



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Envelhecimento natural de compósitos de PP/EVA reciclado com fibras de madeira: propriedades mecânicas

DA SILVA, Caroline Barbosa¹; MARTINS, Andréa Bercini²; SANTANA, Ruth Marlene Campomanes³

¹ Instituto de Química/UFRGS (caroline_silva_82@hotmail.com)

² LAPOL/UFRGS (andrea.bercini@ufrgs.br)

³ LAPOL/UFRGS (ruth.santana@ufrgs.br)

Resumo

O emprego de plástico reciclado e fibras de madeira em compósitos tem sido alvo de estudos para substituir o uso da madeira natural e reduzir o descarte de resíduos sólidos com grande potencial de reutilização. O objetivo deste estudo foi avaliar a suscetibilidade de degradação por intempéries através da modificação das propriedades mecânicas do polipropileno (PP) com copolímero etileno-co-acetato de vinila (EVA) reciclados e de seu compósito reforçado com fibras de madeira da espécie *Mezilaurus itauba*. Para tanto, as amostras foram processadas em um misturador Haake, injetadas e por fim, expostas a intemperismo natural na cidade de Porto Alegre/RS, Brasil, por um período de quatro e oito meses. Os resultados demonstraram que as condições climáticas influenciam fortemente na perda das propriedades mecânicas de tração do PP-EVA, diferente dos compósitos que apresentaram maior estabilidade. Entretanto pelo ensaio de flexão foi possível concluir que os compósitos sofrem mais degradação hidrolítica, provocando *stress-cracking* e perda nas suas propriedades.

Palavras-chave: Madeira plástica; Plástico reciclado; PP; EVA; Compósitos.

Área temática: 13 - Resíduos Sólidos

Natural ageing of composites recycled PP/EVA with wood fibers: mechanical properties

Abstract

The use of recycled plastic and wood fiber as composites has been investigated to replace the natural wood, thus reducing solid waste disposal, with great potential for reuse. The aim of this study was evaluate the susceptibility to degradation by natural weathering throw modifying the mechanics properties of polypropylene (PP) with copolymer ethylene-co-vinyl acetate (EVA) recycled and its composite reinforced with wood fibers of the species *Mezilaurus Itauba*. To this end, samples were processed in a Haake mixer, injected and finally exposed to natural weathering in the city of Porto Alegre/RS, Brazil, for a period of four and eight months. The results showed that weather conditions strongly influence the loss of tensile mechanical properties of the PP-EVA, unlike the composites showed greater stability. However, by flexural test, it was concluded that the composites suffer more hydrolytic degradation, due to stress cracking effect, resulting in mechanical properties loss.

Keywords: Wood plastic; Recycled plastics; PP; EVA; Composites.

Thematic area: 13 - Solid Waste.



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, infelizmente ainda praticamos o descarte incorreto de resíduos sólidos urbanos (RSU). Apenas 58,6% dos municípios possuem um sistema de coleta seletiva. Visto que as cidades estão crescendo e o espaço nos aterros sanitários diminuindo, o país tem progredido de forma extremamente lenta na melhora da coleta seletiva, mesmo existindo uma lei federal que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) – Lei 12.305 de 3 de agosto de 2010 – que concedia prazo final para encerramento dos lixões até o dia 2 de agosto de 2014 (art. 54). O descumprimento dessa lei impede que avanços maiores sejam alcançados uma vez que a coleta seletiva é essencial para o gerenciamento adequado dos resíduos. Dentre os resíduos mais produzidos, o plástico é terceiro tipo de RSU mais produzido no país (CANTO, 2014; PLASTIVIDA, 2012).

Como alternativa para reduzir o descarte, a reciclagem é bastante promissora. Contudo, sabe-se que o reprocessamento acaba afetando negativamente as propriedades do plástico. Afim de minimizar essa problemática, o uso de plástico reciclado e resíduos de madeira em compósitos tem sido alvo de estudos, uma vez que a fibra natural agiria como reforço melhorando aspectos como dureza, rigidez, estabilidade dimensional e menor retração de moldagem do material polimérico (CORREA et al, 2003; CATTO, 2012).

