

Efeitos do intemperismo natural na madeira plástica produzida a partir de resíduos poliméricos e lignocelulósicos

Scheyla Hermann de Almeida¹, André Luis Catto¹, Ruth M. C. Santana¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Departamento de Engenharia de Materiais - LAPOL (scheylah@gmail.com)

Resumo

Compósitos termoplásticos reforçados com pó de madeira tem recebido atenção crescente nas últimas décadas, devido às muitas vantagens em relação à sua utilização. Algumas de suas principais aplicações são mobiliários externos e decks, assim, é importante avaliar o seu comportamento sob exposição aos raios UV e demais ações do meio ambiente. Porém, as aplicações externas destes compósitos levantam dúvidas quanto a sua durabilidade. Neste trabalho, os compósitos de polipropileno e do copolímero de etileno acetato de vinila (PP e EVA) com pó de madeira foram preparados e a sua resistência à oxidação fotoquímica investigada. Foram utilizadas duas espécies de madeira, *Eucalyptus grandis* e *Pinus elliottii*, utilizando polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM) como agente compatibilizante (AC) para uma melhor adesão entre as fases de ambos materiais. Os compósitos foram colocados ao ar livre por um período de 3 meses, e suas propriedades avaliadas nas amostras iniciais e após 3 meses de intemperismo. As amostras foram preparadas por extrusão e moldadas por injeção, e foram submetidas a testes mecânicos de resistência a tração e após analisada sua morfologia através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que os compósitos perderam certa fração de suas propriedades mecânicas originais após a exposição à intempérie. Pelos resultados de MEV revelou-se que a superfície dos compósitos apresentaram rachaduras causadas pela exposição às condições ambientais, sendo que nos compósitos sem a presença do AC estas foram mais abundantes e a deterioração da camada superficial foi menor em comparação com os compósitos compatibilizados.

Palavras-chave: PP-EVA, agente compatibilizante, pó de madeira, intemperismo natural.

Área Temática: Tema I – Resíduos Sólidos

Effects of natural weathering in wood plastic produced from polymeric and lignocellulosic wastes

Abstract

Thermoplastic composites reinforced with wood has received increasing attention in recent decades, due to many advantages to its use. Some of its main applications are securities and external decks, so it is important to evaluate their behavior under UV exposure and other environmental actions. However, external applications of these composites cast doubts on its durability. In this work, composites of polypropylene and ethyl vinyl acetate copolymer (PP and EVA) with wood flour were prepared and their photochemical oxidation resistance investigated. Have used two species of wood, Eucalyptus grandis and Pinnus elliottii using graftizado polypropylene with maleic anhydride (PP-g-MA) as coupling agent (CA) for better adhesion between phases of the material. The samples were placed outdoors for a period of three months, and their properties evaluated in the initial samples and after 3 months of weathering. The composites were prepared by extrusion and injection molded, and were subjected to mechanical testing tensile strength and after their morphology analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the composites have lost certain fraction of their original mechanical properties after exposure to the elements. By scanning electron microscopy revealed that the surface of the composites showed cracks caused by the weather exposition, and the composites without presence of CA were that more abundant and deterioration of the surface layer was lower compared with the composites compatibilized.

Key words: PP-EVA, compatibilizer agent, wood flour, natural weathering.

Theme Area: Theme I - Solid Waste

1 Introdução

Até pouco tempo atrás era importante descobrir materiais cada vez mais duráveis para utilização diária no mercado e dentre estes estavam os plásticos, com grande variedade de aplicações, devido a suas propriedades, versatilidade de uso e preço (FABIYI et. al., 2008). Como o uso dos plásticos vem aumentando (mais de 265 milhões de t/ano de plásticos produzidos) (PLASTICS EUROPE, 2011), consequentemente é grande a quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente.

