

**Universidade Estadual de Maringá**



**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**GUILHERME AUGUSTO MANTOVANI**

**Reciclagem Mecânica de Resíduos de Rótulos e Etiquetas Utilizando Cinzas  
do Bagaço de Cana-de-Açúcar**

**PEM**  
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica | UEM

**Maringá  
2015**

GUILHERME AUGUSTO MANTOVANI

**Reciclagem Mecânica de Resíduos de Rótulos e Etiquetas Utilizando Cinzas  
do Bagaço de Cana-de-Açúcar**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dra. Silvia Luciana Fávaro Rosa

Coorientador: Dr. Eduardo Radovanovic

**Maringá  
2015**

### Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

M293r Mantovani, Guilherme Augusto  
Reciclagem mecânica de resíduos de rótulos e  
etiquetas utilizando cinzas do bagaço de cana-de-  
açúcar/ . -- Maringá, 2015.  
63 f. il. : figs., tabs., color.

Orientadora: Prof.a. Dr.a. Silvia Luciana Fávaro  
Rosa.  
Coorientador: Dr. Eduardo Radovanovic.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de  
Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mecânica, 2015.

1. Resíduos de rótulos e etiquetas. 2. BOPP. 3.  
Reciclagem. 4. Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.  
I. Rosa, Silvia Luciana Fávaro, orient. II.  
Radovanovic, Eduardo, coorient. III. Universidade  
Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia.  
Departamento de Engenharia Mecânica. Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III Título.

CDD 22. ED.620.118  
JLM001622

**À minha avó Maria Eunice Cardoso.**

## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores e funcionários do PEM, pelo curso oferecido, especialmente à Prof. Dra. Silvia Luciana Fávaro Rosa e ao Prof. Dr. Eduardo Radovanovic pela orientação.

À minha mãe Prof. Dra. Magda Cardoso Mantovani que sempre me incentivou e me inspirou a cursar o mestrado.

Ao LMSSEN pela estrutura oferecida para a realização do trabalho e pela ajuda dos seus colaboradores, especialmente ao Dr. Murilo Pereira Moisés, a Me. Andressa dos Santos e a acadêmica Ana Claudia Julião Mochizuki.

À Hidro Metalúrgica ZM Ltda. que me cedeu tempo para cursar o mestrado, especialmente ao meu gerente Me. Idézio João Tomazelli pelo incentivo e o apoio para eu cursar o mestrado desde a entrevista de emprego.

## RESUMO

MANTOVANI, G. A. *Reciclagem Mecânica De Resíduos De Rótulos E Etiquetas Utilizando Cinzas De Bagaço De Cana-De-Açúcar*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Maringá, 2015. 70p. Dissertação de Mestrado.

Rótulos e etiquetas comunicam informações sobre produto e carregam a marca dos fabricantes. Geralmente, são impressos em um adesivo composto de papel ou polipropileno biorientado (BOPP). Do corte desses rótulos e etiquetas sobram as *aparas*. Um pequeno fabricante de rótulos e etiquetas produz aproximadamente 25 toneladas de *aparas* por mês. A reciclagem desses materiais é complicada, pois o processo de separação e moagem é uma tarefa difícil devido a grande quantidade de cola presente. Este trabalho apresenta um método alternativo para a reciclagem de resíduos de rótulos e etiquetas (*aparas*), contendo BOPP e cola a base de poliuretano. O resíduo foi triturado em um moinho de facas com a adição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. Compósitos foram obtidos de polipropileno pós-consumo com diferentes concentrações de resíduos de *aparas*/cinzas: 10, 30 e 50% em massa, além de amostras do PP puro e 100% resíduo de *aparas*/cinzas. As amostras foram processadas por extrusão e injeção. Esses materiais foram analisados por ensaios de resistência à tração, flexão, impacto, dureza, de densidade, absorção de água, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise morfológica indica uma boa distribuição do resíduo na matriz. A adição do resíduo de *aparas*/cinzas na matriz de polipropileno gerou um material pouco mais rígido que o PP, 50% resíduo aumentou o módulo de elasticidade em 5,5%. Os compósitos também apresentaram baixa absorção de água, menor que 0,3% em 3 semanas imersos em água, e aumento na estabilidade térmica. As propriedades mecânicas dos compósitos foram reavaliadas após a exposição à degradação por 60 e 120 dias, foi observada um piora nas propriedades, porém equivalente às perdas do PP puro. Portanto, do ponto de vista do aproveitamento das *aparas* o processo de reciclagem pode ser considerado viável. Por fim, foi descrito o projeto de uma planta piloto com o equipamento necessários para a produção do material estudado.

**Palavras chave:** Aparas, BOPP, reciclagem.

## ABSTRACT

MANTOVANI, G. A. Mechanical Recycling of *Stickers and Labels Residues using Sugarcane Bagasse Ash*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Maringá, 2015. 70p. Master's Thesis.

Stickers and labels communicates information about the product and displays manufacturer brand. They are usually printed on a sticker made of paper or biaxially oriented polypropylene (BOPP). Cut these labels and labels left over parings. A little label sticker manufacturer produces around of 25 ton of *parings* per month. The recycling of this type of material is very difficult separating and milling processes of these residues are hard tasks to be accomplished, due to the presence of a large amount of glue. This study represents an alternative method for recycling sticker residues, which contain BOPP and polyurethane glue. The residue was triturated in a knife mill with sugarcane bagasse ash. Composites were obtained from post-consumer polypropylene with different concentrations of parings/ash: 10, 30 and 50% by weight, also pure PP and 100% residue parings/ash samples. The samples were processed by extrusion and injection. These materials were analyzed by tensile, three point flexural, hardness, Izod impact, thermal analysis tests and scanning electronic microscopy (SEM). Morphological analysis indicated a good distribution of the residue in matrix. The addition of the residue parings/ash in the polypropylene matrix generated slightly more rigid material than the PP, 50% residue increased modulus of elasticity at 5,5%. The composites also had low water absorption, lower than 0.3% in 3 weeks immersed in water, and increased thermal stability. Mechanical properties were reevaluated after exposure to degradation by 60 and 120 days, was observed a little deterioration in the properties, but the equivalent pure PP losses. Therefore, from viewpoint of utilization of parings recycling process is viable. Finally, it was described the design of a pilot plant with necessary equipment for the production of the studied material.

**Keywords:** Sticker, BOPP, recycling.

## SUMÁRIO

### AGRADECIMENTOS

### RESUMO

### ABSTRACT

### ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

### ÍNDICE DE TABELAS

### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>16</b>
2.1	REJEITOS DA PRODUÇÃO DE RÓTULOS E ETIQUETAS	16
2.2	CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	16
2.3	POLIPROPILENO	18
<b>2.3.1</b>	<b>Polipropileno biorientado</b>	<b>21</b>
2.3.1.1	Produção do BOPP	22
2.4	RECICLAGEM DE POLÍMEROS	24
<b>2.4.1</b>	<b>Reciclagem mecânica de polímeros</b>	<b>25</b>
2.5	COMPÓSITOS	26
<b>2.5.1</b>	<b>Compósitos de Matriz Polimérica</b>	<b>27</b>
2.6	PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS	28
<b>2.6.1</b>	<b>Extrusão de Polímeros Termoplásticos</b>	<b>28</b>
<b>2.6.2</b>	<b>Injeção de Polímeros Termoplásticos</b>	<b>29</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>31</b>
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>32</b>
4.1	MATERIAIS	32
<b>4.1.1</b>	<b>Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar</b>	<b>32</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Resíduos de rótulos e etiquetas</b>	<b>32</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Polipropileno</b>	<b>32</b>
4.2	PREPARAÇÃO DAS CINZAS	32
4.3	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	33
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
<b>4.4.1</b>	<b>Difração de Raios-X</b>	<b>33</b>

<b>4.4.2</b>	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial</b>	<b>33</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b>	<b>34</b>
<b>4.4.4</b>	<b>Análise Gravimétrica</b>	<b>34</b>
<b>4.4.5</b>	<b>Termogravimetria</b>	<b>34</b>
<b>4.4.6</b>	<b>Absorção de Água</b>	<b>34</b>
<b>4.4.7</b>	<b>Densidade</b>	<b>34</b>
<b>4.4.8</b>	<b>Análise Mecânica</b>	<b>35</b>
4.4.8.1	Ensaio de Tração	35
4.4.8.2	Ensaio de Flexão	35
4.4.8.3	Resistência ao Impacto Izod	35
4.4.8.4	Dureza	35
<b>4.4.9</b>	<b>Ensaio de degradação</b>	<b>35</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>36</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS	36
<b>5.1.1</b>	<b>Termogravimetria</b>	<b>36</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Difração de Raios-X</b>	<b>36</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b>	<b>37</b>
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS APARAS E DO POLIPROPILENO	37
<b>5.2.1</b>	<b>Difração de Raios-X</b>	<b>37</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial</b>	<b>38</b>
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	39
<b>5.3.1</b>	<b>Análise Gravimétrica</b>	<b>40</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Termogravimetria</b>	<b>40</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Análise Morfológica</b>	<b>41</b>
<b>5.3.4</b>	<b>Absorção de Água</b>	<b>44</b>
<b>5.3.5</b>	<b>Densidade</b>	<b>45</b>
<b>5.3.6</b>	<b>Análise Mecânica</b>	<b>46</b>
5.3.6.1	Ensaio de Tração	46
5.3.6.2	Ensaio de Flexão	48
5.3.6.3	Ensaio de Resistência ao Impacto Izod	50
5.3.6.4	Ensaio de Dureza Shore	51
<b>5.3.7</b>	<b>Ensaio de degradação</b>	<b>52</b>
5.3.7.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	52

5.3.7.2	Ensaio de Tração	56
5.3.7.3	Resistência ao Impacto Izod	58
<b>6</b>	<b>PLANTA PILOTO</b>	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>62</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES</b>	<b>63</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>64</b>

## ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Proporção da geração de resíduos da indústria sucroalcooleira.	18
Figura 2.2	Produção do polipropileno.	19
Figura 2.3	Representação da cadeia do polipropileno segundo a taticidade.	20
Figura 2.4	Extrusão de filme tubular.	23
Figura 2.5	Estiramento plano em duas fases.	24
Figura 2.6	Fluxograma do processo de reciclagem mecânica.	26
Figura 2.7	Processo de moldagem de termoplásticos por extrusão.	29
Figura 2.8	Processo de moldagem de termoplásticos por injeção.	30
Figura 4.1	Aparas fornecidas pela INOVAFLEX.	32
Figura 5.1	TG e DTA das cinzas do bagaço de cana.	36
Figura 5.2	Difratograma CBCA e CBCA600.	37
Figura 5.3	MEV CBCA e CBCA600.	37
Figura 5.4	Difratograma DRX das aparas e do Polipropileno.	38
Figura 5.5	Termogramas DSC das Aparas e do Polipropileno.	39
Figura 5.6	Termograma do Polipropileno indicando o calor absorvido.	39
Figura 5.7	Análise gravimétrica da cinzas dos compósitos e do PP.	40
Figura 5.8	TG e DTA dos compósitos e do PP.	41
Figura 5.9	Micrografia da superfície de fratura do PP, em diferentes ampliações.	42
Figura 5.10	Micrografia da superfície de fratura do PP10, em diferentes ampliações.	43
Figura 5.11	Micrografia da superfície de fratura do PP30, em diferentes ampliações.	43
Figura 5.12	Micrografia da superfície de fratura do PP50, em diferentes ampliações.	44
Figura 5.13	Micrografia da superfície de fratura do PPR, em diferentes ampliações.	44
Figura 5.14	Ensaio de absorção de água para os compósitos e para o PP puro.	45
Figura 5.15	Densidade dos compósitos e do PP.	46
Figura 5.16	Tensão limite de escoamento dos compósitos e do PP.	47
Figura 5.17	Tensão limite de resistência à tração dos compósitos e do PP.	48
Figura 5.18	Módulo de elasticidade dos compósitos e do PP.	48
Figura 5.19	Alongamento na ruptura dos compósitos e do PP.	48
Figura 5.20	Módulo de resistência à flexão dos compósitos e do PP.	50
Figura 5.21	Módulo de elasticidade à flexão dos compósitos e do PP.	50
Figura 5.22	Resistência ao impacto das amostras.	51

Figura 5.23	Dureza das amostras.	52
Figura 5.24	Micrografia da superfície do PP após 60 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.	53
Figura 5.25	Micrografia da superfície do PP após 120 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.	53
Figura 5.26	Micrografia da superfície do PP10 após 60 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.	54
Figura 5.27	Micrografia da superfície do PP10 após 120 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.	54
Figura 5.28	Micrografia da superfície do PP30 após 60 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.	54
Figura 5.29	Micrografia da superfície do PP30 após 120 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.	55
Figura 5.30	Micrografia da superfície do PP50 após 60 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.	55
Figura 5.31	Micrografia da superfície do PP50 após 120 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.	55
Figura 5.32	Micrografia da superfície do PPR após 60 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.	56
Figura 5.33	Micrografia da superfície do PPR após 120 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.	56
Figura 5.34	Comportamento da tensão limite de escoamento com a degradação.	57
Figura 5.35	Comportamento da tensão limite de resistência com a degradação.	57
Figura 5.36	Comportamento do módulo de elasticidade com a degradação.	58
Figura 5.37	Comportamento do alongamento na ruptura com a degradação.	58
Figura 5.38	Comportamento da resistência ao impacto com a degradação.	59
Figura 6.1	Fluxograma da produção do compósito em escala piloto.	61

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e álcool no Brasil, safra 2013/2014.	17
Tabela 2.2	Varição das propriedades do polipropileno com aumento da ataticidade.	21
Tabela 2.3	Efeito da orientação nas propriedades do polipropileno.	22
Tabela 5.1	Composição média em massa das amostras.	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIEA	Associação Brasileira das Indústrias de Etiquetas Adesivas
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
BOPP	Polipropileno Biorientado
CBCA	Cinzas do bagaço da cana-de-açúcar
CBCA600	Cinzas do bagaço da cana-de-açúcar calcinadas
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Derivada primeira da curva termogravimétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PP	Identificação das amostras com 100% de polipropileno
PP10	Identificação das amostras com 10% de resíduo
PP30	Identificação das amostras com 30% de resíduo
PP50	Identificação das amostras com 50% de resíduo
PPR	Identificação das amostras com 100% de resíduo
TG	Termogravimetria
UNICA	União da Indústria de Cana-de-açúcar
d	Densidade
E	Módulo de Elasticidade
G	Módulo de Elasticidade à Flexão
I	Resistência ao Impacto
l	Comprimento
l <sub>0</sub>	Comprimento Inicial
m	Massa
m <sub>0</sub>	Massa inicial
S <sub>ut</sub>	Tensão Limite de Resistência à Tração
S <sub>y</sub>	Tensão Limite de Escoamento
T	Temperatura
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transição Vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão

$W_U$

Módulo de Resistência à Flexão

$\Delta H$

Energia/Calor absorvido por unidade de massa

## 1 INTRODUÇÃO

No final do século XX a população depara-se com o problema da *poluição*, que são alterações nas propriedades naturais do meio ambiente prejudiciais à saúde, à segurança ou ao bem-estar da população sujeita aos seus efeitos, causadas por agentes de qualquer espécie. As principais causas do problema são atribuídas ao crescimento da população e ao desenvolvimento industrial. A necessidade da preservação do meio ambiente já era perceptível no século XIX, porém no início do século XXI ainda persiste a inquietação sobre o futuro do planeta, nessa realidade surge o conceito de *desenvolvimento sustentável* [1]. A *Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente* das Nações Unidas define o desenvolvimento sustentável como:

“um processo de mudança em que a exploração de recursos, as opções de investimento, a orientação do desenvolvimento tecnológico e a mudança institucional ocorram em harmonia e fortaleçam a satisfação das necessidades e as aspirações humanas no presente, sem descuidar das gerações futuras” [1]

Um dos grandes desafios ambientais atuais é a gestão dos resíduos sólidos. Entre eles estão embalagens, sacolas, rótulos e etiquetas compostas de materiais poliméricos, materiais cujo consumo vem crescendo substancialmente nas últimas décadas. Estima-se que a produção mundial de resinas termoplásticas mundial em 2014 foi aproximadamente 250 milhões de toneladas, e que participação brasileira nesse montante seja de 2,7% ou 6,5 milhões de toneladas [2]. Uma vez descartados os polímeros são materiais de elevado tempo de decomposição. Assim, a reciclagem desses materiais se torna um importante desafio para o desenvolvimento sustentável [3].

Os rótulos estão presentes em praticamente todos os produtos que consumimos, muitas vezes os rótulos são fabricados na forma de adesivos para serem colados na embalagem dos produtos. Esse adesivo deve ser composto de um filme base que apresente boas propriedades para impressão, os mais utilizados são o papel *couche* e polipropileno biorientado (BOPP). Além disso, rótulos e etiquetas apresentam cola em sua composição.

No processo de fabricação destes rótulos e etiquetas sobram muitos recortes, denominados de aparas. Estas aparas não apresentam nenhum tipo de reciclagem ou reaproveitamento, sendo então acumuladas nas indústrias ou descartadas de maneira

inadequada nos lixões. A quantidade de resíduos de rótulos e etiquetas descartadas é muito grande, visto que são amplamente utilizadas. Uma indústria de pequeno porte, com 10 à 50 empregados, gera aproximadamente 25 toneladas de resíduo por mês. As indústrias gráficas empregavam formalmente 216 253 de pessoas em outubro de 2014 e faturaram R\$ 45,4 bilhões em 2013, sendo o segmento de rótulos e etiquetas responsável por 4,4% desse montante [4].

A alternativa mais difundida no reaproveitamento de materiais poliméricos é a reciclagem mecânica, devido aos processos de moagem e extrusão empregados neste tipo de reciclagem serem de baixo custo. A reciclagem mecânica possibilita reintroduzir diversos tipos de resíduos no ciclo de consumo. Porém, a reciclagem mecânica de resíduos de rótulos e etiquetas é muito complexa, pois o processo de separação e moagem é uma tarefa muito difícil e cara, devido a grande quantidade de cola presente nestes materiais. Dessa forma, esse trabalho apresenta uma alternativa para reciclagem mecânica de resíduo de rótulos e etiquetas utilizando cinzas do bagaço de cana-de-açúcar para auxiliar no processo de moagem do resíduo, agindo como inibidor da cola.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 REJEITOS DA PRODUÇÃO DE RÓTULOS E ETIQUETAS

Rótulos de produtos desempenham a função de comunicar-se, transmitindo informações sobre o produto para atrair o consumidor, rótulos precisam trazer informações compulsórias para a distribuição do produto no mercado, além da divulgação da marca do fabricante. Muitos rótulos são impressos em adesivos, compostos de uma base de impressão que pode ser um papel *couche* ou um filme de polipropileno biorientado (BOPP), que são materiais que permitem uma impressão de boa qualidade, e uma camada de cola.

No processo de fabricação destes rótulos e etiquetas sobram muitos recortes, denominados nas indústrias gráficas por aparas. Estas aparas adesivas não apresentam nenhum tipo de reciclagem ou reaproveitamento, sendo então acumuladas nas indústrias ou descartadas de maneira inconsequentes nos lixões. As empresas que desejam dar uma destinação mais adequada pagam pela disposição desse resíduo em aterros sanitários. No Brasil paga-se em torno de 70 reais pelo envio de 1 tonelada de resíduos não perigosos. Em países europeus esse custo pode chegar 340 reais (2010) [5].

A reciclagem mecânica deste material é complexa, pois o processo de separação e moagem é uma tarefa muito difícil e cara, devido a grande quantidade de cola presente nestes rótulos e etiquetas. Desta forma, este trabalho apresenta uma alternativa para o reaproveitamento de resíduo de rótulos e etiquetas, através da reciclagem mecânica utilizando cinzas do bagaço de cana-de-açúcar para triturar o resíduo, inibindo a ação cola.

