



PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE EVA COM ADIÇÃO DE CELULOSE

Marcus V. de S. Seixas^{1*}, Esperidiana A. B. Moura², Hélio Wiebeck¹

1 - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello de Moraes, 2463, São Paulo, SP, 05508-030, Brasil, marcus.seixas@usp.br

2 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. L. Prestes, 2242, 05508-000, São Paulo

Resumo: O copolímero poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA) é utilizado principalmente com o objetivo de melhorar a resistência mecânica, a processabilidade, a resistência ao impacto e as propriedades de isolamento e transparência, sobretudo em embalagens coextrudadas para produtos alimentícios, filmes térmicos, embalagens para produtos refrigerados e congelados. O EVA reforçado com 1 % de celulose foi processado por extrusão, utilizando-se uma extrusora dupla-rosca. As amostras de EVA e do compósito EVA/Celulose foram caracterizadas por meio das análises de DSC, TG, MEV e ensaios de resistência à tração. Os resultados mostraram alterações significativas nas propriedades mecânicas e térmicas do EVA reforçado com celulose, quando comparadas às propriedades do EVA puro.

Palavras-chave: EVA, DSC, TG e Celulose.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF EVA WITH CELLULOSE ADDITION

Abstract: The ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) is mainly used for the purpose of improving mechanical strength, processability, impact strength and insulation and transparency properties, especially in coextruded packaging for food products, thermal films, packaging for refrigerated and frozen products. The EVA test specimens and the composite EVA with 1% of cellulose were characterized by DSC, TG, SEM and mechanical tests. The results showed significant changes in the mechanical and thermal properties of the material with EVA and cellulose.

Keywords: EVA, DSC, TG and Cellulose.

Introdução

Atualmente, vários esforços estão focados no uso de materiais provenientes de fontes renováveis, como agentes de reforço em nanocompósitos. Entre esses materiais facilmente disponíveis, nanocristais de celulose têm atraído grande interesse devido à sua renovabilidade, biodegradabilidade, e espetacular propriedade mecânica^[1]. Em virtude de preocupações de caráter ambiental e econômico, o estudo e a utilização de matérias-primas naturais de fontes renováveis vêm crescendo de forma significativa. As fibras vegetais tornaram-se uma importante classe de materiais de reforço, possuindo características que são de grande interesse na área de compósitos poliméricos, podendo-se destacar: baixa massa específica, baixo custo, biodegradabilidade, flexibilidade no processamento, fontes renováveis e não tóxicas. O desenvolvimento de compósitos fabricados com matrizes poliméricas reforçadas com fibras vegetais, também conhecidas como fibras lignocelulósicas, vem crescendo nos últimos anos e têm recebido aceitação de diferentes segmentos da indústria, visto que são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente. Contudo, o uso de fibras vegetais como reforço em polímeros apresenta também algumas desvantagens como a limitação de temperatura durante o processamento, tendência a formar aglomerações, sua natureza hidrofílica, e o baixo comportamento mecânico dos compósitos obtidos que limitam suas aplicações basicamente à construção civil, indústria de móveis, embalagens e na automotiva, basicamente para o uso em partes internas dos carros^[2,3,4].

Experimental

Materiais: Os materiais utilizados neste trabalho foram: copolímero poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA), TN 2005 com 13,5 % de acetato de vinila (grade comercial Braskem); bagaço de cana adquirido da Usina de Iracema (Grupo São Martinho) na cidade de Iracemópolis; cera de polietileno oxidada, de baixa densidade, em escamas, TANWAX POX 500 (QGP Química).

Tratamento do bagaço da cana de açúcar: pré-tratamento ácido ocorreu a 121°C por 10 min empregando uma concentração de ácido sulfúrico de 100 mg de ácido por grama de matéria seca. O hidrolisado obtido foi primeiramente filtrado a vácuo em filtro de porcelana, com papel qualitativo, para remoção da massa residual de sólidos.

Deslignificação, branqueamento e hidrólise ácida: para deslignificação o material foi tratado com solução de NaOH em água 4 % (m/v) por 1 hora sob agitação magnética constante a 70 °C. As fibras de celulose foram branqueadas com solução de 1:1 de NaOH 4 % (m/v) e H₂O₂ 24 % (v/v) por 1h a 50 °C sob agitação magnética, utilizada relação de 1 g de fibra para 20 mL de solução. Para a hidrólise foi utilizada solução aquosa de ácido sulfúrico 55 % (m/m) mantendo a relação de 1 g de fibra para 20 mL de solução de H₂SO₄ a 50 °C durante 70 minutos.

