



## CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS RECICLADAS COM FIBRAS DE AÇAÍ.

Edson N. Ito<sup>1,2</sup>, José M. Marconcini<sup>1</sup>, José D. C. Pessoa<sup>1</sup>, Carlos Triveño Rios<sup>2</sup>,  
Luiz H. C. Mattoso<sup>1\*</sup>, Elias Hage Jr.<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Embrapa Instrumentação Agropecuária – [ito@cnpdia.embrapa.br](mailto:ito@cnpdia.embrapa.br), [marconcini@cnpdia.embrapa.br](mailto:marconcini@cnpdia.embrapa.br), [dalton@cnpdia.embrapa.br](mailto:dalton@cnpdia.embrapa.br), [mattoso@cnpdia.embrapa.br](mailto:mattoso@cnpdia.embrapa.br); <sup>2</sup> Departamento de Engenharia de Materiais – [pgenito@iris.ufscar.br](mailto:pgenito@iris.ufscar.br), [cartrir@hotmail.com](mailto:cartrir@hotmail.com), [elias@power.ufscar.br](mailto:elias@power.ufscar.br); <sup>1\*</sup> Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio da Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, 13560-970 São Carlos/SP; <sup>2\*</sup> Depto. de Engenharia de Materiais da UFSCar, Caixa Postal 676, 13560-905 São Carlos/SP

*Characterization of the recycled polyolefins and açai fibers composites.*

The use of natural fibers as reinforcement for thermoplastics, especially for recycled thermoplastics, has generated much interest due to their low cost, possibility of environmental protection and use of locally available renewable resources. In this work we evaluate the thermal, mechanical and morphological properties of composites of recycled polyolefins and açai fibers (*Euterpe oleracea* Mart.) in different proportions (10 and 20% w/w) with and without addition of compatibilizer agent. Thermal analysis was used to characterize thermal behaviour of açai fibers and recycled polyolefins, helping to establish the processing temperatures of the composites. Addition of açai fibers in recycled polyolefins maintained and enhanced the level of mechanical and thermo-mechanical properties comparing with the recycled polyolefin blend.

### Introdução

O uso de fibras naturais como reforçadores para termoplásticos têm despertado interesses crescentes, principalmente para termoplásticos reciclados, devido ao baixo custo, utilização de recursos naturais brasileiros disponíveis, além de contribuir para a despoluição ambiental [1].

As poliolefinas, polietilenos (PE) e polipropileno (PP), são plásticos de uso geral (“commodities”) que são utilizados em utensílios domésticos, embalagens, fios, fibras e em peças automobilísticas. A quantidade de plásticos descartada nos resíduos sólidos urbanos é em torno de 18% em massa. Deste total de plásticos, os polietilenos de alta densidade (HDPE) e de baixa densidade (LDPE) correspondem a 36%, enquanto que o polipropileno corresponde a 11%, o poli(tereftalato de etileno) (PET) a 20%, o PVC a 13% e outros tipos de materiais plásticos a 20% [2]. Portanto, as poliolefinas são 47% dos plásticos descartados.

Durante a etapa de coleta de reciclados plásticos ocorrem misturas entre eles, sendo que a contaminação de PP com HDPE não é facilmente removida durante o processo de separação por densidade, pois ambos os polímeros têm a densidade específica muito próxima. A incompatibilidade entre HDPE e PP é agravada pelo fato de que as tampas de PP moldadas por injeção possuem uma viscosidade bem diferente dos HDPE utilizados em garrafas moldadas por sopro [3].