### 2.2 CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de açúcar e álcool a partir da cana-de-açúcar, uma das atividades econômicas mais antigas e importantes do país, e o estado do Paraná um dos maiores produtores nacionais (Tabela 2.1).

**Tabela 2.1** Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e álcool no Brasil, safra 2013/2014.

Estados	Cana-de-Açúcar (mil toneladas)	Açúcar (mil toneladas)	Etanol (mil m <sup>3</sup> )		
			Anidro	Hidratado	Total
Acre	89	0	0	5	5
Alagoas	21.652	1.728	316	194	511
Amapá	0	0	0	0	0
Amazonas	269	15	0	5	5
Bahia	3.206	94	109	65	174
Ceará	129	0	0	9	9
Espírito Santo	3.770	123	110	72	182
Goiás	62.018	1.891	1.055	2.824	3.879
Maranhão	2.206	11	155	13	168
Mato Grosso	16.989	418	532	572	1.104
Mato Grosso do Sul	41.496	1.368	614	1.618	2.231
Minas Gerais	61.042	3.411	1.246	1.411	2.657
Pará	819	32	29	9	38
Paraíba	5.150	77	199	140	339
<b>Paraná</b>	<b>42.216</b>	<b>3.037</b>	<b>492</b>	<b>996</b>	<b>1.488</b>
Pernambuco	15.130	1.182	196	121	317
Piauí	851	52	31	1	32
Rio de Janeiro	2.008	84	0	85	85
Rio Grande do Norte	2.158	123	33	24	57
Rio Grande do Sul	73	0	0	5	5
Rondônia	188	0	0	11	11
Roraima	0	0	0	0	0
Santa Catarina	0	0	0	0	0
São Paulo	367.450	23.963	6.958	6.986	13.944
Sergipe	2.276	105	37	69	106
Tocantins	2.334	0	111	85	196
Acre	89	0	0	5	5
<b>Região Centro-Sul</b>	<b>597.061</b>	<b>34.295</b>	<b>11.008</b>	<b>14.568</b>	<b>25.575</b>
<b>Região Norte-Nordeste</b>	<b>56.458</b>	<b>3.419</b>	<b>1.215</b>	<b>752</b>	<b>1.968</b>
<b>Brasil</b>	<b>653.519</b>	<b>37.713</b>	<b>12.223</b>	<b>15.320</b>	<b>27.543</b>

FONTE: UNICA [6].

Os principais subprodutos da indústria sucroalcooleira são águas de lavagem, bagaço, folhas, pontas e cinzas da cana-de-açúcar, vinhaça, torta de filtro e leveduras. O bagaço é um dos subprodutos mais atrativos por causa de seu poder calorífico, o que faz dele a principal fonte energética do processo produtivo da fabricação do açúcar e do álcool, sendo utilizado como fonte de energia tanto para o processo quanto para a geração de energia elétrica para o sistema nacional através da cogeração.

Da queima do bagaço de cana nas caldeiras, restam cinzas residuais cuja composição química revela a presença predominante de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), sílica. O silício presente nas cinzas é absorvido do solo pelas raízes da cana-de-açúcar na forma de ácido monossilícico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) e, após a transpiração, fica retido na parede externa das células da epiderme sob a forma de sílica gel [7,8].

Da massa de cana-de-açúcar que alimenta o processo de moagem são gerados aproximadamente 26% de bagaço (umidade de 50%) e 0,62% de cinza residual [9], ou seja, na safra 2013/2014 gerou-se 4 milhões de toneladas de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar no Brasil, sendo 260 mil toneladas de cinzas geradas no estado do Paraná (Figura 2.1).

**Figura 2.1** Proporção da geração de resíduos da indústria sucroalcooleira.



As cinzas geradas no processo de queima de combustível em caldeiras estão entre os resíduos de maior produção no Brasil. Pelas características físicas e químicas, é classificada como um resíduo sólido de categoria rural e natureza de classe II (não inertes) segundo a ABNT NBR 10004:2004, que são resíduos com possibilidade de causar problemas à saúde ou ao meio ambiente devido a características de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade [10].

Como não existe atualmente no Brasil nenhuma legislação vigente que trata desse resíduo sólido, normalmente, acaba sendo alocado inadequadamente ou ocupando espaço em aterros sanitários o que pode gerar maiores impactos ambientais. A preocupação com o desenvolvimento sustentável levou ao direcionamento de pesquisas para a reciclagem das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, sendo que, alguns pesquisadores já relataram o seu uso em cimentos Portland [11], em materiais cerâmicos e na síntese de materiais porosos [8], como as zeólitas microporosas. Comercialmente uma pequena quantidade de cinzas é reaproveitada na indústria da construção civil e como material fertilizante. O principal esforço se dá no sentido de minimizar os impactos ambientais decorrentes da disposição deste resíduo no ambiente deve ser dirigido no sentido de ampliar suas potencialidades de utilização [8,11].

### 2.3 POLIPROPILENO

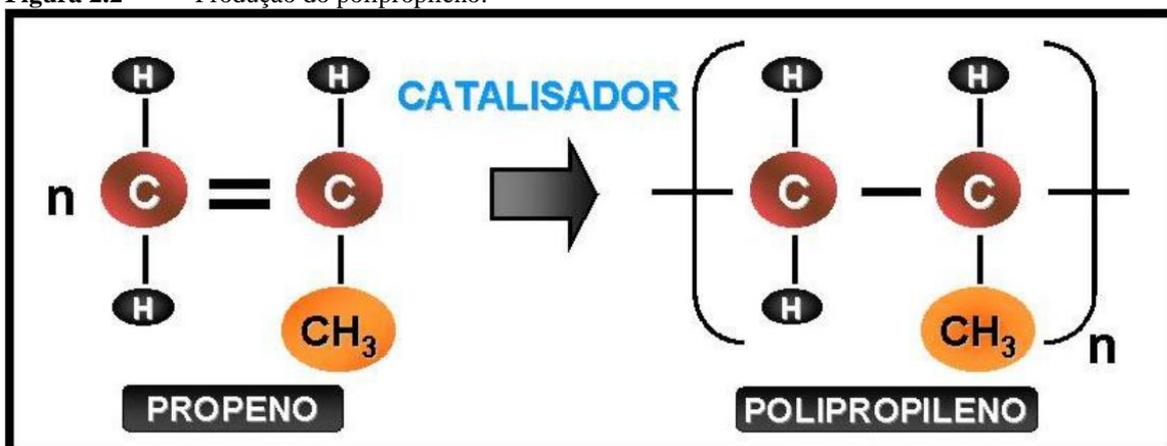
O polipropileno é polímero termoplástico de estrutura semicristalina, geralmente apresenta alta cristalinidade entre 60 e 70%. Possui massa molar entre 80.000 e 500.000,

densidade de 0,9 g/cm<sup>3</sup>, índice de refração 1,49, temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) entre 4 e 12°C e temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) entre 165 e 175°C. Devido à sua alta cristalinidade o polipropileno apresenta boa resistência mecânica, rigidez e dureza a temperaturas relativamente elevadas [12,13].

O polipropileno natural é branco e opaco, possui baixo custo em relação aos polímeros mais utilizados, baixa densidade, boa resistência à solventes e grande versatilidade de aplicação [14]. Sendo utilizado na fabricação de produtos como: recipiente para embalagens, seringas de injeção descartáveis, peças automotivas, carcaça de eletrodomésticos, brinquedos, tubos de canetas esferográficas [12].

O polipropileno é uma poliolefina, polímero obtido de um alceno/oleofina hidrocarboneto alifático insaturado com uma ligação dupla, produzida a partir da polimerização do propeno/propileno (Figura 2.2).

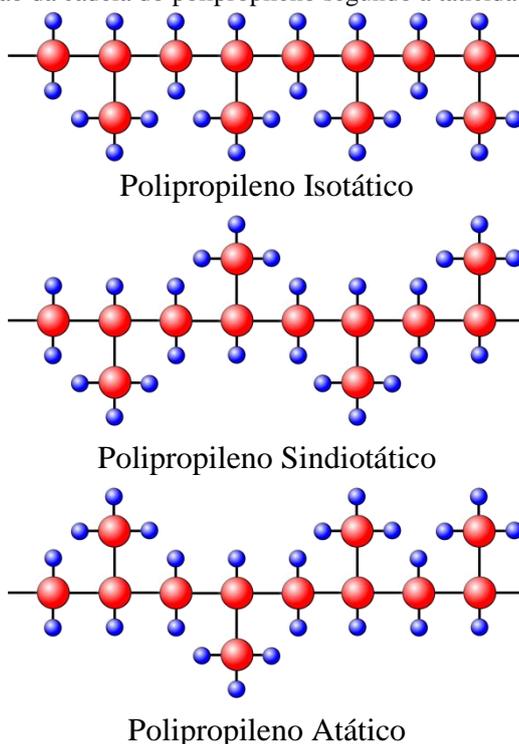
Figura 2.2 Produção do polipropileno.



FONTE: Langhaz [15].

A cadeia do polipropileno apresenta uma série de carbonos assimétricos, quando os radicais (CH<sub>3</sub>) estão posicionados do mesmo lado da cadeia denominamos essa configuração como polipropileno *isotático*, quando os radicais estão dispostos alternadamente denominamos polipropileno *sindiotático*, e quando não há periodicidade na disposição dos radicais denominamos polipropileno *atático*. A Figura 2.3 mostra uma representação da cadeia do polipropileno segundo a taticidade, onde os átomos de carbono são representados de vermelho e os de hidrogênio de azul. A versatilidade do polipropileno é originária principalmente da disponibilidade de catalisadores para a produção controlada do polímero [12].

**Figura 2.3** Representação da cadeia do polipropileno segundo a taticidade.



FONTE: Wikipédia [16].

O polipropileno isotático é obtido numa reação de poliadição a partir do propeno/propileno com o catalisador de Ziegler-Natta (Figura 2.2). O polipropileno isotático é o de maior aplicação industrial, geralmente é utilizado misturado a uma pequena quantidade de polipropileno atático. O polipropileno atático apresenta baixa cristalinidade devido à falta de ordem dos radicais  $\text{CH}_3$  na cadeia do polímero, em consequência disso apresenta menor densidade, menor resistência mecânica e temperatura de transição vítrea mais baixa. O polipropileno sindiotático é obtido a partir de catalisadores metalocênicos e possui um campo de aplicação menor [12]. A Tabela 2.2 mostra a variação das propriedades com o aumento da fração de polipropileno atático numa mistura de polipropileno.

**Tabela 2.2** Variação das propriedades do polipropileno com aumento da ataticidade.

<b>Propriedade</b>	<b>Aumento da fração atática</b>
Rigidez	Diminui
Resistência	Diminui
Resistência ao impacto à temperatura ambiente	Aumenta
Alongamento	Aumenta
Tolerância à irradiação	Aumenta
Solubilidade	Aumenta
Temperatura de amolecimento	Diminui
Temperatura de fusão	Diminui
Temperatura de cristalização	Diminui

FONTE: MaierCalafut [17].

As propriedades dos polímeros amorfos e cristalinos são altamente dependentes do grau de restrição da mobilidade entre as macromoléculas que formam esses materiais. As propriedades dos polímeros semicristalinos, como o polipropileno, são influenciadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante o processo de moldagem. Enquanto a cristalinidade é influenciada pelo processo de síntese do polímero. Assim, o processo e/ou os catalisadores utilizados na produção do polipropileno determinam a sua taticidade, que influencia na sua cristalinidade, e juntamente com o processo de moldagem determinam as propriedades do material.

O Polipropileno é amplamente utilizado como matriz para produção de compósitos reforçados com fibras de vidro, fibras naturais ou partículas inorgânicas, devido ao seu baixo custo, disponibilidade, processabilidade e propriedades mecânicas [18,19]. Assim, o Polipropileno reforçado pode algumas vezes competir com alguns *polímeros de engenharia*, como o poliacetal e o ABS [20].

### **2.3.1 Polipropileno biorientado**

O polipropileno biorientado (BOPP) é um filme de polipropileno estirado em duas direções, produzindo filmes extremamente finos. O processo de orientação aumenta a cristalinidade do material. Devido a esse estiramento o filme de BOPP possui resistência superior a um filme de polipropileno, alto brilho, redução na permeabilidade de gases na ordem de 50%, boa qualidade para impressão (Tabela 2.3). É muito utilizado em

embalagens de produtos alimentícios, e em adesivos e rótulos [21]. O consumo mundial de filmes de BOPP cresceu a uma taxa média 8,7% ao ano entre 2000 e 2007, atingindo 5 milhões de toneladas em 2007 [22].

**Tabela 2.3** Efeito da orientação nas propriedades do polipropileno.

<b>Propriedade</b>	<b>Efeito com o aumento da orientação</b>
Resistência à tração	Aumenta
Módulo de elasticidade	Aumenta
Resistência ao impacto	Aumenta
Permeabilidade	Diminui
Brilho	Aumenta

FONTE: MaierCalafut [17].

#### 2.3.1.1 Produção do BOPP

Dois processos são geralmente utilizados para a produção dos filmes de polipropileno biorientado:

a. Extrusão de filme tubular

É o processo utilizado para a produção de filmes para diversas finalidades dependendo do material utilizado e das propriedades do filme produzido. No processo por sopro o material é extrudado através de uma matriz anelar, à pressão e temperatura constantes, onde é inflado na forma de um balão por um jato de ar aquecido até atingir o diâmetro desejado. O filme ainda é estirado na direção do fluxo pelos rolos puxadores (Figura 2.4) [22-25].

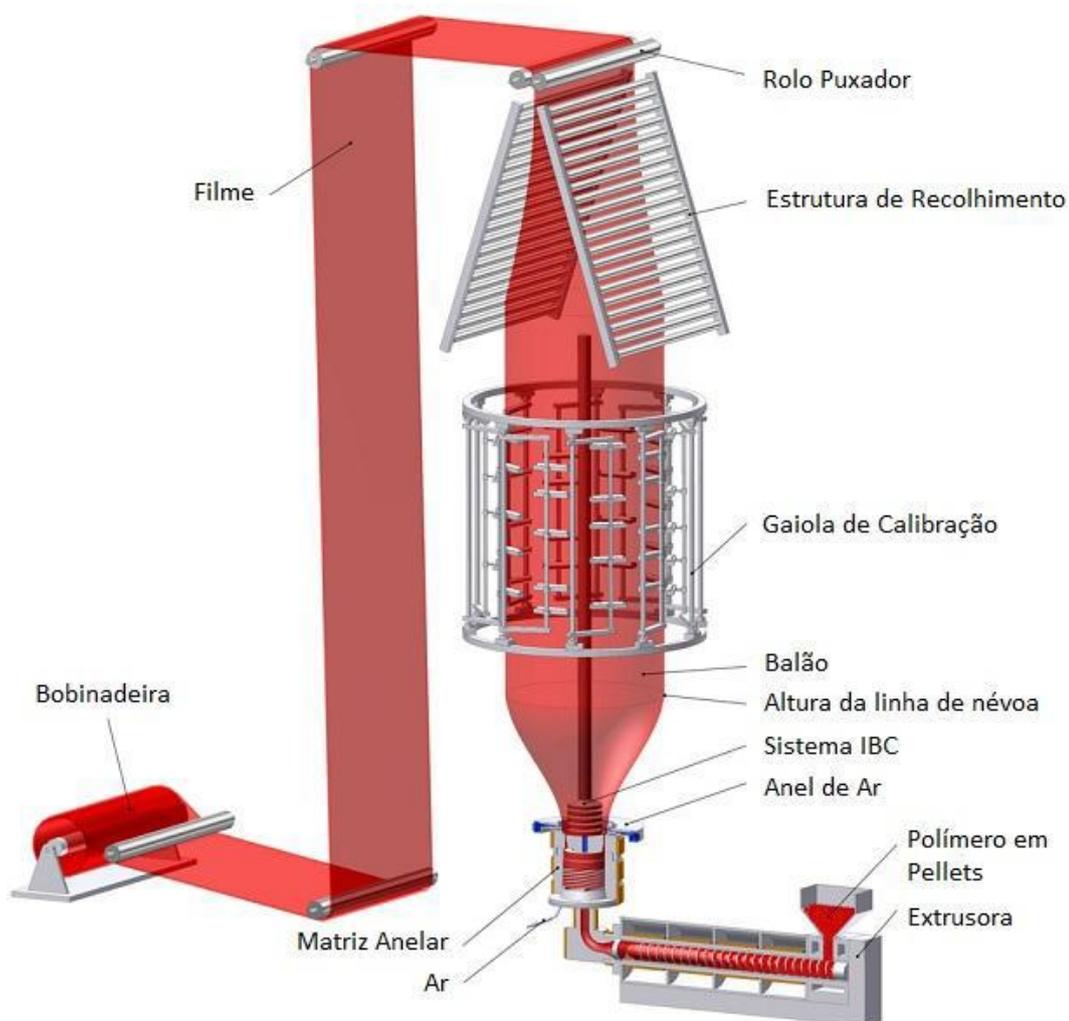
A vantagem do processo de produção de filmes de BOPP pelo processo de extrusão de filme tubular é espaço ocupado que é bem menor que o dos equipamentos para a produção por estiramento plano em duas fases, a desvantagem é o controle do processo que é mais difícil. Três parâmetros são considerados os mais importantes nesse processo:

- Razão de sopro: razão entre o diâmetro do filme soprado e diâmetro inicial do filme;

- Razão de estiramento: razão entre a velocidade que o filme é puxado pelos rolos puxadores e a velocidade do filme na saída da matriz;
- Linha de congelamento: acima da linha de congelamento o polímero está solidificado, com estrutura cristalina e orientação congeladas [26].

A taxa de resfriamento do filme depende da velocidade do filme, do fluxo de ar que infla o balão, e da diferença de temperatura. A estabilidade do balão é crítica para a qualidade do filme, para garantir a uniformidade e a espessura do mesmo [25].

**Figura 2.4** Extrusão de filme tubular.



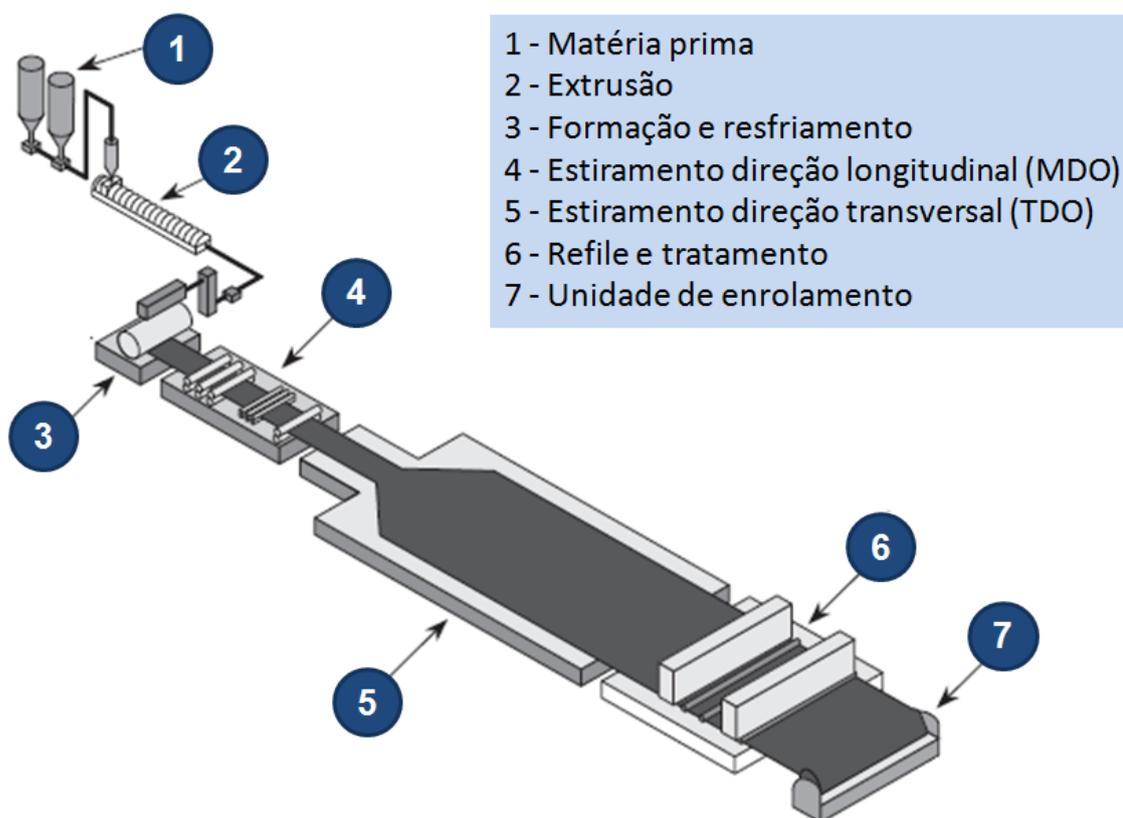
FONTE: Kolarik eZatloukal [27].