Os plásticos sintéticos convencionais são muito resistentes à degradação natural, quando descartados no meio ambiente, isto é, em aterros ou lixões municipais, daí seu acúmulo cada vez mais crescente. Os plásticos por serem muito utilizados, geram dois grandes problemas: o uso de fonte não renovável (como o petróleo) para obtenção de sua matéria-prima e a grande quantidade de resíduos gerada para descarte (FRANCHETTI & MARCONATO, 2003).

Produtos produzidos com polímeros sintéticos convencionais são considerados inertes ao ataque imediato de micro-organismos, ou seja, a sua alta massa molar média e hidrofobicidade dificultam a ação dos micro-organismos e de suas enzimas na superfície do polímero. Essa propriedade faz com que esses materiais apresentem uma longa vida útil, é sabido que demoram em média 100 anos para se decompõr totalmente, aumentando assim, a quantidade de lixo plástico descartado no meio ambiente. Como uma solução para este

problema, surgem os polímeros biodegradáveis que quando entram em contato com diversos tipos de microrganismos se degradam mais rapidamente (ROSA et. al., 2001).

O desenvolvimento de compósitos envolvendo o emprego de materiais lignocelulósicos como reforço em matrizes poliméricas recicladas vem crescendo cada vez mais em resposta à conservação ambiental, tornando mais frequente na indústria de polímeros. Muitas pesquisas vêm sendo direcionadas para a produção de compósitos de plástico-madeira ou WPC (*wood plastic composites*). Porém alguns agentes compatibilizantes têm sido utilizados na modificação de fibras vegetais, para aumentar a adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica poliolefínica. Os copolímeros contendo anidrido maleico, tal como o polipropileno (PPgAM) ou polietileno graftizados (PEgAM), são os agentes compatibilizantes utilizados com maior frequência em compósitos de plástico-madeira [NOURBAKHSH & ASHORI, 2009]. Os grupos anidrido dos copolímeros podem reagir com os grupos hidroxila da superfície do material, formando ligações éster. Esse agente compatibilizante ou agente de acoplamento deve interagir fortemente com as fibras através de ligações covalentes ou fortes interações secundárias do tipo ácido-base ou ligações do tipo ponte de hidrogênio. Isso implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante, possibilitando a reação com as hidroxilas da celulose. Outro aspecto considerado é o comprimento das cadeias do compatibilizante que deve possuir cadeias suficientemente longas de alta massa molecular que permita a formação de emaranhados moleculares com a matriz polimérica, na interface, através do ancoramento mecânico (REDIGHERI & COSTA, 2008).

Durante o processo degradativo ocorrem mudanças nos fatores químicos e físico do polímero e com isso descoloração, perda de brilho e queda da resistência mecânica são observados devido a quebra das cadeias moleculares (LA MANTIA & MORREALE, 2008). A investigação da degradação foto-oxidativa é um dos principais elementos de estudo no desenvolvimento do polímero em busca uma aproximação da sua vida útil e a exposição às intempéries leva a uma aproximação que aconteceria com esse material durante seu uso (AMMALAA et. al., 2011). No caso de exposição ambiental, o polímero é atacado por diversos fatores como radiação UV, luz visível, temperatura, umidade, entre outros que afetam a estrutura química do polímero causando sua degradação (CHIELLINI et. al., 2003). A exposição ao intemperismo reduz a massa molecular do material polimérico (YOSCHII et. al., 1995). A fotodegradação pela difusão de O₂ no polímero modifica irreversivelmente a estrutura e o comportamento do material. O polipropileno contém impurezas que o torna especialmente sensível à presença de raios UV (YAKIMETS et. al., 2004).

Neste sentido o presente trabalho tem como objetivo comparar o comportamento de amostras de compósitos poliméricos reforçados com duas espécies de madeira, pinus e eucalipto, sem e com agentes compatibilizantes, com amostras que ficaram expostas durante 3 meses ao intemperismo natural, durante os meses de fevereiro a maio de 2013. Ensaios de propriedades mecânicas e morfológicas foram realizados a fim de qualificar o nível de degradação.