Há trabalhos contraditórios na literatura relatando os efeitos da contaminação de PP na reciclagem de HDPE. Devido ao fato do PP fundir a temperaturas em torno de 40°C acima do PE utilizado em garrafa de leite, ocorre a não dispersão eficiente de PP na matriz do reciclado de PE. A contaminação de PP em baixos níveis, pode contrariamente afetar as propriedades mecânicas de HDPE reciclado [4]. Há o indício de que contaminação de PP pode causar problemas em linhas de solda de peças moldadas de HDPE. Isto é, por causa do PP que é imiscível com HDPE, ocorre a segregação na frente do fluxo do fundido durante a etapa de moldagem, localizando-se preferencialmente na região da linha de solda [3]. Foi verificado que uma quantidade de PP maior que 10% apresenta pouco efeito na resistência à tração e ao impacto de HDPE pós-consumo [3]. Estas duas poliolefinas podem somente ser separadas utilizando métodos sofisticados de separação por meio de espectrofotometria na região do infravermelho.

As blendas de PP reciclado (oriundo de bateria) e HDPE reciclado (originado de garrafas de leite) estão sendo testadas pela Ford. As principais aplicações de blendas de PP reciclado são o uso em peças automobilísticas tais como, pára-choque de PP, peças de ar condicionado, ventoinhas e válvulas de fluxo de ar, visores, painel de instrumentos, fixadores, etc. [3].

Fibras naturais têm sido cada vez mais utilizadas como reforço para termoplásticos, devido ao baixo custo da matéria-prima, sua biodegradabilidade e pelas boas propriedades mecânicas conferidas ao compósito [1].

Uma abordagem para utilização da biomassa é a sua utilização na composição de novos materiais que sejam ambientalmente corretos e que provenham de fontes renováveis. Neste contexto a importância das fibras naturais como reforço vem aumentando significativamente devido a fatores como o alto preço das fibras sintéticas e à busca crescente por materiais de baixo custo que sejam provenientes de fontes renováveis, possuam boas propriedades mecânicas e térmicas e não causem danos ambientais.

Para promover o uso de fibras naturais, tais como sisal, juta, piaçava, em aplicações na área de engenharia uma série de fatores precisam ser pesquisados e desenvolvidos. Estes incluem: (1) a fraca interação entre fibras naturais e matrizes poliméricas; (2) a suscetibilidade das fibras naturais à degradação termooxidativa durante o processamento dos compósitos e (3) a resposta mecânica destes compósitos [5-7].

O açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma palma da região norte do Brasil. A agroindústria do açaí é uma das cadeias produtivas importantes para o estado do Pará. Estima-se hoje que somente na cidade de Belém são comercializados de 100.000 a 120.000 toneladas de frutos de açaí por ano, e que sua indústria de processamento gera um excedente de cerca de 300 toneladas por dia de lixo

orgânico constituído principalmente de caroços [8, 9], descartados em aterros sanitários e cursos d'água.

Este trabalho apresenta como objetivo a caracterização de compósitos entre blendas de poliolefinas recicladas, (PP/PE)<sub>rec</sub>, com fibras de açaí, obtidas do descarte do processamento do açaí. As poliolefinas recicladas e as composições de compósitos com as fibras de açaí, com e sem o agente de compatibilização polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-MAH) foram caracterizadas por meio de análises térmicas, propriedades mecânicas e morfológicas.

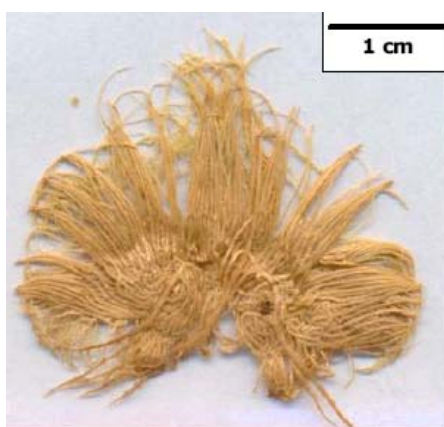
## Experimental

### *Materials*

Foi utilizada uma amostra de poliolefinas recicladas – (PP/PE)<sub>rec</sub> que foi gentilmente doada pela empresa RECIPLAST, com índice de fluidez de 1,0g/10min (230°C/2,16Kg). As fibras de açaí (Açaí) foram adquiridas da empresa Amazon Frut e o Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-MAH) (Orevac®), utilizado como agente de compatibilização, foi fornecido pela empresa Arkema.