#### b. Estiramento plano em duas fases

A Figura 2.5 ilustra o processo de produção do filme de BOPP por estiramento plano em duas fases. O item número 1 mostra a área de armazenagem da matéria-prima. O

processo inicia-se na zona de extrusão número 2. Depois da extrusão o material é conduzido através de uma matriz de conformação e resfriado em um banho de água o qual deve ter temperatura controlada para garantir as orientação e cristalinidade adequadas para o filme, número 3. Após o resfriamento o filme passa pela zona MDO (Machine Direction Orienter), número 4, onde o filme é estirado longitudinalmente. O sistema MDO apresenta seções de rolo de pré-aquecimento, estiramento e relaxamento. No sistema TDO (Transverse Direction Orienter) o filme é estirado transversalmente, número 5, preso por cliques o filme é estirado passando também por seções de pré-aquecimento, estiramento e relaxamento. Por fim o filme é refilado e enrolado, itens número 6 e 7 [28].

**Figura 2.5** Estiramento plano em duas fases.



FONTE: Miguelet al. [29].

## 2.4 RECICLAGEM DE POLÍMEROS

Desde o início da produção de polímeros sintéticos em escala industrial na década de 1940 a produção, o consumo e a geração de resíduos sólidos de polímeros aumentaram consideravelmente. Os polímeros são utilizados em aplicações diárias nas nossas vidas,

para a produção de revestimentos, fios, filmes, embalagens e recipientes. Os termoplásticos representam cerca de 80% do consumo total de polímeros. O aumento dos custos e a diminuição dos espaços nos aterros estão forçando a reciclagem desses materiais. Assim, a reciclagem de polímeros tornou-se foco de muitos pesquisadores nas últimas décadas, impulsionados também por regulações e questões ambientais [30].

Os processos para a reciclagem de polímeros são usualmente divididos em quatro categorias: reextrusão, reciclagem química, reciclagem energética e reciclagem mecânica.

A reextrusão consiste na reintrodução da sucata industrial, ou resinas puras novamente no processo de extrusão, só é viável para sucata limpa, refugos, ou seja, material menos abundante. Peças defeituosas e rebarbas sem contaminantes são trituradas e reprocessadas.

A reciclagem química é o termo dado a avançados processos que convertem os materiais plásticos em moléculas menores adequados para a produção de novos produtos petroquímicos e polímeros, a tecnologia por trás do processo é a despolimerização. Obtém-se novamente os monômeros que o originaram o polímero. São, porém, processos complexos e de alto custo, muitas vezes não justificáveis para obtenção de produtos muito baratos como a maioria dos polímeros.

A reciclagem energética consiste na queima dos polímeros para recuperar o poder calorífico desses materiais. Além do inconveniente da poluição gerada com a queima desses materiais, outros processos que geram produtos de maior valor agregado podem ser mais lucrativos.

A reciclagem mecânica consiste na produção de grânulos, para a produção de novos produtos plásticos, a partir de descartes plásticos através de processos mecânicos: moagem, extrusão e granulação.

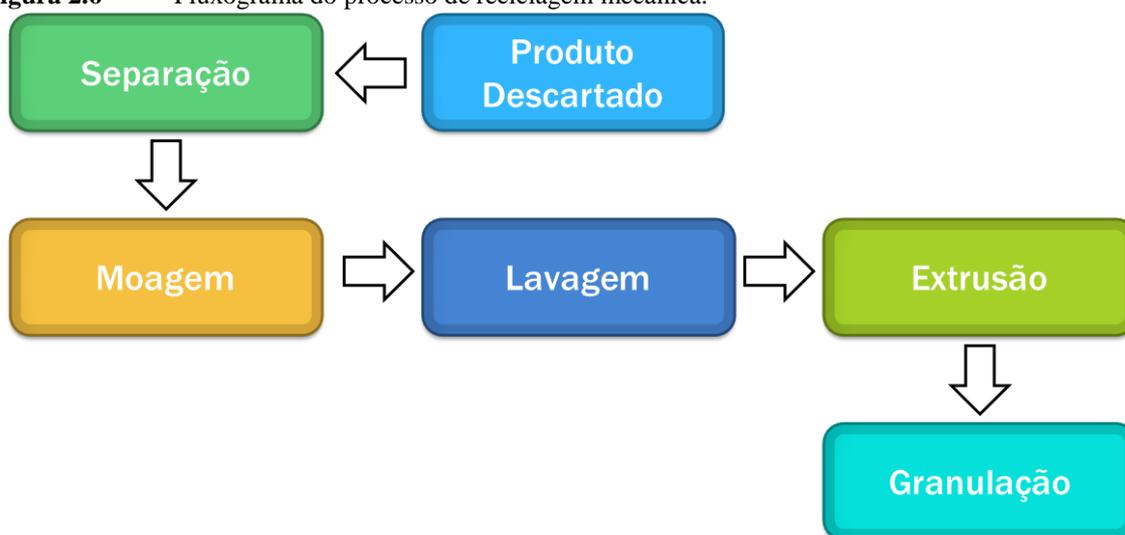
#### **2.4.1 Reciclagem mecânica de polímeros**

O índice de reciclagem mecânica de polímeros pós-consumo, fração da quantidade de resíduos plásticos que é reciclada, no Brasil foi de 20,9% em 2012. Comparando com o índice Europeu em 2011 foi de 25,4% temos um índice razoável. As

indústrias de reciclagem de polímeros empregam no Brasil 18771 trabalhadores em 762 empresas e faturam 2,5 bilhões de reais no ano de 2012 [31].

A reciclagem mecânica de polímeros consiste na recuperação dos resíduos através de meios mecânicos, utilizando em geral processos de moagem, extrusão e granulação, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 2.6. A origem do material reciclado, geralmente pós-consumo, exige uma separação prévia dos materiais e antes da extrusão, etapas de lavagem e secagem para prevenir danos ao equipamento pela presença de materiais estranhos ou outras resinas [30,32]. Os materiais descartados são separados geralmente manualmente ou por densidade, são então triturados e lavados, depois na extrusão o material particulado sólido é fundido e homogeneizado, onde o perfil extrudado é picotado em *pellets* para serem utilizados na injeção ou extrusão de novos produtos.

**Figura 2.6** Fluxograma do processo de reciclagem mecânica.



Existem ainda aqueles resíduos que são compostos por materiais combinados, como os filmes de embalagens multicamadas e os resíduos de rótulos e etiquetas. O processo de separação desses materiais pode ser caro ou muito complexo, uma alternativa para a reciclagem é, então, o reaproveitamento na produção de materiais compósitos, reduzindo o impacto ambiental da disposição em aterros [33].

## 2.5 COMPÓSITOS

Ao longo das últimas décadas os materiais poliméricos têm substituído outros materiais, inclusive metais, em diversas aplicações, devido ao baixo custo, a facilidade de

processamento e a produtividade. Esses materiais são frequentemente modificados através da combinação com outros materiais para atingir a resistência necessária para algumas aplicações, muitas vezes obtendo *materiais compósitos* [34,35].

*Materiais compósitos* podem ser definidos como uma combinação de dois ou mais materiais em um, no qual eles mantêm suas características físicas e químicas em fases distintas, que exibem propriedades mais interessantes do que os constituintes isoladamente. Normalmente existe uma fase contínua chamada de *matriz* e uma fase descontínua chamada de *reforço* [34,36].

As propriedades resultantes de um compósito são funções de uma série de parâmetros como: as propriedades individuais dos materiais constituintes; da interação superficial entre os materiais; do tamanho, da forma, da proporção, da distribuição e da orientação do reforço. Um grande número de teorias e modelos foram desenvolvidos para descrever a influência desses parâmetros no comportamento dos compósitos [37].

### 2.5.1 Compósitos de Matriz Polimérica

Os materiais poliméricos estão entre os mais utilizados como matrizes para materiais compósitos devido principalmente a dois motivos:

- Resistência mecânica inferior a materiais metálicos e cerâmicos, por isso existe o interesse de melhorar a resistência mecânica desses materiais através da adição de reforços;
- Facilidade de processamento desses materiais, que podem ser conformados a baixas temperaturas e pressões em relação aos materiais metálicos e cerâmicos [38].

Matrizes poliméricas de materiais termoplásticos e termofixos são utilizadas para formar compósitos, cada tipo de polímero exibe vantagens e desvantagens. Os termofixos possuem formulações mais complexas devido ao grande número de componentes envolvidos. Esses polímeros são curados numa estrutura tridimensional reticulada, essa estrutura é altamente resistente a solventes, dura e resistente à fluência. Uma quantidade maior de reforço pode ser colocada na matriz sem prejudicar a processabilidade, desse

modo melhores propriedades podem ser alcançadas. Porém, os polímeros termofixos não podem ser remodelados ou reprocessados apenas através do aquecimento [35].

As vantagens dos compósitos baseados em termoplásticos são o baixo custo e a facilidade de processamento através de processos como extrusão e injeção desse tipo de polímero. O maior problema dos compósitos baseados em termoplásticos é a dispersão do reforço na matriz, por isso a quantidade de reforço que a matriz suporta é menor que a baseada em termofixos para não prejudicar a processabilidade, e a modificação nas propriedades não é tão grande quanto nos termofixos [35].

Os materiais mais utilizados como reforços em compósitos de matriz polimérica são fibras sintéticas como fibras de vidro, fibras naturais como sisal, juta, casca de arroz, entre outras; e reforços particulados minerais como talco e a sílica. A quantidade de reforço adicionado à matriz, as propriedades do material de reforço e interação entre o reforço e matriz são determinantes para as propriedades do compósito.

## 2.6 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

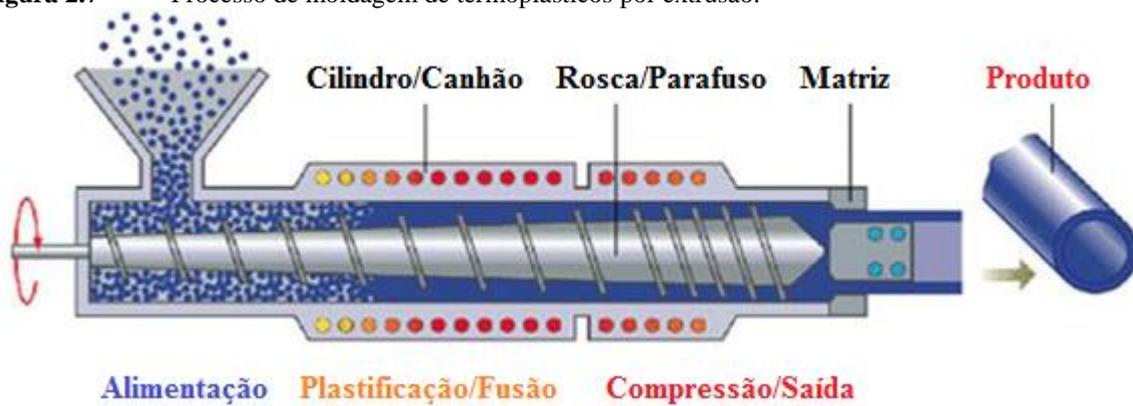
O processamento de polímeros termoplásticos é feito principalmente através de dois processos: extrusão e injeção.

### 2.6.1 Extrusão de Polímeros Termoplásticos

A extrusão é um processo no qual o material é empurrado através de uma matriz para adquirir a sua forma, muitos materiais são processados por extrusão além dos polímeros é muito comum também a extrusão de metais. A máquina extrusora pode ser dividida em cinco partes principais, um mecanismo alimentador, um cilindro/canhão dotado de resistências que controlam a temperatura do processo, a matriz que modela o produto na forma desejada e um mecanismo de corte do produto [39]. Entre os parâmetros críticos do processo estão: a rotação da rosca, a temperatura do cilindro, a umidade do material processado, e temperatura da matriz.

No processo de extrusão de termoplásticos o material granulado é forçado contra a matriz através de um cilindro aquecido por roscas que transportam, misturam, cisalham e aquecem o material (Figura 2.7). O processo é utilizado para obtenção de tubos, chapas, perfis [40].

**Figura 2.7** Processo de moldagem de termoplásticos por extrusão.

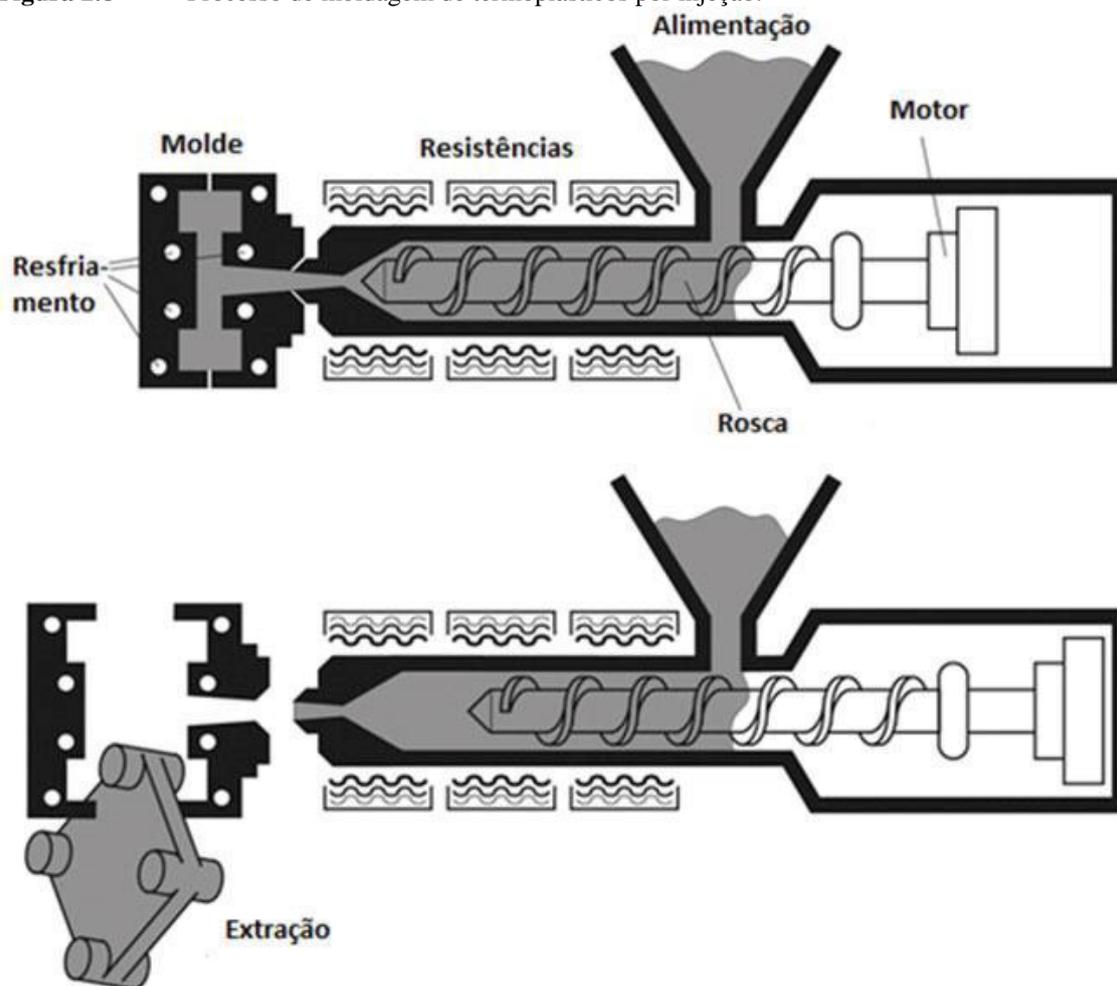


FONTE: Abiplast [40].

### 2.6.2 Injeção de Polímeros Termoplásticos

Assim como no processo extrusão o material granulado é fundido e homogeneizado por uma rosca dentro de cilindro aquecido. Entre a extremidade da rosca e bico de injeção há um espaço de dosagem, o material é transportado e acumula-se nesse espaço antes de ser empurrado contra o bico para preencher o molde. Alguns segundos depois de preencher o molde ele pode ser aberto e a peça extraída (Figura 2.8) [40]. Além dos parâmetros já citados que influenciam na extrusão, na injeção ainda são importantes também: a dosagem do material, a velocidade de enchimento, a temperatura do molde, a pressão aplicada e o tempo de resfriamento e a refrigeração do molde.

**Figura 2.8** Processo de moldagem de termoplásticos por injeção.



FONTE: Abiplast [40].

### **3 OBJETIVOS**

Desenvolver um processo para reciclagem de resíduos de rótulos e etiquetas compostos de polipropileno biorientado (BOPP) e cola a base de poliuretana utilizando cinzas do bagaço de cana-de-açúcar para viabilizar o processo.

#### **3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar materiais compósitos a partir de resíduos de rótulos e etiquetas e cinzas do bagaço de cana-de-açúcar;
- Caracterização mecânica, morfológica e térmica dos compósitos;
- Estudar o processo de degradação dos materiais compósitos produzidos;
- Projetar uma planta de escala piloto para o processo de reciclagem de resíduos das indústrias de rótulos e etiquetas e cinzas de bagaço de cana.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

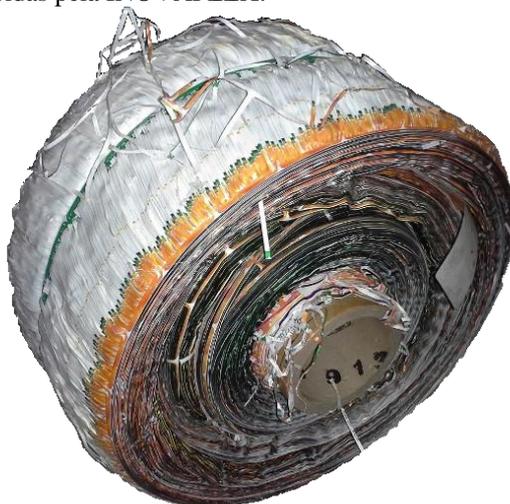
#### 4.1.1 Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) foram obtidas na Usina Santa Terezinha da região de Maringá.

#### 4.1.2 Resíduos de rótulos e etiquetas

Os resíduos utilizados, denominados neste trabalho de *aparas*, foram fornecidos pela INOVAFLEX – Rótulos e etiquetas, localizada em Maringá-PR (Figura 4.1).

**Figura 4.1** Aparas fornecidas pela INOVAFLEX.



#### 4.1.3 Polipropileno

O polipropileno utilizado na preparação dos compósitos foi adquirido de um fornecedor de material reciclado da região de Maringá.

### 4.2 PREPARAÇÃO DAS CINZAS

Para a utilização das cinzas CBCA no processo de moagem, estas foram previamente calcinadas a 600 °C por 4 horas, para a eliminação de toda a matéria orgânica presente, denominadas neste trabalho de CBCA600.