2 Parte Experimental

Os materiais utilizados no trabalho foram resíduos provenientes de tampas de garrafas de refrigerantes de PP com EVA (copolímero de etileno acetato de vinila), sendo este último proveniente dos “liners” internos das tampas, fornecidos na forma de flakes pela empresa Prisma Montelur Termoplásticos; 2 tipos de serragem: eucalipto (EU) e pinus (Pi), das espécies *Eucalyptus grandis* e *Pinus elliottii* respectivamente, proveniente do estado do Rio

Grande do Sul; e como agente compatibilizante o copolímero de polipropileno graftizado com anidrido maleico (AC), Fusabond MZ-109D, da Dupont.

O pó de madeira (EU e Pi) passou por separação de tamanho em um sistema de peneiras marca Bertel série Tyler de 32 e 16 mesh, e o tamanho de partículas selecionado foi entre >250 e <500 μm . A formulação das amostras foi realizada conforme a Tabela I.

As misturas de PP-EVA e EU foram processadas numa extrusora de rosca simples (L/D: 22), com o perfil de temperatura de 170° a 190° C e velocidade do parafuso de 65 rpm. Após as amostras foram moldadas por injeção, a uma temperatura de 185°C e pressão de 600 bar, para confecção dos corpos de prova.

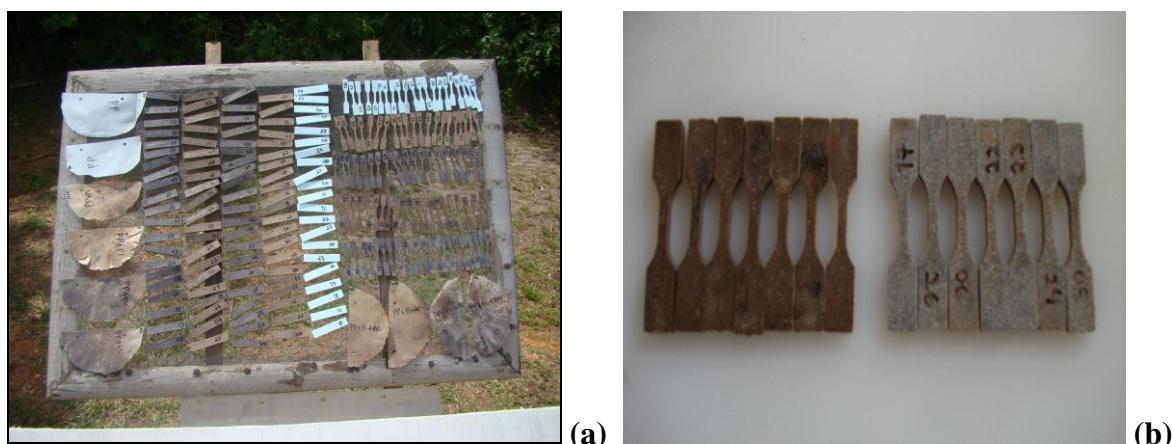
Tabela I. Formulação das amostras de madeira plástica.

Amostras	Matriz (70% m/m)	Carga (30% m/m)	AC (% m/m)
1	PP-EVA	-	-
2	PP-EVA	EU	-
3	PP-EVA	EU	3
4	PP-EVA	Pi	-
5	PP-EVA	Pi	3

A madeira plástica foi caracterizada a partir de ensaio mecânico (tração conforme ASTM D-638) em máquina universal de ensaios Intron com célula de carga de 5 KN e ensaiados em 7 corpos de prova e a análise morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando o microscópio eletrônico JEOL JSM 6060, com uma voltagem de 10 kV e uma ampliação de 300 e 500 vezes. As imagens das amostras foram obtidas a partir das superfícies de fratura após o ensaio de tração e das superfícies das amostras sem e com exposição ao intemperismo natural.