### *Métodos*

As fibras de açaí apresentam-se na forma de penachos, conforme (Figura 1), as quais foram trituradas em moinho de faca para a redução do tamanho e a homogeneização da amostra. Os grânulos de (PP/PE)<sub>rec</sub> e do PP-MAH foram pulverizadas em um moinho criogênico para a obtenção do material em pó. As fibras de açaí, os pós do (PP/PE)<sub>rec</sub> e do PP-MAH foram secos durante 15 horas a 80°C em estufa a vácuo.



**Figura 1** – Penacho de fibras de açaí.

As curvas de termogravimetria (TG) foram obtidas em um equipamento da marca TA Instruments modelo TGA Q500, à razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , massa de amostra em torno de 10mg, porta amostra de platina, da temperatura ambiente a  $600^{\circ}\text{C}$ , vazão de ar sintético no forno de  $60\text{ ml min}^{-1}$  e  $40\text{ ml min}^{-1}$  de nitrogênio na balança.

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas em um equipamento da marca TA Instruments modelo DSC Q100, à razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , massa de amostra em torno de 3 a 4mg, porta-amostra de alumínio com tampa, na faixa de temperatura  $-80$  a  $200^{\circ}\text{C}$  e vazão de nitrogênio de  $50\text{ ml min}^{-1}$ .

As formulações dos compósitos que foram misturadas em uma extrusora de dupla rosca co-rotacional ( $d = 19\text{ mm}$  and  $L/D = 25$ ) da B&P Process Equipment and Systems model MP19-TC, usando um perfil de temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$  na zona de alimentação,  $190^{\circ}\text{C}$  na zona seguinte e  $200^{\circ}\text{C}$  nas zonas subseqüentes. As amostras foram moldadas em uma injetora da marca Arburg Allrounder modelo 270V usando os mesmos perfis de temperatura usados durante a etapa de mistura por extrusão e com uma temperatura de molde de  $40^{\circ}\text{C}$ . As formulações dos compósitos processadas são apresentadas na Tabela 1 a seguir.

**Tabela 1** – Formulações dos compósitos preparados.

#	Materiais	% em massa
1	Poliiolefinas recicladas - (PP/PE)rec	100
2	(PP/PE)rec / Açaí	90/10
3	(PP/PE)rec / Açaí / PP-MAH	85/10/5
4	(PP/PE)rec / Açaí	80/20
5	(PP/PE)rec / Açaí / PP-MAH	75/20/5

Os ensaios de resistência à tração foram realizados segundo a norma ASTM D638-01 em uma máquina universal de ensaios da marca Instron modelo 5569, a aquisição e o tratamento dos dados foram realizados utilizando-se o Software Merlin II, a uma velocidade de  $5\text{ mm/min}$ , utilizando um extensômetro de  $25\text{ mm}$  com remoção a  $1\%$  de deformação.

Os ensaios de resistência ao impacto Izod com corpo de prova entalhado foram realizados segundo a norma ASTM D256-00 utilizando um equipamento da marca CEAST modelo RESIL.

Os ensaios de temperatura de distorção ao calor (HDT) e temperatura de amolecimento VICAT foram realizados usando um equipamento da marca CEAST modelo HDT6VICAT P/N 6911.000, segundo as normas ASTM D648-01 e a ASTM 1525-00, respectivamente. No ensaio de HDT utilizou-se uma tensão aplicada de  $1,82\text{ MPa}$ , uma taxa de aquecimento de  $120^{\circ}\text{C/h}$  e com o término do ensaio a  $0,25\text{ mm}$  de deflexão da barra. No ensaio de VICAT utilizou-se uma carga aplicada de

