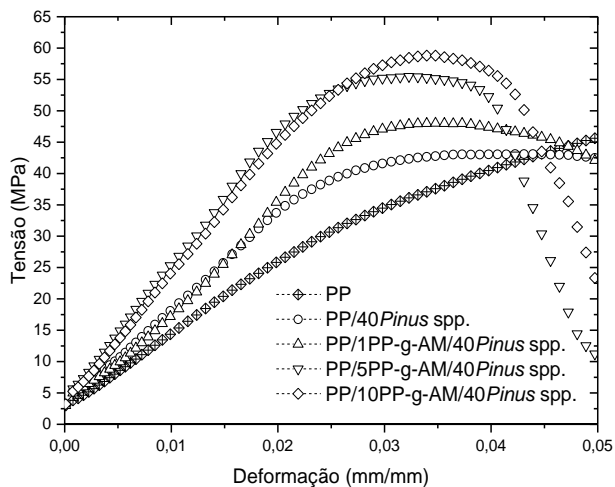


Figura 8 – Curva tensão-deformação para a matriz PP e compósitos compatibilizados ou não compatibilizados contendo 40% de resíduo (em peso)

Com a adição de até 5% de compatibilizante, observou-se um aumento na tensão e na máxima deflexão. Este resultado indica que houve uma possível ocorrência de interações químicas na interface carga-matriz. Observa-se também que quanto maior a concentração em massa de carga, maior a tendência dos corpos de prova se romperem antes que o ensaio atinja a máxima deformação, independentemente da incorporação de PP-MA.

4. Conclusão

De acordo com os ensaios de tração, a resistência à tração diminuiu com a adição dos resíduos na matriz de polipropileno. No entanto, houve um aumento significativo com o uso do compatibilizante, para a mesma concentração de resíduos quando comparado aos compósitos não compatibilizados.

Os ganhos para os compósitos foram de aproximadamente 30, 55, 75 e 80% para 10, 20, 30 e 40% (em peso) de resíduos, respectivamente, nas formulações não compatibilizadas. A presença de PP-MA não apresentou variações significativas no módulo de elasticidade em tração dos compósitos.

Houve um aumento significativo na rigidez do compósito com a incorporação do reforço particulado. Com a adição de até 5% do compatibilizante, foi possível notar uma melhoria em algumas propriedades mecânicas na série de materiais compósitos preparados, o que indica possível molhamento e aderência mecânica entre a carga-matriz e/ou prováveis interações químicas entre a superfície celulósica e o polipropileno modificado com anidrido maleico. Em geral, a incorporação do compatibilizante foi relevante em algumas propriedades dos compósitos conforme ensaios, devido à melhor interação interfacial.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo - IFES e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPGMEC da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG pela estrutura física e apoio. Os autores agradecem às Agências Brasileiras CAPES, CNPq, FINEP, FAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências

ALBANO, C.; ICHAZO, M.; GONZÁLEZ, J.; DELGADO, M.; POLEO, R. Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber. **Mater. Res. Innov.**, v. 4, n. 5-6, p. 284-293, 2001.

ASTM D638-14 - Standard test method for tensile properties of plastics, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM D790-10 - Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2010.

BLEDZKI, A. K.; LETMAN, M.; VIKSNE, A.; RENCE, L. A comparison of compounding process and wood type for wood fibre-PP composites. **Compos. Part A- Appl. S.**, v. 36, n. 6, p. 789-797, 2005.

BRAZILIAN TREE INDUSTRY – IBÁ. Report 2017, Brasilia, Brazil, 2017.

CLEMONS, C. M. Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries. **Forest. Prod. J.**, v. 52, n. 6, p. 10-18, 2002.

DAI, D.; FAN, M. Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites: Structure, properties, processing and applications. **Natural Fibre Composites: Materials, Processes and Properties**, p. 3-65, 2014.

EL-SABBAGH, A. Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behavior. **Compos. Part B-Eng.**, v. 57, n. 1, p. 126-135, 2014.

HAQ, S.; SRIVASTAVA, R. Wood polypropylene (PP) composites manufactured by mango wood waste with virgin or recycled PP: Mechanical, morphology, melt flow index and crystalline behavior. **J. Polym. Environ.**, v. 25, n. 3, p. 640-648, 2017.

HILLIG, E.; IWAKIRI, S.; ANDRADE, M. Z.; ZATTERA, A. J. Characterization of composites made from high density polyethylene (HDPE) and furniture industry sawdust. **Rev. Árvore** v. 32, n. 2, p. 299-310, 2008.

KEENER, T. J.; STUART, R. K.; BROWN, T. K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. **Compos. Part A-Appl. S.**, v. 35, n. 3, p. 357-362, 2004.

KIM, S. J.; MOON, J. B.; KIM, G. H.; HA, C. S. Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: Comparison of wood fiber and cotton fiber. **Polym. Test.**, v. 27, n. 7, p. 801-806, 2008.

LEÃO, A. L.; FERRÃO, P. C.; SOUZA, S. F. State of the art for extrusion and injection molding FPC - fiber plastics composites in Brazil. **Int. J. Mater. Prod. Tec.**, v. 36, n. 1-4, p. 134-154, 2009.

LEONG, Y. W.; THITITHANASARN, S.; YAMADA, K.; HAMADA, H. Compression and injection molding techniques for natural fiber composites. **Natural Fibre Composites: Materials, Processes and Properties**, v. 8, n. 1, p. 216-232, 2014.

LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J. M. Comparative study of the effects of different fibers on the processing and properties of polypropylene matrix composites. **J. Thermoplast. Compos.**, v. 15, n. 4, p. 337-353, 2002.

MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; NEGI, Y. S. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. **J. Reinf. Plast. Compos**, v. 28, n. 10, p. 1169-1189, 2009.

PAES, J. B.; NUNES, S. T.; LAHR, F. A. R.; NASCIMENTO, M. F.; LACERDA, R. M. A. Quality of *Pinus elliottii* particle boards boned with polyurethane adhesive under various combinations of temperature and pressure. **Ciênc. Florest**, v. 21, n. 3, p. 551-558, 2011.

PARENTE, R. A.; PINHEIRO, L. M. Recycled plastics for structural elements. **Cadernos de Engenharia de Estruturas**, v. 10, n. 47, p. 75-95, 2008.

ROSÁRIO, F.; PACHEKOSKI, W. M.; SILVEIRA, A. P. J.; SANTOS, S. F.; JÚNIOR, H. S.; CASARIN, S. A. Virgin and recycled polypropylene composites reinforced with sisal by-product. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 90-97, 2011.

STARK, N. M. Wood fiber derived from scrap pallets used in polypropylene composites. **Forest. Prod. J**, v. 49, n. 6, p. 39-46, 1999.

YAMAJI, F. M.; BONDUELLE, A. Use of sawdust in wood-plastic composites production. **Revista Floresta**, v. 34, n. 1, p. 59-66, 2004.

YEH, S. K.; KIM, K. J.; GUPTA, R. K. Synergistic effect of coupling agents on polypropylene-based wood-plastic composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 2, p. 1047-1053, 2013.