



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de
poliestireno e MDF**

Juliana Cristina Kreutz

Toledo – PR, 2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de poliestireno e MDF

Juliana Cristina Kreutz

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Gaffo Freitas

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Kreutz, Juliana Cristina

Propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de poliestireno e MDF : Propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de poliestireno e MDF / Juliana Cristina Kreutz; orientador(a), Luciana Gaffo Freitas ; coorientador(a), Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, 2019.

43 f.

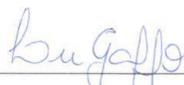
Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

1. Valoração de resíduos. 2. Sustentabilidade. 3. Poluição. I. Freitas , Luciana Gaffo . II. Bittencourt, Paulo Rodrigo Stival . III. Título.

JULIANA CRISTINA KREUTZ

Propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de poliestireno e MDF

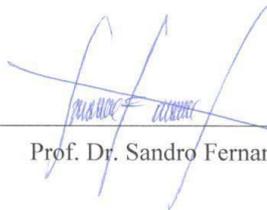
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química, área de concentração Química, linha de pesquisa Obtenção e Aplicação de Materiais (OAMat), APROVADA pela seguinte banca examinadora:



Orientadora Profa. Dra. Luciana Gaffo Freitas



Profa. Dra. Edna Possan



Prof. Dr. Sandro Fernando Stolf

Toledo, 22 de março de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela razão do meu ser e pela força nos momentos difíceis.

Ao meu esposo, meus pais e irmã, pela contribuição e paciência, que fez com que eu alcançasse mais esse objetivo em minha vida.

À professora Dr^a. Luciana Gaffo Freitas pela orientação durante a realização deste trabalho. Ao professor Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt pelo apoio e co-orientação ao trabalho realizado.

Aos colegas do LADUR (Laboratório de Durabilidade) do LADEMA (Laboratório de Desempenho, Estruturas e Materiais) da UNILA, pela colaboração nos ensaios de degradação acelerada por UV.

A todos que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	7
LISTA DE FIGURAS	8
1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	11
2.1 GERAIS	11
2.2 ESPECÍFICOS	11
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1 COMPOSTOS POLIMÉRICOS.....	12
3.4 MATERIAIS COMPÓSITOS.....	13
3.5 RESISTÊNCIA E ESTABILIDADE	16
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	21
5.2 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO AO ENVELHECIMENTO ACELERADO EM CÂMARA DE UV	30
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

DTGA - Termogravimetria derivada

EPS- Poliestireno expandido

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

MDF – *Medium density fiberboard*

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

PS-M0 – Somente poliestireno no corpo de prova

PS-M2 – Mistura de poliestireno com 2% em massa de MDF

PS-M4 – Mistura de poliestireno com 4% em massa de MDF

PS-M6 – Mistura de poliestireno com 6% em massa de MDF

PS-M8 – Mistura de poliestireno com 8% em massa de MDF

PS – Poliestireno

Tg - Transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

WPC - *Wood Plastic Composite*

UV- Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da parede celular vegetal. Adaptado de Santos e colaboradores (2010).	9
Figura 2: Fórmula estrutural do poliestireno.	12
Figura 3: Representação da formação do material compósito reforçado por fibras curtas (20).	14
Figura 4: Comportamento da curva de resistência à tração.	17
Figura 5: Aspecto de resíduo de MDF após preparação para uso.	18
Figura 6: Disposição dos corpos de prova nos porta-amostras da câmara de UV.	19
Figura 7: Espectro de FTIR para o resíduo de MDF puro.	21
Figura 8: Espectro de FTIR para a matriz de PS.	22
Figura 9: Curva de TGA e DTG do resíduo de MDF.	23
Figura 10: Curva de TGA e DTG da matriz polimérica.	24
Figura 11: FTIR do resíduo de MDF, da matriz virgem de PS e dos compósitos de PS com 2, 4, 6 e 8% em massa de MDF.	25
Figura 12: DTG dos compósitos de MDF e da matriz polimérica.	26
Figura 13: DSC dos compósitos de MDF e da matriz polimérica virgem.	27
Figura 14: Módulo de elasticidade das amostras com diferentes teores de resíduo de MDF em PS virgem.	28
Figura 15: Micrografia por MEV da superfície de fratura de tração das amostras com diferentes teores em massa de resíduo de MDF.	29
Figura 16: Compósitos de poliestireno reforçados com resíduo de MDF antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 15, 30, 60 e 90 dias.	30
Figura 17: Micrografia por MEV da superfície de fratura das amostras de PS, PS-M4 e PS-M8 em 0 e 90 dias.	31
Figura 18: Resistência à tração das amostras com matriz de poliestireno antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por até 2160 horas.	32
Figura 19: DTG da matriz de PS pura, em diferentes tempos de envelhecimento acelerado por UV.	34
Figura 20: DSC da matriz de poliestireno em diferentes tempos de envelhecimento acelerado por UV.	35
Figura 21: DTG das amostras de poliestireno com 4% de MDF, em diferentes tempos de envelhecimento acelerado por UV.	36
Figura 22: DTG das amostras de poliestireno com 8% de MDF, em diferentes tempos de envelhecimento acelerado por UV.	36

PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE POLIESTIRENO E MDF

Juliana Cristina Kreutz

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar os compósitos de poliestireno com a incorporação de resíduos de *medium density fiberboard* (MDF), visando aplicação em materiais de engenharia. Foram desenvolvidos compósitos de poliestireno virgem (PS) reforçados com resíduo de MDF, considerando a influência do teor de fibras, utilizando os teores de 0, 2, 4, 6 e 8% em massa do resíduo. Os compósitos foram obtidos por meio de uma homogeneização manual, seguida de extrusão em monorroscas e moldagem por injeção. Os compósitos foram avaliados quanto à sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os grupos funcionais foram identificados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e o comportamento térmico foi analisado por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Testes mecânicos e estudo de degradação sob radiação ultravioleta (UV) também foram realizados. Os resultados demonstraram que as melhores propriedades foram obtidas para o compósito com 2% em massa de resíduo MDF. Verificou-se que a adição do resíduo aumenta a estabilidade térmica do poliestireno quando comparado à sua forma pura, o que corrobora com a ideia de incorporar esse resíduo no polímero, considerando que o mesmo é descartado de maneira inadequada na natureza. A morfologia dos compósitos mostrou homogeneidade, bem como poucos vazios após a fratura do material. Nos testes de degradação sob radiação UV verificou-se que a presença da fibra não impediu a degradação do material, no entanto, observou-se que a presença do resíduo MDF retarda o processo de degradação da matriz, quando avaliada por meio de resistência à tração. Concluiu-se que o uso do resíduo MDF é viável na obtenção de compósitos poliméricos, reduzindo a quantidade dos mesmos que são inadequadamente descartados. Compósitos de poliestireno reforçado com resíduos de MDF têm boas propriedades e podem ser usados como materiais para aplicações de engenharia.

Palavras-chave: Valoração de resíduos, poluição, sustentabilidade.

MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLYSTYRENE AND MDF COMPOSITES

Juliana Cristina Kreutz

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the polystyrene composites with the incorporation of residue of medium density fiberboard (MDF), aiming application in engineering materials. It was developed virgin polystyrene (PS) composites reinforced with MDF residue, considering the influence of the fiber content, using the contents of 0, 2, 4, 6 and 8% by mass of the residue. The composites were obtained by means of a manual homogenization, followed by extrusion in monorroscas and injection molding. The composites were evaluated for their morphology by scanning electron microscopy (SEM). The functional groups were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the thermal behavior was analysed by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Mechanical tests and degradation study under ultraviolet (UV) radiation were also carried out. The results demonstrated that the best properties were obtained for the composite with 2% by mass of MDF residue. It has been found that the addition of the residue enhances the thermal stability of the polystyrene when compared to its pure form, which corroborates the idea of incorporating that residue into the polymer, considering that the same which is inappropriately discarded in the nature. The composites morphology showed homogeneity, as well as few voids after the material fracture. In the tests of degradation under UV radiation it was verified that the presence of the fiber did not prevent the degradation of the material, however, it was observed that the presence of the MDF residue delays the degradation process of the matrix, when evaluated by means tensile strength. It was concluded that the use of the MDF residue is feasible in obtaining polymeric composites, reducing the amount of the same that are inadequately discarded. Composites of polystyrene reinforced with MDF residue have good properties and can be used as materials for engineering applications.

Keywords: Waste valuation, pollution, sustainability.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a preservação do meio ambiente promove várias discussões, visto que os problemas ambientais estão ligados principalmente à poluição, geração de resíduos e diminuição de matéria-prima na natureza. Isso não se refere somente aos processos produtivos, mas também ao consumismo desenfreado da sociedade capitalista. A quantidade de resíduos sólidos que vem sendo gerada pela humanidade nos últimos anos desperta a atenção para a problemática associada ao seu descarte, desafiando os pesquisadores e as empresas a buscarem soluções eficazes para a questão, aliadas à conscientização social. A disposição em aterros e a incineração são os métodos mais baratos para a destinação de produtos pós-consumo, porém esta destinação gera um grave problema para o meio ambiente (1).

À medida que a humanidade foi desenvolvendo novas tecnologias e ampliando seu domínio sobre os elementos e a natureza, os impactos ambientais foram se ampliando. Atualmente, o meio ambiente tem sido prejudicado devido ao consumismo exagerado e à utilização abusiva dos recursos naturais (2). Matérias-primas são extraídas da natureza de modo desenfreado, no intuito de obter produtos para consumo humano, que são rapidamente substituídos por novos e acabam sendo descartados de forma inadequada, acumulando mais lixo no ecossistema. A Lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) é bastante atual e prevê a prevenção e a redução na geração de resíduos. A proposta dessa lei é a prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos (3).

A partir da discussão acima, fica claro que a sustentabilidade deve orientar a situação atual, buscando tornar o planeta habitável para as próximas gerações. É fundamental o desenvolvimento de métodos e materiais que minimizem uso de combustíveis fósseis, utilizem resíduos e sejam inertes no ambiente (4).

A madeira é considerada um material ambientalmente correto, pois é natural, renovável, biodegradável e pode ser reaproveitada. É quimicamente composta por carbono, hidrogênio e oxigênio, estruturados para formar seus três principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina (5). O esquema da parede vegetal contendo seus constituintes pode ser observado na Figura 1.

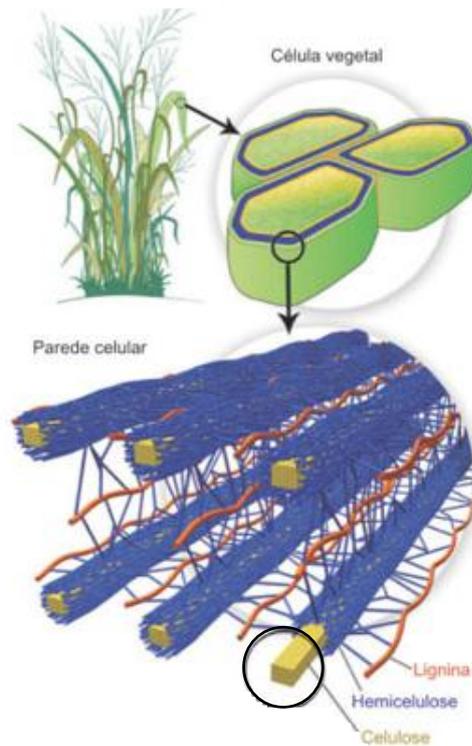


Figura 1: Esquema da parede celular vegetal. Adaptado de Santos e colaboradores (2010).

No ano de 2015 os resíduos de madeira totalizaram 17.194.000 m³, aproximadamente 6.877.600 toneladas (7). Por muitos anos, os resíduos de madeira foram principalmente eliminados em aterros ou por incineração, porém atualmente, a reciclagem destes é incentivada devido à falta de espaço em aterros e à proibição da incineração para resíduo que emite componentes tóxicos. Assim, painéis e blocos de madeira transformada como o MDF são potenciais produtos reciclados à base de madeira (8) tendo em vista sua toxicidade e impedimento de incineração.