Sonicação e liofilização: sonicação foi preparada uma solução com 5 g do material celulósico para cada 250 mL de solução água/DMF (dimetilformamida)/etanol na proporção 8:1:1 em volume. O tratamento ultra-sônico foi feito em sonicador de ponteira/desruptor de célula ultrassônico modelo DES500 com frequência ultrassônica de 20 kHz. Por fim, as amostras foram congeladas e liofilizadas para secagem da celulose.

Preparação dos compósitos e corpos de prova de EVA/celulose: para homogeneização de EVA com adição de 1 % de celulose foi utilizada cera de polietileno previamente fundida. O material compósito foi processado por extrusão num modelo de dupla-rosca Haake Rheomex P332 com 16 mm e L/D = 25, Thermo Scientific. O perfil de temperatura utilizado foi 115/120/125/130/135/145 °C e rotação de 30 rpm. Os Materiais extrudados foram resfriados para uma melhor estabilidade dimensional, granulados por um granulador, secos em uma estufa com circulação de ar à temperatura de 80 ± 1 °C. Os corpos de prova do EVA e do compósito EVA com 1 % em massa de celulose foram obtidos por termoprensagem em molde sobre pressão de 80 bar à temperatura de 115 °C com dimensões correspondentes ao tipo IV, conforme norma ASTM D 638.

Caracterização

Ensaio mecânico: Os testes de resistência à tração foi realizado com o uso de uma INSTRON Testing Machine modelo 5564 para avaliação do comportamento mecânico do material estudado. Cada valor obtido representa uma média de seis amostras.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC): As análises foram realizadas utilizando uma Mettler Toledo DSC 822e de 25 a 250 °C com uma taxa de temperatura de 10 °C/min e vazão de ar 50 ml/min sob atmosfera de nitrogênio em 3 ciclos de aquecimento/resfriamento. As análises de DSC foram realizadas para obter a temperatura de fusão e entalpia do material.

Análise termogravimétrica (TG): Neste estudo a análise TG foi realizada em uma Mettler Toledo TGA module “TGA/SDTA851e” de 25 a 500 °C com uma taxa de temperatura de 10 °C/min e vazão de ar 50 ml/min sob atmosfera de nitrogênio.

Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG): MEV de amostras de EVA e EVA/Celulose que foram fracionadas com uso de nitrogênio líquido usando um JEOL-JSM-6701 F, microscópio com uma tensão e aceleração de 1-30 kV, utilizando EDS Thermo-Scientific mod. Noran System Six, em amostras de carbono pulverizado.

Resultados e Discussão

Ensaio mecânico de resistência à tração: a Fig. 1 apresenta a curva de EVA puro e do sistema EVA/celulose e na Tabela 1 os parâmetros dos ensaios mecânicos de resistência à tração.

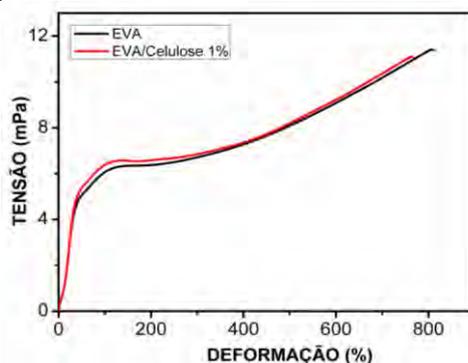


Figura 1 – Curva tensão-deformação para o EVA puro e para o compósito EVA/Celulose.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios mecânicos para o EVA puro e o compósito EVA/Celulose.

Amostras	Espessura (mm)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
EVA	2,1 ± 0,1	11,5 ± 0,8	863,3 ± 39,5	34,6 ± 3,2
EVA/Celulose 1%	2,4 ± 0,1	11,3 ± 0,7	793,9 ± 35,0	36,0 ± 1,5

Pode-se observar que a adição de celulose melhora o Módulo de Young, ganho da ordem de 4 % do compósito EVA/celulose em relação ao EVA puro. Por outro lado, a adição de celulose não causou mudanças significativas na resistência à tração, quando comparado a resistência à tração do EVA puro. A deformação na ruptura do material compósito apresentou uma redução da ordem de 8 % em relação ao EVA puro. O material compósito EVA/Celulose apresentou maior rigidez quando comparado ao EVA puro.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC): a Fig. 2 apresenta a curva de EVA puro e do compósito EVA/celulose e na Tabela 2 os parâmetros de fusão e cristalinidade.