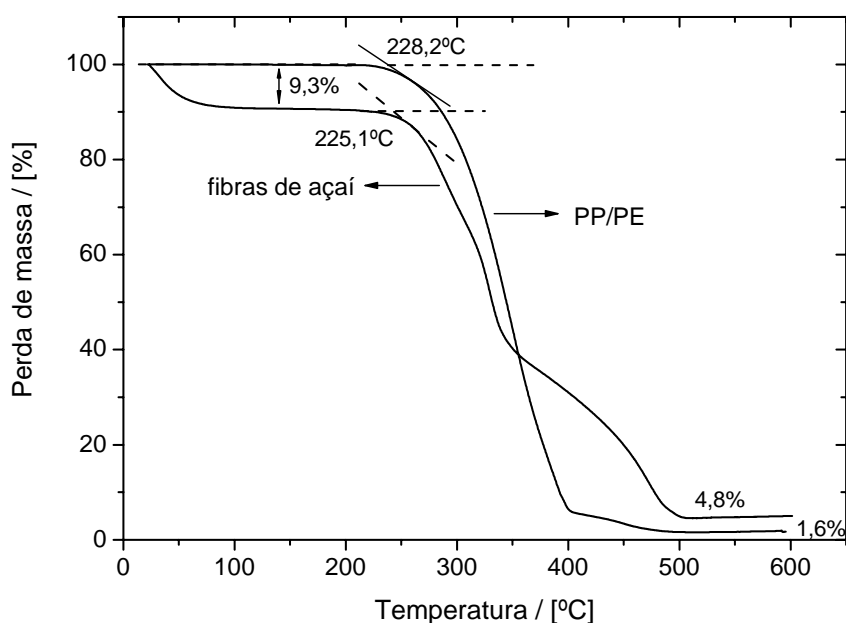
10N, uma taxa de ensaio de 120°C/h e com término do ensaio a 1mm de penetração da agulha na amostra.

As análises morfológicas dos compósitos foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) em um equipamento da Philips modelo XL30 FEG.

## Resultados e Discussões

A partir dos resultados de termogravimetria da mistura de poliolefinas (PP/PE)<sub>rec</sub>, apresentada na Figura 2, pode se observar que, em ar sintético, a temperatura de início de degradação foi de 228,2°C enquanto que para as fibras de açaí foi de 225,0°C. Essa informação é importante para o processamento dos materiais e obtenção dos compósitos, pois se deve processá-los nas etapas de extrusão e injeção abaixo destas temperaturas de início de degradação. Neste trabalho foi utilizada a temperatura máxima de processamento de 200°C para o processamento dos compósitos, acima da temperatura fusão das poliolefinas (Figura 3) e abaixo das temperaturas de degradação dos materiais. As fibras de açaí, em atmosfera de nitrogênio, apresentaram temperatura de início de degradação em torno de 230°C [10].

As fibras de açaí devem sempre ser previamente secas, pois há uma quantidade de voláteis (água, óleos, etc.) em torno de 9,3%, observados entre a temperatura ambiente e 175°C. A quantidade de resíduos das fibras de açaí em 550°C foi de 4,8%, enquanto para o (PP/PE)<sub>rec</sub> foi de 1,6%.



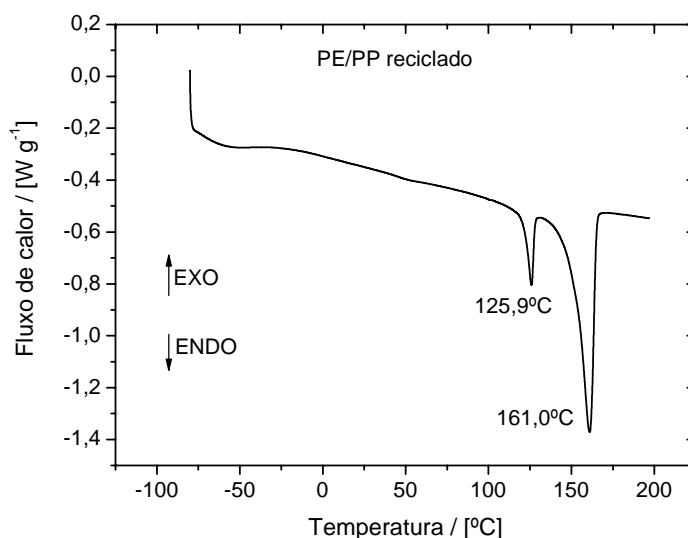
**Figura 2** – Curvas TG das fibras de açaí e da mistura de poliolefinas recicladas (PP/PE)<sub>rec</sub>, razão de aquecimento de 10°C min, massa de amostra em torno de 10mg, porta amostra de platina, e vazão de ar sintético no forno.