O Brasil é um dos principais produtores e fornecedores de painéis de madeira do mundo. É o sexto maior fabricante mundial (10.371.000 m³ / ano) e produz 63% de todos os painéis fabricados na América do Sul (9). Os mais populares são painéis de fibra de média densidade (MDF) e de alta densidade (HDF), aglomerados de partículas ou painéis de partículas de densidade média (MDP), chapas orientadas (OSB) e produtos à base de folheados, incluindo madeira compensada e folheados laminados (10). Estes painéis de fibras são geralmente fabricados a partir de fibras de madeira, que são usadas para MDF, com densidade entre 450 e 800 kg / m³ (11) e têm sido cada vez mais produzidos, devido aos incentivos governamentais em reduzir resíduos e emissões na indústria madeireira e outras atividades florestais.

O MDF consiste num painel de fibras de madeira de densidade média, fabricado a

partir de fibras de pinus ou eucalipto, obtidas a partir do processo de corte da madeira, sendo aglomeradas pela adição de resina sintética como ureia-formaldeído e parafina, submetidos à elevada pressão e temperatura (12). Entre 2009 e 2013, o mercado global de painéis de MDF cresceu 35%, com o Brasil sendo o quinto em termos de produção (13). A produção brasileira foi de 4.398.000 m³ em 2015 (7). O valor anual de capacidade de produção de MDF no Brasil é de 5,7 milhões de m³ de painéis, além disso, o último relatório da ABIPA (Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira) revela que o MDF tem a maior taxa de consumo doméstico (3.654.472 m³ / ano) no país (14).

Apesar da perspectiva de mercado altamente favorável, a manufatura de MDF no Brasil tem sofrido pressão para reduzir impactos ao meio ambiente e à saúde humana. Como o MDF pode ser encontrado na maioria dos móveis residenciais/comerciais e arquitetura de interiores do setor imobiliário, há uma necessidade de realizar estudos que visem melhorar o perfil ambiental dos resíduos provenientes da utilização do MDF (14). Tais preocupações ambientais e conseqüentemente econômicas causaram interesse no desenvolvimento de técnicas para resolver a problemática da destinação inadequada do resíduo de *medium density fiberboard* (MDF). Na maioria das vezes esse resíduo é queimado para geração de energia, provocando impactos ambientais devido aos gases tóxicos emitidos, provenientes das resinas, parafinas e extratos da madeira encontrados nestes produtos.

Propõem-se neste estudo avaliar o desempenho mecânico e térmico de um compósito polimérico, associando o resíduo de MDF como reforço, submetido a condições de envelhecimento ambiental acelerado por radiação ultravioleta (UV). Essas condições ambientais adversas podem ser encontradas em aplicações com vários tipos de ambientes e condições de trabalho, tais como bancos, decks, estruturas náuticas ou qualquer outra aplicação onde a estrutura fique exposta ao meio ambiente. Sendo assim, é fundamental o estudo da degradação do compósito, relacionado às propriedades térmicas e mecânicas do material, numa visão de possíveis aplicações em ambientes externos sob ação do sol e chuva.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAIS

Avaliar a viabilidade técnica de utilização de resíduos de MDF na preparação de compósitos poliméricos com poliestireno.

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência de diferentes teores de resíduo de MDF nas propriedades dos compósitos produzidos.
- Avaliar a influência da degradação UV nas propriedades dos compósitos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 COMPOSTOS POLIMÉRICOS

A produção de plásticos no mundo foi de 168 milhões de toneladas em 1999 para 342 milhões de toneladas em 2017 e a ONU (15) estima que a produção em 2050 chegue a 33 bilhões. Assim, a problemática dos resíduos plásticos torna-se cada vez mais séria, sendo necessário o desenvolvimento de processos de reciclagem mais eficazes (16). Para a maioria das aplicações, os produtos têm alguns meses de ciclo de vida e, em seguida, grande parte é eliminada através de queima a céu aberto e em depósitos de resíduos, trazendo riscos para a saúde. Geralmente, a recuperação deste não é economicamente viável (17) devido à ampla disponibilidade de matéria prima virgem. Os problemas com os resíduos plásticos vão desde a acumulação em oceanos até a lotação dos aterros sanitários, afetando a vida selvagem e possivelmente também a saúde humana (18).

O poliestireno (PS) é um polímero termoplástico obtido por meio da polimerização em massa, solução, suspensão ou emulsão do monômero de estireno. A temperatura ambiente o PS comporta-se como um polímero vítreo apresentando reduzida absorção de energia no momento do impacto, devido à ausência de mobilidade local de segmentos de cadeia, já que sua temperatura de transição vítrea (T_g) ocorre entre 90 e 100 °C (19). A presença do anel aromático na estrutura macromolecular proporciona ao PS rigidez, transparência e dureza (20). Na Figura 3 é apresentada a estrutura química do PS.

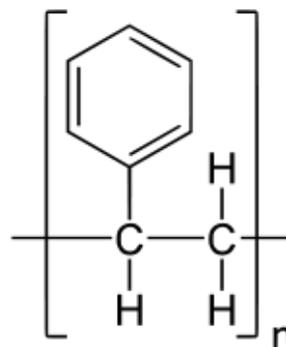


Figura 2: Fórmula estrutural do poliestireno.

São produzidos mundialmente 13 milhões de toneladas de PS por ano (18), sendo usado em artigos de baixo custo, peças descartáveis, tais como copos e pratos, bem

como em peças internas de geladeira, chapas para box, embalagens transparentes, utilidades domésticas, dentre outras aplicações. As formas comuns de poliestireno amplamente utilizados na indústria são principalmente poliestireno de uso geral (GPPS), poliestireno expandido (EPS) e poliestireno de alto impacto (HIPS).

O problema dos resíduos plásticos não pode ser resolvido por incineração, pois contribui para a emissão de gases de efeito estufa como o NO_x, SO_x, CO_x, que causam alterações climáticas e liberam compostos cancerígenos (17). A reciclagem energética dos termoplásticos, como o poliestireno, é considerada uma alternativa para a reutilização desse material. Consiste em submeter os resíduos poliméricos à combustão com excesso de oxigênio (garantindo a combustão completa do material), obtendo-se como produto energia na forma de calor, emissões gasosas de dióxido de carbono, que é menos nocivo que o monóxido de carbono (produto da combustão incompleta) e água (21). O processo é uma fonte alternativa de geração de energia e por isso cabe uma ampla pesquisa e discussão de sua viabilidade técnica, econômica e ambiental para implantação, principalmente em países com abundância de fontes mais tradicionais ou empresas de médio e pequeno porte que não estão aptas a desenvolver esse tipo de investimento.

Nesse sentido, o poliestireno (PS) gera grande preocupação, pois é um dos seis principais polímeros mais produzidos e consumidos, contribuindo para a poluição mundial (22). Desta forma, cada vez mais estão sendo investigados métodos para reciclar, reutilizar e reduzir esses resíduos, o que poderia reduzir a poluição, preservando os recursos naturais fontes de energia (4).

3.4 MATERIAIS COMPÓSITOS

À luz dos problemas associados à grande utilização de produtos a base de petróleo, é crucial recorrer a técnicas e processos que incentivam o desenvolvimento de materiais baseados em compósitos. Esses materiais seriam principalmente capazes de reduzir a dependência de combustíveis fósseis e minimizar os resíduos simultaneamente (4).

Os compósitos são constituídos por dois ou mais materiais, formando uma classe de materiais heterogêneos que diferem nas propriedades físicas e químicas de cada um. A finalidade da composição de diferentes materiais é criar um novo material adequado às diversas situações de uso. Como pode ser observado na Figura 4, trata-se de uma matriz (ligante) que dá forma à peça e transfere os esforços para o material de reforço. A matriz pode ser composta por material metálico, cerâmico ou polimérico (23).

O uso de fibras naturais como reforço em materiais compósitos apresenta um grande potencial para melhorar o desempenho de polímeros em aplicações tecnológicas, além do fato das fibras naturais apresentarem baixo custo, abundância e biodegradabilidade (24).

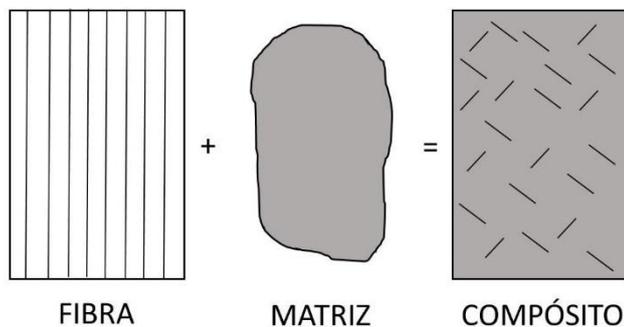


Figura 3: Representação da formação do material compósito reforçado por fibras curtas (20).

A fase de reforço tem como principais funções suportar o esforço aplicado ao material proporcionando rigidez, resistência, estabilidade térmica e também outras propriedades estruturais. A matriz, por sua vez, proporciona forma estrutural ao material transferindo o esforço mecânico para o reforço, a matriz também isola as fibras ou partículas permitindo que cada fibra ou partícula possa agir isoladamente evitando assim a propagação de trincas, além de melhorar o acabamento superficial (20). Uma característica própria dos compósitos é a versatilidade de aplicações em função do largo espectro de propriedades físicas, químicas e mecânicas que podem ser obtidas pela combinação de diferentes tipos de matrizes e pelas várias opções de forma e tipo de reforço (23).

A dependência crescente da utilização de combustíveis fósseis em produtos, criaram uma consciência entre os países para recorrer a uma abordagem mais renovável e sustentável (4). Nesse sentido, há vários estudos sobre a obtenção de compósitos. Asthana e colaboradores realizaram estudos para desenvolver persianas de portas utilizando poliestireno expandido (EPS) de placas de MDF. O EPS seria o material de núcleo e a placa de fibra de média densidade (MDF) o material de revestimento e enquadramento. Um adesivo à base de líquido de casca de castanha de caju e resina de poliuretano foi desenvolvido para unir o material do núcleo com a estrutura do núcleo e o material de revestimento (25). Assim, um novo material foi desenvolvido, sendo útil para a indústria da construção.

No estudo de Vianna e colaboradores, o poliestireno de alto impacto (HIPS) com diferenças na distribuição do tamanho de partículas, foi utilizado na preparação de

compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira, verificando um melhor desempenho em termos de resistência e rigidez específica quando comparado com o polímero sem o resíduo (26). Outro estudo utilizou fibras de algodão como material de reforço em materiais compósitos poliméricos, utilizando o poliestireno como matriz. Os compósitos foram avaliados e observou-se que com a adição da fibra de algodão, ocorre aumento na rigidez e no módulo de elasticidade do polímero (27).

Binhussain e colaboradores produziram uma madeira artificial ecológica para aplicação estrutural, reciclando resíduos mistos de plástico e do desperdício de folhas de palmeiras. Os plásticos utilizados foram policarbonato (PC), poliestireno (PS) e cloreto de polivinila (PVC). Os resultados foram comparados com a madeira natural, e o MDF. Os compósitos plásticos de madeira desenvolvidos apresentaram menor absorção de água, queima linear e maior densidade do que a madeira natural e o MDF, podendo ser muito útil em estruturas externas (28). Poliuretano, proveniente da indústria de calçados, e resíduos de MDF foram usados para desenvolver um compósito com propriedades físicas e mecânicas adequadas para a aplicação na indústria de base de calçados (29).

Ligowski e colaboradores estudaram sobre o desenvolvimento de compósitos obtidos a partir de fibras de bagaço de cana-de-açúcar e polímeros reciclados como o polietileno de alta densidade (PEAD) e o poliestireno (PS). Os compósitos obtidos possuíram uma boa resistência a flexão (30). Gomes e colaboradores estudaram a viabilidade de utilização de resíduos de MDF em pó na preparação de compósitos em matriz de resina de poliéster ortoftálica. Os resultados mostram a diminuição das propriedades mecânicas em até 53% e aumento no índice de absorção de água (31). Assim, o compósito proposto apresenta propriedades tecnológicas viáveis para fabricação de peças e estruturas que solicitem menores esforços mecânicos como embalagens, estantes, objetos de decoração, entre outros.