### 4.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

As aparas, resíduo da fabricação de rótulo de produtos, foram trituradas em um moinho de facas juntamente com a CBCA600, em uma proporção aproximadamente de 1:3 massa/massa aparas/cinzas. Posteriormente, o material triturado foi peneirado para retirar o excesso de cinzas, em peneira com abertura n° 40 (ASTM).

O resíduo triturado e peneirado foi misturado com o polipropileno pós-consumo em diferentes proporções em massa: 10% resíduo com 90% polipropileno (PP10); 30% resíduo com 70% polipropileno (PP10); 50% resíduo com 50% polipropileno (PP50). Também foram preparadas amostras do polipropileno pós-consumo puro (PP) e das aparas trituradas com cinzas sem a adição de polipropileno (PPR).

As amostras foram processadas em uma extrusora de dupla rosca Thermo Scientific MiniLab II HAAKE Rheomex CTW 5, utilizando temperatura do molde de 190°C e rotação de 60 RPM. Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram injetados utilizando uma máquina injetora Thermo Scientific HAAKE MiniJet II, com temperatura do canhão de 210 °C, temperatura do molde de 40 °C, pressão de injeção de 650 bar, tempo de injeção de 15 s, pressão de recalque de 300 bar e tempo de pressão de recalque de 30 s.

### 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 4.4.1 Difração de Raios-X

As aparas, o polipropileno e as cinzas do bagaço foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), em equipamento Shimadzu D6000 utilizando fonte de Cu, tensão de 40kV, corrente de 30 mA, velocidade de 5°/min e ângulo de incidência,  $2\theta$ , entre 10° e 60°.

#### 4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Termogramas (DSC) foram obtidos das aparas e do polipropileno pós-consumo. Os ensaios foram realizados em um equipamento SHIMADUZ DSC50, sob atmosfera de nitrogênio (20 mL/min), a uma taxa de aquecimento de 10°/min.

A determinação da porcentagem de polipropileno presente na amostra do polímero pós-consumo foi realizada utilizando-se a Equação 4.1. Onde  $\Delta H$  é energia absorvida no pico característico do polipropileno no ensaio da amostra, e  $\Delta H_{PP}$  a energia absorvida em uma amostra de polipropileno puro.

$$\%PP = \frac{\Delta H}{\Delta H_{PP}} \quad 4.1$$

#### **4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A morfologia dos compósitos foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento Shimadzu SS-550. Foram feitas imagens da região fratura dos corpos de prova após os ensaios de impacto.

#### **4.4.4 Análise Gravimétrica**

A quantidade de cinzas presente em cada amostra foi determinada por gravimetria. As amostras dos compósitos foram calcinadas para a aferição da quantidade de cinzas de bagaço de cana introduzidas em cada uma das amostras.

#### **4.4.5 Termogravimetria**

As termogravimetrias dos compósitos foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA-50, operando com uma taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 700°C, com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min.

#### **4.4.6 Absorção de Água**

As medidas de absorção de água para os compósitos foram baseadas na norma ASTM D570, que estabelece o método para a avaliação da absorção de água para materiais plásticos. As amostras ficaram imersas de 3 semanas em um banho termostático com temperatura de 25 +/- 2°C, e o ganho massa foi monitorado.

#### **4.4.7 Densidade**

A densidade dos compósitos foi verificada em um picnômetro Micromeritics 1305, sob atmosfera de gás Hélio.

#### **4.4.8 Análise Mecânica**

##### 4.4.8.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram executados numa máquina universal de ensaios EMIC DL 10000 com célula de carga de 5000 N, segundo a norma ASTM D638, que estabelece métodos para testes de propriedades de tração de materiais plásticos. Foram realizados 8 ensaios para cada amostra.

##### 4.4.8.2 Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão foram executados segundo a ASTM D790, que estabelece métodos para a avaliação das propriedades de flexão de materiais plásticos reforçados ou não e materiais isolantes elétricos. Foram realizados 5 ensaios para cada amostra.

##### 4.4.8.3 Resistência ao Impacto Izod

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados num equipamento CEAST Resil Impactor Junior, segundo a norma ASTM D256 que estabelece método para a determinação da resistência ao impacto Izod para materiais plásticos. Foram realizados 5 ensaios para cada amostra.

##### 4.4.8.4 Dureza

A dureza dos compósitos foi verificada segundo a norma ABNT NBR 7456, que prescreve a metodologia para a determinação da dureza de materiais plásticos. A medida foi realizada na escala Shore D com uma carga de 5 kgf e 15 s de indentação.

#### **4.4.9 Ensaio de degradação**

Os ensaios de degradação foram realizados conforme a norma ASTM D1435, que trata dos procedimentos para exposição de materiais plásticos ao ambiente para a avaliação da degradação. Foram avaliados dois períodos de degradação 60 e 120 dias. Ao final destes períodos analisou-se o impacto da exposição nos materiais compósitos através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e ensaio de resistência mecânica: tensão limite de escoamento, tensão limite de resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e resistência ao impacto Izod.

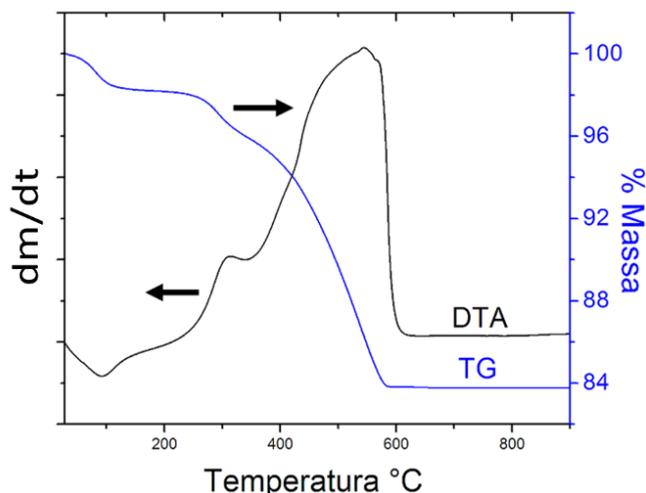
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

#### 5.1.1 Termogravimetria

A Figura 5.1 apresenta a curva TG e a DTA para as cinzas do bagaço de cana. Observa-se uma perda de massa de aproximadamente 16% até a temperatura de 600 °C, sendo 2% devido à vaporização de água e 14% devido à degradação da matéria orgânica presente na amostra CBCA. Desta forma, a amostra CBCA foi calcinada a 600°C por 4 h (CBCA600) antes de ser utilizada no processo de moagem das aparas, garantindo assim a inexistência de matéria orgânica no material utilizado na produção dos compósitos.

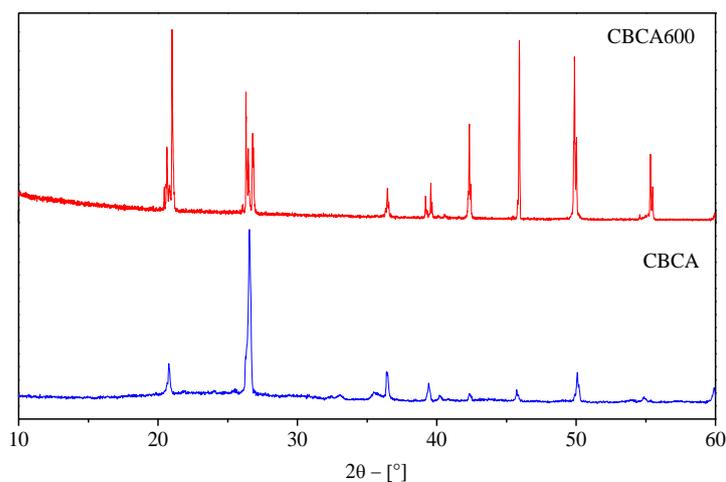
**Figura 5.1** TG e DTA das cinzas do bagaço de cana.



FONTE: MOISÉS [8].

#### 5.1.2 Difração de Raios-X

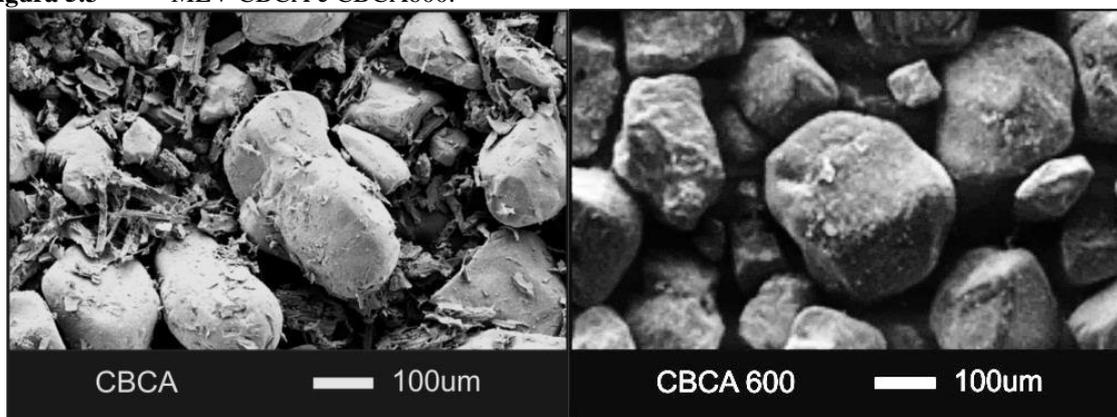
No gráfico apresentado na Figura 5.2 estão ilustrados os difratogramas de raios-X das amostras CBCA e CBCA600. Neles foram identificados os sinais padrões de um cristal de quartzo (padrão 07-0346). A maior intensidade dos sinais indica o aumento da cristalinidade dos cristais de quartzo devido ao tratamento térmico, devido à eliminação da matéria orgânica remanescente nas cinzas.

**Figura 5.2** Difratoograma CBCA e CBCA600.

FONTE: MOISÉS [8].

### 5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na microscopia eletrônica de varredura das amostras CBCA e CBCA600, Figura 5.3, pode ser observado grãos de sílica com tamanho variando entre 10 e 400  $\mu\text{m}$ . Observa-se também a presença de fibras de bagaço de cana remanescentes na amostra sem o tratamento e a remoção dessas na amostra calcinada.

**Figura 5.3** MEV CBCA e CBCA600.

FONTE: MOISÉS [8].

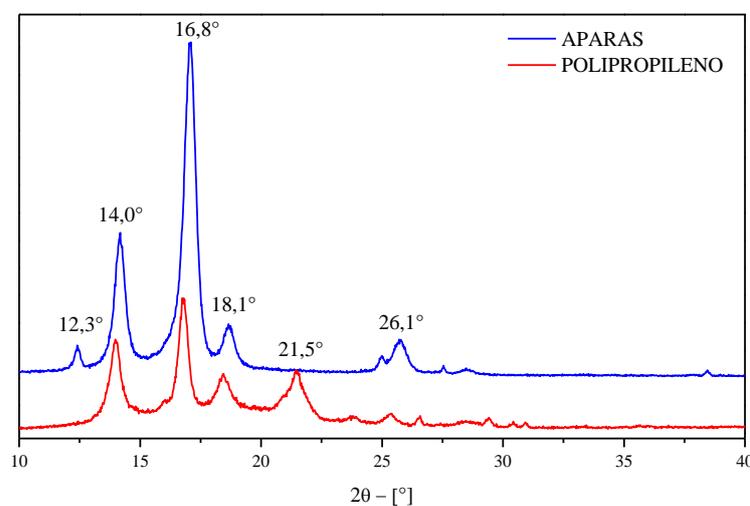
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS APARAS E DO POLIPROPILENO

### 5.2.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas obtidos para as aparas e o polipropileno pós-consumo utilizados neste trabalho estão apresentados na Figura 5.4. O polipropileno apresentou picos nos ângulos de incidência,  $2\theta$ , de  $14^\circ$ ,  $16,8^\circ$ ,  $18,5^\circ$  e  $21,5^\circ$  característicos do polipropileno

*isotático*. O difratograma das aparas apresentou sinais nos ângulos de  $14^\circ$ ,  $17^\circ$  e  $18,8^\circ$ , assim como o polipropileno. No entanto, outros dois picos em  $12,3^\circ$  e  $25,7^\circ$  também podem ser observados, estes sinais indicam também a presença de polipropileno sindiotático nas aparas. Ausência de um pico no difratograma das aparas em  $21^\circ$  quando comparado ao polipropileno, pode ocorrer devido à temperatura de processamento do material e ao processo de biorientação [41-43]. A taticidade do polipropileno é um parâmetro importante para ser avaliado, pois influencia diretamente nas propriedades físicas do material.

**Figura 5.4** Difratograma DRX das aparas e do Polipropileno.



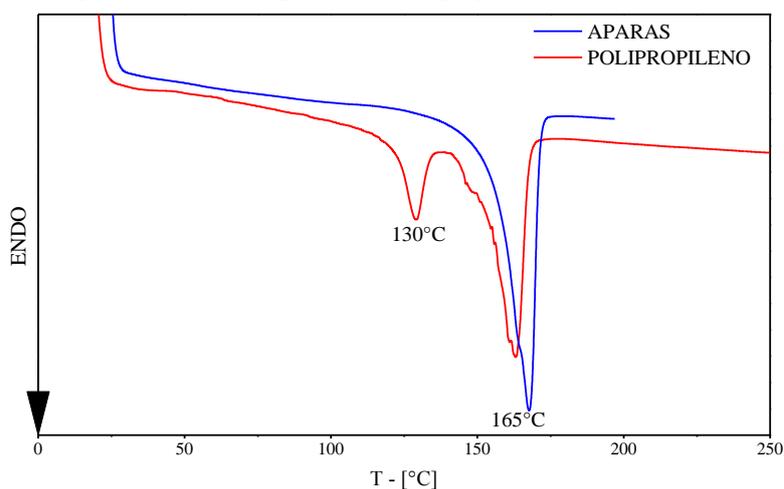
### 5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Termogramas obtidos para as amostras das aparas e do polipropileno utilizado na confecção dos compósitos estão ilustrado na Figura 5.5. As aparas exibiram apenas um pico endotérmico próximo a  $165^\circ\text{C}$  característico da fusão do polipropileno.

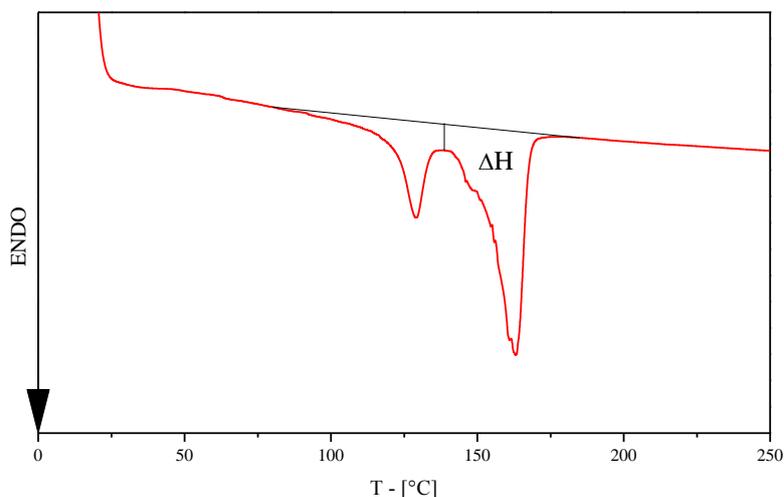
O polipropileno reciclado utilizado exibiu dois picos endotérmicos, um próximo a  $165^\circ\text{C}$  característico do polipropileno e outro pico próximo  $130^\circ\text{C}$ , esse pico é característico da fusão do polietileno de alta densidade. Como o polipropileno utilizado é reciclado existe uma quantidade de polietileno como contaminante presente. Isso ocorre devido ao processo de separação por densidade utilizado nas indústrias de reciclagem, pois o polipropileno e polietileno de alta densidade possuem densidades muito próximas, entorno de  $0,91$  e  $0,95$   $\text{g}/\text{cm}^3$  respectivamente.

Determinou-se as quantidades de polietileno e polipropileno presentes na mistura utilizando a Equação 4.1. Sabendo-se que o calor específico de fusão do polipropileno puro é 60 J/g [44] e considerando a área do pico de fusão do polipropileno (56,3J/g), como indicado na Figura 5.6. Encontrou-se um valor de aproximadamente 94% de polipropileno.

**Figura 5.5** Termogramas DSC das Aparas e do Polipropileno.



**Figura 5.6** Termograma do Polipropileno indicando o calor absorvido.



### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

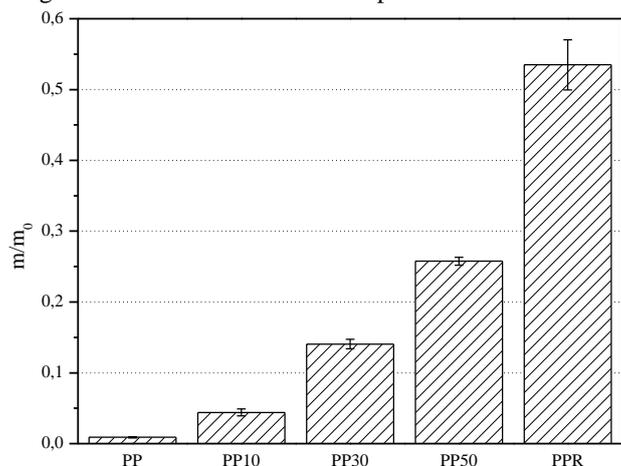
A reciclagem mecânica consiste das etapas de separação, moagem, lavagem, secagem, aglutinação e extrusão. As etapas de lavagem e secagem podem ser eliminadas dependendo do estado do resíduo, por exemplo, para resíduos industriais elas não são realizadas. No entanto, a etapa de moagem é primordial para o processo. Como os resíduos de rótulos e etiquetas contêm cola na sua composição, o processo de moagem torna-se

muito árduo. Neste trabalho diferentes técnicas de moagem foram testadas, moagem das aparas sem aditivos em um moinho de facas e moagem das aparas juntamente com serragem, sendo que o processo utilizando cinzas do bagaço de cana-de-açúcar foi mais efetivo. As cinzas agem inibindo a ação da cola e impedindo que esta acumule nas facas do moinho.

### 5.3.1 Análise Gravimétrica

Os resultados da análise gravimétrica dos compósitos e do PP são apresentados no gráfico da Figura 5.7. A fração não volátil das amostras é correspondente à CBCA600 utilizada para triturar as aparas e que não é eliminada no processo de peneiramento, ou seja, a cinzas que ficaram aderidas a superfície das aparas. Desse modo é possível afirmar, pelos resultados do teste de gravimetria, que a massa de CBCA600 é cerca de 50% da massa do resíduo triturado e peneirado. A Tabela 5.1 apresenta a composição das amostras.