Com o resultado da caracterização por DSC, apresentada na Figura 3, pode-se observar que ocorrem duas transições térmicas referentes à temperatura de fusão de dois tipos de polímeros diferentes na amostra de poliolefinas recicladas.

As poliolefinas recicladas (PP/PE)rec apresentaram uma primeira faixa de fusão, entre 102 e 132°C, com pico de fusão em 125,9°C, correspondente a misturas de polietileno de baixa densidade e de polietileno de alta densidade. Também se observou uma segunda faixa de fusão entre 132 e 169°C, com pico de fusão em 161°C, correspondente ao polipropileno (PP). Foi realizada uma estimativa do percentual de polipropileno na mistura PP/PE a partir da equação (1), proposta por Camacho e Karlsson [11], na qual os autores apresentam uma correlação entre o  $\Delta H$  de fusão do PP e a fração mássica de PP ( $X_{PP}$ ) em blendas PP/PE.

$$\Delta H \text{ de fusão do PP} = 0,6892 \cdot X_{PP} \quad (1)$$

A partir da análise da curva DSC, obteve-se neste trabalho o valor de  $\Delta H$  de fusão do PP igual a  $53,79 \text{ J g}^{-1}$ , e utilizando-se a equação 1, estimou-se um valor de fração mássica de PP ( $X_{PP}$ ) em torno de 78%. Considerando a mistura de reciclados contendo somente PE e PP, a fração mássica de polietilenos ( $X_{PE}$ ) é igual a 22%. Os valores de fração mássica dos polímeros desta estimativa foram utilizados nos cálculos de entalpia de fusão dos componentes PE e PP nos compósitos.



**Figura 3** – Curva DSC da mistura de poliolefinas recicladas PP/PE, à razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , massa de amostra de 3,4mg, porta amostra de alumínio com tampa, na faixa de temperatura  $-80$  e  $200^\circ\text{C}$  e vazão de nitrogênio de  $50 \text{ ml min}^{-1}$ .

A partir dos resultados da Tabela 2 observou-se que a adição de fibras de açaí na mistura de poliolefinas, na ausência de compatibilizante, pequenas variações na temperatura de fusão do polietileno ( $T_m \text{ PE}$ ), é a uma diminuição da entalpia de fusão do componente polietileno nos compósitos. Esta diminuição pode ser interpretada como uma inibição da cristalização do

polietileno em relação à blenda (PP/PE)rec. A adição de 5% de PP-MAH também não alterou a  $T_m$  PE significativamente, e levou a uma redução no  $\Delta H_m$  PE, comparando-se ao polietileno na blenda.

Comparando-se as composições com adição de 20% de fibras de açaí, observou-se uma redução de  $\Delta H_m$  PE, de  $35,6 \text{ J g}^{-1}$  na blenda para  $26,7 \text{ J g}^{-1}$  no compósito sem compatibilizante, ocorrendo um aumento para  $33,7 \text{ J g}^{-1}$  no compósito com compatibilizante.