O desempenho de um material compósito é resultado do comportamento conjunto entre reforço e matriz. A interface é uma região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito, sendo a principal responsável pela transferência de esforços mecânicos da matriz para o reforço, entretanto se não houver adesão entre as fases, esta pode atuar como região de formação de vazios e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico do material (32). A incompatibilidade entre a matriz de alguns polímeros e o reforço requer a utilização de agentes compatibilizantes, promovendo ligações químicas entre as fases (33). Uma interface adequada poderia melhorar a resistência e a tenacidade do compósito, bem como estabilidade ambiental

(34). Os compósitos poliméricos reforçados com madeira (*WPC-Wood Plastic Composites*) tem apresentado um potencial de mercado promissor, visto que a taxa de crescimento anual nos Estados Unidos é de cerca de 18%, enquanto na Europa é de 14%. Setores da construção civil, embalagem, automotivo e aeroespacial estão cada vez mais interessados em integrar esses compósitos em seus produtos (5). O processo básico envolve a mistura do polímero e da madeira, um pouco acima do ponto de fusão do polímero, depois moldar a mistura em formas e tamanhos desejáveis (4). De acordo com o Serviço Brasileiro de Normas Técnicas (35), a madeira plástica vem ganhando espaço na arquitetura, na construção civil e também na decoração de áreas externas. Produtos como mourões, cercas, currais, bancos de praça, postes, tábuas, decks, são exemplos de algumas das suas diversas utilidades.

As características da madeira plástica são adequadas para essas estruturas, pois, por ter o plástico como maior constituinte, a madeira plástica se sobressai muito à convencional quando instalada em ambientes próximos a piscinas e regiões litorâneas, devido à alta resistência à umidade e agentes biológicos.

3.5 RESISTÊNCIA E ESTABILIDADE

O envelhecimento por radiação UV é um problema crítico em compósitos poliméricos (36). A exposição a esse tipo de radiação pode causar degradação significativa em muitos materiais, pois produz radicais livres e reduz o peso molecular, causando deterioração das propriedades do material após certo tempo (37). Para garantir a durabilidade de um produto polimérico é necessário um estudo de estabilidade e degradação (38). Os materiais poliméricos podem sofrer degradação durante o processamento, pois fatores como a temperatura e os efeitos mecânicos podem modificar a estrutura ao longo do tempo devido a cisão da cadeia principal (39). A resistência à tração dos compósitos com fibras diminui de acordo com o tempo de exposição à irradiação UV. Com isso, as características de durabilidade de compósitos contendo fibras devem ser avaliadas (40).

Atualmente, os principais objetivos dos materiais compósitos são para aplicação estrutural. Assim, o estudo das propriedades mecânicas se sobressai, sendo o Módulo de Elasticidade, ou Módulo de Young, a propriedade de maior interesse e que está diretamente relacionada com a rigidez do material. A Figura 5 mostra o comportamento de uma curva obtida da análise de resistência à tração.

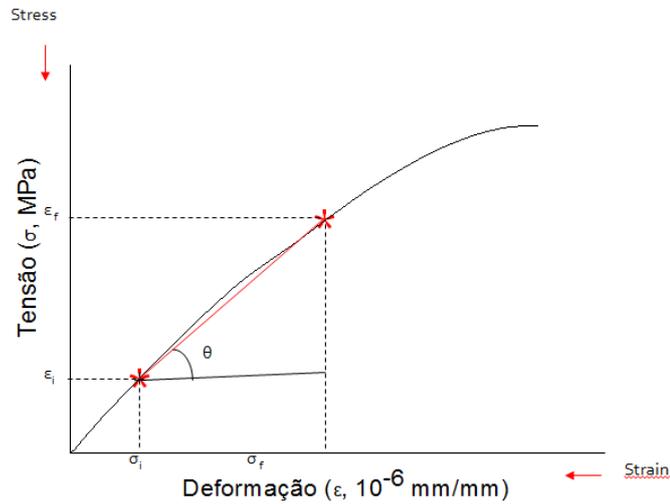


Figura 4: Comportamento da curva de resistência à tração.

O Módulo de Young (E) é calculado pela Equação 1, utilizando valores de Tensão (σ) e Deformação (ε) obtidos.

$$E = \sec(\theta) = \frac{(\sigma_f - \sigma_i)}{(\varepsilon_f - \varepsilon_i)} \quad (1)$$

No caso do poliestireno (PS), matriz polimérica utilizada para este estudo, pode ser considerado um dos materiais mais importantes da indústria plástica moderna e, tem sido utilizado em todo o mundo, devido às suas excelentes propriedades físicas e baixo custo. O mecanismo do PS fotólise no estado sólido (filme) depende da mobilidade de radicais livres na matriz polimérica e sua recombinação bimolecular. Assim, pesquisa em degradação e envelhecimento de polímeros é extremamente intensiva e novos materiais estão sendo sintetizados com um vida útil pré-programada (37).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os resíduos produzidos na etapa de corte das chapas de MDF foram doados pela empresa N. J. Móveis Sob Medida, localizada no município de Serranópolis do Iguaçu, estado do Paraná. Os mesmos foram submetidos à secagem em estufa a 120 °C até massa constante. Posteriormente, uniformizou-se a granulometria do mesmo entre 30-35 mesh, utilizando peneira granulométrica. O material obtido desta preparação pode ser observado na Figura 6, sendo o utilizado na preparação dos corpos de prova.



Figura 5: Aspecto de resíduo de MDF após preparação para uso.

Para obtenção dos compósitos foi utilizada a matriz polimérica virgem (Sigma-Aldrich®) na forma de *pellets*, cujas propriedades estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades do poliestireno virgem (SIGMA-ALDRICH, 2019).

Propriedade	Valor
Índice de fluidez (200°C, 5 kg)	2-4 g/10 min
Temperatura de transição vítrea (Tg)	95°C
Densidade (à 25°C)	1,04 g/mL
Alongamento (ASTM D 638)	1,5%

Para obter os corpos de prova, homogeneizou-se a mistura da matriz polimérica e do resíduo de MDF em um frasco, com auxílio de espátula. Essa mistura foi transferida

para uma extrusora monorroscas, marca AX PLÁSTICOS. As zonas de aquecimento foram programadas para: 160 °C, 175 °C e 200 °C, com velocidade de rotação da rosca de 45 rpm. O material removido da extrusora, após aquecimento, foi transferido para uma injetora modelo LHS 150-80, fabricante AX PLÁSTICOS. A temperatura de operação para o cabeçote foi de 220°C e para o molde, aproximadamente 20°C.

A Tabela 2 apresenta os códigos das formulações para os compósitos.

Tabela 2: Composição dos corpos de prova.

Étapas	Códigos das amostras	Teor de PS na matriz (% em massa)	Teor de MDF (% em massa)
1	PS-M0	100	-
2	PS-M2	98	2
	PS-M4	96	4
	PS-M6	94	6
	PS-M8	92	8

Os corpos de prova obtidos a partir dos compósitos desenvolvidos foram submetidos ao envelhecimento acelerado em câmara de UV, marca BASS, modelo “UUV Simulador Acelerado de Intempéries”. Para tal, foi adotado o ciclo 6 da norma ASTM G154-06 (41). As análises foram realizadas em triplicata durante 12 horas, sendo 8 horas de exposição ao UV a 1,55 W/m² com 340 nm a 60°C e 4 horas de condensação a 50°C. A Figura 6 mostra como esses corpos de prova foram dispostos no equipamento. As análises foram realizadas num total de 2016 horas (12 semanas) de exposição, sendo que as mesmas foram realizadas após duas, quatro, oito e doze semanas de exposição à degradação acelerada.



Figura 6: Disposição dos corpos de prova nos porta-amostras da câmara de UV.

Com o intuito de perceber a resistência à tração dos materiais obtidos, foram realizados ensaios de tração em triplicata utilizando o equipamento Texturômetro TA. HD Plus, marca Stable Micro Systems, de acordo com a norma ASTM D638-10.

Para observar o comportamento térmico de cada material obtido, bem como as temperaturas de decomposição, foram realizadas as análises térmicas utilizando o equipamento Perkin Elmer STA-6000, em atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL min⁻¹, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ com faixa de temperatura de 30 a 600 °C e massa de aproximadamente 10 mg.

A fim de identificar os principais grupos funcionais dos compósitos obtidos, estes foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), usando o modo refletância total atenuada (ATR). Essa análise foi realizada em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier Optica, resolução de 4 cm⁻¹.

Os compósitos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para visualizar a superfície dos mesmos e a interação entre o resíduo e a matriz polimérica. Para tanto, foi utilizado um aparelho FEI, modelo Quanta 250. As amostras, após fraturadas e fixadas, foram revestidas por pulverização catódica de ouro (≈60nm de espessura). As imagens de MEV foram obtidas aplicando uma diferença de potencial elétrico de aceleração do feixe de elétrons de 10,00 kV na magnificação de 10.000 vezes.

Análises de DSC foram realizadas para verificar os picos endotérmicos e exotérmicos do material quando submetido ao aquecimento. Para tal, foi utilizado o equipamento Perkin Elmer STA-6000, em atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL min⁻¹. A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e faixa de temperatura de 200 a 480 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Na Figura 7 é apresentado o espectro para o pó de MDF puro, que mostra bandas de absorção características dos constituintes do material. A banda em 3338 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H, correspondente à umidade adsorvida à celulose e também à resina ureia-formaldeído que é um dos constituintes do MDF (29). Em 2909 cm^{-1} é observado o estiramento C-H; em 1743 cm^{-1} é encontrada vibração correspondente ao grupo carbonila (C=O), pertencente a ligações de ácido carboxílico ou grupo éster. Outra banda relevante é a de 1656 cm^{-1} , referente à absorção de O-H e C-O conjugado (éter). Durante o processo de prensagem, a superfície das chapas pode alcançar até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que pode levar à abertura do anel de furfural presente no MDF (42). O estiramento C-O do grupo acetil, presente na lignina e hemicelulose, aparece em 1246 cm^{-1} , e em 1035 cm^{-1} , a vibração C-O e O-H dos polissacarídeos na celulose (43).

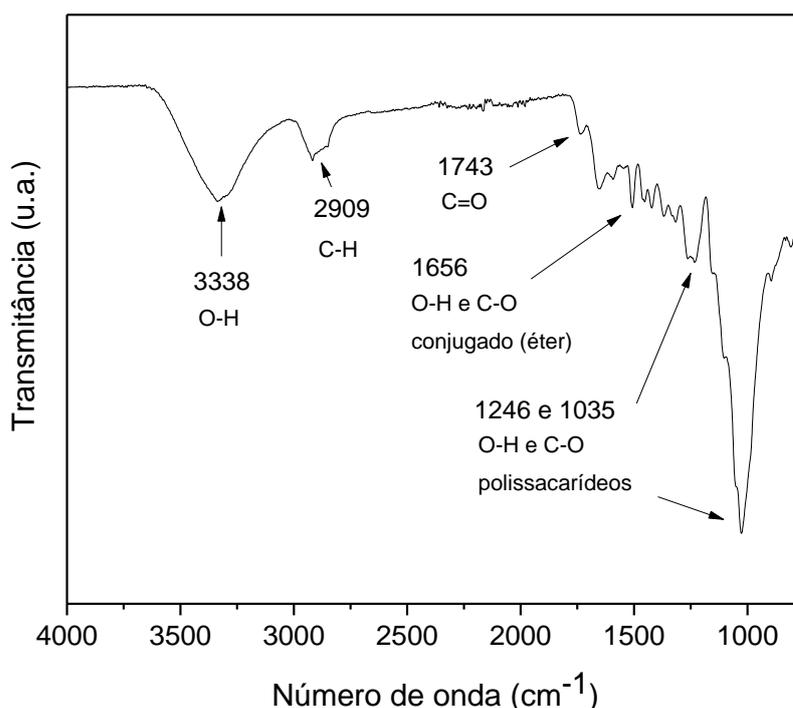


Figura 7: Espectro de FTIR para o resíduo de MDF puro.

A estrutura química da matriz polimérica virgem utilizada também foi analisada utilizando a técnica FTIR, podendo-se observar, na Figura 8, as principais bandas de absorção, destacadas na literatura (44). O PS apresenta bandas em 3025 cm^{-1} , associada ao estiramento C-H do anel aromático, em $2920\text{ e }2848\text{ cm}^{-1}$, relacionadas aos estiramentos assimétrico e simétrico do CH_2 . As bandas observadas em $1607\text{ e }1490\text{ cm}^{-1}$

são referentes ao estiramento C-C do anel aromático e, em 1450 cm^{-1} , está relacionado à vibração de flexão do CH_2 . As vibrações de flexão de C-H do anel aromático podem ser observadas em 1073 e 1020 cm^{-1} e deformação de C-H dos aromáticos em 750 e 690 cm^{-1} .