As amostras dos compósitos foram expostas em ambiente natural externo (Figura 1) com ângulo de inclinação de 45° em relação ao chão, de frente para o Equador, em Porto Alegre, RS (Brasil), Latitude 30 ° 05 ' S, Longitude 51 ° 11' W, durante os meses de fevereiro a maio de 2013, conforme a norma ASTM D1435. Durante o teste de exposição ao ar livre, o índice de radiação UV, a temperatura e as precipitações foram obtidas através do CPTED - INPE (Centro de Tempo e Clima Estudos - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).

Figura 1. Amostras expostas ao intemperismo natural entre Fevereiro a Maio de 2013 (a) e imagem dos corpos de prova de tração (b) antes e após os 3 meses de exposição.



3 Resultados e Discussão

3.1. Condições Climáticas

Nas Figuras 2 e 3, observam-se os valores de precipitação e dos índices de ultravioleta nos meses de fevereiro a maio do ano de 2013, ou seja, o período em que os compósitos ficaram expostos ao envelhecimento natural. Nota-se que no mês de fevereiro foi o período mais chuvoso, atingindo valores alto de precipitação (70mm) e também o que teve maior valor de incidência de raios UV, chegando na classificação extrema, características próprias da estação de verão. No período de abril a maio os valores de UV se mantiveram na classificação mais baixa e a precipitação foi baixa, exceto nos primeiros dias do mês de abril que houve dias muito chuvosos chegando até 55 mm de precipitação. Valores altos de UV e de precipitação contribuem para a degradação das amostras.

Figura 2. Monitoramento da precipitação durante os meses de exposição das amostras.

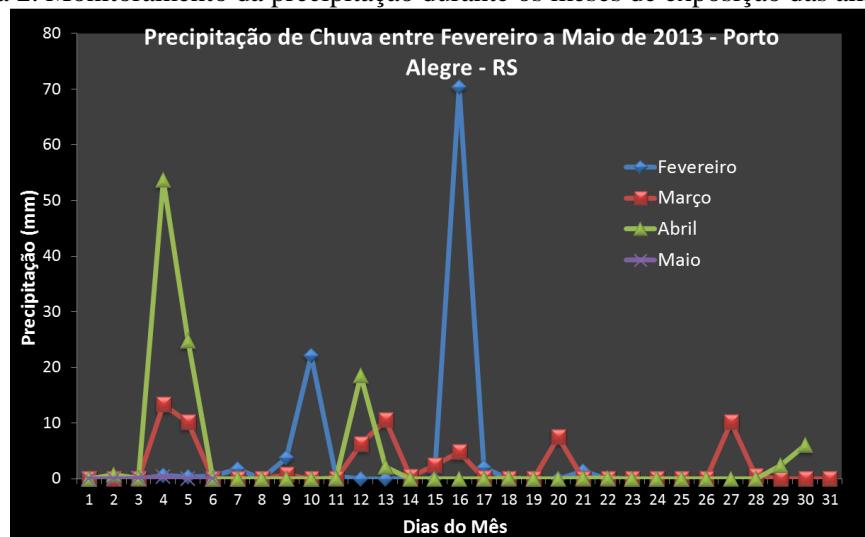
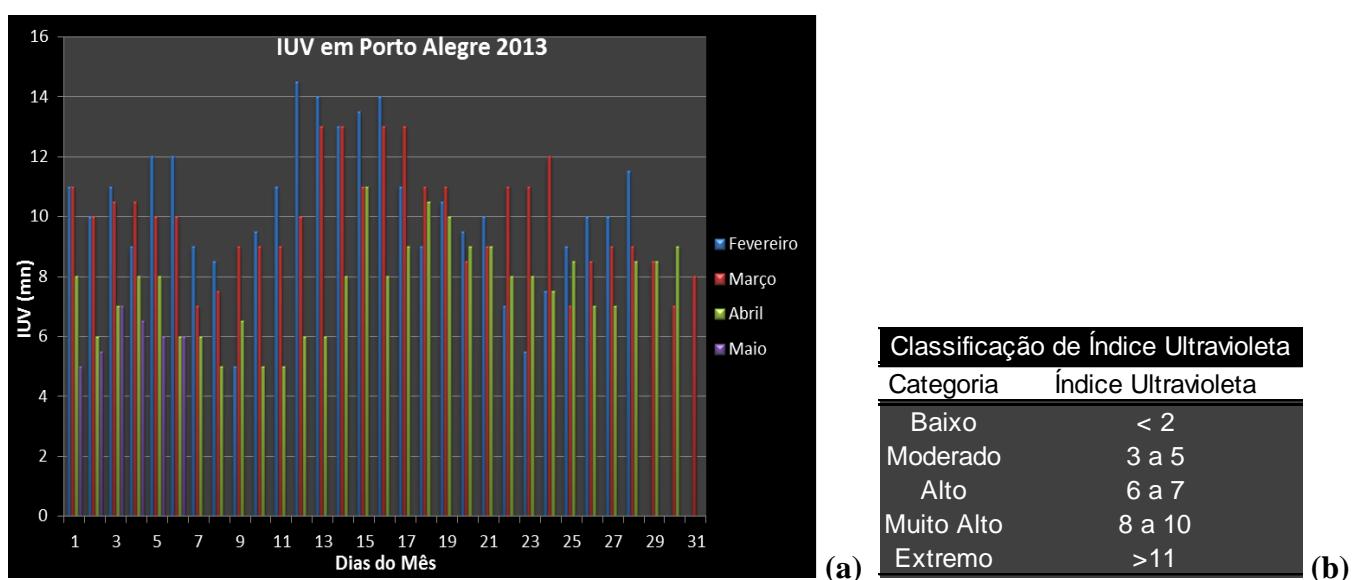