**Tabela 2** Resultados referentes ao componente polietileno da blenda (PP/PE)rec do compósitos reciclados.

#	Materiais	$T_m$ PE (°C)	$\Delta H_m$ PE (J g <sub>PE</sub> <sup>-1</sup> )
1	(PP/PE)rec (100)	125,9	35,6
2	(PP/PE)rec / Açaí (90/10)	126,0	32,0
3	(PP/PE)rec / Açaí / PP-MAH (85/10/5)	125,9	32,3
4	(PP/PE)rec / Açaí (80/20)	126,3	26,7
5	(PP/PE)rec / Açaí / PP-MAH (75/20/5)	125,8	33,7

Na Tabela 3, ao se analisar a temperatura de fusão do polipropileno, pode-se observar efeito semelhante ao ocorrido com o polietileno, em que houve pequenas variações de  $T_m$  PP com o aumento da porcentagem de fibras na ausência e na presença de PP-MAH.

A entalpia de fusão do PP ( $\Delta H_m$  PP) nos compósitos apresentou uma diminuição com o aumento da adição de fibras, mostrando um efeito inibidor na cristalização do polipropileno. Porém, com a adição de PP-MAH, a redução não foi tão acentuada de maneira similar ao componente polietileno.

**Tabela 3** Resultados referentes ao componente Polipropileno blenda (PP/PE)rec do compósitos reciclados.

#	Materiais	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ PP (J g <sub>PP</sub> <sup>-1</sup> )
1	(PP/PE)rec (100)	161,0	69,0
2	(PP/PE)rec / Açaí (90/10)	161,1	66,2
3	(PP/PE)rec / Açaí / PP-MAH (85/10/5)	161,0	62,9
4	(PP/PE)rec / Açaí (80/20)	161,7	58,4
5	(PP/PE)rec / Açaí / PP-MAH (75/20/5)	161,2	66,2

Nos resultados de ensaios mecânicos apresentados na Tabela 4 mostram que com a adição da fibra de açaí, assim como do agente de compatibilização PP-MAH, não ocorreu variação na propriedade de resistência máxima do compósito.

A blenda (PP/PE)rec apresenta uma alongação de mais de 395% que é um valor limite em função do limite de altura do travessão da máquina de ensaio. Os resultados de alongação apresentados na Tabela 4 são referente aos valores obtidos na tensão máxima do material, pois nesta tensão os compósitos apresentaram mudanças nas propriedades visuais e mecânicas.

Verificou-se que a alongação máxima reduziu-se em função do aumento da concentração de fibra de açaí e essa alongação é aumentada com a adição do compatibilizante interfacial PP-MAH.

O aumento da elongação máxima com adição do PP-MAH nos compósitos é um indício da eficiência da compatibilização da fibra de açai com a blenda (PP/PE)rec.

Observou-se que a adição das fibras de açai levou a um aumento do módulo de elasticidade para todos os compósitos, ao se comparar com a blenda. Pode-se também constatar que nos compósitos, com o aumento da concentração de fibra de açai, ocorreu um aumento do módulo de elasticidade e uma ligeira redução deste módulo com a adição do PP-MAH.

Não ocorreu variação significativa na resistência ao impacto IZOD entalhado para os compósitos sem a adição do PP-MAH, entretanto ocorreu uma queda da resistência ao impacto com a adição do compatibilizante. Essa queda de resistência pode ser justificada pela melhora de adesão interfacial, como podemos verificar analisando as fotomicrografias apresentadas na Figura 4.

**Tabela 4** Resultados de propriedades mecânicas dos compósitos.

#	Materiais	$\sigma_{\text{máximo}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máximo}}$ (%)	E (GPa)	IZOD (J/m)
1	(PP/PE)rec (100)	24,0 ± 0,3	9,7 ± 0,2 <sup>*1</sup>	1,1 ± 0,1	39,7 ± 2,9
2	(PP/PE)rec / Açai (90/10)	23,8 ± 0,8	6,4 ± 0,3 <sup>*2</sup>	1,4 ± 0,1	38,0 ± 3,3
3	(PP/PE)rec / Açai / PP-MAH (85/10/5)	23,5 ± 0,6	7,3 ± 0,6 <sup>*2</sup>	1,3 ± 0,0	32,2 ± 2,2
4	(PP/PE)rec / Açai (80/20)	23,2 ± 0,9	4,2 ± 0,1 <sup>*2</sup>	1,6 ± 0,1	40,1 ± 1,0
5	(PP/PE)rec / Açai / PP-MAH (75/20/5)	24,4 ± 1,5	5,4 ± 0,3 <sup>*2</sup>	1,4 ± 0,1	35,1 ± 2,9

<sup>\*1</sup> – A blenda (PP/PE)rec pura apresenta a elongação de ruptura no limite do travessão da máquina universal de tração com valor em torno de 395%.

