

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

EFEITOS DO INTEMPERISMO NATURAL EM COMPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS E LIGNOCELULÓSICOS

André L. Catto^{1*}, Marcos A. Dahlem Jr¹, Cleide Borsoi¹, Betina Hansen¹, Ruth M.C. Santana²

¹Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES, Lajeado, RS, Brasil.
andrecatto@terra.com.br

²Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

Resumo: Compósitos de polipropileno e etileno acetato de vinila (PP-EVA) pós-consumo com fibras de eucalipto (Eu) e pinus (Pi) na proporção de 30 % m/m foram produzidos, utilizando 3 % m/m de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM) como agente compatibilizante (AC). Os corpos de prova foram preparados por extrusão e moldados por injeção. As amostras foram expostas ao intemperismo natural por 3, 6 e 9 meses, sendo avaliadas as propriedades térmicas dos compósitos por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados obtidos mostraram que os compósitos com 9 meses de exposição ao intemperismo natural apresentaram menor estabilidade térmica e menor índice de cristalinidade (Xc) que os demais, principalmente para o compósito PP-EVA-Eu-AC. Com isso, evidencia-se que as condições climáticas agressivas à que foram expostos os compósitos ao longo dos meses influencia diretamente em sua estabilidade térmica, ocorrendo a cisão das cadeias e aumentando sua degradação na superfície.

Palavras-chave: *Compósitos termoplásticos; fibras de madeira; agente compatibilizante; intemperismo natural*

Effects of natural weathering in composites produced from polymeric and lignocellulose residues

Abstract: Composites of post-consumer PP-EVA with eucalyptus (Eu) and pinus (Pi) fibers at the proportion of 30% w/w were produced using 3% w/w of polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-AM) as compatibilizing agent (CA). The specimens were prepared by extrusion and injection molding. The samples were exposed to natural weathering for 3, 6 and 9 months, and the thermal properties of the composites were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the composites with 9 months exposure to natural weathering presented lower thermal stability and lower crystallinity index (Xc) than the others, mainly for the composite PP-EVA-Eu-AC. Thus, it is evident that the aggressive climatic conditions to which the composites were exposed during the months influence directly in its thermal stability, occurring the chain breakdown and increasing its degradation in the surface.

Keywords: *Thermoplastic composites; wood fibers; compatibilizing agent; natural weathering*

Introdução

O uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis tem sido foco de interesse em muitos trabalhos devido ao seu grande potencial em substituir materiais tradicionais, como a fibra de vidro, pois apresentam baixo custo, biodegradabilidade, baixa densidade e boas propriedades físico-químicas [1]. Nos EUA e na Europa, a escassez de madeira tem provocado o aparecimento de produtos conhecidos como compósitos termoplásticos com madeira ou *wood-plastic composites* (WPCs) [2]. Esses produtos têm encontrado grande aceitação no mercado em aplicações como perfis para construção civil e como componentes automobilísticos graças a sua leveza, versatilidade e baixo custo, quando comparados com a madeira “in natura” ou outros compósitos poliméricos reforçados com cargas minerais. Porém, a preparação desses compósitos poliméricos com resíduos

de madeira requer uma boa compatibilização na interface da matriz polimérica com a madeira [3]. Assim, alguns agentes compatibilizantes têm sido utilizados na modificação de fibras vegetais, para aumentar essa adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica e com isso melhorar as propriedades mecânicas do compósito polimérico [3, 4]. Porém, faz-se necessário um estudo mais detalhado sobre a degradabilidade desses materiais. A investigação da degradação foto-oxidativa é um dos principais elementos de estudo no desenvolvimento do polímero em busca de sua aplicação e vida útil, e com isso os materiais são expostos a intempéries [4, 5]. No caso de exposição ambiental, o polímero é atacado por diversos fatores como radiação UV, luz visível, temperatura, umidade, que afetam sua estrutura química causando sua degradação [5].

Dentro deste contexto, pretende-se avaliar os efeitos causados pela degradação abiótica em compósitos polímero-madeira, obtidos por meio de resíduos pós-uso de tampas de garrafas de refrigerante e água mineral (PP-EVA) e de serragem de dois tipos de madeira, das espécies *Eucalyptus grandis* e *Pinus elliottii*, avaliando sua estabilidade térmica para aplicações como materiais de construção civil em ambientes externos.

