

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DA CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia Excelsa*)

G. P. Petrechen^{1,2*}, J. D. Ambrósio^{1,2}.

¹ Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar

² Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais do DEMa/UFSCar
CCDM/DEMa/UFSCar, Caixa Postal 147, 13.565-905, São Carlos/SP –

*gustavopetrechen@outlook.com.br

RESUMO

*Neste estudo, resíduos lignocelulósicos constituídos de cascas da semente da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), foram processados e usados como carga em compósitos poliméricos com matrizes de polipropileno homopolímero (PPh) e copolímero (PPc) heterofásico de propeno e eteno, junto do compatibilizante polipropileno enxertado com Anidrido Maleico (PP-g-MA). Os compósitos foram processados em extrusora de rosca dupla. Em seguida, corpos de prova foram moldados por injeção para serem caracterizados em relação ao comportamento mecânico sob ensaio de tração e impacto. Os resultados mostraram que os compósitos de polipropileno com cargas derivadas do resíduo lignocelulósico estudado apresentaram melhorias significativas em relação aos polipropilenos puros nos ensaios sob tração, porém, com piora em relação ao comportamento de resistência ao impacto. O uso da matriz de polipropileno copolímero proporcionou melhor desempenho do compósito para absorção de impacto, porém com um menor desempenho em tensão de escoamento e ruptura.*

Palavras-chaves: *Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), Compósitos poliméricos lignocelulósicos, Polipropileno, Anidrido Maleico, Floresta Amazônica.*

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de meios para geração de bens de consumo através de fontes renováveis e que não degradem o meio ambiente tem se tornado um objetivo importante dentre os esforços da pesquisa e desenvolvimento. Na Floresta Amazônica milhares de famílias vivem diretamente do extrativismo da mata e, quando não toda, uma parte considerável da renda vem do processo de extração das amêndoas comestíveis da Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*).

Na extração comercial desta atividade, em geral apenas as amêndoas são aproveitadas, formando todo o resto do fruto, cerca de 90%, os resíduos do processo. Este material, é produzido em grande quantidade e pode ser dividido em duas partes: A parte externa do fruto, popularmente chamada de ouriço, que constitui o pericarpo do fruto; e a parte interna do fruto, que são as cascas (tegumentos) da semente, de onde são extraídas as amêndoas. A Figura 1 mostra uma árvore da Castanheira do Brasil e os componentes de seu fruto.



Figura 1 - A) Árvore da castanheira (*Betholletia excelsa*); B) Fruto (Ouriço); C) Sementes; D) Amêndoa comestível; E) Cascas ou tegumentos da semente, que formam parte dos resíduos do processo de extração das amêndoas.

O uso de cargas naturais vegetais em compósitos poliméricos é proeminente por diversos fatores como natureza renovável das cargas, ótima relação peso/propriedades e ótimo custo/benefício. Além disso, o desenvolvimento deste segmento pode gerar novas fontes de renda em regiões menos desenvolvidas ⁽¹⁾. O aproveitamento das cascas da semente no processo de extração das amêndoas da Castanha do Brasil constitui uma oportunidade nova de geração de renda para as famílias que vivem desta atividade. Para isso, o desenvolvimento de compósitos poliméricos utilizando estes resíduos passa a ser uma alternativa interessante.

Materiais Compósitos são constituídos por pelo menos duas fases distintas, que inclui um material contínuo denominado matriz, e outro material particulado ou fibroso denominado carga, o qual é disperso na matriz ^(2,3,4). Compósitos poliméricos lignocelulósicos são aqueles cuja matriz é constituída de um polímero, e a carga é necessariamente derivada de materiais naturais vegetais, formados principalmente por lignina e celulose ^(5,6,7,8). O Polipropileno (PP) é um polímero termoplástico semicristalino derivado do Propeno (Propileno). É uma das principais poliolefinas existentes no mercado com ampla aplicação em diversos segmentos. Possui como características baixo custo, elevada resistência química, fácil moldagem, fácil coloração, boa combinação de propriedades mecânicas, boa resistência a fadiga, boa resistência ao impacto acima de 15 °C e baixa absorção de umidade. Seu ponto de fusão varia entre 165 °C a 175 °C e sua temperatura de transição vítrea ocorre

em torno de -18°C ^(3,4,9). Devido a estas características, na produção de compósitos, o PP é amplamente usado, inclusive com cargas lignocelulósicas.