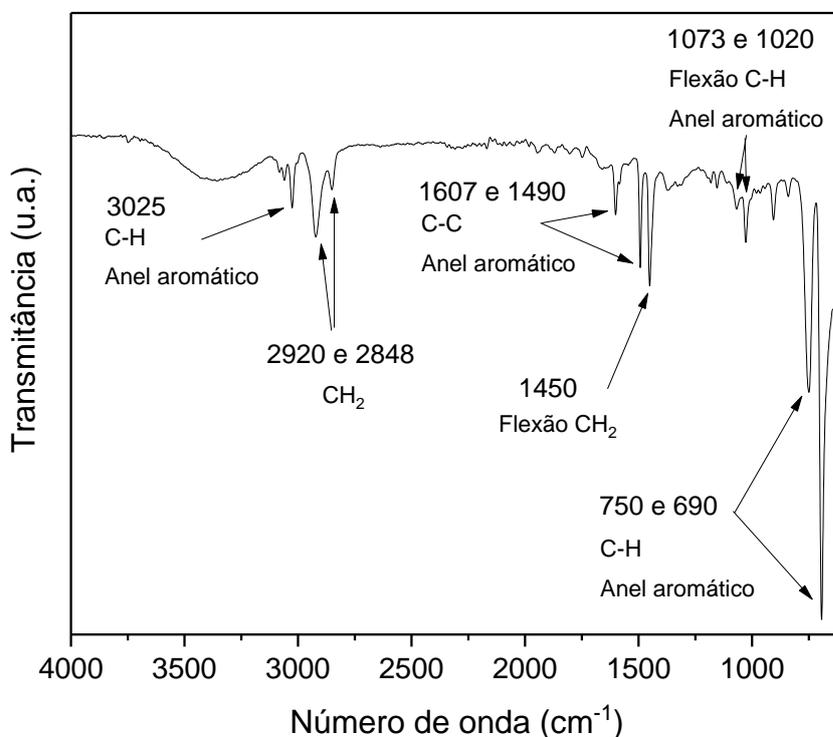


Figura 8: Espectro de FTIR para a matriz de PS.

Assim como a análise da estrutura química, foram realizadas análises térmicas das amostras, monitorando a massa das mesmas em função da temperatura. A Figura 9 mostra a curva de TGA obtida para o MDF. Foi observado que o primeiro evento de perda de massa ocorre entre 50 e 116°C , podendo ser atribuído à perda de umidade presente no resíduo, característica higroscópica típica de materiais constituídos de celulose (45).

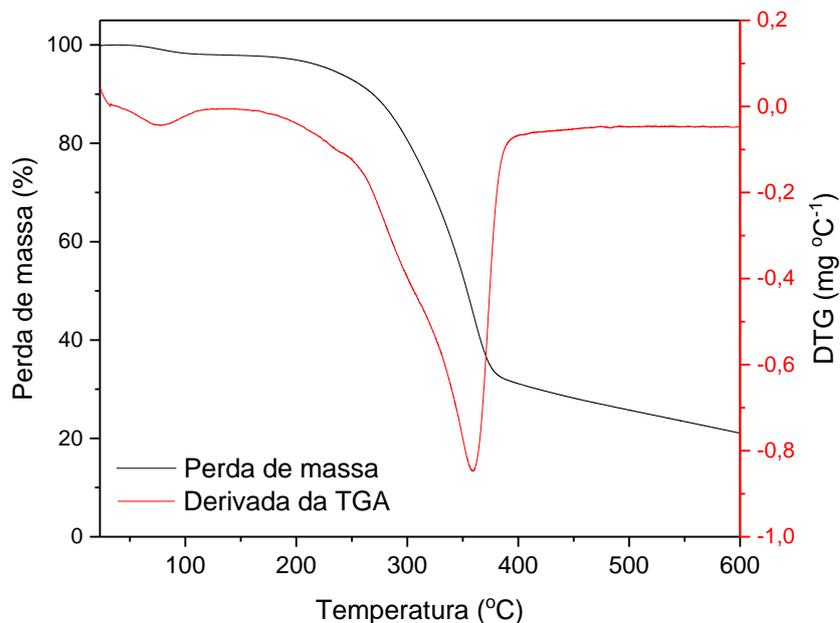


Figura 9: Curva de TGA e DTG do resíduo de MDF.

Foi observado que a temperatura extrapolada do início da perda de massa (T_{onset}) para o resíduo de MDF é 284°C. Khanjanzadeh e colaboradores (46) verificaram em seu estudo um resultado semelhante, mostrando que a perda de massa de MDF inicia em 285,4°C. Além disso, foi verificado que a 231°C apenas 5% da massa é perdida e, 10% de perda de massa ocorre à 268°C. O segundo evento de perda de massa em compósitos utilizando MDF ocorre entre 250 e 380°C e está associada à liberação de matéria volátil (31), sendo esta constituída por compostos químicos tóxicos e cancerígenos agregados à madeira e seus derivados, como o formaldeído, prejudicial à saúde humana e para o meio ambiente. Acima de 380°C ocorre a degradação de constituintes carbonosos, da lignina por exemplo.

Foi realizada a análise térmica também para a matriz polimérica virgem. O resultado obtido é observado na Figura 10.

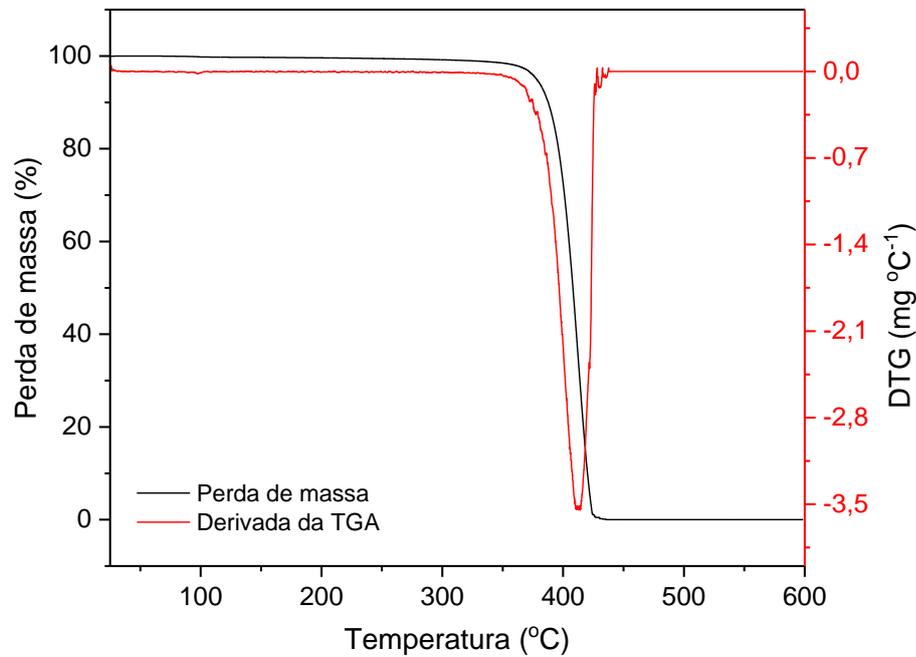


Figura 10: Curva de TGA e DTG da matriz polimérica.

Observa-se que a temperatura do início da degradação da matriz polimérica foi 387°C. No estudo de Botan e colaboradores (47) este material começou a se degradar, a uma temperatura em torno 360°C. Para Domingui e colaboradores (48), os resultados indicam a decomposição térmica do poliestireno puro a partir de 380°C. Assim como nestes trabalhos, verificou-se que a massa residual resultante do processo de queima do PS é praticamente nula.

As análises foram realizadas para os compósitos com pó de MDF e a matriz de poliestireno, que passaram pelas etapas de processamento (extrusão e injeção). Para avaliar o efeito de diferentes teores do resíduo de MDF nas propriedades dos compósitos foram desenvolvidas formulações que variam de 2, 4, 6 e 8% em massa de resíduo. A Figura 11 mostra o resultado comparativo das análises de FTIR para o poliestireno virgem, resíduo de MDF e para os compósitos produzidos (PS+MDF).

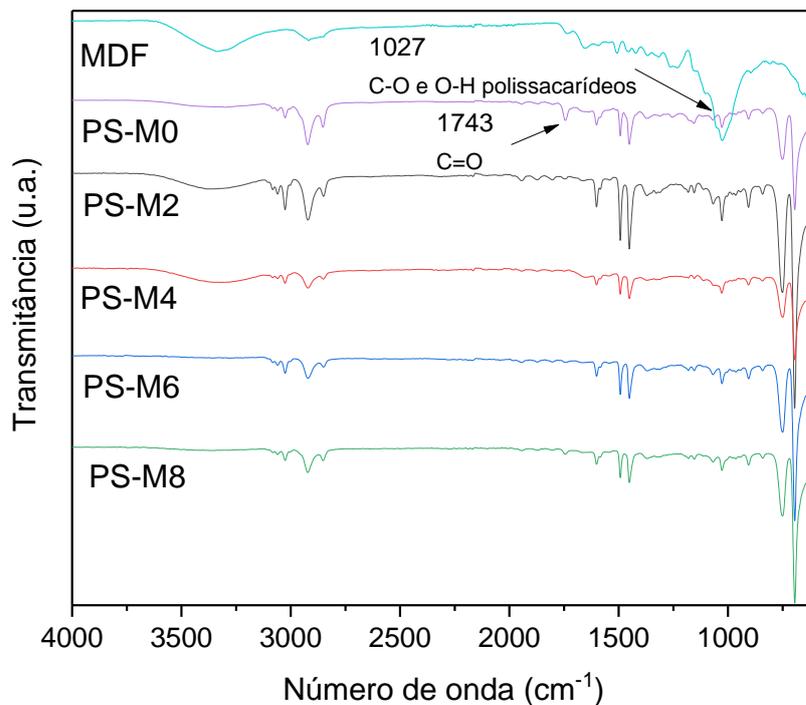


Figura 11: FTIR do resíduo de MDF, da matriz virgem de PS e dos compósitos de PS com 2, 4, 6 e 8% em massa de MDF.

Observando os resultados é possível verificar modificações da matriz polimérica em aproximadamente 1741 cm^{-1} , que corresponde às vibrações da carbonila (C=O) pertencente ao ácido carboxílico ou grupo éster da hemicelulose e em 1027 cm^{-1} , relacionado às vibrações C-O e O-H dos polissacarídeos na celulose. Isso indica que houve modificação da matriz polimérica virgem quando adicionado o resíduo de MDF, podendo ocasionar alterações das propriedades mecânicas dos compósitos em relação à matriz pura. Assim como para a estrutura química dos compostos estudados, foram comparados os resultados das análises termogravimétricas para o poliestireno virgem e para as amostras com diferentes teores de resíduo de MDF, apresentadas na Figura 12.

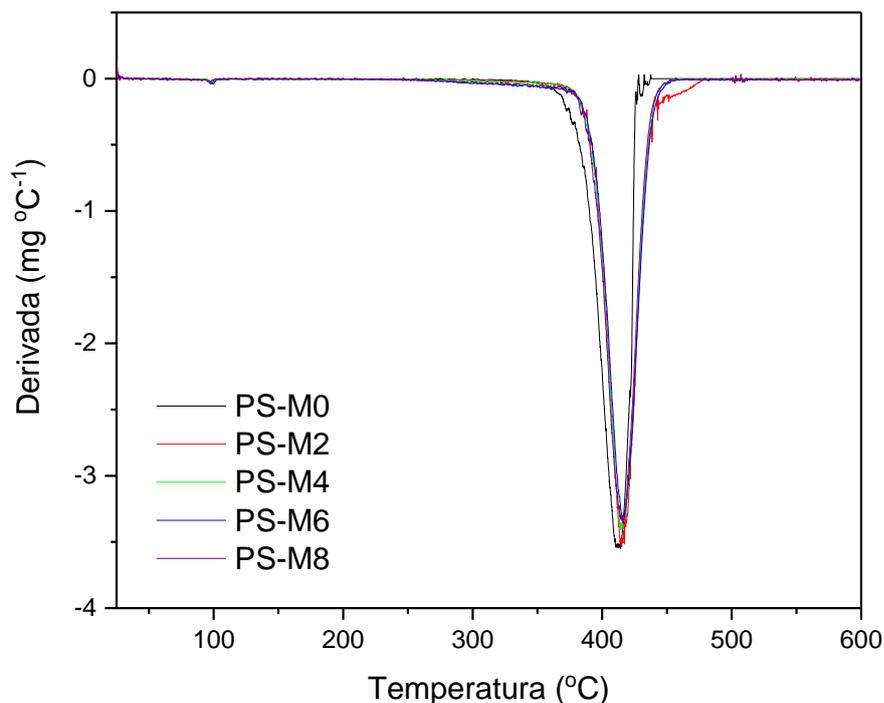


Figura 12: DTG dos compósitos de MDF e da matriz polimérica.