Experimental

Materiais utilizados

A serragem de eucalipto (Eu), da espécie *Eucalyptus grandis*, e de pinus (Pi), da espécie *Pinus elliottii* são provenientes da região sul do estado do Rio Grande do Sul. A amostra de PP-EVA foi obtida na forma de “flakes”, fornecida pela empresa Prisma Montelur, sendo uma mistura das tampas das garrafas (polipropileno) e do elastômero vedante interno (“liner”) de EVA, sendo a massa deste “liner” de aproximadamente 9% do total de uma tampa de garrafa. O agente compatibilizante (AC) usado foi o copolímero de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM), Fusabond MZ-109D da Dupont, com 0,57 % de anidrido maleico, índice de fluidez de 3,4 g/10 min e densidade de 0,91 g/cm³.

Preparação dos compósitos e exposição ao intemperismo natural

A serragem de madeira (Eu e Pi) passou por separação de tamanho em um sistema de peneiras série Tyler (32 e 16 mesh), e o tamanho de partículas selecionado foi entre 250 e 500 µm. Os valores de 30 % m/m de madeira e 3 % m/m de AC foram baseados em estudo de Catto [6]. As misturas de PP-EVA com Eu e Pi e o PP-g-AM (AC) foram processadas numa extrusora de rosca simples (L/D = 22), com o perfil de temperatura de 170 a 190°C e velocidade da rosca de 65 rpm. Após as amostras foram picotadas em picotador Seibt PS 50 numa frequência de 4 Hz, e por fim as moldadas por injeção, em mini-injetora Thermo Scientific Haake MiniJet II a uma temperatura de 185°C e pressão de 600 bar para confecção dos corpos de prova. A formulação das amostras foi realizada conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulação da matriz polimérica e dos compósitos.

Amostras	Matriz (% m/m)	Carga (% m/m)	AC (% m/m)
1	PP-EVA (97)	-	PP-g-AM (3)
2	PP-EVA (67)	Eu (30)	PP-g-AM (3)
3	PP-EVA (67)	Pi (30)	PP-g-AM (3)

Todas as amostras foram expostas em ambiente natural externo com ângulo de inclinação de 45° em relação ao chão, em Porto Alegre, RS (Brasil), Latitude 30 ° 05 ' S, Longitude 51 ° 11' W, durante os meses de fevereiro a novembro, conforme a norma ASTM D1435-13. Um resumo das condições climáticas obtidas através do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos - CPTEC/INPE durante o período analisado é mostrado na Tabela 2, com os valores de temperatura média (°C), precipitação de chuvas (mm) e o índice ultravioleta (IUV) médio.

Tabela 2 – Condições climáticas medidas no período de exposição das amostras ao intemperismo natural

Condições Climáticas	Valores Medidos
Temperatura Média (°C)	19,6
Precipitação (mm)	1130,7
IUV médio	7,4

Caracterização

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA-50, em atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL/min, com taxa de aquecimento de 20°C/min e temperatura de 25 a 900°C. Para a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizado um equipamento de DSC da marca TA Instruments, modelo Q-20. As amostras (aproximadamente 10,0 mg) foram submetidas a um estágio de aquecimento, utilizando uma taxa de 10°C/min em um intervalo de 20 a 350°C. O grau de cristalinidade (% Xc) foi calculado utilizando-se o valor de referência de entalpia de fusão (ΔH° padrão) das amostras de PP 100% cristalinas (209 J/g), obtido na literatura [7], conforme a Eq. 1:

$$Xc = \Delta H_f / (\Delta H^\circ * \Phi_m) \times 100 \quad (1)$$

Onde: Xc = índice de cristalinidade; ΔH_f = entalpia de fusão da amostra obtida na análise; ΔH° = entalpia de fusão padrão para o PP e Φ_m = fração mássica do PP.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta as curvas de TGA e DTG para os compósitos de PP-EVA-Eu e PP-EVA-Pi com AC sem e com exposição ao intemperismo natural por até 9 meses.