Compósitos poliméricos lignocelulósicos com cargas de matriz de polipropileno (PP) constituem um amplo campo de estudo, com diversos trabalhos e produtos desenvolvidos ^(1,5,7,8,10). Um resultado bastante comum do uso de cargas lignocelulósicas em matrizes poliméricas de polipropileno é o aumento de propriedades mecânicas verificadas em ensaio de tração em detrimento da capacidade de absorção de impacto ^(5,6,7,8,10). Portanto, é esperado que o uso de Polipropileno copolímero (PPc) comparado com Polipropileno homopolímero (PPh) em compósitos poliméricos lignocelulósicos possa aumentar a capacidade de absorção de impacto a baixas temperaturas porém, mantendo-se, ou pouco alterando, as propriedades mecânicas esperadas do compósito.

Assim, o objetivo deste estudo foi preparar compósitos utilizando cargas derivadas dos resíduos de cascas da semente da Castanha do Brasil (*Betholletia excelsa*), com duas matrizes poliméricas diferentes, sendo uma de PPh e outra de PPc. Pelo fato das matrizes poliméricas serem hidrofóbica e a carga ser hidrofílica, foi utilizado como compatibilizante polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MAH). Após preparação dos compósitos em extrusora de rosca dupla, corpos de prova foram moldados por injeção e as amostras foram caracterizadas quanto a resistência à tração e impacto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

As cascas da semente da Castanha do Brasil (*Betholletia Excelsa*) foram fornecidas pela empresa Mais Castanhas, produtora de amêndoas comestíveis situada na cidade de Juína-MT. Os polipropilenos (PP) utilizados como matrizes poliméricas nos compósitos foram fornecidos pela Braskem, sendo comercialmente o PPh denominado por HP550R e o PPc por CP202XP. O compatibilizante utilizado foi o PP enxertado com anidrido maleico (PP-g-MAH) fornecido pela empresa Addivant – Estados Unidos, de nome comercial Polybond 3200. As propriedades dos polímeros utilizados neste estudo são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedade dos polímeros utilizados ^(11,12,13,14).

Propriedades	PPh HP550R	PPc CP202XP	PP-g-MAH Polybond 3200
Índice de Fluidadez ASTM D1238 - [g/10min]	24	26	121
Densidade ASTM D792A - [g/cm ³]	0,905	0,90	-
Módulo em Flexão ASTM D790A - [MPa]	1300	1500	-
Resist. Tração Escoam. ASTM D638- [MPa]	35	32	-
Along. Escoam. ASTM D638 - [%]	10	6	-
Dureza ASTM D785 - [Rockwell R]	99	98	-
Resist. Impacto Izod ASTM D256A - [J/m]	20	55	-

Processamento e Caracterização dos Compósitos

Os dois polipropilenos e o PP-g-MAH foram previamente moídos em um moinho de facas de bancada da marca AX-Plásticos, para se obter um pó fino que permitisse sua extrusão na extrusora de 19 mm de diâmetro utilizada. As cascas da amêndoa da Castanha do Brasil foram previamente selecionadas e separadas manualmente de impurezas como resíduos de amêndoas por exemplo. Posteriormente as cascas foram lavadas e secas em estufa com circulação de ar à 50 °C por 24 horas. Em seguida as cascas foram moídas em um moinho de martelo rotativo de alta velocidade, da marca Servitech, e o pó resultante foi peneirado em peneira malha 50 Mesh, separando-se somente partículas menores que 50 Mesh (0,297 mm) para preparação dos compósitos com PP. A Figura 2 mostra em: A) o moinho de facas para moagem dos PPs e PP-g-MAH, em B) o moinho de martelo para moagem das cascas, em C) a lavagem das cascas da semente da Castanha do Brasil, em D) o processo de peneiramento das cascas já moídas e em E) o pó das cascas moídas para serem incorporados nos compósitos.