Algumas informações sobre dados do gráfico são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Temperatura para perda de 5 e 10% em massa dos compósitos com MDF e da matriz de poliestireno e de início de degradação do poliestireno e dos compósitos com resíduo de MDF

Amostra	Temperatura para 5% perda de massa (°C)	Temperatura para 10% perda de massa (°C)	T_{onset} (°C)
PS-M0	378	387	387
PS-M2	384	394	395
PS-M4	383	394	394
PS-M6	356	391	396
PS-M8	371	392	395

Observa-se que todas as amostras contendo MDF apresentam um único evento de perda de massa, assim como a matriz de poliestireno. Os resultados mostram que a adição de resíduo de MDF aumenta discretamente a temperatura em que inicia a degradação quando comparada à T_{onset} do PS puro. Percebe-se que a porcentagem de MDF utilizada não influencia na temperatura de degradação do compósito polimérico.

Conforme relatado por (49), os fenóis presentes na lignina eventualmente podem atuar como eliminadores de radicais livres, retardando a degradação térmica do polímero.

A temperatura de transição vítrea (T_g) do poliestireno puro e dos compósitos foram determinadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Na Figura 13 estão representadas as curvas obtidas. Foi observado que a T_g para o PS puro foi de 96 °C e para as amostras com MDF identificadas como PS-M4 e PS-M8, a T_g foi 99 e 102 °C, respectivamente. Essa análise foi feita somente para as amostras de PS puro, com 4% e 8% de MDF, pois estes são os pontos inicial, médio e final, respectivamente, do planejamento realizado neste estudo.

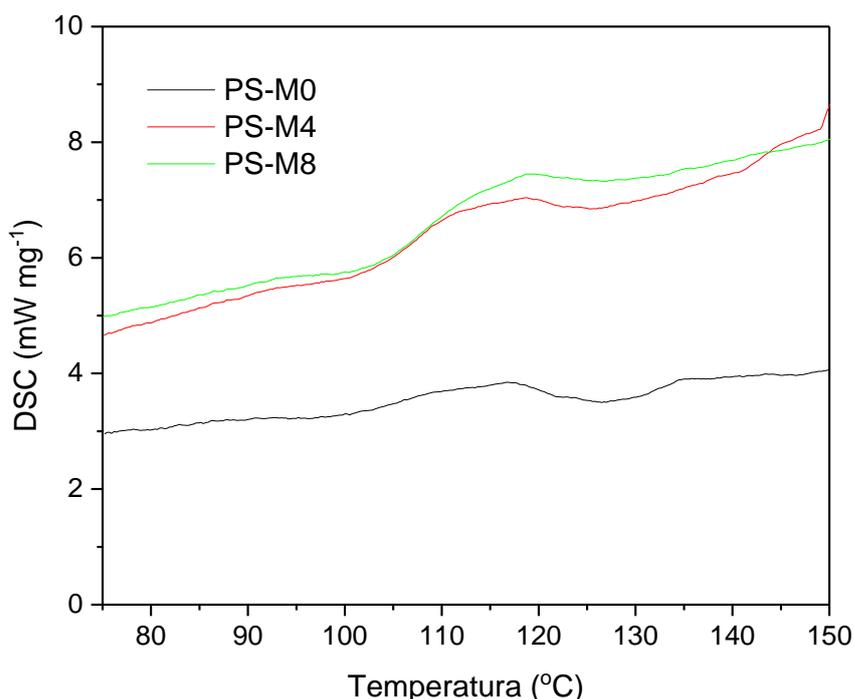


Figura 13: DSC dos compósitos de MDF e da matriz polimérica virgem.

De forma geral, as curvas para as três amostras observadas na Figura 13, mostram um ligeiro aumento no fluxo de calor, seguido de um pico endotérmico referente à transição vítrea dos materiais. Observa-se que, a adição de resíduo de MDF no compósito, também aumentou a temperatura de transição vítrea das amostras. Esse fato também foi verificado nos compósitos de EPS-r reforçados com fibras de madeira desenvolvidos por Poletto (33), onde nos compósitos não compatibilizados a adição das partículas de madeira ocasionou gradual aumento da T_g provavelmente associado com a inibição da mobilidade molecular dos segmentos de cadeia da matriz com a incorporação da carga. Observa-se que, a T_g obtida para a matriz polimérica pura no estudo foi 109,3°C, devido ao poliestireno se tratar da matriz de poliestireno expandido. Borrelly e colaboradores (39) apresentaram a T_g do PS virgem em seu estudo como sendo 93°C. Já

no estudo de Moraes e colaboradores (50) o valor encontrado para o poliestireno puro foi 107°C. E ainda, no estudo realizado por Oliveira e colaboradores (51) a T_g do PS 101°C para a sua forma pura e 98°C para a sua forma processada. Verifica-se então, que o valor encontrado neste trabalho é inferior ao encontrado na maioria ds estudos com a mesma matriz polimérica, podendo ser explicado pelo fato da matriz analisada ser processada na extrusão.

Para as amostras estudadas, obteve-se o módulo de elasticidade, conforme a Figura 14, realizadas em triplicata. A literatura traz que o módulo de Young obtido para poliestireno virgem comercial varia entre 2,28-3,34 GPa (52). Observou-se que a resistência à tração do poliestireno virgem deste estudo, apresentou valor reduzido em relação ao poliestireno virgem comercial, devido ao processamento a que ele foi submetido na extrusora.

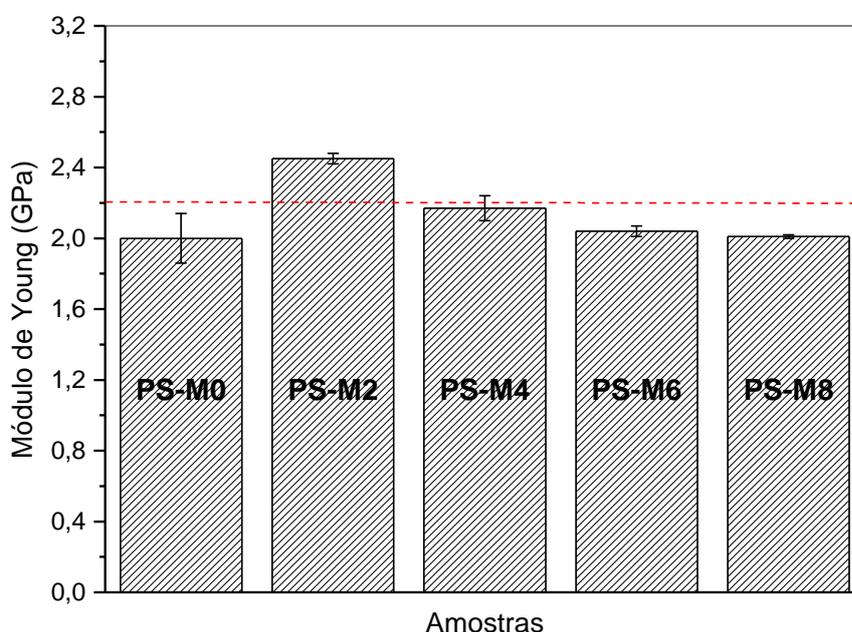


Figura 14: Módulo de elasticidade das amostras com diferentes teores de resíduo de MDF em PS virgem.

Foi verificado que compósitos com teores de 2 e 4% sofreram um menor alongamento do compósito e, portanto, possuem maior módulo de elasticidade quando submetidos aos ensaios de tração. Para os teores de 6 e 8% de resíduo de MDF, o módulo de elasticidade permaneceu inalterado ao poliestireno virgem, com resultados em torno de 2 a 2,3 GPa. No estudo de Borsoi e colaboradores (53) observou-se que o módulo de elasticidade aumentou em relação ao PS puro, sendo esse efeito mais pronunciado para o percentual de 20% de fibra de algodão com agente compatibilizante. Com o incremento do teor de fibras, as tensões passam a ser mais uniformemente distribuídas, com isso, a incorporação de fibras descontínuas na matriz polimérica

termoplástica melhora as propriedades de rigidez e resistência dos compósitos obtidos (54). Esse fato não foi verificado neste estudo, possivelmente devido à uma má homogeneização das amostras com maior teor de resíduo dentro da extrusora. Apesar da incorporação do resíduo de MDF não melhorar o módulo de elasticidade do material em comparação ao PS puro, deve-se levar em consideração que este método promove o encapsulamento do resíduo, que comumente é queimado e gera gases tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente. E ainda, houve o desenvolvimento de compósitos que apresentaram valores de comercialização requeridos pelo documento normativo ANSI A 208.1 (55). Nas normas, o valor para o módulo de elasticidade deve ser 2.300 MPa (2,3 GPa) para o módulo de elasticidade, sinalizando que o compósito de poliestireno com 2% resíduo de MDF pode ser utilizado na confecção de madeira plástica.

Também foi realizado um estudo da morfologia das amostras com diferentes teores de resíduo de MDF em matriz de poliestireno virgem, apresentado na Figura 15.

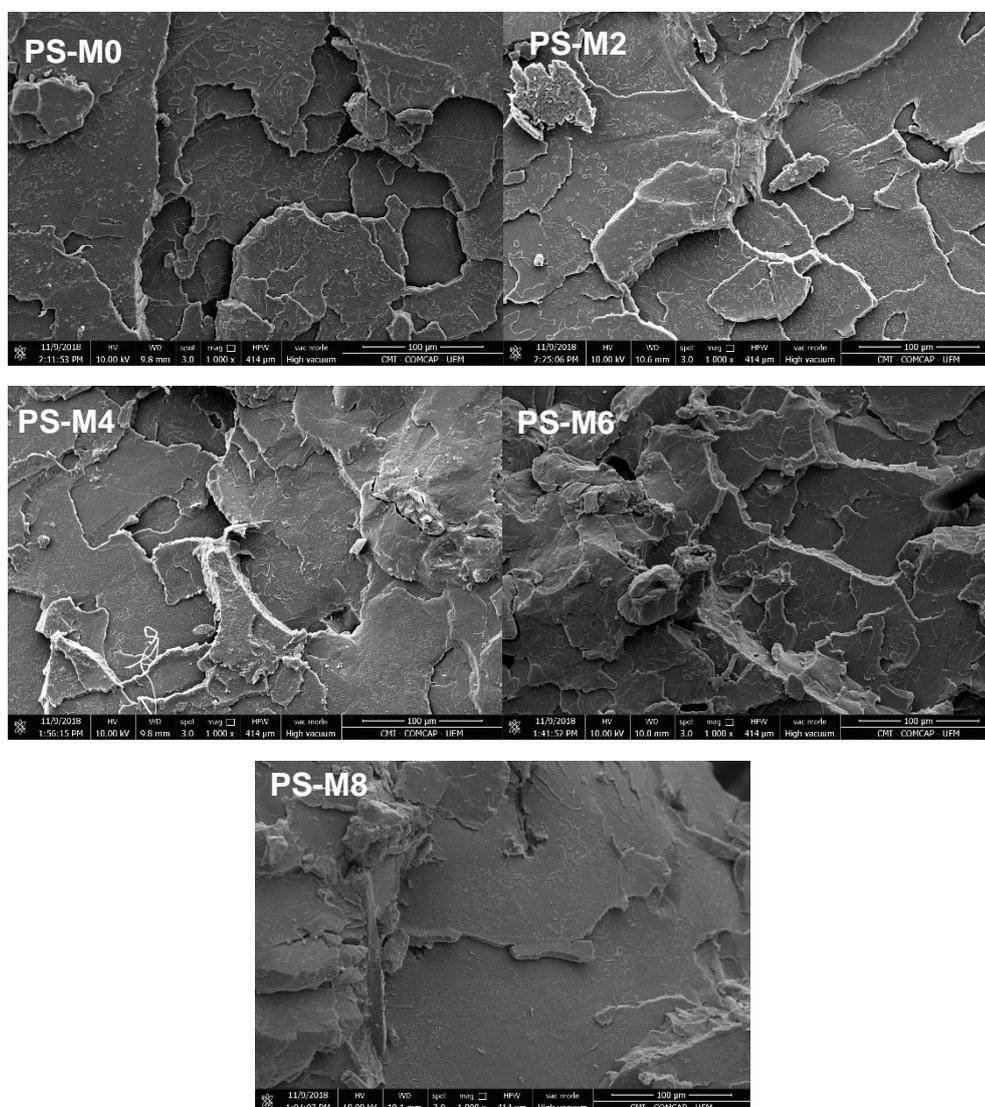


Figura 15: Micrografia por MEV da superfície de fratura de tração das amostras com diferentes teores em massa de resíduo de MDF.