**Figura 5.7** Análise gravimétrica da cinzas dos compósitos e do PP.



**Tabela 5.1** Composição média em massa das amostras.

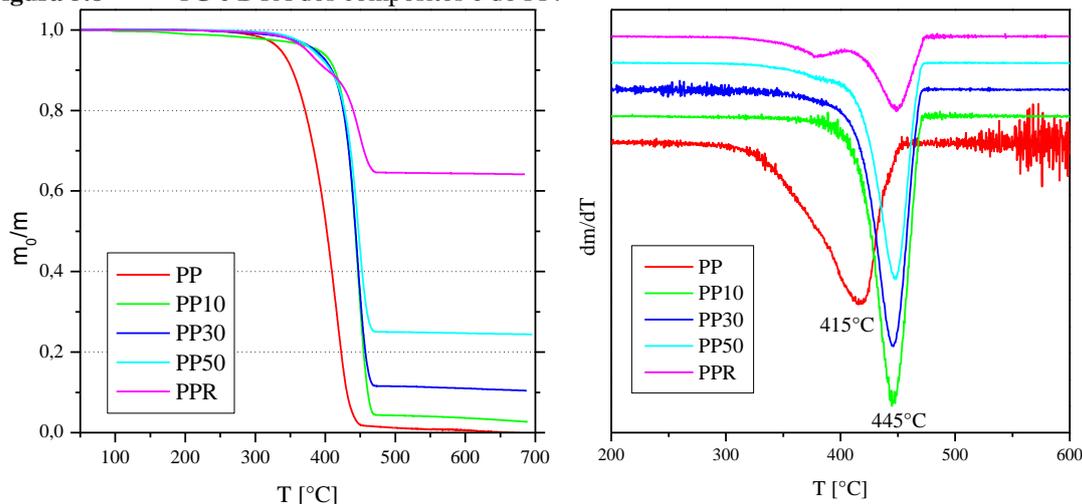
Amostra	Polipropileno (%)	Aparas (%)	Cinzas (%)
PP	100	--	--
PP10	90	6	4
PP30	70	16	14
PP50	50	24	26
PPR	--	47	53

### 5.3.2 Termogravimetria

A TG e a DTA das amostras são apresentadas na Figura 5.8. Pode-se observar um aumento na estabilidade térmica dos compósitos em relação à matriz pura, quando medida

a temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ( $dm/dT$ ). Este valor apresentado pelo PP puro é de  $415^{\circ}\text{C}$ , enquanto para os compósitos essa temperatura está em torno de  $445^{\circ}\text{C}$  para todas as composições. Outro aspecto importante a ser observado nessa Figura 5.8 é a quantidade de resíduo remanescente presente em cada amostra, devido a um aumento de material inorgânico (cinzas) na amostra, com o acréscimo da porcentagem da mistura de aparas e cinzas, pode-se observar uma porcentagem baixa de resíduo para o compósito PP10, e essa quantidade aumenta gradualmente quando passamos para os compósitos PP30 e PP50. Na amostra preparada somente com a mistura de aparas e cinzas (PPR) a quantidade de resíduo chega a 60%. Estes resultados são equivalentes aos observados na análise das cinzas (seção 5.3.1) e comprovam uma distribuição homogênea do reforço na matriz, pois para fazer cada ensaio de TG utiliza-se uma pequena fração de amostra, em torno de 6 mg.

**Figura 5.8** TG e DTA dos compósitos e do PP.



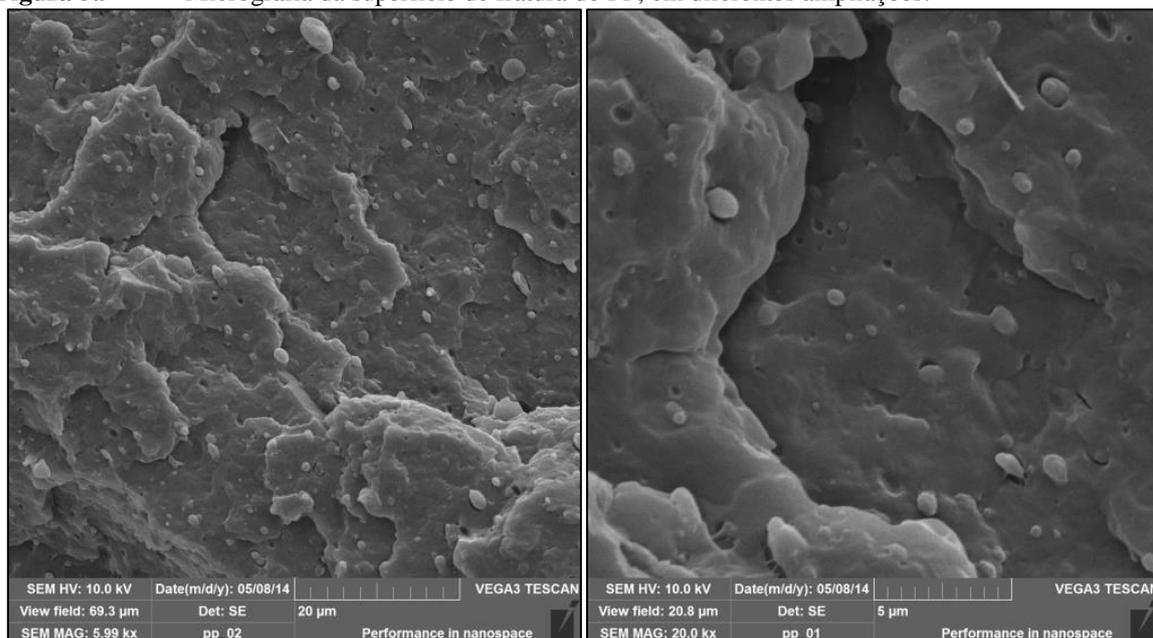
### 5.3.3 Análise Morfológica

Na Figura 5.9 são apresentadas imagens da microscopia eletrônica de varredura da amostra PP, onde é possível observar que material não é totalmente homogêneo, apresentando uma segunda fase. Como o material utilizado é reciclado já é esperada a presença de outros materiais como contaminantes, principalmente o polietileno conforme verificado no DSC do polipropileno utilizado na seção 5.2.2. Essa contaminação deve-se ao processo de separação por densidade utilizado nas indústrias de reciclagem, pois o polietileno de alta densidade e o polipropileno apresentam densidades muito próximas.

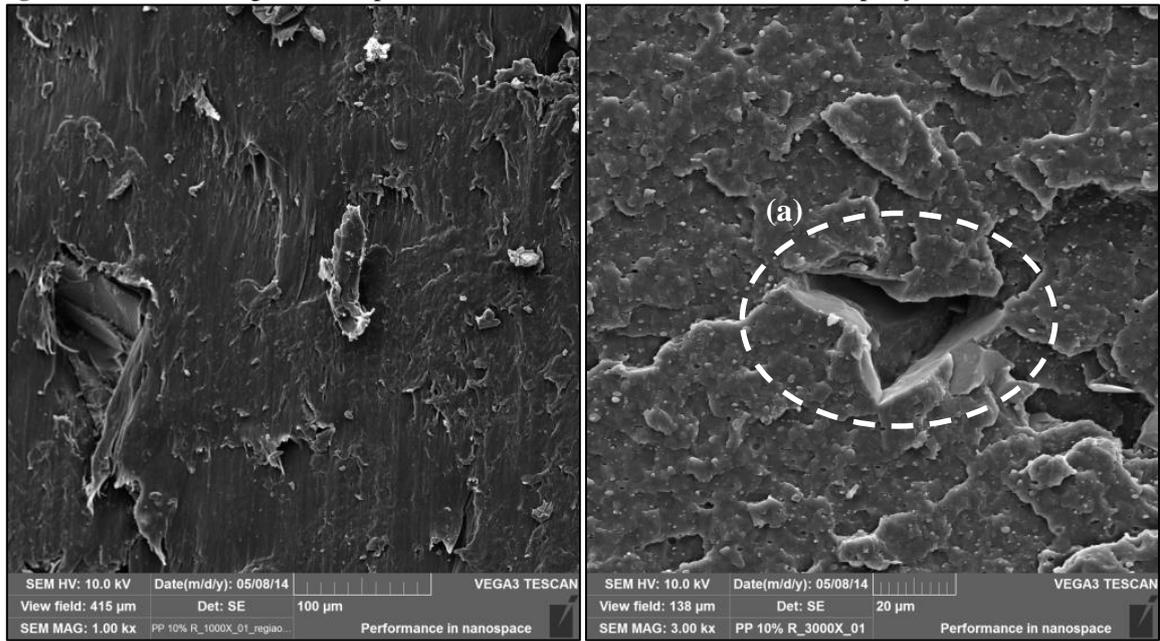
Nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 são apresentadas micrografias das amostras dos compósitos PP10, PP30 e PP50, respectivamente. A distribuição da sílica nos compósitos é homogênea, não houve problemas para dispersar as cinzas no material e essas não tendem a aglutinar. É possível observar também que durante o processo extrusão e moagem a sílica foi quebrada em grãos menores (c).

Na região da fratura é possível observar que a superfície dos locais de onde a sílica se despreendeu da matriz durante o ensaio de impacto apresenta-se lisa (a) e (b), o que indica que a sílica não adere muito bem a matriz polimérica. Sabe-se que, resistências interfaciais baixas são geralmente identificadas em superfícies de fratura pela presença de vazios, associados ao arrancamento das partículas, originado da propagação das trincas pela região interfacial. Já, a análise fraturográfica tende a associar para resistências interfaciais elevadas a superfícies de fratura costuma ser caracterizadas pela presença de filmes poliméricos sobre partículas [45].

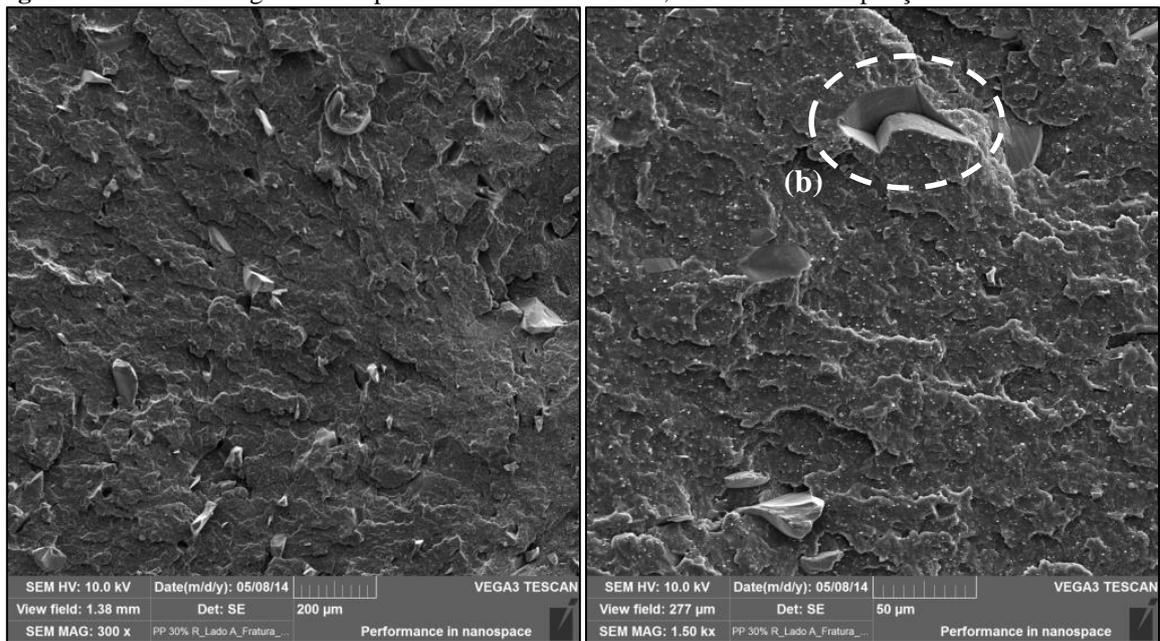
**Figura 5.9** Micrografia da superfície de fratura do PP, em diferentes ampliações.



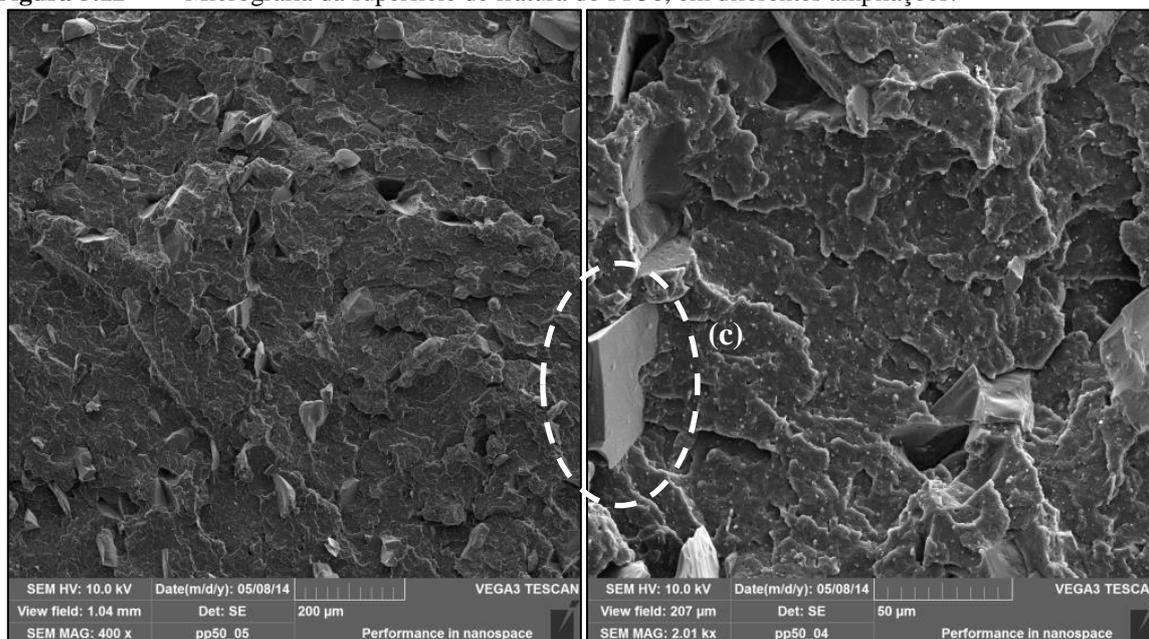
**Figura 5.10** Micrografia da superfície de fratura do PP10, em diferentes ampliações.



**Figura 5.11** Micrografia da superfície de fratura do PP30, em diferentes ampliações.

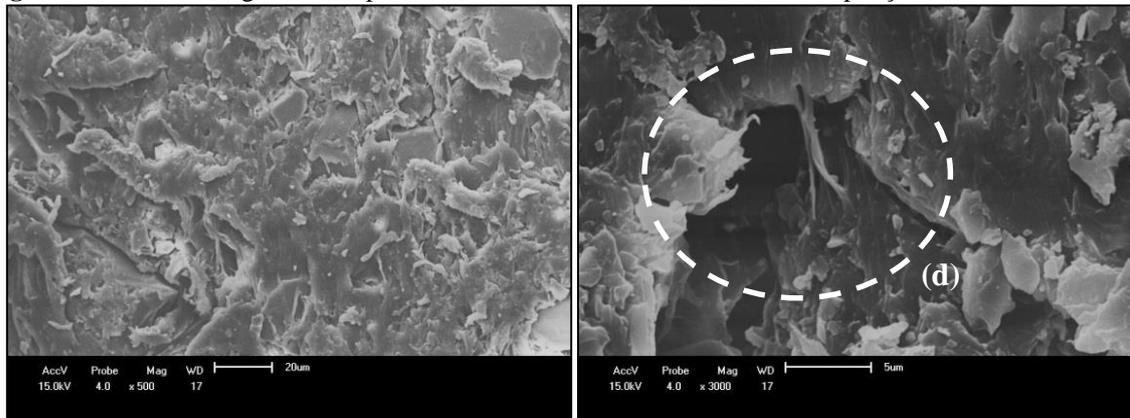


**Figura 5.12** Micrografia da superfície de fratura do PP50, em diferentes ampliações.



Na Figura 5.13 são apresentadas imagens da microscopia da amostra PPR, onde poder ser observado alguns poros na matriz (d), que ocorrem devido à alta carga de sílica.

**Figura 5.13** Micrografia da superfície de fratura do PPR, em diferentes ampliações.

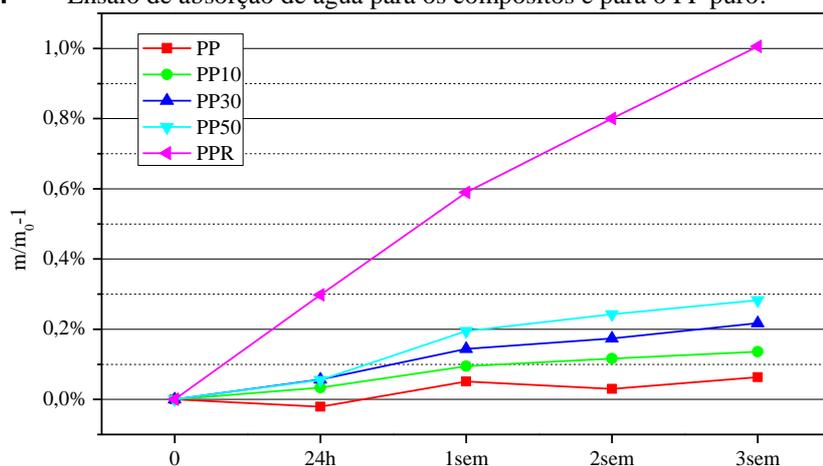


### 5.3.4 Absorção de Água

Os resultados obtidos para o ensaio de absorção de água do PP puro e dos materiais compósitos estão apresentados na Figura 5.14. Os valores apresentados para os compósitos PP10, PP30 e PP50, 0,14%, 0,22% e 0,28% respectivamente apesar de serem baixos são bastante superiores ao do polipropileno puro 0,063%. Esse aumento pode ser explicado pela presença do óxido de silício que tem uma afinidade muito grande por água e substâncias polares em geral, sendo que sua superfície normalmente apresenta uma camada

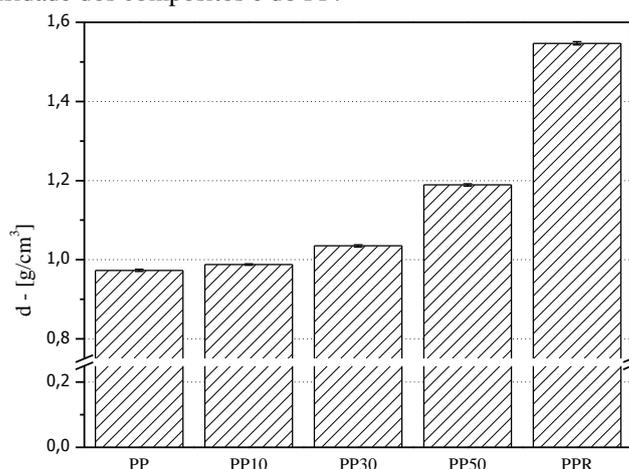
de água adsorvida [46]. Esta absorção pode também ser resultado do compósito ser um material mais poroso, assim quanto maior a quantidade de material reforço (aparas/cinzas) maior a absorção de água e maior o tempo para saturação. A presença de imperfeições e buracos, como observado na análise de microscopia (seção 5.3.3), assim como a maior porcentagem de sílica justificam a maior absorção de água apresentada pela amostra PPR, 1,0%.

**Figura 5.14** Ensaio de absorção de água para os compósitos e para o PP puro.



### 5.3.5 Densidade

O gráfico da Figura 5.15 mostra a densidade final das amostras, o aumento na densidade das amostras com maior quantidade de resíduo ocorre devido ao aumento da quantidade de sílica que é mais densa, aproximadamente 2,2 g/cm<sup>3</sup>, que o polipropileno. No entanto, a maior densidade apresentada pelos materiais compósitos não impossibilita a sua aplicação, e sim viabiliza o seu uso para aplicações específicas, onde se exija materiais com densidades superiores a do polipropileno e polietileno, por exemplo.