Figura 2: A) Moinho de facas; B) moinho de martelo; C) Lavagens das cascas da semente; D) Peneiramento das cascas moídas; E) Cascas moídas, separadas granulometricamente e secas para serem usadas nos compósitos com PP.

Os compósitos foram preparados em uma extrusora com rosca dupla co-rotacional e interpenetrante da marca B&P - Process Equipment and System, modelo MP19, com 3/4 de polegada (aproximadamente 19 mm) de diâmetro e L/D = 25. O perfil térmico da extrusora, os parâmetros de processo e a geometria da rosca dupla são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Perfil térmico da extrusora, parâmetros de processo e geometria da rosca dupla.

Perfil Térmico					Parâmetros de Processo		
Zona1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Rpm	Torque	Vazão
180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	100	50%	25 g/min
Geometria das roscas							

Desta forma preparou-se duas amostras de compósitos de PP (PPh e PPc) com 30 %(m/m) das cascas moídas da castanha do Brasil, e compatibilizadas com 3 %(m/m) de Polybond 3200, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Amostras dos compósitos ensaiados e composição.

Amostra	Polipropileno		Casca C. do Brasil		Polybond 3200
	Tipo	[%(m/m)]	[%(m/m)]		[%(m/m)]
PPh	HP550R	100	0		0
PPc	CP202XP	100	0		0
CLh	HP550R	67	30		3
CLc	CP202XP	67	30		3

Após a extrusão, as amostras foram secas em estufa com circulação contínua de ar a 50°C por 48 h, e moldadas por injeção para obtenção de corpos de prova para ensaios de resistência a tração de acordo com norma ASTM D 638-2010, e resistência ao Impacto Izod com entalhe de acordo com norma ASTM D256-2010. Posteriormente foram realizados ensaios de tração em um equipamento da marca INSTRON modelo 5569, com velocidade da travessa de 5 mm/min, e resistência ao impacto em equipamento da marca CEAST modelo RESIL 25. Todos os ensaios mecânicos foram realizados à temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de tração e impacto para os PPs puros e para os compósitos de PP com cascas da semente da Castanha do Brasil compatibilizados com Polybond 3200 são mostrados nas Tabela 4. Para melhor visualização, estes valores são apresentados em gráficos de barras na figura3.

Tabela 4 Resultados do ensaio de impacto e tração.

ID	Impacto ASTM (J/m)		Módulo de elasticidade (Mpa)		Tensão de escoamento (Mpa)		Resistência a tração (Mpa)		Tensão na ruptura (Mpa)		Deformação na ruptura (%)	
	Valor	DP	Valor	DP	Valor	DP	Valor	DP	Valor	DP	Valor	DP
PPh	24,05	2,68	1918,65	43	33,27	0,4	33,27	0,4	26,63	1,6	546,86	119,8
PPc	77,06	4,40	1822,32	76,4	29,44	0,4	29,44	0,4	24,73	3	430,67	136,4
CLh	20,00	1,30	2473,39	30,9	33,57	0,4	33,57	0,4	32,86	0,8	4,52	0,43
CLc	27,17	1,32	2513,92	127,3	28,44	0,05	28,44	0,05	27,34	0,23	4,51	0,16