<sup>\*2</sup> – O valor de deformação na resistência máxima está sendo utilizado devido ao efeito visual de mudança crítica na aparência dos compósitos.

Na Figura 4 pode-se observar que os compósitos sem a adição do PP-MAH apresentam-se arrancadas da matriz polimérica, e que nos compósitos com boa adesão interfacial, esse fenômeno de descolamento fibra/matriz polimérica não é observado. Desta forma, justifica-se a melhor resistência ao impacto do compósito sem compatibilizante devido à energia de atrito das fibras na matriz polimérica durante o arrancamento da fibra da matriz.

As propriedades termo-mecânicas obtidas em HDT e VICAT mostraram um aumento da propriedade com a adição da fibra de açai no compósito e a adição do agente de compatibilização teve pouca influência no compósito com 10% em peso de fibra de açai, mas apresentou uma melhora da propriedade com 20% em peso da fibra de açai.



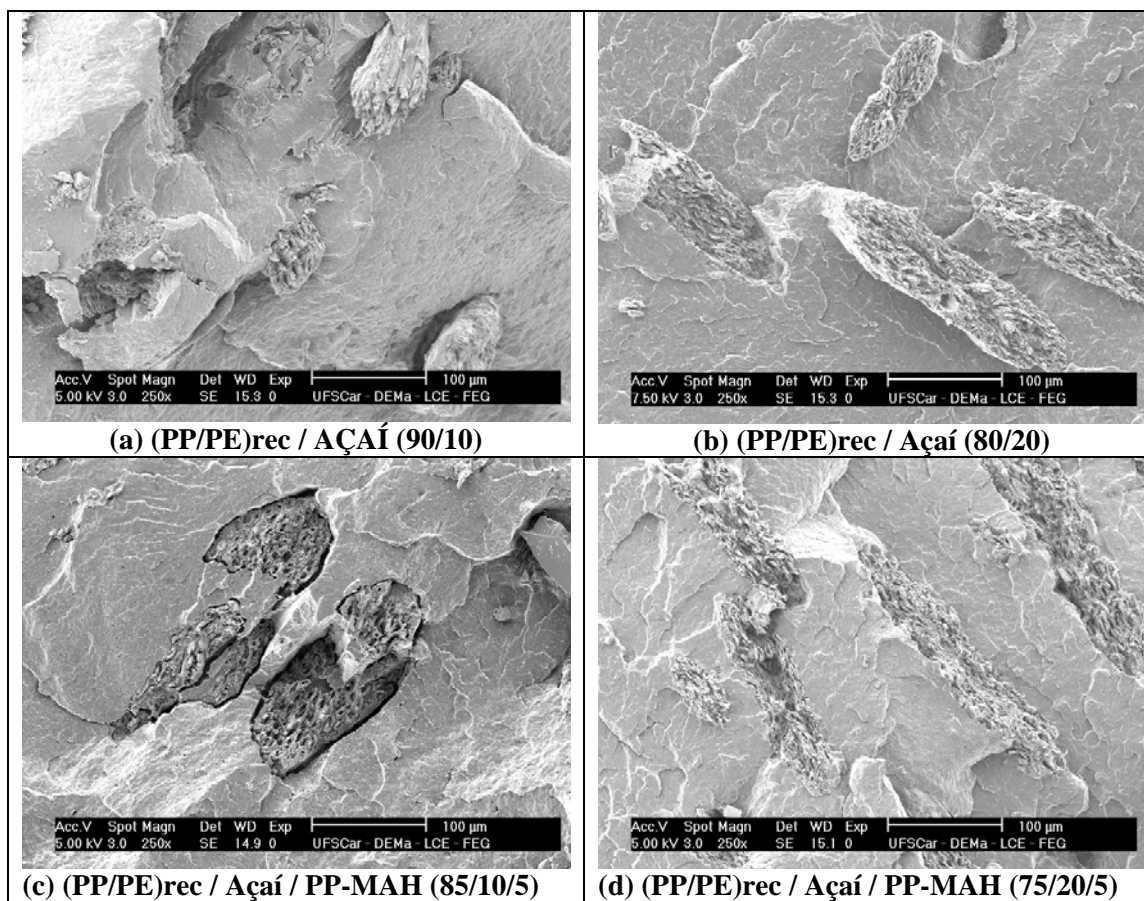


Figura 4 – Fotomicrografia de MEV dos compostos (PP/PE)rec com Açai

Tabela 5 Resultados de propriedades termo-mecânicas.

#	Materiais	HDT (°C)	VICAT (°C)
1	(PP/PE)rec (100)	38,3 ± 0,4	143,2 ± 0,8
2	(PP/PE)rec / Açai (90/10)	41,2 ± 0,5	148,3 ± 0,0
3	(PP/PE)rec / Açai / PP-MAH (85/10/5)	38,6 ± 0,6	144,1 ± 2,5
4	(PP/PE)rec / Açai (80/20)	41,8 ± 0,1	151,0 ± 1,9
5	(PP/PE)rec / Açai / PP-MAH (75/20/5)	40,2 ± 0,7	148,9 ± 0,5

## Conclusões

A adição de fibras de açai nas quantidades de 10 e 20% em poliolefinas recicladas levou à obtenção de compostos com a manutenção do nível de propriedades mecânicas e termomecânicas da blenda de poliolefinas recicladas, com indício de um melhor desempenho do composto com a adição de 20% de fibras de açai sem a adição de agente compatibilizante.