**Figura 5.15** Densidade dos compósitos e do PP.

### 5.3.6 Análise Mecânica

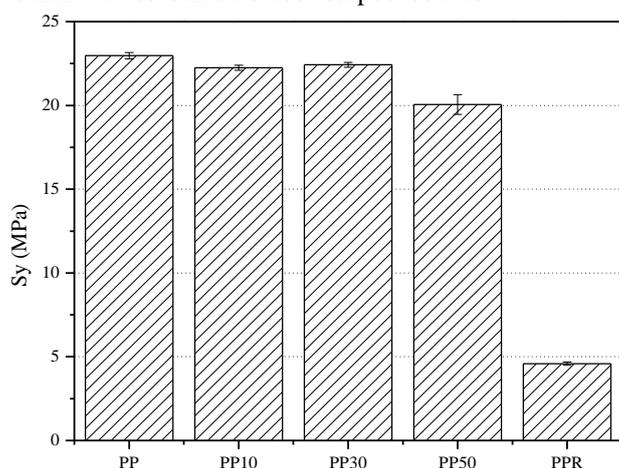
#### 5.3.6.1 Ensaio de Tração

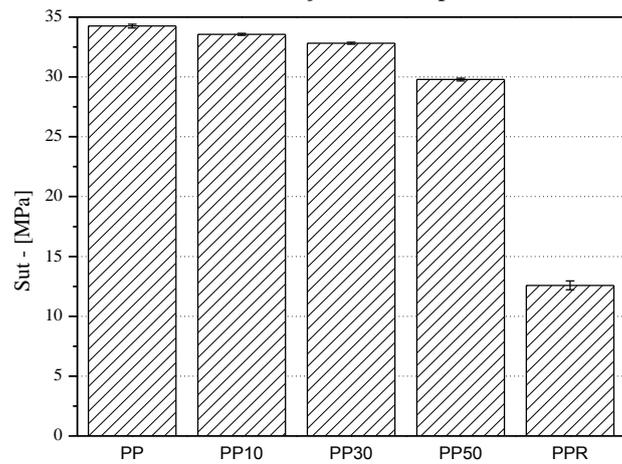
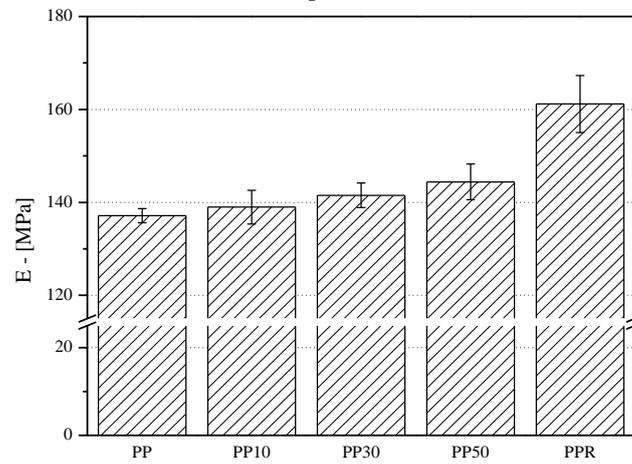
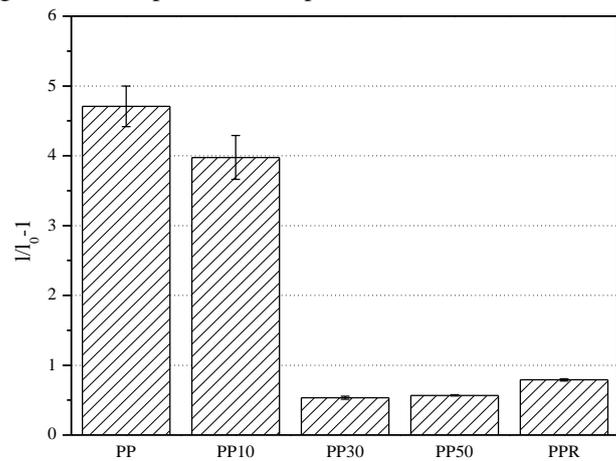
Nas Figuras 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19 estão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de resistência à tração para os materiais compósitos e para o PP puro. Na Figura 5.16 podem ser observados os valores obtidos de tensão limite de escoamento nos ensaios, observa-se que ocorre um decréscimo na resistência ao escoamento com o aumento na quantidade de sílica mais evidente na amostra PPR. Na Figura 5.17 têm-se os valores para a tensão limite de resistência à tração. Um decréscimo nesses valores ocorre com a adição de cinzas. Entretanto, para os compósitos contendo até 50% do resíduo (cerca de 25% de cinzas) a diminuição na resistência a tração é muito pequena. A introdução de particulados inorgânicos rígidos em matrizes poliméricas é muito comumente acompanhada de uma redução na resistência mecânica do polímero, levando à produção de compósitos mecanicamente mais pobres que o polímero puro. Este fato é frequentemente observado, por exemplo, quando particulados, como o a ardósia, carbonato de cálcio e talco, são incorporados em polímeros como o polipropileno [47-50]. O fato da adição de cinzas não ter influenciado de maneira tão drástica na resistência do polímero ressalta a sua capacidade de não deteriorar as propriedades em relação ao polímero puro. Essa deterioração de propriedades estaria vinculada à atuação do material particulado como defeitos no material [50]. Somente para a amostra PPR e esse decréscimo é mais evidente. Uma vez que a adesão da sílica à matriz de polipropileno é baixa, como foi observado na análise morfológica esse resultado é esperado. Como a matriz não transfere adequadamente o esforço para fase de reforço a área da seção do corpo de prova que suporta o esforço é

menor, conseqüentemente a tensão que o material pode suportar é menor. Esse resultado corrobora os de microscopia.

A Figura 5.18 apresenta os valores de módulo elástico, estes valores aumentam com o acréscimo de cinzas nos compósitos. Este aumento é mais efetivo para a amostra PPR. Como consequência deste resultado ocorre um decréscimo no alongamento na ruptura, como mostram os resultados apresentados na Figura 5.19. Os valores de alongamento diminuem com o aumento da quantidade de sílica, sendo que uma diminuição mais drástica foi observada para os compósitos preparados sem a adição de PP, somente aparas/cinzas. Como esta amostra contém cerca de 50% de material inorgânico, ou seja, a adição de cinzas do bagaço de cana faz com que haja um aumento na rigidez dos compósitos comparativamente ao polímero puro.

**Figura 5.16** Tensão limite de escoamento dos compósitos e do PP.



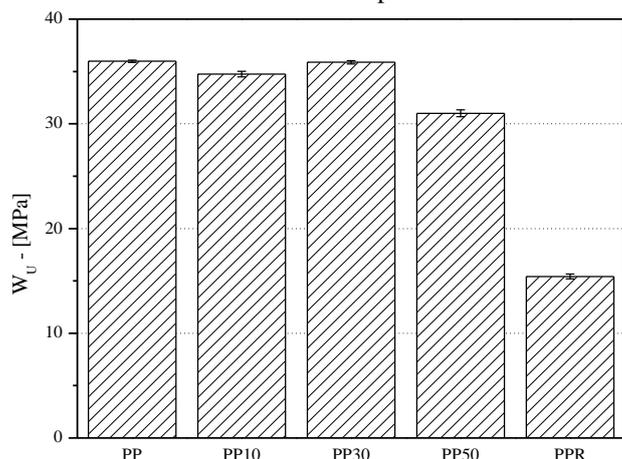
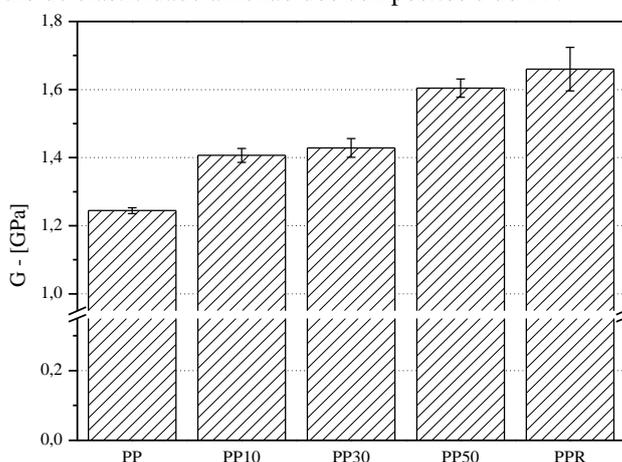
**Figura 5.17** Tensão limite de resistência à tração dos compósitos e do PP.**Figura 5.18** Módulo de elasticidade dos compósitos e do PP.**Figura 5.19** Alongamento na ruptura dos compósitos e do PP.

### 5.3.6.2 Ensaio de Flexão

Os resultados do ensaio de resistência à flexão estão apresentados nas Figuras

5.20 e 5.21. A adição de até 30% de aparas/cinzas não possui influência significativa na resistência à flexão, apresentando valores muito próximos. Somente com a adição de 50% para as amostras PP50 e PPR ocorre um decréscimo significativo no módulo de resistência à flexão.

Pode ser observado na Figura 5.21 que o aumento do módulo de elasticidade à flexão está diretamente relacionado com a quantidade de cinzas na matriz, pois um aumento de 13% do módulo ocorre no compósito PP10, e quando a quantidade de aparas/cinzas aumenta de 10% para 50% este acréscimo é de 29%. O maior módulo de flexão obtido para os compósitos confirma a obtenção de materiais mais rígidos com a adição das cinzas, corroborando com os resultados do ensaio de resistência a tração.

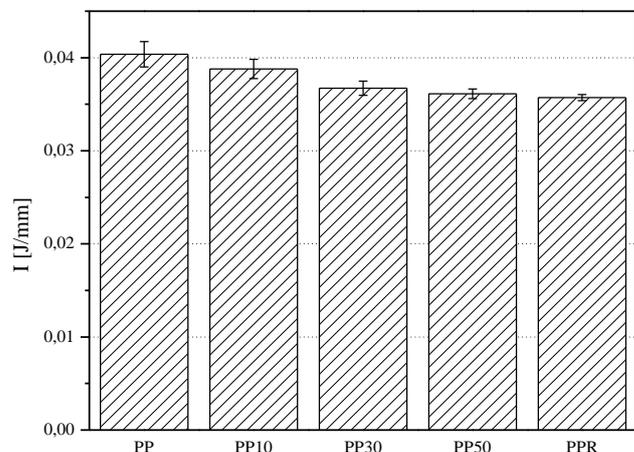
**Figura 5.20** Módulo de resistência à flexão dos compósitos e do PP.**Figura 5.21** Módulo de elasticidade à flexão dos compósitos e do PP.

### 5.3.6.3 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod

Nos resultados obtidos a partir do ensaio de resistência ao impacto utilizando o método Izod (Figura 5.22) observou-se que a adição de sílica diminui sutilmente a resistência ao impacto do material. Como observado nos ensaios de resistência a tração e flexão os compósitos PP10, PP30, PP50 e PPR são mais rígidos do que a matriz pura, o material mais rígido absorve menos energia de impacto durante a falha. A resistência ao impacto diminui com o aumento da concentração de carga. Isto é devido à adição de cargas rígidas na matriz dúctil tende a fragilizar o material. As cargas atuam como concentração de tensão, restringindo a mobilidade da matriz, evitando a deformação plástica. Outro aspecto a ser considerado é a falta de adesão entre a matriz e o reforço. Este resultado está de acordo com outros trabalhos que utilizam cargas inorgânicas como reforço em matriz de polipropileno [51-53]. Entretanto, esta pequena diferença nos valores de resistência ao

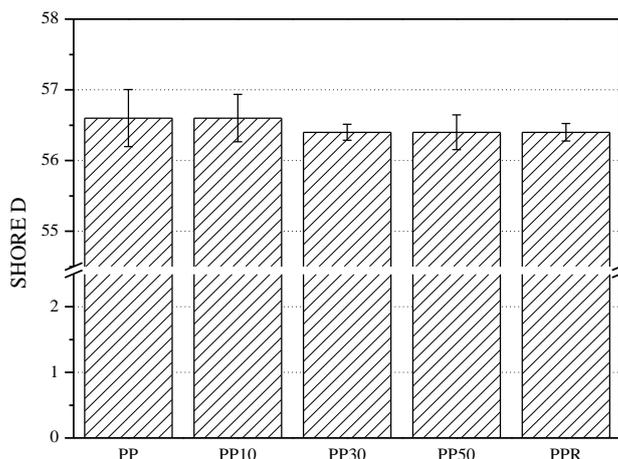
impacto dos materiais compósitos não impossibilita sua utilização na substituição do polipropileno na indústria em geral.

**Figura 5.22** Resistência ao impacto das amostras.



#### 5.3.6.4 Ensaio de Dureza Shore

O resultado do ensaio de dureza Shore para o PP puro e para os compósitos estão apresentados na Figura 5.23. A adição de aparas/cinzas não altera significativamente esta propriedade, ou seja, todas as amostras apresentam valores de dureza semelhantes. A dureza não é uma propriedade intrínseca do material, vários métodos de medição são utilizados e o seus resultados dependem do método escolhido. O ensaio de dureza Shore mede a profundidade de penetração de um indentador onde a força é aplicada por uma mola calibrada. Para a escala D utiliza-se como indentador uma haste de aço temperado, 1,1 a 1,4 mm de diâmetro, cônica em 30° cônico e 0,1 mm de raio na ponta, a carga do teste é de 4,55 kgf. A sílica é muito mais rígida que o polipropileno e está dispersa na matriz polimérica, como a indentação é muito pequena o polímero absorve a deformação e a sílica não chega a oferecer resistência.

**Figura 5.23** Dureza das amostras.

### 5.3.7 Ensaio de degradação

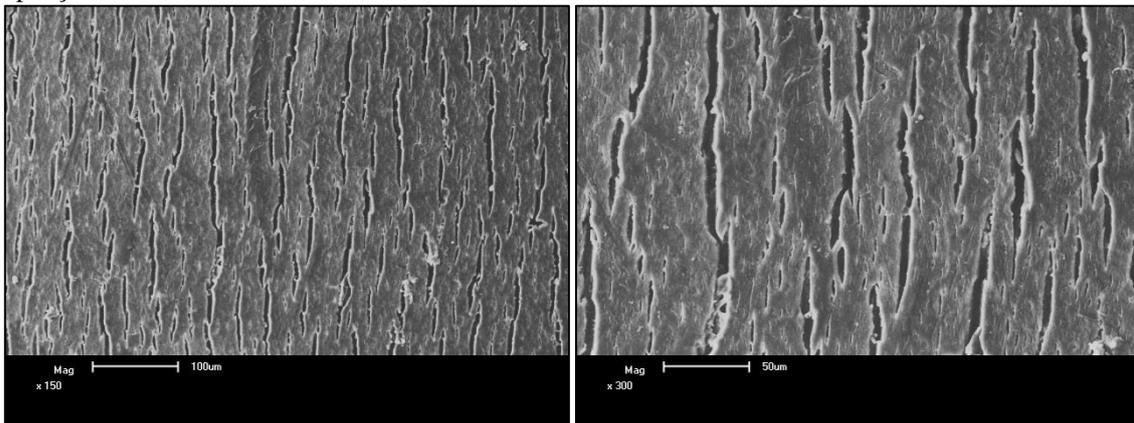
Degradação de polímeros é qualquer reação destrutiva que pode ser causada por agentes químicos, físicos, mecânicos ou em simultaneidade. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos. Em muitos casos as reações de degradação podem ser desejáveis, como por exemplo, para rejeitos poliméricos não recicláveis. Nos compósitos a degradação pode ocorrer na matriz, no reforço ou no sistema como um todo. Na presença de luz solar essa degradação aumenta consideravelmente, pois a taxa de oxidação dos polímeros é acelerada e este efeito é exacerbado pela presença de poluentes atmosféricos, como o óxido de enxofre. A temperatura e a umidade também podem ser citadas como fatores que contribuem no processo de degradação de polímeros [54]. Para avaliar o processo de degradação dos compósitos o material foi submetido a ensaios de envelhecimento natural, onde os compósitos foram expostos a condições ambientais muito próximas das reais condições de uso do material. Análises mecânicas e de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para verificar a ocorrência de degradação do material, assim como a influência do reforço nesse processo.

#### 5.3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

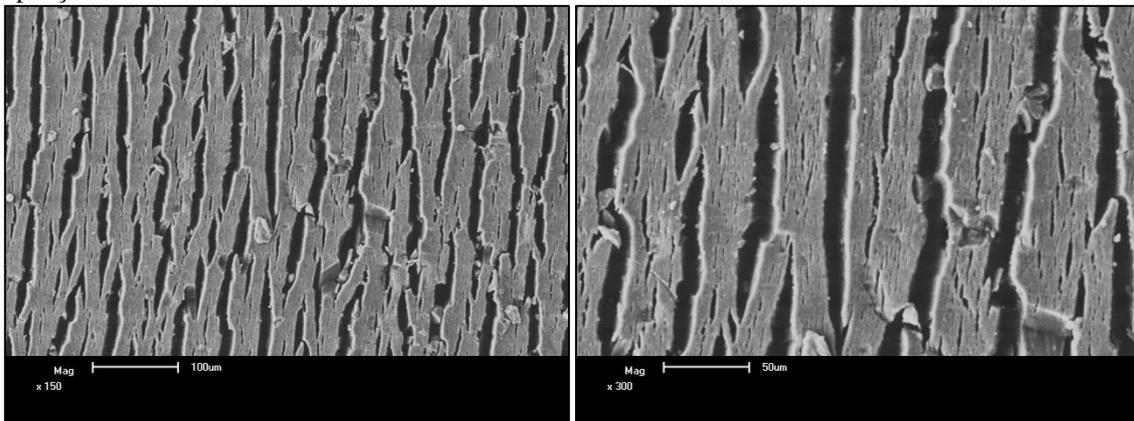
A superfície das amostras expostas à degradação foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 5.24 a 5.33). Em todas as amostra é possível observar o aparecimento de fissuras com a degradação e aumento do fissuramento com o maior tempo de exposição, com exceção da amostra PPR que já é muito porosa. O fissuramento é

decorrente de um fenômeno observado na fotodegradação do polipropileno conhecido como *quemi-cristalização*. As moléculas das regiões amorfas no polipropileno são mais suscetíveis à fotodegradação, que causa a cisão das moléculas. Esses segmentos menores formados possuem maior mobilidade e podem se rearranjar em estruturas cristalinas, geralmente sobre cristais já existentes. Esse processo aumenta a cristalinidade do polipropileno e formação espontânea de fissuras [55-57].

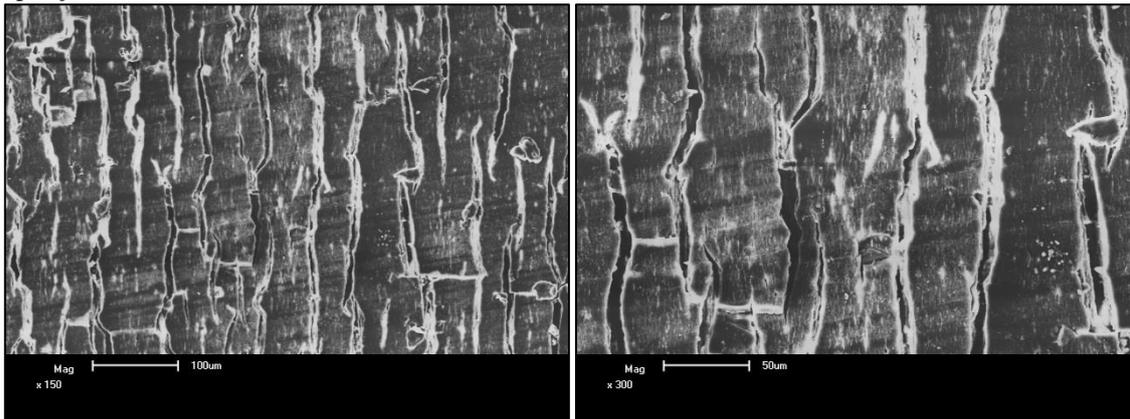
**Figura 5.24** Micrografia da superfície do PP após 60 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.