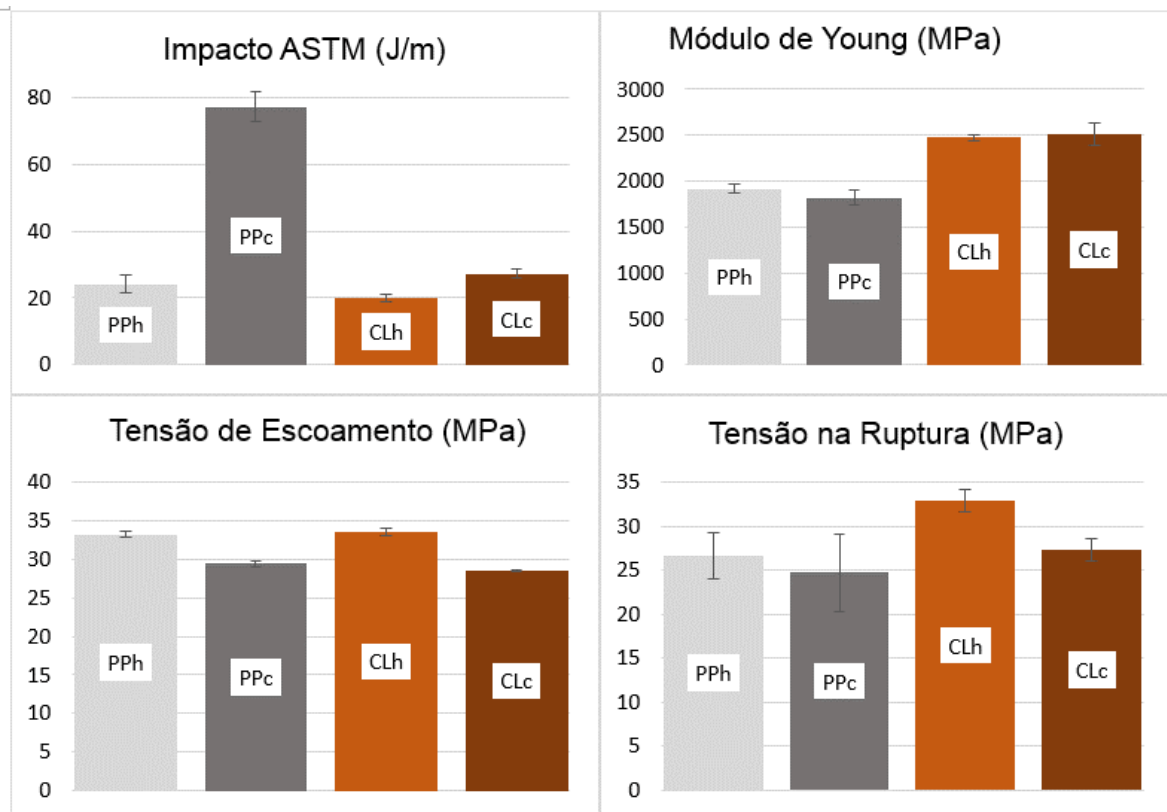


Figura 3 - Resultados dos testes mecânicos de tração e impacto dos PP homopolímero e PP copolímero puros, e do compósitos com as cascas da Castanha do Brasil.

Foi observado que em relação as matrizes puras de PP, o PP copolímero exibiu melhor resistência ao impacto que o PP homopolímero. Isto ocorreu devido a configuração dos monômeros de propeno e eteno no PP copolímero, que se encontram copolimerizados em blocos (heterofásico), condição que permite dissipar maior energia de impacto que o PP homopolímero ^(11,12,13). Além disso, devido a menor aleatoriedade dos arranjos dos monômeros, o PP homopolímero (PPh) apresenta maior cristalinidade que um PP copolímero ^(3,4). A mesma tendência de resultado foi observada para a amostra CLc em relação a amostra CLh, que continham 30 %(m/m) da Casca da Castanha do Brasil moída, além do compatibilizante PP-g-MAH, que atua melhorando a dissipação de energia na interface carga/matriz.

Em relação ao módulo de Young, observou-se que a adição dos resíduos lignocelulósicos da casca da Castanha do Brasil aos dois PPs aumentou em cerca de 30% seu valor nos compósitos em relação as matrizes termoplásticas puras. Mais precisamente, o aumento foi de 29% para o compósito com matriz de PP homopolímero e 38% para o compósito de matriz de PP copolímero. Este aumento ocorre pelo fato das partículas da casca da Castanha serem bem mais rígidas que as matrizes de PP, aumentando assim o valor do módulo elástico.

Em relação as tensões de escoamento e ruptura verificou-se que, apesar da adição das cargas lignocelulósicas terem a tendência de reduzirem tais tensões ^(15,16), isto não ocorreu para ambos os tipos de matrizes de PP. Para o compósito com PPh o aumento foi de 23% e para o PPc tal aumento foi de 11%. Estes resultados mostram mais uma vez a eficiência do compatibilizante PP-g-MAH, que de fato atuou na interface entre matriz termoplástica e carga lignocelulósica ^(15,16). Com relação a deformação na ruptura, verifica-se que a mesma reduziu drasticamente com adição da carga lignocelulósica, como é de se esperar para compósitos em relação a matriz termoplástica pura ^(5,6,7,8,10,15,16).