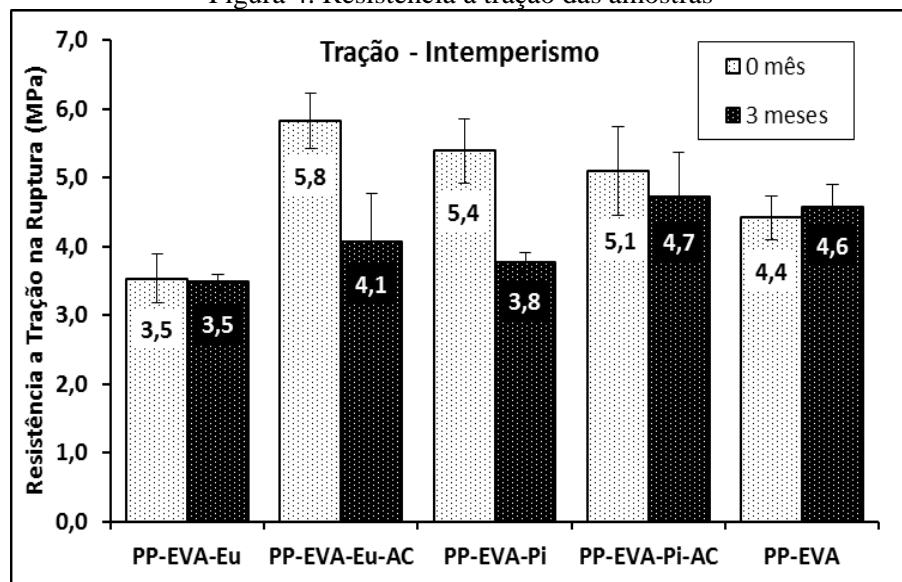
Figura 3. Distribuição diária do IUV em Porto Alegre entre Fevereiro e Maio 2013 (a) e classificação de índices UV (b).