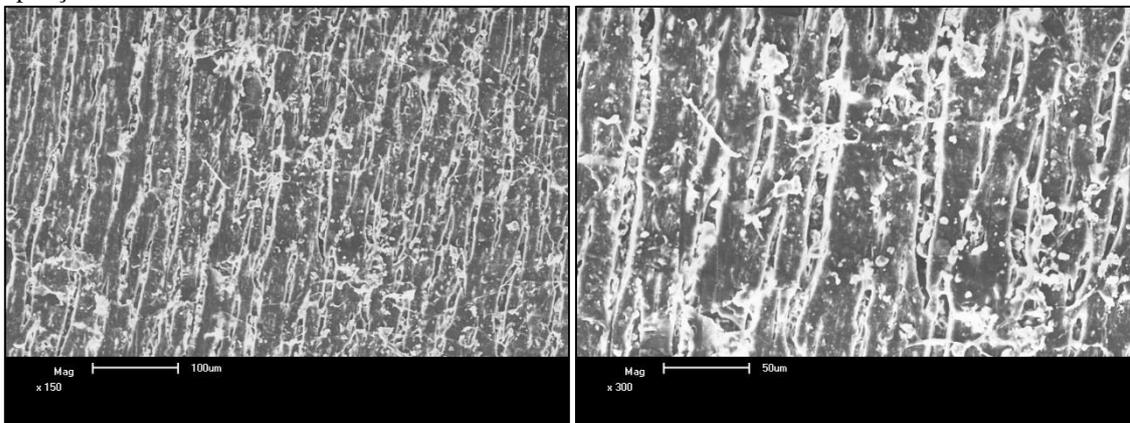
**Figura 5.25** Micrografia da superfície do PP após 120 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.



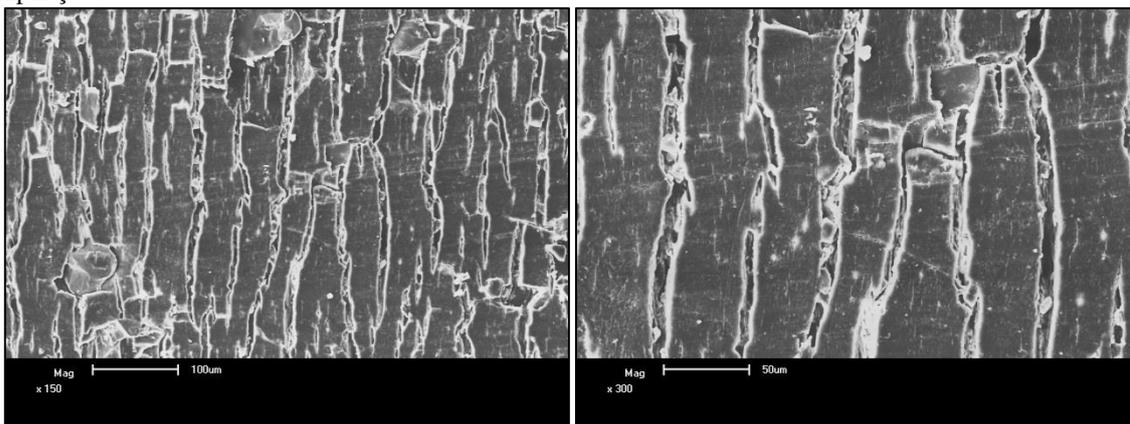
**Figura 5.26** Micrografia da superfície do PP10 após 60 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.



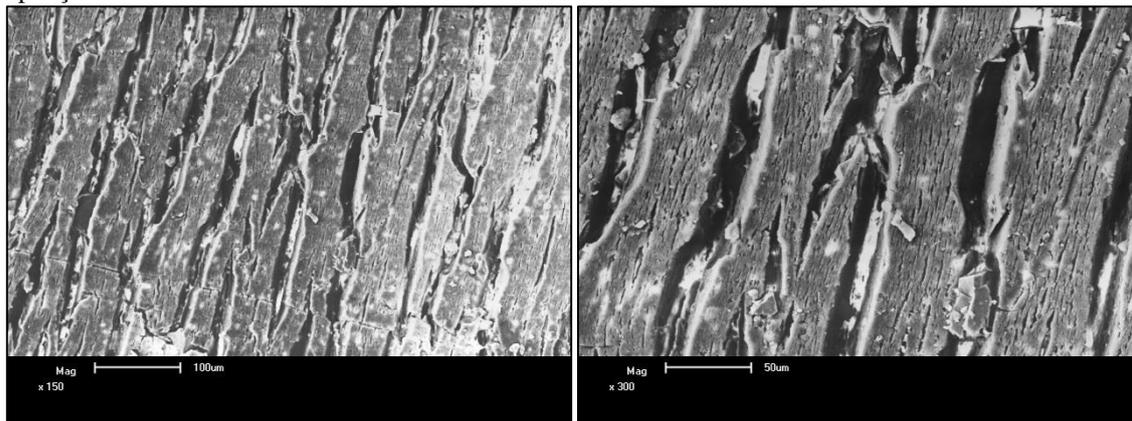
**Figura 5.27** Micrografia da superfície do PP10 após 120 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.



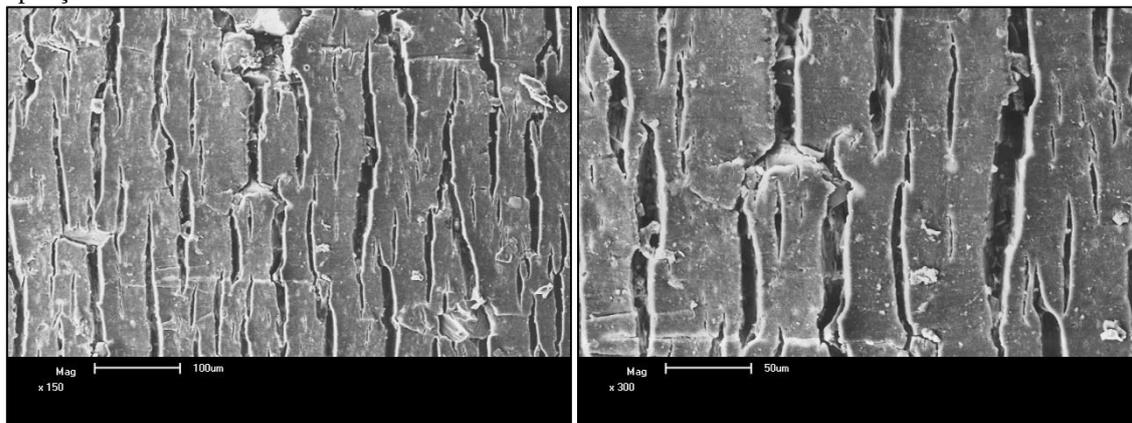
**Figura 5.28** Micrografia da superfície do PP30 após 60 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.



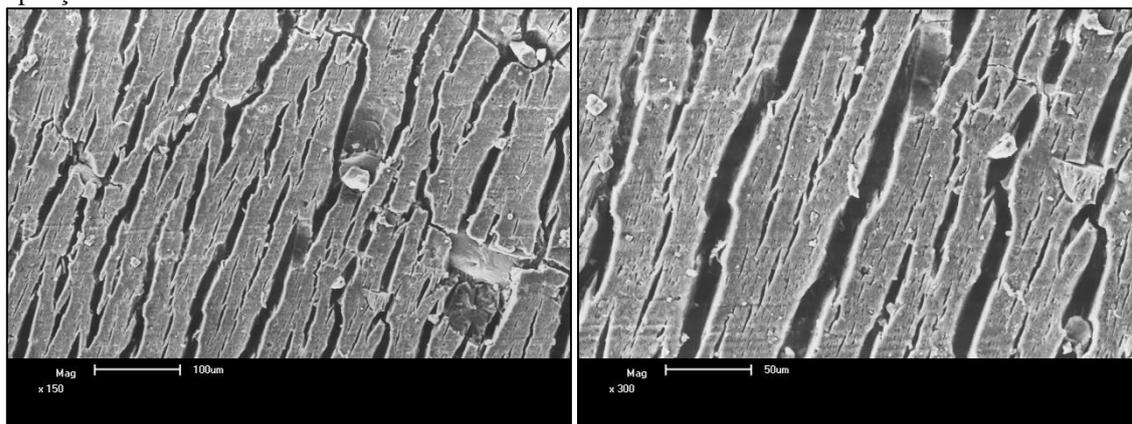
**Figura 5.29** Micrografia da superfície do PP30 após 120 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.



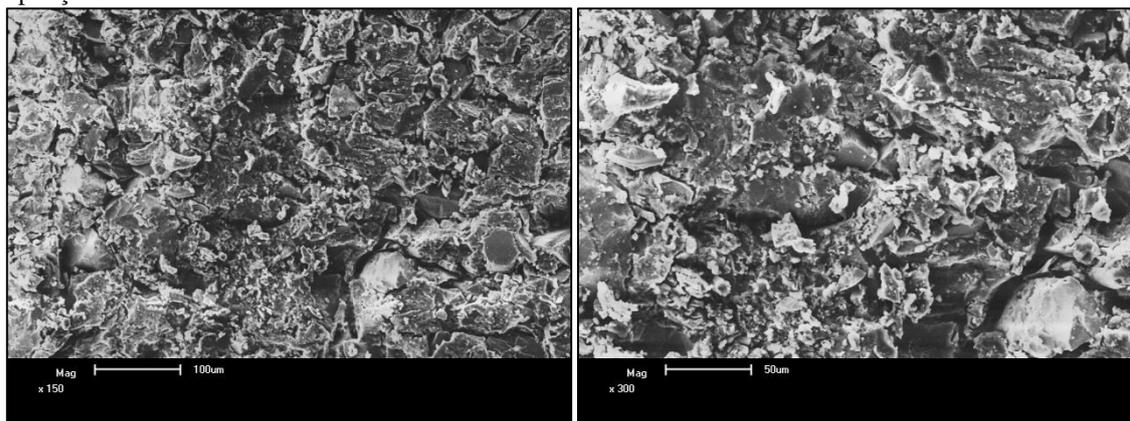
**Figura 5.30** Micrografia da superfície do PP50 após 60 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.



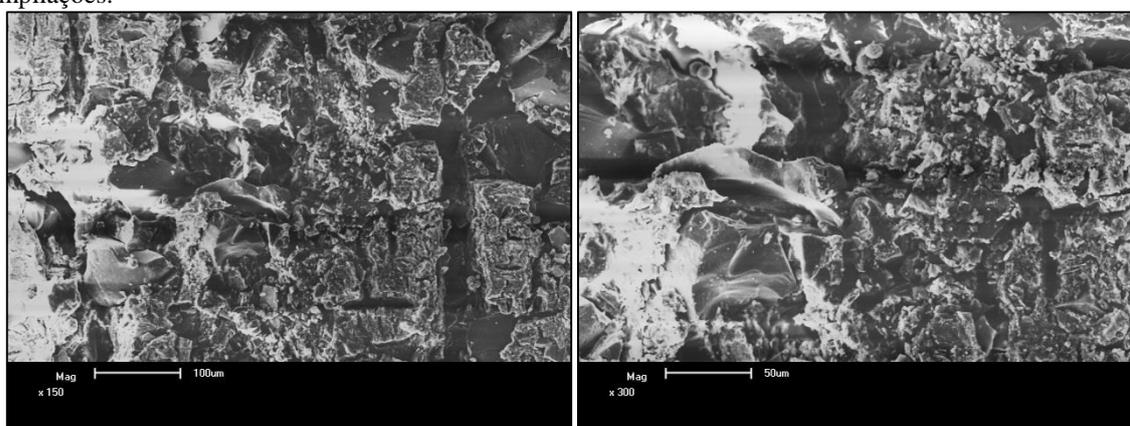
**Figura 5.31** Micrografia da superfície do PP50 após 120 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.



**Figura 5.32** Micrografia da superfície do PPR após 60 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.



**Figura 5.33** Micrografia da superfície do PPR após 120 dias de exposição ambiental, em diferentes ampliações.



#### 5.3.7.2 Ensaio de Tração

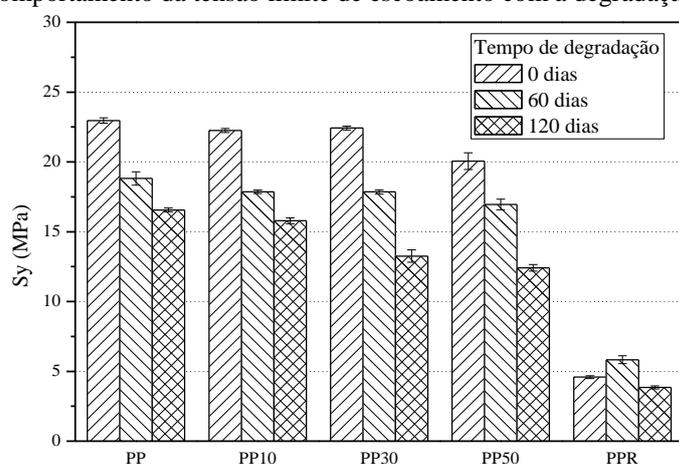
As Figuras 5.34, 5.35, 5.36 e 5.37 mostram os resultados dos ensaios de tração após à exposição ambiental do material comparados aos dos ensaios realizados no material logo após o processamento. É possível observar uma tendência de decréscimo nas propriedades de resistência e alongamento máximo, esse decréscimo se deve principalmente a fotodegradação da matriz polimérica dos compósitos, uma vez que a fase de reforço, a sílica, não está sujeita a perda de propriedades no curto período avaliado. Rabello e White [55] também observaram a perda de resistência mecânica do polipropileno devido aos efeitos da exposição à radiação ultravioleta: cisão das cadeias, fissuramento e aumento da cristalinidade.

O módulo de elasticidade apresentou um aumento para quase todas as amostras, mas não apresentou uma tendência clara. Porém o ensaio realizado devido ao tempo de

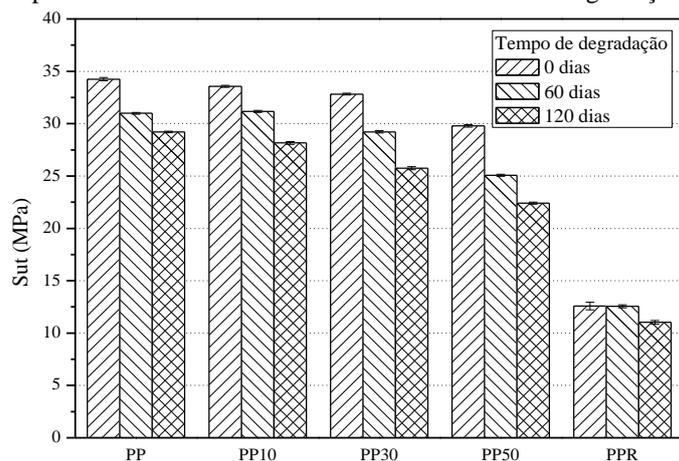
exposição das amostras pode sofrer com a influência da sazonalidade conforme a norma ASTM D135.

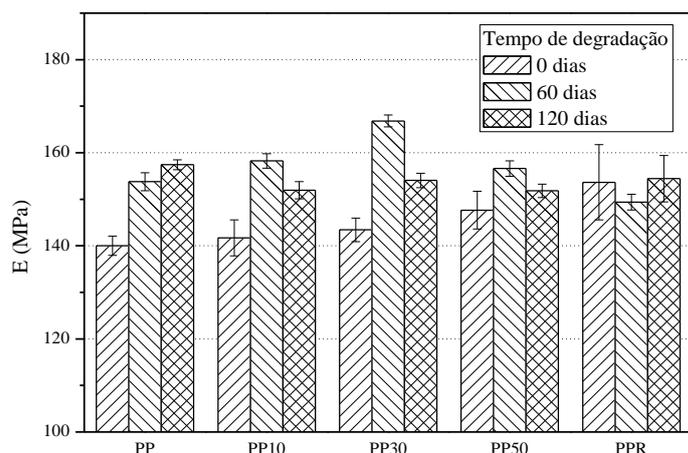
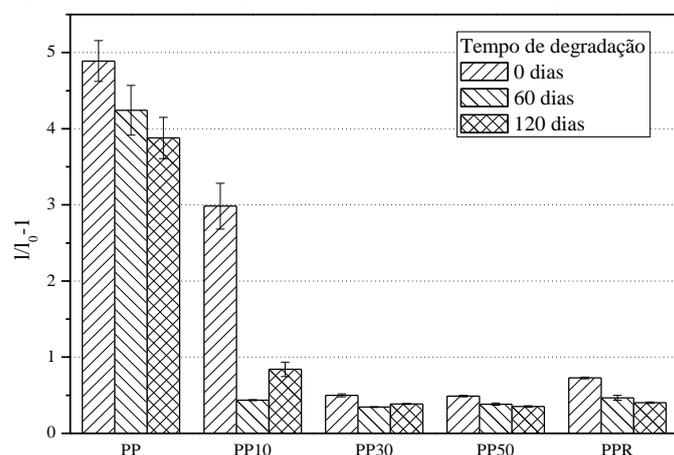
As mudanças das propriedades dos compósitos não foram muito diferentes das mudanças ocorridas nas amostras do polipropileno puro. Assim sendo, a incorporação de aparas/cinzas em polipropileno permitiu a produção de materiais com propriedades mecânicas e de degradação similares as do polipropileno puro, além de produzir um material de baixo custo que ainda contribui para preservação do meio ambiente na medida em que favorece o reaproveitamento de resíduos.

**Figura 5.34** Comportamento da tensão limite de escoamento com a degradação.



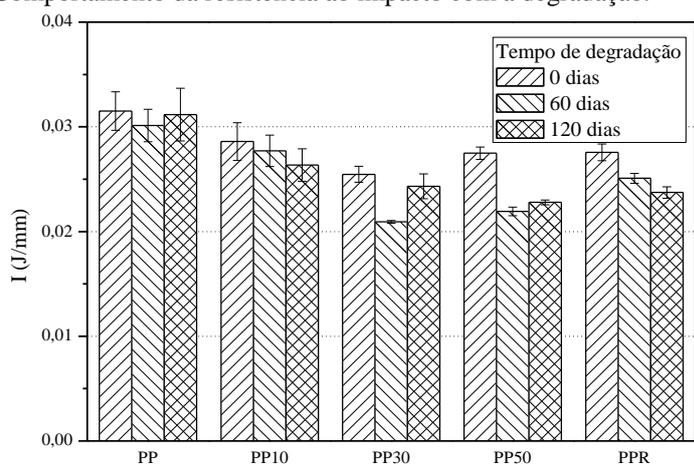
**Figura 5.35** Comportamento da tensão limite de resistência com a degradação.



**Figura 5.36** Comportamento do módulo de elasticidade com a degradação.**Figura 5.37** Comportamento do alongamento na ruptura com a degradação.

### 5.3.7.3 Resistência ao Impacto Izod

A Figura 5.38 apresenta os resultados dos ensaios de resistência ao impacto das amostras após exposição ambiental comparados aos resultados dos ensaios realizados nos materiais antes da exposição. Todas as amostras apresentaram uma pequena redução na resistência ao impacto quando expostas às intempéries. No entanto, não é possível afirmar que o tempo de exposição ao ambiente está diretamente relacionado com a diminuição da resistência ao impacto, pois para as amostras PP, PP30 e PP50 a menor resistência ao impacto já foi obtida com 60 dias de exposição, enquanto para as amostras PP10 e PPR os menores valores ocorreram com 120 dias de exposição ao ambiente.

**Figura 5.38** Comportamento da resistência ao impacto com a degradação.

## 6 PLANTA PILOTO

Como citado no item 2.1 uma indústria de pequeno porte gera por mês aproximadamente 25 toneladas de aparas, para consumir esse resíduo gerado uma planta de reciclagem deve ser capaz de processar aproximadamente 1250 kg por dia de aparas. O fluxograma da Figura 6.1 ilustra o processo produtivo do compósito estudado numa planta em escala piloto.