O polipropileno homopolímero é amplamente utilizado em diversas aplicações, seja como material puro ou como matriz polimérica, em diversos tipos de compósitos. Assim, na Tabela 5 e na Figura 4, em relação ao polipropileno homopolímero, são apresentados os resultados comparativos em relação as propriedades de tração e resistência ao impacto avaliadas em todas as amostras.

Tabela 5 - Comparações de propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto, em relação ao PP homopolímero.

Amostra	Resistência ao Impacto	Módulo de Young	Tensão de escoamento	Tensão na ruptura	Deformação na ruptura
PPh	100%	100%	100%	100%	100%
PPc	320%	95%	88%	93%	79%
CLh	83%	129%	101%	123%	1%
CLc	113%	131%	85%	103%	1%

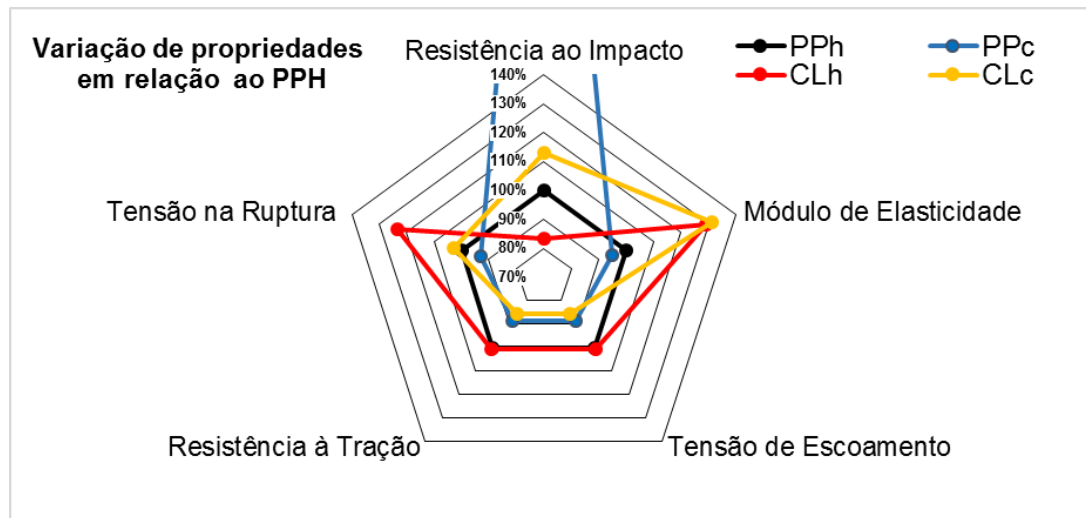


Figura 4 - Gráfico de radar comparando as propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto dos compostos com o PPh puro (todos os valores em 100%).

Os resultados mostraram que o desenvolvimento de compostos de polipropileno copolímero com 30 %(m/m) de cargas lignocelulósicas da casca da Castanha do Brasil constitui uma alternativa bastante viável para aplicações do PPh, visto que, para as propriedades avaliadas, o composto com PPc mostrou-se bastante promissor.

CONCLUSÕES

Os compostos lignocelulósicos com matriz de polipropileno homopolímero e copolímero com cargas de casca de semente da Castanha do Brasil (*Bertholletia Excelsa*) compatibilizados com polipropileno enxertado com anidrido maleico apresentaram bom comportamento no processamento por extrusão com rosca dupla e moldagem por injeção. Os ensaios mecânicos de tração e impacto mostraram que os compostos lignocelulósicos tiveram melhorias em relação ao módulo de Young e

tensão de ruptura, em detrimento da queda na resistência ao impacto e deformação na ruptura. O uso de uma matriz de polipropileno copolimerizado em blocos de propeno e eteno mostrou melhora nos resultados de resistência ao impacto, porém, com pior desempenho nos resultados de tensão de escoamento e ruptura em relação ao PP copolímero puro, porém, com melhores resultados na tensão de ruptura em relação ao PPh puro. De acordo com os resultados obtidos, o uso de resíduos de cascas da semente da Castanha do Brasil (*Betholletia Excelsa*) como cargas em compósitos poliméricos com matriz de polipropileno se mostrou tecnicamente viável, podendo ser uma nova alternativa de geração de renda para as famílias que vivem desta atividade, e de novos compósitos para aplicações comerciais.