É possível notar que não houve o aparecimento de muitos espaços vazios no material com o aumento do teor de resíduo de MDF, isso sugere uma boa adesão entre a matriz polimérica e o resíduo. O mesmo foi verificado no estudo de Talgatti e colaboradores (56), que analisou propriedades mecânicas dos compósitos de espécies florestais na forma de maravalha adicionados ao poliestireno, podendo explicar a baixa absorção de água pelo compósito desenvolvido. Outro aspecto importante verificado é que o resíduo de MDF não formou agregados na dispersão pela matriz polimérica, apresentando assim um material de aspecto homogêneo, característica corroborada pela ocorrência de poucas camadas sobrepostas. Um estudo semelhante desenvolvido por Hillig e colaboradores (57), verificou a não formação de agregados de fibras de MDF na matriz polimérica de polietileno virgem de alta densidade (v-HDPE). Apresentou também um aspecto homogêneo no compósito de serragem de pinus e a matriz de v-HDPE, devido a menor ocorrência de camadas sobrepostas.

5.2 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO AO ENVELHECIMENTO ACELERADO EM CÂMARA DE UV

As principais alterações que um material polimérico degradado por radiação UV pode adquirir são amarelamento, mudança da aparência superficial do material e redução de propriedades mecânicas (58). A Figura 16 apresenta o aspecto das amostras PS-M0, PS-M4 e PS-M8, antes e após exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 15, 30, 60 e 90 dias.

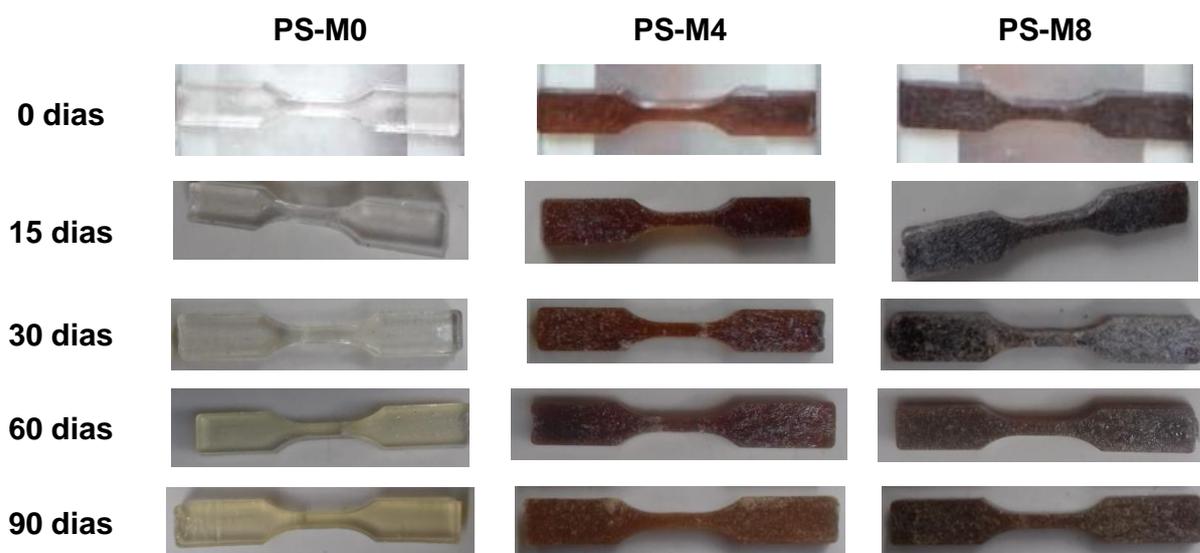


Figura 16: Compósitos de poliestireno reforçados com resíduo de MDF antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 15, 30, 60 e 90 dias.

Amar e colaboradores (59) observaram que a celulose e a hemicelulose presentes em fibras naturais são as menos afetadas pela radiação UV, porém, são mais suscetíveis à degradação quando expostas à altas temperaturas. Assim, a degradação pela radiação UV das fibras naturais ocorre principalmente na lignina, que é a responsável pela alteração de cor. A fotodegradação da lignina leva à formação de grupos cromóforos como ácido carboxílico, quininas e radicais hidroperóxidos. Esses grupos são os principais responsáveis pela coloração amarela após o processo de degradação por exposição ao UV (60), como pode ser observado na Figura 16.

A Figura 17 mostra a morfologia das amostras de PS, PS-M4 e PS-M8, expostas ao envelhecimento acelerado em câmara de UV após 90 dias, em relação às amostras sem essa exposição.

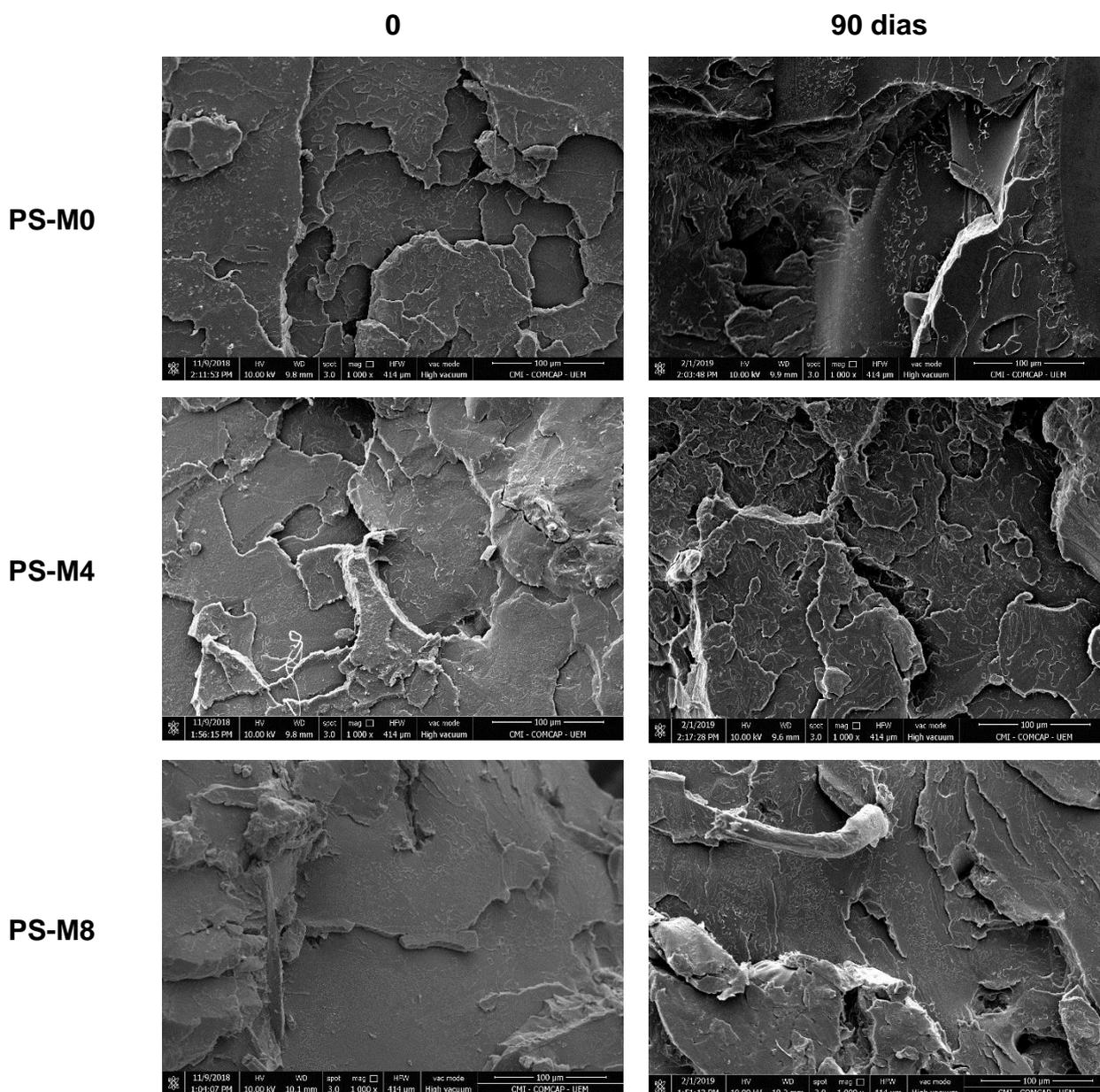


Figura 17: Micrografia por MEV da superfície de fratura das amostras de PS, PS-M4 e PS-M8 em 0 e 90 dias.

Constatou-se que tanto a matriz pura quanto os compósitos, apresentam maior número de fissuras em toda a superfície após o envelhecimento acelerado por UV. De acordo com Matuana e colaboradores (60) a exposição do compósito à umidade (água em forma de névoa) ocasiona inchamento na fibra provocando microfissuras na matriz, acelerando as reações de oxidação e facilitando a penetração da luz. Segundo Joseph e colaboradores (61) o processo de foto-oxidação ocorre principalmente nas regiões amorfas do polímero devido à maior permeabilidade do oxigênio. As fissuras observadas podem ser causadas por tensões térmicas ou tensões residuais na superfície do polímero causadas pela exposição ao intemperismo. Por outro lado, a exposição forneceu um pequeno aumento no módulo de elasticidade, provavelmente devido a reações que ocorrem durante o processo fotodegradativo. A Figura 18 apresenta o módulo das amostras antes e após exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por até 2160 horas (90 dias).

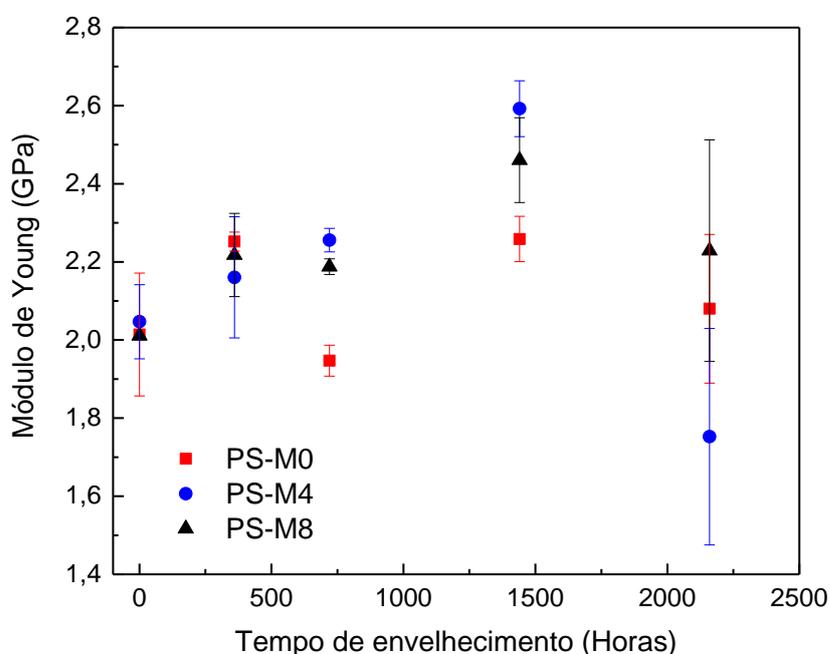


Figura 18: Resistência à tração das amostras com matriz de poliestireno antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por até 2160 horas.