Conhecidos como *wood-plastic composites* (WPC's) ou madeira plástica, são interessantes para a indústria porque o produto final tem um custo reduzido, devido a matéria prima de resíduos, e para o consumidor por apresentar várias vantagens, como resistência à umidade e à degradação ambiental, menor custo de manutenção, maior resistência ao empenamento e a trincas, entre outras (CORREA et al, 2003; CATTO, 2012).

Entretanto, no caso de reforço com fibras celulósicas, dependendo da quantidade de fibras que são incorporadas o material pode acabar ficando mais suscetível a biodegradação (CATTO, 2012). Devido a isso, dependendo da aplicação e, quando usado em ambientes externos, é importante que o compósito apresente resistência à intemperismo natural pois fatores ambientais como radiação ultra-violeta, temperatura, ventos, chuvas e umidade podem afetar a estrutura química dos compósitos facilitando o processo de biodegradação por microorganismos (CORREA et al, 2003; CATTO, 2012).

Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a suscetibilidade de degradação abiótica de materiais compósitos feitos de polipropileno oriundo de tampas de refrigerante e resíduo de madeira através da modificação das propriedades mecânicas.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

A matriz polimérica usada foi o polipropileno (PP) proveniente de tampas de garrafas PET. Dentro das tampas havia um *liner* de EVA para melhorar a vedação das garrafas, estes também foram usados com o intuito de facilitar o processamento, eliminando uma etapa de separação e melhorando o desempenho mecânico, devido a sua característica polar poderia atuar como agente de acoplamento nos compósitos. As fibras da madeira usadas para elaboração dos compósitos foram de *Mezilaurus itauba* (ITA), sem nenhum tipo de tratamento químico, fornecidas por madeireiras da região de Sinop-MT, Brasil.

As tampas com os *liners* foram trituradas na forma de flocos em um moinho picador



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

(Retsch SM300) a 1100 rpm. Os flocos foram selecionados através de um sistema de peneiras com partículas de tamanho entre 710-1000 µm (série Tyler 24 e 16) (Fig.1a). O mesmo foi feito com as fibras da madeira ITA sendo selecionadas as fibras de tamanho entre 500-710 µm (série Tyler 32 e 24) (Fig.1b).

Figura 1. (a) Flocos de PP-EVA, cuja amostra a esquerda corresponde aos flocos de PP-EVA com tamanho mínimo de 710µm e a direita os de 1000µm, e (b) Fibras de ITA de tamanho mínimo de 500 µm.



2.2 Processamento

Os materiais foram processados em um misturador da Thermo Scientific Haake Rheomix OS a 180°C e 60 rpm por 5 min. Para preparação dos compósitos termoplásticos de PP-EVA-ITA foram misturados previamente os flocos de polímero com as fibras na proporção mássica de 70/30 m/m (CATTO, 2012). Posteriormente a mistura foi triturada em um moinho a 200 rpm para que fosse possível a injeção dos corpos de prova em uma mini injetora.

Os corpos de prova foram obtidos a partir da injeção na Thermo Scientific Haake Mini Jet II a 200°C e 400 bar. Foram utilizados dois moldes, ambos a 40°C: o ASTM D638 para os ensaios de Tração e o ASTM D256 para os de Impacto e Flexão.

2.3 Envelhecimento Natural

Os corpos de prova foram expostos à intemperismo natural em um suporte com uma inclinação de 30°, conforme a norma ASTM D1435-05, sofrendo incidência de radiação solar sobre toda a superfície, como visto na Figura 2, na cidade de Porto Alegre - RS, Brasil. As amostras ficaram expostas de outubro de 2014 a fevereiro de 2015, completando ao todo 4 meses de intempéries e, de outubro de 2014 a junho de 2015 completando 8 meses.

Figura 2. Amostras expostas ao intemperismo natural.