AGRADECIMENTOS

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo financiamento desta pesquisa, na forma de bolsa de mestrado,
- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, do DEMa-UFSCar,
- Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) por todo apoio necessário à realização deste projeto.
- Empresa Addvant, pelo fornecimento do agente compatibilizante Polybond 3200.
- Empresa Mais Castanhas, de Juiná-MT, que forneceu a maior parte do material lignocelulósico utilizado no trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MARINELLI, ALESSANDRA L. ET AL. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.
- 2 CALLISTER, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002
- 3 CANEVAROLO JR, Sebastião V., *Ciência dos polímeros*. São Paulo: Artiber editora, 2002.

- 4 KARIAN, Harutun (Ed.). Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded. Boca Raton: CRC press, 2003.
- 5 KARNANI, Rajeev; KRISHNAN, Mohan; NARAYAN, Ramani. Biofiber-reinforced polypropylene composites. Polymer Engineering & Science, v. 37, n. 2, p. 476-483, 1997.
- 6 YANG, Han-Seung et al. Properties of lignocellulosic material filled polypropylene bio-composites made with different manufacturing processes. Polymer Testing, v. 25, n. 5, p. 668-676, 2006.
- 7 ICHAZO, M. N. et al. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. Composite structures, v. 54, n. 2, p. 207-214, 2001.
- 8 ROWELL, Roger M. Opportunities for lignocellulosic materials and composites. In: ACS symposium series (USA). 1992.
- 9 DUMITRIU, Severian (Ed.). Polymeric biomaterials, revised and expanded. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- 10 STARK, Nicole M.; ROWLANDS, Robert E. Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. Wood and fiber science, v. 35, n. 2, p. 167-174, 2007.
- 11 CATÁLOGO DE PRODUTOS BRASKEM. Poliolefinas – tabela de propriedades, 2015
- 12 BRASKEM, Folha de dados - HP550R, Rev. 2, Setembro de 2012.
- 13 BRASKEM, Folha de dados - CP202XP, Rev. 7, Abril de 2015.
- 14 ADDIVANT, Certificado de análise de produto - Ordem número 2512153, 2014.
- 15 MORESCO, M. Efeito de agente de acoplamento em compósitos de polipropileno com Cargas vegetais 2009, 50p. Trabalho de diplomação (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS/RS, Porto Alegre.
- 16 SANTANA, Michelline Nei Bomfim de et al. Estudo do efeito de agentes de acoplamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com pó de coco seco. 2012, 85p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Núcleo de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia De Materiais, Universidade Federal De Sergipe, São Cristóvão-SE.

PREPARATION AND MECHANICS CHARACTERIZATION OF LIGNOCELLULOSIC RESIDUES OF BRAZIL NUT (*Bertholletia Excelsa*) SEED HUSKS REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES

*In this study, Lignocellulosic waste consisted by seed husks from Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*) were processed, and used as reinforcement in polymer matrix composites, with a homopolymer polypropylene matrix (PPh) and a heterophasic propylene/ethylene copolymer polypropylene matrix (PPc), both with maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MAH) as compatibilizer. The composites were processed in a twin-screw extruder. Then, specimens were injection molded to be characterized in relation with mechanical behavior under tensile and impact tests. The results showed that the composites of reinforcement polypropylene derived from the studied lignocellulosic waste showed significant improvements compared to pure polypropylenes in tensile testing, however, with worse results compared to the impact tests. The use of the copolymer polypropylene matrix provides better performance for impact absorption, but with lower performance in yield strength and rupture.*

Keywords: *Brazil nut (*Bertholletia excelsa*), Lignocellulosic polymeric composites, Polypropylene, Maleic Anhydride, Amazon Rain Forest.*