3.2. Propriedades Mecânicas

Na Figura 4 a estão os resultados de resistência a tração das amostras sem exposição e com exposição ao intemperismo por 3 meses. Nota-se que os compósitos após a exposição apresentaram um decréscimo na resistência a tração com diferentes respostas dependendo da composição, pois observa-se que com a presença do agente compatibilizante os compósitos aumentaram seu desempenho mecânico antes da exposição mas que após 3 meses de intemperismo estas apresentaram um decréscimo porém menor do que as não compatibilizadas estes resultados provavelmente estejam indicando que as amostras sofreram algum tipo de degradação hidrolítica, foto-oxidativa, térmica entre as mais importantes, na qual poderia ocorrer a cisão de algumas cadeias, afetando assim diretamente as propriedades mecânicas e a fragilização do material.

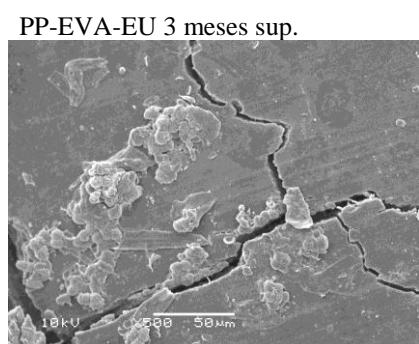
Figura 4. Resistência à tração das amostras



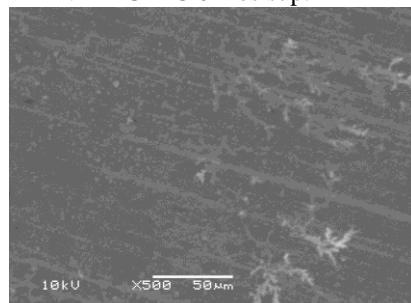
3.3. Propriedades Morfológicas

A Figura 5 apresenta as imagens dos compósitos através de microscopia eletrônica de varredura, com as amostras sem e com exposição ao intemperismo natural, avaliando os compósitos sem e com agentes compatibilizantes, das regiões da superfície dos compósitos expostas ao ambiente externo.

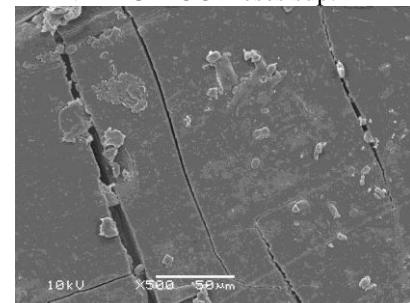
Figura 5. Imagens da superfície dos compósitos e da superfície após intemperismo natural



PP-EVA-EU-AC 0 mês sup.



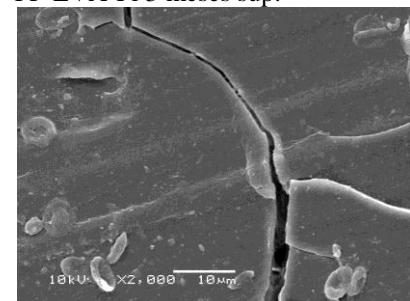
PP-EVA-EU-AC 3 meses sup.



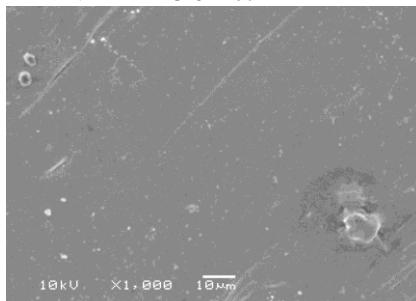
PP-EVA-Pi 0 mês sup.



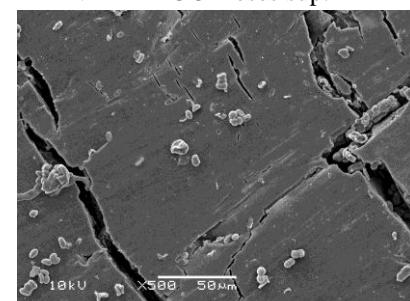
PP-EVA-Pi 3 meses sup.