5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Ao todo foram avaliados 6 tipos diferentes de amostras, de acordo com a tabela 1 abaixo:

Tabela 1. Amostras e suas condições de tratamento.

AMOSTRAS	PP/EVA (%)	ITA (%)	INTEMPÉRIES (Meses)
PP-EVA	100	0	-
PP-EVA-4M	100	0	4
PP-EVA-8M	100	0	8
PP-EVA-ITA	70	30	-
PP-EVA-ITA-4M	70	30	4
PP-EVA-ITA-8M	70	30	8

2.4 Caracterização

Para avaliar quantitativamente a mudança das propriedades mecânicas das amostras antes e após exposição a intempéries foi usado o equipamento universal Instron modelo 4460 para realizar ensaio de resistência à flexão, utilizando-se célula de carga de 5000 N. A norma de referência foi a ASTM D790. Para o ensaio de resistência a tração foi utilizado o mesmo equipamento, porém configurado com célula de carga de 1 kN e velocidade de alongamento de 5 mm/min, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, baseado na norma ASTM D 638.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Compatibilização

Devido a presença de EVA não foi utilizado agente compatibilizante, pois é esperado que o EVA atue como um agente compatibilizante para acoplar com aderência as fibras a matriz polimérica. Sabe-se que o EVA é obtido pela copolimerização de um monômero apolar etileno e de um monômero polar acetato de vinila, distribuído aleatoriamente pela cadeia polimérica (ANTON J.J., 2009). Sendo assim é possível que as partes de acetato de vinila interajam com as hidroxilos das moléculas de celulose e hemicelulose da madeira enquanto que as partes apolares de etileno podem ter afinidade pela matriz apolar de PP (POLETTI, 2014).

3.2 Condições Climáticas

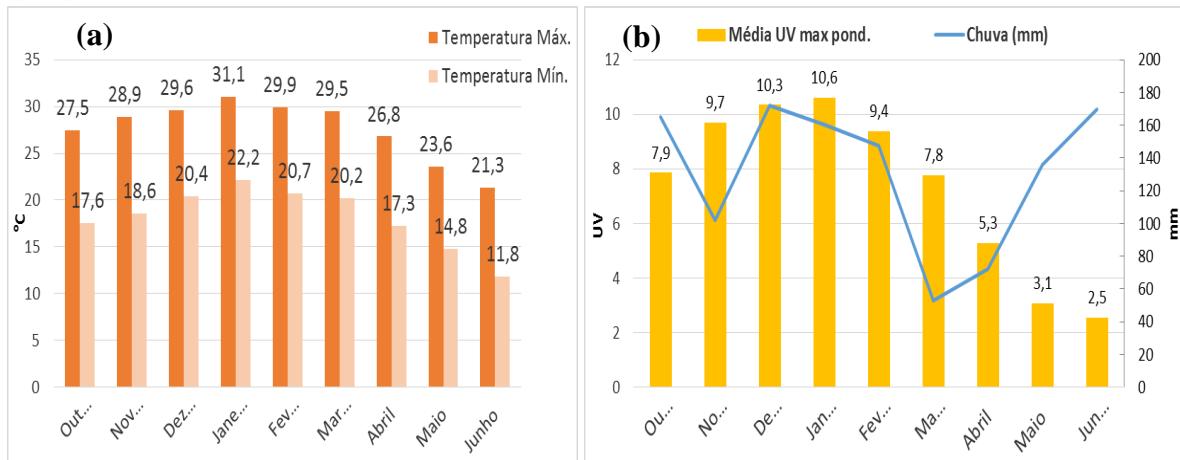
A figura 3 apresenta o registro diário das condições ambientais durante o tempo de exposição. De acordo com a figura 3 (a) podemos ver que os corpos de prova ficaram expostos a elevadas temperaturas nos primeiros seis meses e depois, em abril, as temperaturas começaram a reduzir. Na figura 3 (b) podemos ver que houve fortes precipitações quase todo o período de ensaio, inclusive com ocorrência de chuvas de granizo.