Constatou-se que, de forma geral, o módulo de elasticidade aumenta de forma linear com o tempo de exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV. É observado que houve uma diminuição do módulo de Young no tempo de 2160 horas, possivelmente atrelado à erros experimentais e ao experimento ter sido realizado somente em triplicata. Fernandes e colaboradores estudaram a fotodegradação de blendas de polipropileno/poliestireno de alto impacto. No caso do poliestireno de alto impacto, os autores observaram, assim como neste estudo, um pequeno aumento no

módulo de elasticidade no decorrer do processo de fotodegradação que ocorreu, provavelmente, devido a reações de reticulações que podem ocorrer durante o processo fotodegradativo da fase borrachosa presente neste polímero. Ressaltaram também que o módulo de elasticidade é obtido numa faixa de deformação muito pequena (região elástica), e nessa faixa tanto reações de cisão como de reticulação, mesmo que em pequeno grau de intensidade, são refletidas nessa propriedade (62). Este aumento no módulo de elasticidade, também foi observado no estudo de Borsoi e colaboradores (38), explicando que esse processo ocorre com alguns termoplásticos sujeitos a certos processos de degradação.

Levando em consideração a equivalência do tempo de exposição acelerada com a exposição natural ao UV, contido na ASTM G154-06 (41), que indica que 1000 h de envelhecimento acelerado equivale a 1 ano de exposição natural, compósitos de poliestireno com 8% em massa de resíduo de MDF apresentaram valores do módulo de elasticidade de aproximadamente 2,3 GPa, nos 90 dias de exposição. De acordo com o documento normativo, ANSI A 208.1 (55), esse material poderia ser utilizado como madeira plástica em boas condições mecânicas por até 2 anos. Ressaltando a alteração de cor percebida no decorrer do tempo de exposição dos compósitos ao UV, é importante destacar que depois de 2 anos o compósito não apresentaria boas condições estéticas, sendo assim, este material deve ser aplicado onde essas condições não são obrigatórias, como aplicações rurais, por exemplo.

As amostras submetidas ao ensaio de degradação acelerada por UV também foram caracterizadas quanto às suas propriedades térmicas. Na Figura 19 é possível observar os resultados obtidos para a matriz polimérica pura e na Tabela 4, informações obtidas a partir dessa Figura.

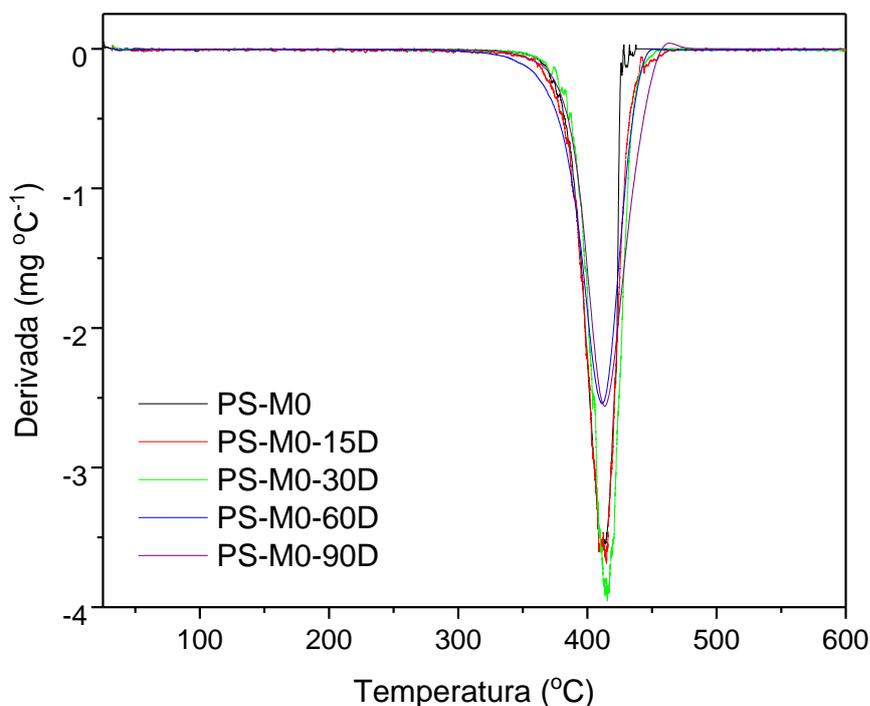


Figura 19: DTG da matriz de PS pura, em diferentes tempos de envelhecimento acelerado por UV.

Tabela 4: Temperatura para perda de 5 e 10% em massa e de início de degradação da matriz polimérica de poliestireno em diferentes tempos de envelhecimento acelerado por UV.

Tempo de degradação UV (Dias)	Temperatura para 5% perda de massa (°C)	Temperatura para 10% perda de massa (°C)	T _{onset} (°C)
0	378	387	387
15	364	383	383
30	381	392	390
60	356	375	378
90	376	387	387

Observa-se na Figura 19, que todas as amostras apresentam um único evento de perda de massa. Observando os resultados obtidos e descritos na Tabela 4, nota-se que a temperatura de início de degradação do polímero não apresenta grandes alterações com o tempo de envelhecimento, podendo assim dizer que a fotodegradação não altera significativamente as propriedades térmicas do material.

A temperatura de transição vítrea do poliestireno puro e dos compósitos foi determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Na Figura 20 estão

representadas as curvas obtidas, sendo detalhadas na Tabela 5.

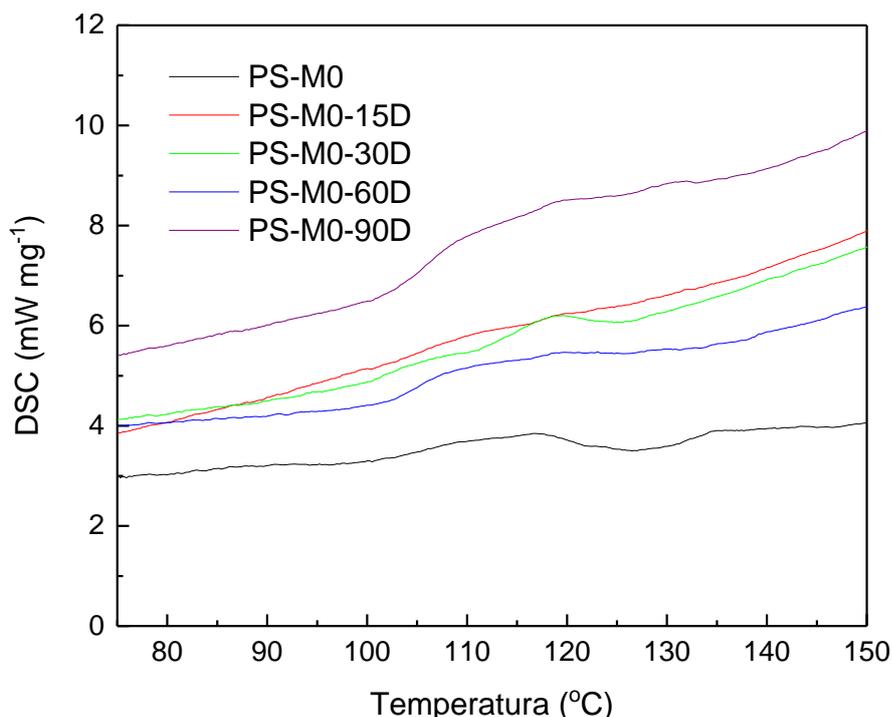


Figura 20: DSC da matriz de poliestireno em diferentes tempos de envelhecimento acelerado por UV.

Tabela 5: Avaliação da T_g para a matriz polimérica de PS após exposição à luz UV.

Amostra	T_g (Transição vítrea)
PS-M0	90
PS-M0-15D	92
PS-M0-30D	93
PS-M0-60D	92
PS-M0-90D	93

Observando os resultados obtidos, nota-se que as temperaturas de transição vítrea não são muito influenciadas pela fotodegradação, comprovando o que se diz da dependência da T_g quanto ao tamanho de cadeia para polímeros de alta massa molar. A temperatura de transição vítrea aumenta com a massa molar para massas molares pequenas, mas, para massas molares moderadas, esse aumento influencia muito pouco na T_g (63). O mesmo fato foi verificado no estudo de Borrelly e colaboradores (39), que comparou o envelhecimento natural e artificial do poliestireno e do poliestireno de alto impacto.

As amostras com 4 e 8% em massa de resíduo de MDF, submetidas ao ensaio de

degradação acelerada por UV, também foram caracterizadas quanto às suas propriedades térmicas. Nas Figuras 21 e 22 é possível observar os resultados obtidos.

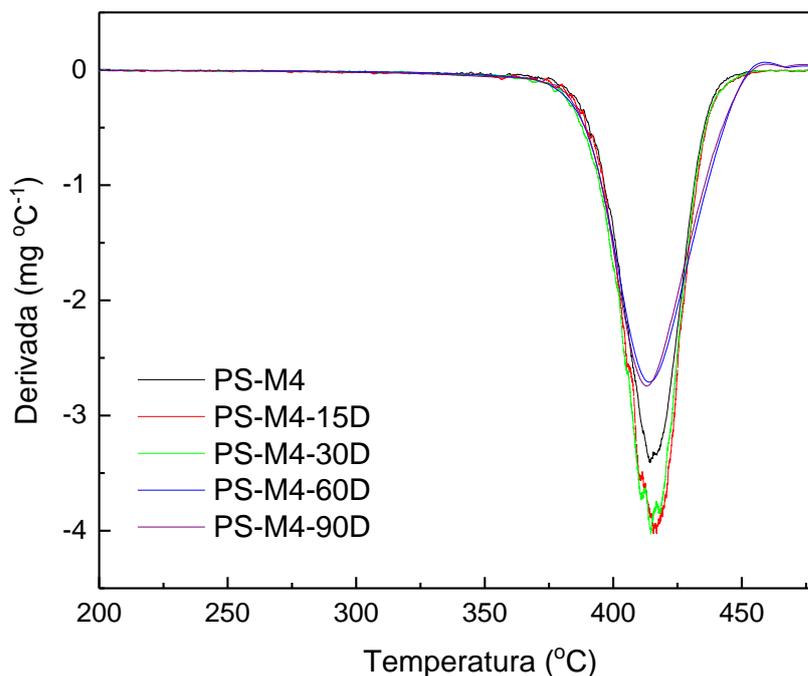


Figura 21: DTG das amostras de poliestireno com 4% de MDF, em diferentes tempos de envelhecimento acelerado por UV.

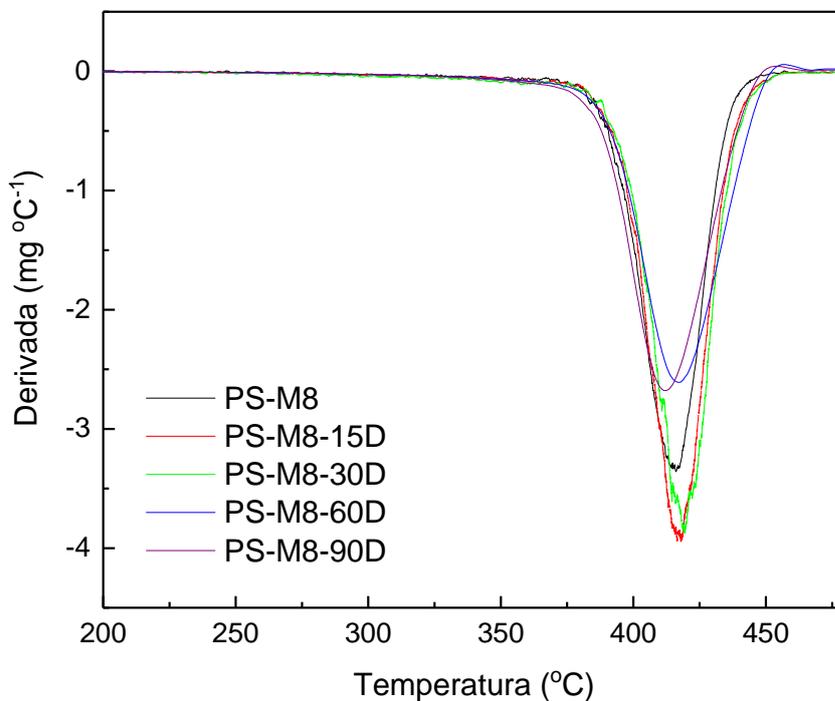


Figura 22: DTG das amostras de poliestireno com 8% de MDF, em diferentes tempos de envelhecimento acelerado por UV

Assim como para as amostras da matriz polimérica pura em diferentes tempos de envelhecimento, observa-se que todas as amostras apresentam um único evento de perda de massa. Com o acréscimo do resíduo de MDF, a temperatura de início de degradação do compósito não apresenta grandes alterações com o tempo de envelhecimento. Isso indica que a fotodegradação não altera significativamente as propriedades térmicas do material, independente do teor de MDF utilizado no compósito.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Diferentes teores de resíduos de MDF foram incorporados na matriz de poliestireno virgem sendo que o melhor teor observado pelas propriedades mecânicas foi de 2% em massa para a aplicação desse compósito como madeira plástica. Verificou-se que a adição do resíduo de MDF aumenta a estabilidade térmica do poliestireno quando comparado à sua forma pura, o que corrobora com a ideia de incorporação desse resíduo ao polímero para reduzir a quantidade do mesmo que é descartada inadequadamente.