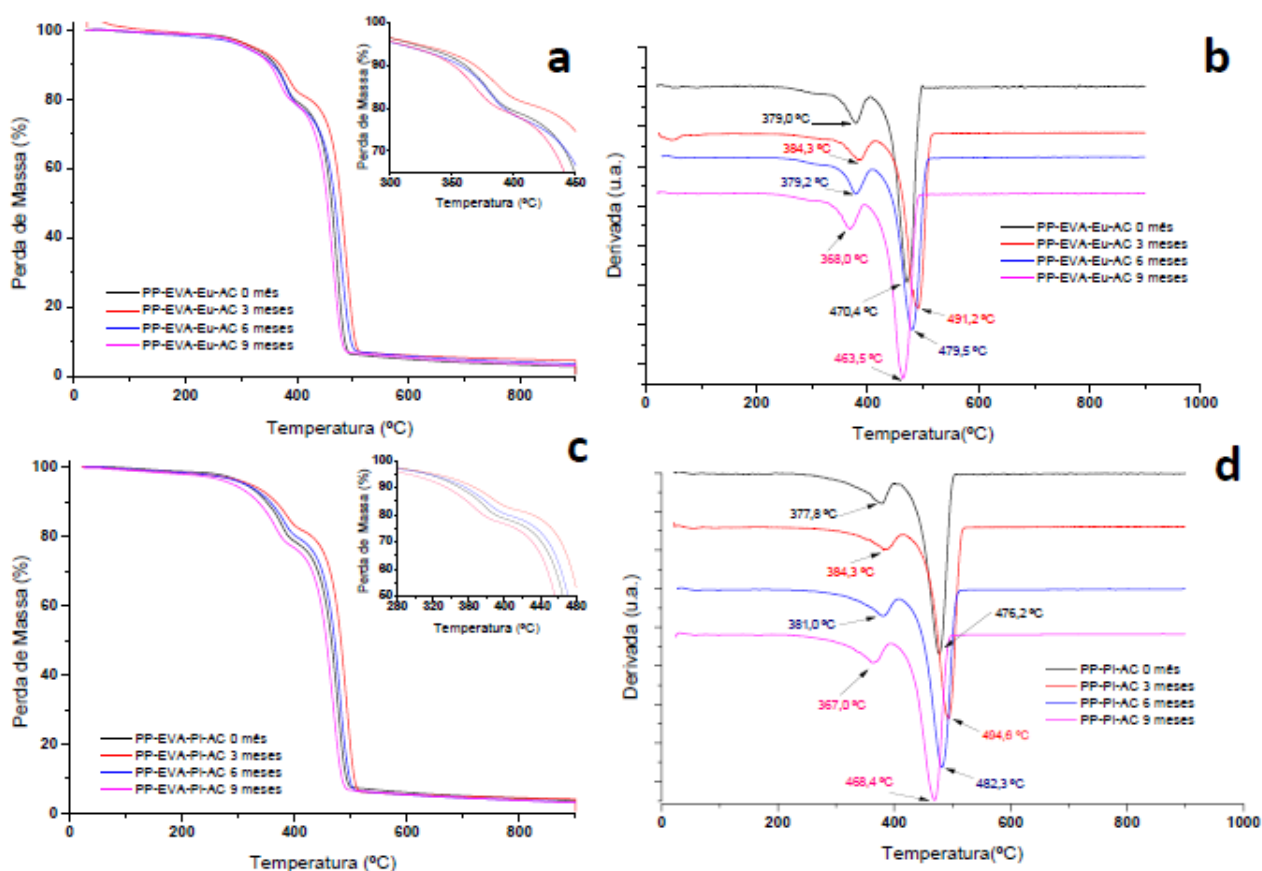


Figura 1 – Curvas TG (a) e DTG (b) do compósito de PP-EVA-Eu e TG (c) e DTG (d) do compósito PP-EVA-Pi compatibilizados e expostos ao intemperismo natural.