Figura 3. (a) Média mensal das temperaturas máximas e mínimas e (b) Índices máximos de radiação UV mensal e volume total de precipitação mensal. Ambos os dados foram coletados do site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), correspondentes ao tempo em que os corpos de prova ficaram expostos no envelhecimento natural na cidade de Porto Alegre, nos anos de 2014 a 2015.



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016



Conforme a Organização Mundial de Saúde (OMS) o Índice de UV é classificado em categorias que medem a intensidade da radiação, de acordo com a Fig. 4 abaixo:

Figura 4. Classificação de risco a saúde conforme a intensidade de Índice de UV.

CATEGORIA	ÍNDICE ULTRAVIOLETA
BAIXO	MENOR QUE 2
MODERADO	3 A 5
ALTO	6 A 7
MUITO ALTO	8 A 10
EXTREMO	MAIOR QUE 11

Essa classificação é baseada no efeito prejudicial à saúde humana. Entretanto é usada mundialmente para definir índices de radiação UV em vários locais do mundo. A partir dela podemos concluir que os índices de UV de outubro de 2014 a fevereiro de 2015 foram de intensidade muito alta, chegando a extrema nos horários das 11:00 às 15:00h. No período de março a junho a radiação UV foi reduzindo de intensidade alta para moderada. A partir da exposição ao intemperismo espera-se que ocorram as seguintes degradações: Degradação mecânica- provocada por aplicação de pressão, força ou cisalhamento. Não é uma degradação que costuma ser visível, mas sim a nível molecular. O vento, chuvas de granizo e exposição contínua a elevadas temperaturas ou temperaturas muito baixas podem provocar degradações mecânicas (*stress-cracking*);

Degradação térmica- por exposição a temperaturas superiores as suportadas pelas estruturas poliméricas, podendo induzir mudanças na estrutura do polímero;

Degradação termo-oxidativa e foto-degradativa- leva em conta a temperatura, oxigênio e a luz iniciando uma reação de termo oxidação combinada com o ataque químico ou o cisalhamento iniciando um mecanismo de degradação termo-oxidativa e foto-degradativa. É um processo auto-catalítico que provoca cisões homolíticas nas ligações covalentes do polímero formando macro-radicalis bastante reativos. Esses macro-radicalis acabam reagindo com o oxigênio formando radicalis peroxy que são bastante instáveis e acabam reagindo com o polímero novamente formando hidroperóxidos. Os hidroperóxidos continuam as reações de oxidação formando mais



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

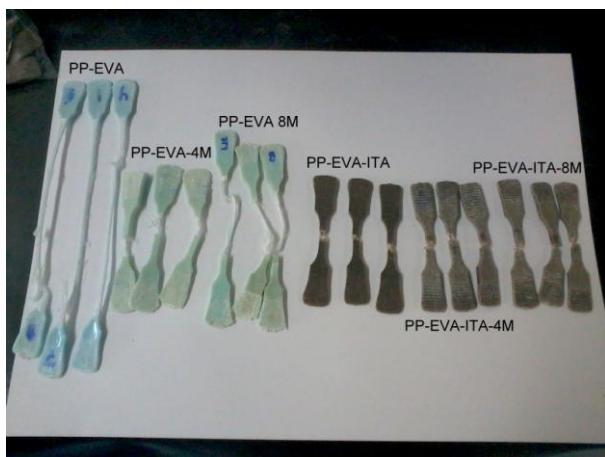
Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

radicais instáveis até o polímero atingir uma estrutura estável. A foto-degradação é um processo limitado a superfície do material enquanto que a termo-oxidação além da superfície também afeta a parte mais interna (ANDRADY, et al, 1998).

3.3 Propriedades Mecânicas

O amarelecimento do material e modificação no aspecto da superfície, tal como: descoloração, superfícies quebradiças, enrijecimento superficial, diminuição dos valores das propriedades mecânicas e outras, são as alterações mais relevantes dos materiais degradados pela radiação solar (ANDRADY, et al, 1998 & MARTINEZ et al, 2004), como pode ser observado na figura 5 abaixo.