A obtenção de novos materiais na forma de compostos a partir de poliolefinas recicladas e de fibras vegetais de açai, que atualmente são descartados em grandes quantidades, é possível, vantajosa e promissora, apresentando impacto positivo sobre o meio ambiente.

## Agradecimentos

À empresa RECIPLAST pela doação do polímero reciclado e as agências de fomento CNPq, FAPESP e PRONEX/FINEP/CNPq.

## Referências Bibliográficas

1. C.M.C. Bonelli, A. Elzubair, J.C.M. Suarez; E.B. Mano *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2005, 15, 256.
2. Compromisso Empresarial para a Reciclagem – CEMPRE. Disponível em: [www.cempre.org.br](http://www.cempre.org.br). Acesso em: maio/2007.
3. J. Scheirs *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
4. M.G. Harris in Anais do Proc. Polyolefins VII RETEC, Houston, 1991, 672.
5. N. Chand, U.K. Dwivedi, *Wear*, 261, 2006, 1057.
6. L. Lundquist, B. Marque, P.O. Hagstrand, Y. Leterrier, J.A.E. Manson, *Composites Science and Technology*, 63, 2003, 137.
7. C.P.L Chow, X.S. Xing, R.K.Y. Li, *Composites Science and Technology*, 67, 2007, 306.
8. H. Rogez, *Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação*. EDFPA, Belém, 2000.
9. J.D.C. Pessoa, M. Arduin, M.A. Martins in Anais do 13th World Congress of Food Science & Technology - IUFOST2006, Nantes - France, 2006, 593.
10. M. A. Martins, L.H.C. Mattoso, J.D.V. Pessoa Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria Estudo Térmico da Fibra do Açaí, Poços de Caldas, 2006.
11. W. Camacho, S. Karlsson, *Polym Eng Sci*, 41, 2001, 1626.