Para as fibras de madeira normalmente a primeira perda de massa ocorre antes dos 100°C e pode ser atribuída a evaporação da água assim como extrativos de baixa massa molar presentes na amostra [8]. A segunda perda de massa que inicia próximo a 200°C e estende-se até aproximadamente 390°C está associada com a degradação dos polissacarídeos, hemicelulose, celulose e a lenta degradação da lignina [8]. Acima dos 400°C ocorre a degradação de lignina e a evaporação dos componentes voláteis formados [8, 9]. Conforme Kim et al. [9] a despolimerização da hemicelulose ocorre entre 180 e 350°C, a lignina degrada entre 250 e 500°C e a degradação da celulose ocorre entre 275 e 350°C. Nos compósitos em geral há dois estágios de perda de massa, um acima de 350°C, referente à degradação dos componentes da madeira, como a hemicelulose, celulose e parte da lignina, e outro na faixa acima de 450°C, referente à degradação do polímero. Por meio das curvas DTG (Fig. 1-b e 1-d) pode-se verificar que o compósito PP-EVA-Eu com nove meses de intemperismo natural apresentou temperatura de decomposição inferior aos demais, nos dois estágios, indicando a menor estabilidade térmica desta amostra. As condições climáticas à que foram expostos os compósitos ao longo dos meses também pode explicar parte deste comportamento. Verificou-se que os compósitos expostos ao período de nove meses de intemperismo apresentaram menor estabilidade térmica, indicado pelas curvas TG e DTG, com menores temperaturas de início da perda de massa e sendo um indício de maior degradação.

A Fig. 2 mostra as curvas de DSC para os compósitos PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC, respectivamente. Analisando as curvas mostradas nas Fig. 2-a e 2-b observam-se dois eventos endotérmicos, o 1º evento referente ao EVA e o 2º evento referente ao polímero predominante na matriz (PP). O 1º evento mostra a temperatura de fusão (T_f) do EVA, entre 80-90 °C, mostrando um pequeno pico endotérmico e uma baixa entalpia de fusão (ΔH_f), referente à pequena quantidade em massa de EVA presente na mistura, e o 2º evento com temperaturas de fusão entre 160-165°C (PP), com suas entalpias de fusão (ΔH_f) mais elevadas.

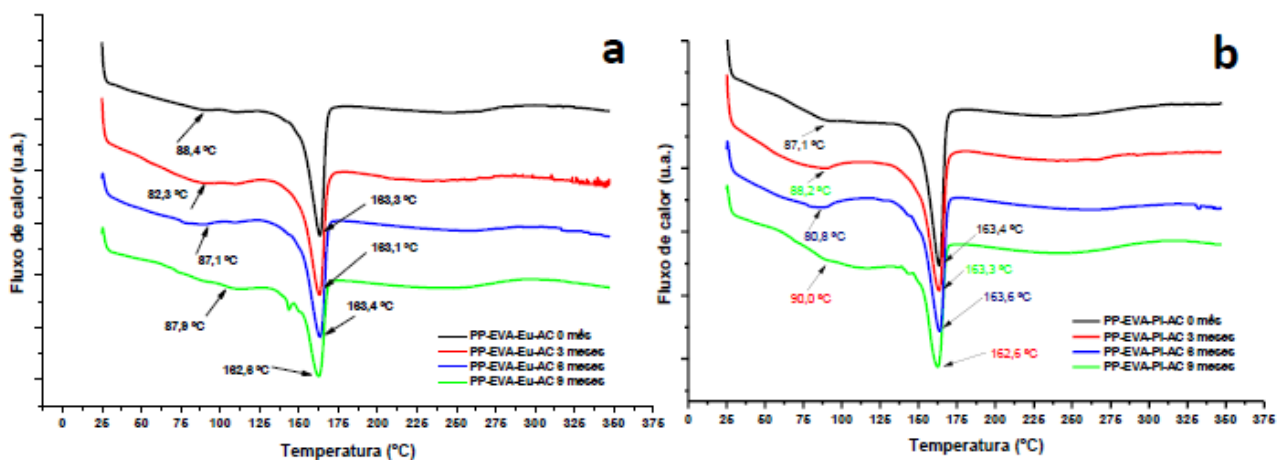


Figura 2 – Curvas de DSC para os compósitos PP-EVA-Eu-AC (a) e PP-EVA-Pi-AC (b) expostos a intemperismo natural.