Figura 5. Amostras após ensaio de tração.



As propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais dependem de diversos fatores que determinam a área superficial capaz de realizar a transferência de tensão da matriz para as fibras (ZHANG, et al 2005). Estes fatores incluem parâmetros geométricos (comprimento, diâmetro e razão de aspecto), orientação e distribuição das fibras na matriz polimérica, sendo que estes parâmetros são dependentes das condições de processo utilizadas para a confecção dos compósitos e também da interação entre a fibra e a matriz que é responsável pela eficiência na transferência de tensão da matriz para o reforço (BAIARDO, et al 2004).

Segundo os resultados apresentados na tabela 2 observa-se que a matriz PP-EVA apresentou um decréscimo no desempenho mecânico a tração após 4 meses de exposição quando comparado a amostra não exposta, fato que pode ser devido a fotodegradação e termo-oxidação influenciado pelo alto índice de UV e frequentes precipitações no período avaliado. Por outro lado, as amostras de 8 meses apresentaram regressão de 17% do módulo e de 39% da tenacidade. Entretanto, houve redução na tensão na ruptura e nenhuma mudança significativa na tensão de escoamento e deformação na ruptura. Essas regressões podem ser resultado da degradação hidrolítica do EVA que pode ter entrado na parte amorfa do PP plastificando ambos.

Em relação aos compósitos, com a adição de fibras na matriz nota-se um aumento do módulo e da dureza comparado a matriz, que indica que o material ficou mais rígido, perdendo sua deformação plástica. Contudo, após exposição a intempéries vemos que o compósito não



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

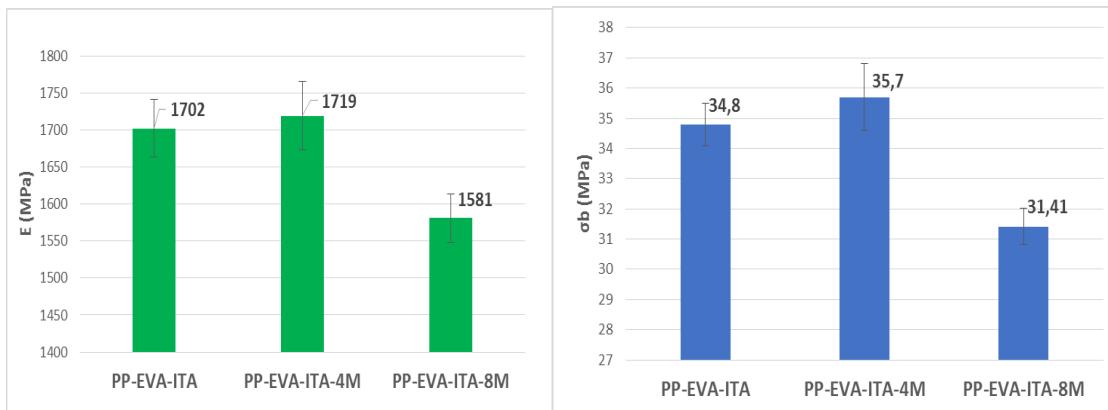
apresentou variações significativas das suas propriedades mecânicas, exceto uma redução de 31% no módulo das amostras de 8 meses. Provavelmente por causa da degradação do EVA.

Tabela 2. Resultados do ensaio de tração das amostras. Módulo Young E, Tensão no escoamento σ_{max} , Tensão na ruptura σ_b , Deformação na ruptura ϵ_b e Tenacidade T. Letras iguais em uma mesma coluna representam amostras sem diferença significativa com 95 % de confiança, segundo o teste de Tukey.