PP-EVA-Pi-AC 0 mês



PP-EVA-Pi-AC 3 meses sup.



Pelos resultados observa-se que após 3 meses de exposição às condições climáticas os compósitos apresentaram uma fragilização em suas microestruturas, sendo evidente nas imagens das superfícies dos materiais, onde pode-se ver muitas fissuras, buracos e fragmentos soltos do material, indicando assim a maior degradação ocorrida na estrutura dos compósitos, corroborando com os resultados observados no ensaio de tração.

4 Conclusão

Os testes mecânicos demonstraram que os compósitos perderam certa performance de suas propriedades mecânicas após o tempo de exposição ao meio ambiente, principalmente aqueles sem a presença do AC em suas formulações. As análises mostraram que em 3 meses houve certo envelhecimento das amostras e que houve um início de degradação dos compósitos, especialmente pelas imagens da superfície dos materiais, que apresentaram várias rachaduras e pequenos buracos provavelmente decorrentes da perda de conteúdo de madeira das amostras, demonstrando assim que estes materiais possuem uma boa capacidade de degradação, porém os estudos devem ser ampliados com regimes e condições de envelhecimento diferentes a fim de obter resultados mais conclusivos e ampliar os conhecimentos e pesquisas nesta área.

5 Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CAPES pelo apoio financeiro, à UFRGS e ao LAPOL pela disponibilidade da infraestrutura utilizada, ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) pela disponibilidade da utilização do MEV e a Profª Rita de Cássia Marques Alves por ter proporcionado a estrutura do Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (CEPSRM-UFRGS) disponibilizada para o ensaio de intemperismo.

6 Referências

AMMALAA, A., BATEMA, S., DEANA, K., PETINAKISA, E., SANGWANA, P., WONGA, S., YUANA, Q., YUA, L., PATRICKB, C., LEONGB, K.H. *An overview of degradable and biodegradable polyolefins*. **Prog in Polymer Science** 36 (2011) 1015–1049.

CHIELLINI, E, CORTI, A., SWIFT, G. *Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes*. **Polymer Degradation and Stability** 81 (2003) 341–351.

FABIYI, J.S., McDONALD, A.G., WOLCOTT, M.P., GRIFFITHIS, P.R. *Wood plastic composites weathering: visual appearance and chemical changes*. **Polymer Degradation and Stability** 2008; 93(8):1405–14.

FRANCHETTI, S. M. M., MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis – *Uma Solução Parcial para Diminuir a Geração de Resíduos Plásticos*. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 4, 811-816, 2006.

http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf, Acessado em 08-09-2013.

LA MANTIA, F. P., MORREALE, M. *Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites*. **Polymer Degradation and Stability** 93 (2008) 1252–1258.

NOURBAKHS, A., ASHORI A. *Preparation and properties of wood plastic composites made of recycled HDPE*. **Composite Materials** 43, 2009, (8) 877–883.

REDIGHIERI, K. I., COSTA, D. A. *Compósitos de polietileno reciclado e partículas de madeira de reflorestamento tratadas com polietileno modificado*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 1, p. 5-11, 2008.

ROSA, D. S., FRANCO, B. L. M., CALIL, M. R. *Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, nº 2, p. 82-88, 2001.

YAKIMETS, I., LAI, D., GUIGON, M. *Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples*. Original Research Article **Polymer Degradation and Stability**, Volume 86, Issue 1, October 2004, 59-67.

YOSHII, F., MELIGI, G., SASAKI, T., MAKUCHI, K., RABIE, A.M., NISHIMOTO, S. *Effect of irradiation on the degradability of polypropylene in the natural environment*. **Polymer Degradation and Stability** 49, 1995, 315–321.