As análises morfológicas realizadas mostraram que todos os compósitos desenvolvidos apresentaram homogeneidade, ou seja, não houve a formação de aglomerados de fibras. Foram verificados alguns vazios deixados pelas fibras arrancadas no momento da fratura. Por meio dos estudos de degradação acelerada por UV, concluiu-se que houve o amarelamento das amostras com o passar do tempo de envelhecimento, porém, a presença de pigmentação marrom característica da madeira nos compósitos poliméricos reforçados com MDF, permitiu que essa coloração fosse menos perceptível. A adição do resíduo de MDF, além de atuar como carga de reforço, retardou os processos de degradação avaliados, promovendo melhora nas propriedades mecânicas na comparação dos compósitos antes e após o ensaio de degradação.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho concluiu-se que a incorporação de resíduo de MDF ao poliestireno virgem para obtenção de compósitos foi bastante eficaz, dispensando o uso de agentes compatibilizantes. Esta pode ser uma alternativa tecnicamente viável para a utilização destes resíduos em produtos com maior valor agregado, como o desenvolvimento de madeira plástica. Foi possível também promover o encapsulamento do resíduo de MDF, que normalmente é descartado em aterros ou queimado, liberando gases tóxicos e contribuindo para a poluição ambiental.

Uma sugestão para trabalhos futuros seria a investigação sobre a atuação de um agente compatibilizante nas propriedades deste compósito, pois muitos estudos com compósitos obtiveram melhorias nas propriedades mecânicas do material devido uma melhora na adesão entre polímero e reforço. Posteriormente, desenvolver compósitos com a matriz polimérica de poliestireno pós-consumo, ou seja, proveniente de copos plásticos, a fim de minimizar os impactos ambientais ocasionados pelo grande uso desse material pelo mundo todo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shin C, Chase GG. Nanofibers from recycle waste expanded polystyrene using natural solvent. *Polymer Bulletin*. 2005;55(3):209-15.
2. Angotti JAP, Auth MAJC, Educação. *Ciência e Tecnologia: implicações sociais e o papel da educação*. 2001;7(1):15-27.
3. Ministério do Meio Ambiente B. *Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)*. 2010.
4. Das O, Sarmah AK, Bhattacharyya D. A sustainable and resilient approach through biochar addition in wood polymer composites. *Science of the Total Environment*. 2015;512-513:326-36.
5. John MJ, Thomas S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 2008;71(3):343-64.
6. Santos FA, Queiróz JHd, Colodette JL, Fernandes SA, Guimarães VM, Rezende ST. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol %J *Química Nova*. 2012;35:1004-10.
7. FAOSTAT database. Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics. 2015. Disponível em: <http://www.fao.org/3/a-i4691e.pdf>.
8. Obata Y, Takeuchi K, Soma N, Kanayama K. Recycling of wood waste as sustainable industrial resources—Design of energy saving wood-based board for floor heating systems. *Energy*. 2006;31(13):2341-9.
9. Faostat F. Food and Agriculture Organization statistical database. *Journal Retrieved*. 2014.
10. Silva DAL, Lahr FAR, Garcia RP, Freire FMCS, Ometto AR. Life cycle assessment of medium density particleboard (MDP) produced in Brazil. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2013;18(7):1404-11.
11. ABNT ABdNT-. NBR ISO 15316-1: Chapas de fibras de média densidade. Parte 1: Terminologia. 2006.
12. Lima MAM. *Introdução aos materiais e processos para designers: Ciência Moderna*; 2006.
13. Freire ALF, de Araújo Júnior CP, de Freitas Rosa M, de Almeida Neto JA, de Figueirêdo MCB. Environmental assessment of bioproducts in development stage: The case of fiberboards made from coconut residues. *Journal of Cleaner Production*. 2017;153:230-41.
14. Piekarski CM, de Francisco AC, da Luz LM, Kovaleski JL, Silva DAL. Life cycle assessment of medium-density fiberboard (MDF) manufacturing process in Brazil. *Science of the Total Environment*. 2017;575:103-11.
15. ONU. *Produção de plásticos mundial. Meio ambiente*. 2018. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/meioambiente/>

16. Goto M. Chemical recycling of plastics using sub-and supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2009;47(3):500-7.
17. Chaukura N, Gwenzi W, Tavengwa N, Manyuchi MM. Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: opportunities and challenges for developing countries. *Environmental Development*. 2016;19:84-9.
18. Lithner D, Larsson Å, Dave G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of the Total Environment*. 2011;409(18):3309-24.
19. Grassi VG, Forte MMdC, Dal Pizzol MF. Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2001;11(3):158-68.
20. Poletto M. Obtenção e caracterização de compósitos preparados com poliestireno expandido reciclado e pó de madeira. Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul. 2014.
21. Corrêa LC. Alternativa para o plástico: Reciclagem energética. *Revista Brasileira de Gestão e Engenharia*. 2012; VI.
22. Kwon BG, Koizumi K, Chung S-Y, Kodera Y, Kim J-O, Saido K. Global styrene oligomers monitoring as new chemical contamination from polystyrene plastic marine pollution. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;300:359-67.
23. Pardini LC, Levy NF. *Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia*. 1 ed., São Paulo, Edgard Blücher. 2006.
24. Machado ML, Pereira NC, Miranda LFd, Terence MC, Pradella JG. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero poli-3-hidroxitirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2010;20(1).
25. Asthana K, Lakhani R, Aggarwal L. Expanded polystyrene composite door shutters—an alternative to wooden door shutters. *Construction and Building Materials*. 1996;10(6):475-80.
26. Vianna WL, Correa CA, Razzino CA. Efeitos do tipo de poliestireno de alto impacto nas propriedades de compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2004;14(5).
27. Borsoi C, Scienza LC, Zattera AJ, Angrizani CC. Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2011;21(4).
28. Binhussain MA, El-Tonsy MM. Palm leave and plastic waste wood composite for out-door structures. *Construction Building Materials*. 2013;47:1431-5.
29. Artiaga KCM. Desenvolvimento e aplicação do compósito plástico-madeira (Poliuretano/resíduo de MDF) na indústria de bases de calçados. Dissertação de mestrado. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto. 2014.

30. Ligowski E, dos Santos BC, Toshio Fujiwara S. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2015;25(1).
31. Gomes JW, Godoi GS, Souza LGMd, Meira de Souza LGV. Absorção de água e propriedades mecânicas de compósitos poliméricos utilizando resíduos de MDF. *Polímeros [online]*. 2017;27:48-55.
32. Kim J-K, Mai Y-W. *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. 1st ed: Elsevier; 1998.
33. Poletto M. Obtenção e caracterização de compósitos preparados com poliestireno expandido reciclado e pó de madeira. Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul. 2009.
34. Zhou Y, Fan M, Lin L. Investigation of bulk and in situ mechanical properties of coupling agents treated wood plastic composites. *Polymer Testing*. 2017;58:292-9.
35. SBRT SBdRT-. Dossiê técnico: Madeira Plástica. Instituto Euvaldo Lodi- IEL/BA. 2013.
36. Xu T, Li G, Pang S-S. Effects of ultraviolet radiation on morphology and thermo-mechanical properties of shape memory polymer based syntactic foam. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011;42(10):1525-33.
37. Yousif E, Haddad R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *J Springer Plus*. 2013;2(1):398.
38. Borsoi C, Berwig KH, Scienza LC, Zoppas BCDA, Brandalise RN, Zattera AJ. Behavior in simulated soil of recycled expanded polystyrene/waste cotton composites. *Materials Research*. 2014;17:275-83.
39. Borrelly DF, Wiebeck H, Xavier C, Harada J. Correlação entre envelhecimento artificial e natural de poliestireno e poliestireno de alto impacto. *Simpósio Latinoamericano de Polímeros*. 2002.
40. Abu-Sharkh BF, Hamid H. Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis. *Polymer Degradation and Stability*. 2004;85(3):967-73.
41. ASTM International AG-. *Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials*. West Conshohocken, PA. 2016.
42. Müller G, Schöpfer C, Vos H, Kharazipour A, Polle A. FTIR-ATR spectroscopic analyses of changes in wood properties during particle- and fibreboard production of hard- and softwood trees. *Bioresources*. 2008;4(1).
43. Magaton AdS, Piló-Veloso D, Colodette JL. Caracterização das O-acetil-(4-O-metilglicurono)xilanas isoladas da madeira de *Eucalyptus urograndis*. *Química Nova*. 2008;31:1085-8.
44. Chauhan RS, Gopinath S, Razdan P, Delattre C, Nirmala GS, Natarajan R. Thermal decomposition of expanded polystyrene in a pebble bed reactor to get higher liquid fraction

yield at low temperatures. Waste management (New York, NY). 2008;28(11):2140-5.

45. Ferreira SD. Estudo da viabilidade da conversão térmica de resíduos de fibra de média densidade (MDF). Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul. 2013.

46. Khanjanzadeh H, Behrooz R, Bahramifar N, Pinkl S, Gindl-Altmutter W. Application of surface chemical functionalized cellulose nanocrystals to improve the performance of UF adhesives used in wood based composites - MDF type. Carbohydrate Polymers. 2019;206:11-20.

47. Botan R, Nogueira TR, Lona LMF, Wypych F. Síntese e caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno: Hidróxido Duplo Lamelar via polimerização in situ. Polímeros. 2011;21:34-8.

48. Dinguini L, Rosa RGd, Martinello K, Pizzolo JP, Fiori MA. Comportamento térmico de compósitos PS-HDL (Mg-Al) modificados com DBS e SDS. Polímeros. 2015;25:25-30.

49. Spinacé MAS, Femoseli KKG, De Paoli MA. Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion. Journal of Applied Polymer Science. 2009;112(6):3686-94.

50. Moraes SBd, Botan R, Lona LMF. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. Química Nova. 2014;37:18-21.

51. Oliveira RVB, Ferreira CI, Peixoto LJJ, Bianchi O, Silva PA, Demori R, et al. Mistura polipropileno/poliestireno: um exemplo da relação processamento-estrutura-propriedade no ensino de polímeros. Polímero: Ciência e Tecnologia. 2013;23:91-6.

52. Department CUE. Materials Data Book. Cambridge University Engineering Department. 2003. Disponível em: www-mdp.eng.cam.ac.uk/web/.../cueddatabooks/materials.pdf

53. Borsoi C, Scienza LC, Zattera AJ, Angrizani CC. Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço %J Polímeros. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2011;21:271-9.

54. Antich P, Vázquez A, Mondragon I, Bernal C. Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2006;37(1):139-50.

55. Institute ANS. ANSI A208.1: Mat-formed wood particleboard: specification. Gaithersburg: National Particleboards Association. 2009.

56. Talgatti M, Baldin T, Grassmann da Silveira A, Santini E, Regina Argenta Vidrano B. Compósito madeira-plástico a partir de resíduos de três espécies florestais. Brazilian Journal of Forestry Research. 2017;37(91)

57. Hillig É, Iwakiri S, Haselein CR, Bianchi O, Hillig DM. Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira - Parte II - Extrusão em dupla-rosca. Ciência Florestal. 2011;21:335-47.

58. Şahin T, Sinmazcelik T, Şahin Ş. The effect of natural weathering on the

mechanical, morphological and thermal properties of high impact polystyrene (HIPS). *Materials & Design*. 2007;28(8):2303-09.

59. Amar K. Mohanty MM, Lawrence T. Drzal. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. CRC Press. 2005;1st ed:896 Pages.

60. Matuana L, Jin S, Stark N. Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer. *Polymer Degradation and Stability*. 2011;96(1):97-06.

61. Joseph PV, Rabello MS, Mattoso LHC, Joseph K, Thomas S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*. 2002;62(10):1357-72.

62. Fernandes LL, Freitas CA, Demarquette NR, Fachine GJM. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2012;22:61-8.

63. Fried JR. *Polymer Science and Technology*. PTR PH, editor. New Jersey. 1995.