Amostras	E (MPa)	σ_{max} (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	T (J)
PP-EVA	$515,8 \pm 10^a$	$26,9 \pm 0,8^c$	$30,4 \pm 1^b$	$13,4 \pm 0,6^c$	$42,1 \pm 2^c$
PP-EVA-4M	$953,0 \pm 49^b$	$25,9 \pm 0,3^c$	$13,6 \pm 1^a$	$5,9 \pm 0,5^b$	$2,52 \pm 0,3^b$
PP-EVA-8M	$792,0 \pm 66$	$22,9 \pm 0,5$	$7,05 \pm 1$	$5,8 \pm 0,8$	$4,15 \pm 2$
PP-EVA-ITA	$988,0 \pm 57^b$	$22,8 \pm 0,7^b$	$12,8 \pm 2^a$	$5,5 \pm 0,5^b$	$0,88 \pm 0,2^a$
PP-EVA-ITA-4M	$1007,6 \pm 38^b$	$21,3 \pm 0,6^a$	$13,2 \pm 2^a$	$4,9 \pm 0,4^a$	$0,49 \pm 0,1^a$
PP-EVA-ITA-8M	676 ± 106	$21,3 \pm 0,6$	$12,0 \pm 2$	$5,8 \pm 0,7$	$0,5 \pm 0,1$

Na figura 6 é possível verificar que com relação a tensão e módulo de flexão observa-se uma perda nas propriedades das amostras com 8 meses de exposição. Houve redução de 11% na tensão de flexão e 7% no módulo, de acordo com os gráficos.

Figura 6. Resultados do ensaio de flexão dos compósitos.



4. CONCLUSÃO

Conclui-se que as condições climáticas influenciam fortemente na perda das propriedades mecânicas a tração do PP-EVA quando comparado aos compósitos, devido a estabilidade dimensional que as fibras proporcionam a matriz. Com relação as propriedades de flexão, um dos fatores que mais influenciaram na perda das suas propriedades mecânicas foi a frequência de chuvas, o que significa que as fibras e o EVA foram suscetíveis a degradação hidrolítica, provocando *stress-cracking*.

5. REFERÊNCIAS

ANDRADY, A.L., HAMID, S.H., HU, X., TORIKAI, A. **Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials.** Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 46, 96-103,



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

1998.

ANTON J.J. Avaliação térmica, mecânica e morfológica de incorporação de nanopartícula de sílica coloidal em matriz de poli(etileno-co-acetato de vinila). Trabalho de conclusão de curso, Curso de Bacharel em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

PLASTIVIDA. Monitoramento dos índices de reciclagem mecânica de plástico no Brasil.

2012. Estudo Disponível em:

<http://www.plastivida.org.br/2009/pdfs/2012_Caderno_Plastivida_Abreple.pdf> Acesso em: dezembro de 2015.

BAIARDO, M., ZINI, E., SCANDOLA, M. Flax fibre-polyester composites. Compos. Part A 35, 703-710, 2004.

CANTO, Reinaldo. Lei de resíduos sólidos não foi cumprida. E agora? Reportagem do Site Carta Capital. Agosto de 2014. Disponível em:

<<http://www.cartacapital.com.br/sustentabilidade/lei-de-residuos-solidos-nao-foi-cumprida-e-agora-2697.html>> Acesso em: dezembro de 2015.

CORREA C.A., FONSECA C.N.P., NEVES S., RAZZINO C.A. & HAGE Jr. E. Compósitos termoplásticos com madeira. Polímeros Ciência e Tecnologia, São Carlos, Brasil: vol. 13, nº 3, p 154. 2003.

CATTO A. L. Estudo da compatibilização da matriz poliolefínica em compósitos termoplásticos a partir de resíduos pós-uso. Tese de mestrado em engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil. 2012. 146 p

MARTINEZ, J.G., BENAVIDES, R., GUERRERO, C., REYES, B.E. UV sensitization of polyethylenes for grafting of maleic anhydride. Polymer Degradation and Stability 86, 129-134, 2004.

POLETTI M. Avaliação da estabilidade térmica e da cinética de degradação da madeira através da caracterização de seus componentes. Tese de Doutorado em engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil. 2014. 63 p.

ZHANG, G., THOMPSON M.R. Reduced fibre breakage in a glass-fibre reinforced thermoplastic through foaming. Compos. Sci. Technol. 65, 2240-2249, 2005.