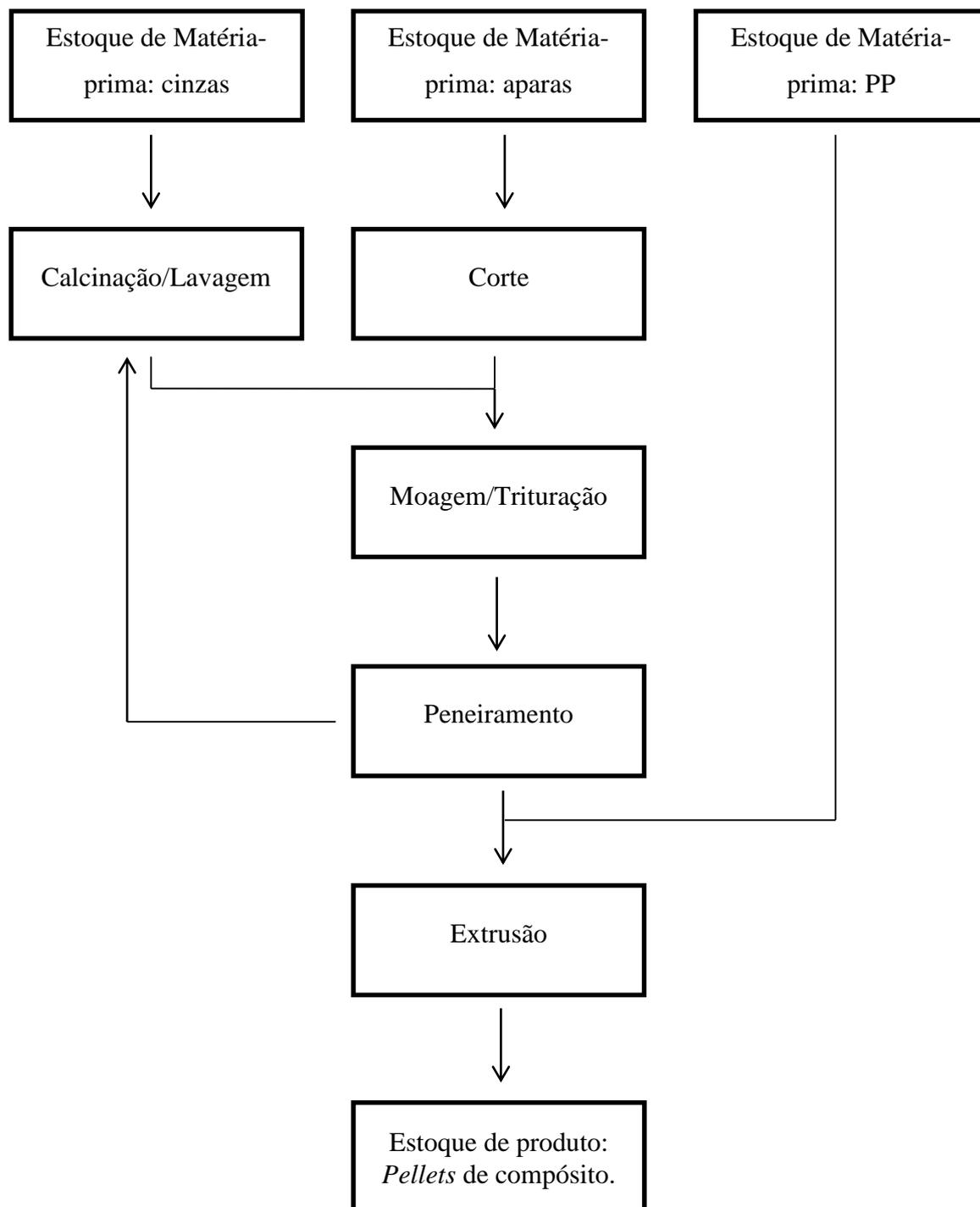
Considerando que planta deve ter capacidade para processar 1250 kg de aparas por dia e que o recebimento das matérias-primas seja semanal, deve haver área suficiente para estocar no mínimo 6250 kg de aparas e 6250 kg de cinzas, uma vez que a proporção de cinzas utilizadas por aparas é 1:1 conforme discutido na seção 5.3.1. A quantidade de polipropileno a ser estocada dependerá da composição do compósito que será produzido, considerando que a composição média dos compósitos que serão produzidos seja 30% aparas/cinzas e 70% polipropileno é necessário um estoque de 30000 kg de polipropileno.

Os primeiros processos da produção dos compósitos são a calcinação das cinzas e o corte das aparas, esses dois processos podem acontecer paralelamente. Considerando que o processo de calcinação dura 4 horas conforme o item 4.2 e que é necessário calcinar 3 vezes a massa de aparas para viabilizar a moagem conforme o item 4.3, então é necessário que o forno para calcinação seja capaz de calcinar 1875 kg por vez, sendo 1/3 proveniente do estoque de cinzas e 2/3 das cinzas excedentes retiradas no processo de peneiramento, considerando uma jornada semanal de 44 horas. Como custo energético para calcinar as cinzas seria muito elevado podendo inviabilizar economicamente o projeto, um processo alternativo para a retirada das fibras remanescentes deve ser pensado, uma alternativa seria a lavagem das cinzas seguida de uma separação por densidade. Antes da etapa de moagem as aparas devem ser desenroladas e cortadas em pedaços em um picotador que deve processar os 1250 kg de aparas por dia.

Depois dessas duas etapas paralelas o material deve ser triturado em moinho de facas, capaz de processar 5000 kg por dia, ou seja, 635 kg/h. O que representa um moinho de aproximadamente 25 CV, ou pode-se utilizar 3 moinhos de aproximadamente 10 CV cada [58]. Então o material deve ser peneirado, 5000 kg/dia, as cinzas excedentes voltam para o processo da calcinação.

O material triturado é então extrudado e picotado junto com o polipropileno pós-consumo na proporção desejada para fabricação do compósito, considerando a proporção média será necessário processar aproximadamente 8300 kg/dia, ou seja, 1000 kg/h. O que representa duas extrusoras com motor principal de 100 CV e picotadora de 7,5 CV [59].

**Figura 6.1** Fluxograma da produção do compósito em escala piloto.



## 7 CONCLUSÃO

O uso das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar para inibir a ação da cola e viabilizar a moagem das aparas foi eficaz. A caracterização mecânica dos compósitos mostrou que a adição do resíduo de aparas triturado com cinzas à matriz de polipropileno produz um material mais rígido que o polipropileno puro. Os compósitos também apresentaram baixa absorção de água e alta estabilidade térmica. Além disso, a degradação dos compósitos é muito parecida à degradação do PP puro, a estabilidade térmica das amostras não é muito afetada, e a perda das propriedades mecânicas é muito parecida uma vez que o mesmo fenômeno da fissuração é observado em todas as amostras.

Uma das grandes vantagens na preparação dos compósitos foi à flexibilidade em relação à composição polipropileno/aparas/cinzas, propiciando a fabricação de materiais com diferentes propriedades mecânicas finais, atreladas a sua composição.

O método de reciclagem proposto tem boas possibilidades de obter sucesso, como demonstrado pela descrição do processo em escala piloto. Parte por causa do baixo custo do maquinário utilizado, parte pelo caráter inovador e ecologicamente correto; e representa potencialmente a criação de empregos nas associações e cooperativas criadas para suprir as indústrias de material reciclável.

Os compósitos podem ser aplicados na produção de diferentes materiais, desde utensílios domésticos como: baldes, bacias, pregadores para varal; como também aplicado na construção civil, na fabricação de telhas, pisos, mangueiras e tubos.

O processo desenvolvido além de apresentar solução para um grande problema ambiental causado pelo acúmulo dos rótulos e etiquetas em lixões e da geração de cinzas na queima do bagaço da cana-de-açúcar, nas indústrias também possibilita a obtenção de um produto com potencial para aplicação em diferentes ramos da indústria. Além disso, o processo de fabricação do material desenvolvido é relativamente simples, rápido e por utilizar como matéria prima produtos de rejeitos industriais torna-se extremamente atrativo do ponto de vista econômico.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Não existem trabalhos sobre o reaproveitamento de resíduo de aparas adesivas até o momento. Esta proposta é uma alternativa para resíduos específicos de BOPP. No entanto, outros resíduos similares ainda podem ser explorados, como os adesivos confeccionados com outros filmes poliméricos e adesivos de a base de papel *couché*.

Outro aspecto que ainda pode ser estudado é utilização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar sem a calcinação, para avaliar o impacto que a matéria orgânica remanescente teria sobre o material final. A investigação de métodos de compatibilização entre a sílica e a matriz polimérica, pela modificação das cinzas ou do polímero. Ou a utilização de outras cargas minerais, como o talco, para viabilizar o processo da moagem.

A planta piloto apresentada descreve apenas os volumes de produção e um dimensionamento preliminar dos equipamentos necessários para produção do produto sugerido no trabalho, ainda deve ser feito um detalhamento desse processo e um estudo da viabilidade econômica.

## REFERÊNCIAS

- [1] MANO, E. B.; PACHECO, E. B. A. V.; BONELLI, C. M. C. **Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem**. 2ª. ed. São Paulo: Blucher, 2010.
- [2] ABIPLAST. **PERFIL ABIPLAST 2014: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico**. [S.l.], p. 70. 2015.
- [3] MEIER, M. Sustainable polymers: reduced environmental impact, renewable raw materials and catalysis. **Green Chemistry**, p. 2014.
- [4] BENZI, L. 14º Encontro da ABIEA expõe difi culdades e aponta saídas para o setor. **O AutoAdesivo: informações sobre rótulos e etiquetas**, n. 88, p. 16-21, Janeiro 2015.
- [5] HERZOG, A. L. O Produto que veio do lixo. **Revista Exame**, p. 134-136, dez. 2010.
- [6] UNICA. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/>>. Acesso em: 02 Abril 2015.
- [7] CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana de açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2006.
- [8] MOISÉS, M. P.; MENEGUIN, J. G.; SILVA, C. T. P.; GIOTTO, E. M.; RADOVANOVIC, E. Synthesis of zeolite NaA from surgarcane bagase ash. **Materials Letters**, n. 108, p. 243-246, 2013.
- [9] CORDEIRO, G. C. Caracterização de Cinza de Bagaço de Cana-de-Açúcar para Emprego como Polozana em Materiais Cimentícios. **Química Nova**, v. 32, p. 82-86, 2009.
- [10] VANDERLEI, R. D.; PEINADO, H. S.; NEGAMO, M. F.; MOLIN FILHO, R.G. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar como agregado em concretos e argamassas. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 8, p. 21-31, 2014.

- [11] DE PAULA, M. O.; TINÔCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, p. 353-357, 2009.
- [12] MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 1999.
- [13] PIVA, A. M.; WIEBECK, H. **Reciclagem do Plástico: Como Fazer da Reciclagem um Negócio Lucrativo**. São Paulo: Artliber, 2004.
- [14] BONELLI, C. M. C.; MARTINS, A. F.; MANO, E. B.; BEATTY, C. L. Effect of Recycled Polypropylene on Polypropylene/High-Density Polyethylene Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 1305–1311, 2001.
- [15] LANGHANZ, J. E. **Efeito das condições de injeção do polipropileno nas suas propriedades. (Trabalho de conclusão de curso)**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. [S.l.], p. 34. 2012.
- [16] **Wikipedia**. Disponível em: <<http://es.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>>. Acesso em: 29 Março 2015.
- [17] MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene: Ther Definitive User's Guide and Databook**. 1. ed. [S.l.]: Plastics Design Library, 1998.
- [18] SHUBHRA, Q. T. H.; ALAM, A. K. M. M.; QUAIYYUM, M. A. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. **Journal of Thermoplastic Composite Material**, p. 1-30, Dezembro 2011.
- [19] HAMMICHE, D.; BOURMAUD, A.; BOUKERROU, A.; DJIDJELLI, H.; GROHENS, Y. Number of processing cycle effect on the properties of the composites based on alfa fiber. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p. 1-18, Dezembro 2014.

- [20] ISHIZAKI, M. H.; VISCONTE, L. L. Y.; FURTADO, C. R. G.; LEITE, M. C. A. M.; LEBLANC, J. L. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 182-186, 2006.
- [21] LONGO, C.; SAVARIS, M.; ZENI, M.; BRANDALISE, R. N.; GRISA, A. M. C. Degradation Study of Polypropylene (PP) and Bioriented Polypropylene (BOPP) in the Environment. **Materials Research**, v. 14, n. 4, p. 442-448, 2011.
- [22] CARVALHO, L. B. **Produção de Polipropileno Bi-Orientado (BOPP) (Mestrado)**. Instituto Politécnico de Bragança. Bragança, p. 38. 2007.
- [23] VERCELLINO, M. V. **Modelagem, simulação e otimização de processo de extrusão de filmes plásticos tubulares (Trabalho de conclusão de curso)**. Universidade de São Paulo. Lorena, p. 42. 2014.
- [24] FOSTER, R. S. **Correlação de Propriedades Físicas e Óticas de Filmes Planos de PEBDL Sob Diferentes Condições de Processamento (Trabalho de conclusão de curso)**. Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 51. 2012.
- [25] FERREIRA, R. L. R. **Estudo da Influência da Razão de Sopro na Estrutura e Propriedades de Filmes de Polietileno Produzidos pelo Processo de Extrusão Tubular (Mestrado)**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 120. 2012.
- [26] GUERRINI, L. M.; PAULIN, P. L. S.; BRETAS, R. E. Correlação Entre as Propriedades Reológicas, Óticas e a Morfologia de Filmes Soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 38-45, 2004.
- [27] KOLARIK, R.; ZATLOUKAL, M. Variational Principle based Modeling of Film Blowing Process for LDPE Considering Non-Isothermal Conditions and Non-Newtonian Polymer Melt Behavior. **Recent Advances in Fluid Mechanics, Heat & Mass Transfer and Biology**, Cambridge, 25-27 Janeiro 2012. 168-173.

- [28] VASCONCELLOS, M. P. R. **Redução de espessura de filme BOPP utilizado sobre embalagem em caixas de sortimentos (Trabalho de Conclusão de Curso)**. Universidade de São Paulo. Lorena, p. 58. 2014.
- [29] MIGUEL, P. A. C.; TELFSER, M.; MARUCA, A.; GALLONETTI, A.; SARACURA, A.; MARTINS, L.; HORI, M.; RIBEIRO, P.; CAMPOS, R.; MARCONATO, T.; VALMIR, M. Desdobramento da Qualidade no Desenvolvimento de Filmes Flexíveis para Embalagens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 87-94, 2003.
- [30] AL-SALEN, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, v. 29, p. 2625-2643, 2009.
- [31] MONITORAMENTO DOS ÍNDICES DE RECICLAGEM MECÂNICA DE PLÁSTICOS NO BRASIL | 2013 (Ano Base 2012). Plastivida - Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos. São Paulo, p. 23. Setembro 2013.
- [32] HAWKINS, W. L. Recycling of Polymers. **Pergamon Journals Ltd.**, Nova Jersey, v. 10, p. 15-19, 1987.
- [33] FÁVARO ROSA, S. L. **Reciclagem Química e Mecânica de Embalagens Multicamadas contendo PET, PE e Alumínio (Doutorado)**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 131. 2011.
- [34] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [35] SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: A review. **ADVANCES IN POLYMER TECHNOLOGY**, Nova Iorque, v. 18, n. 4, p. 351-363, Maio 1999. ISSN 0730-6679.

- [36] KESSLER, M. R. Polymer Matrix Composites: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews. **POLYMER REVIEWS**, Filadélfia, v. 52, n. 3-4, p. 229-233, Setembro 2012. ISSN 1558-3724.
- [37] AHMED, S.; JONES, F. R. A review of particulate reinforcement theories. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, Londres, v. 25, n. 12, p. 4933-4942, Dezembro 1990. ISSN 0022-2461.
- [38] OTA, W. N. **Análise de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Vidro Utilizados pela Indústria Automotiva Nacional (Mestrado)**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 90. 2004.
- [39] SOUZA, V. F.; NASCIMENTO, K. O.; ASCHERI, J. L. R. A extrusão termoplástica como alternativa de desenvolvimento de produtos resultantes da casca de maracujá. **Acta Tecnológica**, v. 8, p. 68-78, 2013.
- [40] PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO PARA MATERIAIS PLÁSTICOS. **Abiplast**, 2014. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/apresentacao\\_sobre\\_transformacao\\_vf.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/apresentacao_sobre_transformacao_vf.pdf)>. Acesso em: 25 Maio 2015.
- [41] TÜRKÇÜ, H. N. **Investigation of the Crystallinity and Orientation of Polypropylene with Respect to Temperature Changes using FT-IR, XRD and Raman Techniques**. Bilkent University. Ankara, Turquia, p. 118. 2004.
- [42] TARTAGLIONE, G.; TABUANI, D.; CAMINO, G.; MOISIO, M. PP and PBT composites filled with sepiolite: Morphology and thermal behaviour. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 451-460, 2008.
- [43] ERP, T. B. V.; BALZANO, L.; M., PETERS G. W. Oriented Gamma Phase in Isotactic Polypropylene Homopolymer. **ACS Macro Letters**, v. 1, p. 618-622, 2012.
- [44] CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. [S.l.]: Artliber, 2003.

- [45] SINIEN, L.; LIN, Y.; XIAO GUANG, Z.; ZONGNENG, Q. Microdamage and interfacial adhesion in glass bead-filled high-density polyethylene. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 4633-4638, Setembro 1992.
- [46] FELISBERT, M. I.; LOPES, C. M. A. **Caracterização do compósito polietileno de baixa densidade (PEBD) - alumínio proveniente da reciclagem de embalagens multicamadas Tetra Pak**. Unicamp. [S.l.]. 1999.
- [47] PREMALAL, H. G. B.; ISMAIL, H.; BAHARIN, A. Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites. **Polymer Testing**, v. 21, p. 833-839, 2002.
- [48] DEMJÉN, Z.; PUKÁNSZKY, B.; NAGY, J. Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO<sub>3</sub> composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 29, p. 323-329, 1998.
- [49] MARERI, P.; BASTIDE, S.; BINDA, N.; CRESPI, A. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment. **Composites Science and Technology**, v. 58, p. 747-752, 1998.
- [50] CARVALHO, G. M. X. et al. Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 98-103, 2007.
- [51] ASUKE, F.; AIGBODION, V. S.; ABDULWAHAB, M.; FAYOMI, O. S. I.; POPOOLA, A. P. I.; NWOYI, C.I.; B., GARBA. Effects of bone particle on the properties and microstructure os polypropylene/bone ash particulate composites. **Results in Physics**, v. 2, p. 135-141, 2012.
- [52] FUAD, M. Y. A.; ISMAIL, Z.; ISHAK, Z. A. M.; OMAR, A. K. M. Application of Rice Husk Ash as Fillers in Polypropylene: Effect of Titanate, Zirconate and Silane Coupling Agents. **European Polymer Journal**, v. 31, p. 885-893, 1995.

- [53] RAMOS, S. M. L. S.; CARVALHO, L. H.; SPIETH, E.; M., RIVADULA R. S. Efeitos da estabilização do Polipropileno nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas de compósitos de Polipropileno/Atapulgita. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 26-31, Out/Dez 1993.
- [54] RODRIGUES, L. P. S. **Efeito do envelhecimento ambiental acelerado em compósitos poliméricos. (Mestrado)**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2007.
- [55] RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do Polipropileno. Um Processo Essencialmente Heterogêneo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 47-56, Abr/Jun 1997.
- [56] ALLEN, N. S.; EDGE, M.; CORRALES, T.; CHILDS, A.; LIAUW, M.; CATALINA, F.; PEINADO, C.; MINIHAND, A.; ALDCROFT, D. Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview. **Polymer Degradation and Stabilify**, v. 61, p. 183-199, 1998.
- [57] PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009.
- [58] MOINHOS Rone Linha N. **Moinhos Rone**. Disponível em: <<http://www.rone.com.br/linhan.html>>. Acesso em: 21 Abril 2015.
- [59] **Lessa Máquinas**. Disponível em: <<http://www.lessamaquinas.com.br/>>. Acesso em: 21 Abril 2015.
- [60] CARVALHO, G. M. X.; MANSUR, H. S.; L., VASCONCELOS W.; ORÉFICE, R. L. Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 98-103, 2007.