A Fig. 3 mostra os resultados do índice de cristalinidade (X_c) para a amostra de PP-EVA e os compósitos com AC após o período de intemperismo natural. Observa-se que houve uma queda do X_c da amostra PP-EVA-AC 3 meses em relação à mesma amostra sem intemperismo, resultado já esperado, porém um aumento do X_c novamente nas amostras com seis e nove meses de exposição. Além do efeito direto da cisão de moléculas nas propriedades do polipropileno, pode ocorrer também outro tipo de fenômeno com a degradação, chamado de quemi-cristalização [10]. O termo significa o aumento no grau de cristalinidade do polímero durante a exposição, como resultado da liberação (cisão) de segmentos moleculares nas regiões amorfas que foram impossibilitados de cristalizar durante o processamento [10]. Por possuírem mobilidade suficiente (a temperatura de transição vítrea do PP é menor do que a temperatura de exposição), estes

segmentos liberados podem se rearranjar em novas estruturas cristalinas, provavelmente sobre os cristais pré-existentes [10, 11]. Os compósitos com nove meses de intemperismo apresentaram menor X_c que os demais, e a maioria dos compósitos sem intemperismo apresentaram maior X_c , com exceção do compósito PP-EVA-Pi-AC 3 meses, que obteve o maior índice de cristalinidade, corroborando com a maior estabilidade térmica mostrada nas curvas TG e DTG para este compósito.

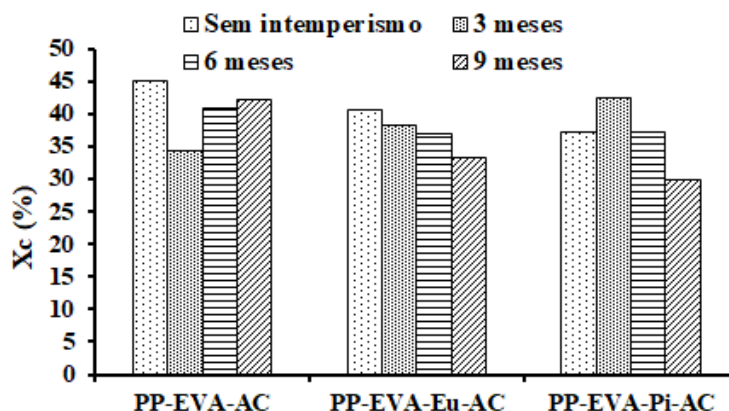


Figura 3 – Índice de cristalinidade (X_c) da matriz polimérica e dos compósitos obtido por DSC.

Conclusão

Analisando os resultados obtidos, pode-se visualizar que há uma menor estabilidade térmica dos compósitos PP-EVA-Eu-AC e PP-EVA-Pi-AC com 9 meses de intemperismo, indicando que a amostra começa a perder massa e se decompor com uma temperatura inferior. Assim, o efeito da degradação foto-oxidativa e hidrólise causadas pela exposição às condições climáticas fica evidenciada pela amostra com maior tempo de exposição ao intemperismo natural, onde ocorre a cisão das cadeias poliméricas. Pelas curvas DTG verifica-se também que as amostras com 9 meses de exposição apresentaram um pico de temperatura de decomposição inferior, confirmando assim uma maior degradação. Uma contribuição da cisão de moléculas foi o aumento da cristalinidade da matriz polimérica (PP-EVA). Embora as reações de oxidação ocorram preferencialmente nas regiões amorfas, as superfícies dos cristais também são afetadas, resultando em diminuição na temperatura de fusão, que foi observada pelos ensaios de DSC.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Univates e à UFRGS pelo suporte na realização dos ensaios.

Referências

1. M.R. Sanjay; B. Yogesha *Materials. Today: Proceedings* 2017, 4, 2747.
2. A. Ashori *Biores. Techol.* 2008, 99 (11), 4667.
3. G. Liang; J. Xu; S. Bao; W. Xu *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, 3980.
4. A. Ammalaa; S. Batema; K. Deana; E. Petinakisa; P. Sangwana; S. Wonga; Q. Yuana; L. Yua; C. Patrickb; K.H. Leongb *Progr. Polym. Sci.* 2011, 6, 1049.
5. S. Butylina; S. Hyvarinen; T. Karki *Polym. Degrad. Stab.* 2012, 97, 345.
6. A.L. Catto. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 2012.
7. J. Brandrup, E.H. Immergut. *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 2009.
8. M. Poletto; V. Pistor; R.M.C. Santana; A.J. Zattera *Mater. Res.* 2012, 15, 427.
9. H.S. Kim; S. Kim; H.J. Kim; H.S. Yang *Thermochim. Acta.* 2006, 451, 188.
10. M.S. Rabello, J.R. White. *Antec'97*, Toronto, 1997, 1742.
11. B. Wunderlich. *Macromolecular Physics. Vol. 2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, Academic Press, New York, (1976).