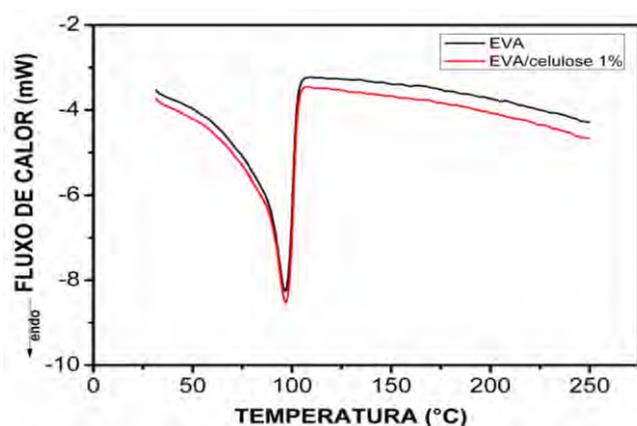


Figura 2 – Curvas de DSC do EVA puro e do compósito EVA/celulose.

Tabela 2 – Parâmetros de fusão e cristalinidade para o EVA puro e o compósito EVA/Celulose.

Amostras	Temperatura de Fusão (T _m , °C)	Entalpia de Fusão (ΔH _m , Jg ⁻¹)	Cristalinidade (X _c , %)
EVA	96,7	91,1	32,9
EVA/Celulose 1%	97,0	104,4	38,2

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H(100\%)} \times \frac{100}{1 - w} \quad (1)$$

onde w = fração em massa de celulose.

O valor de grau de cristalinidade para o compósito foi calculado usando a cristalinidade do EVA puro (ΔH 100 %) como parâmetro, 276,2 J/g, e considerando a proporção de EVA no compósito (Eq.1). A adição de celulose (1 % em massa) tem efeito positivo da ordem 15 % na entalpia de fusão e, conseqüentemente, na porcentagem de cristalinidade da matriz de EVA.

Análise termogravimétrica (TG): a Fig. 3 apresenta a curva de EVA puro e do compósito EVA/celulose e na Tabela 3 os parâmetros de temperatura e perda de massa.

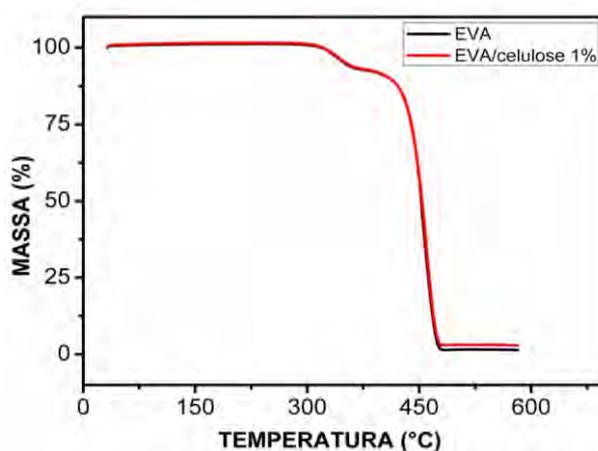


Figura 3 – Curvas de Tg do EVA puro e do compósito EVA/celulose.

Tabela 3 – Parâmetros de temperatura e perda de massa para o EVA puro e o compósito EVA/Celulose.

Amostras	T1 inicial (°C)	T2 inicial (°C)	T _{max} (°C)	Perda de Massa (%)
EVA	309,9	376,5	477,2	98,62
EVA/Celulose 1%	317,2	376,5	480,4	97,13

Pode-se observar duas etapas de degradação, a primeira etapa com pico de temperatura inicial de degradação a 309,9 °C para o EVA e 317,2 °C para o compósito EVA/Celulose, e uma segunda etapa de degradação da ordem de 376,5 °C para ambos os materiais. A primeira etapa está relacionada à degradação do acetato de vinila (formação de ácido acético) enquanto que a segunda etapa, temperatura de 376,5 °C, se refere à degradação da parte olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H). A porcentagem de resíduo é da ordem de 1,4 % em massa para o EVA puro e da ordem de 2,9 % em massa para o compósito EVA/Celulose. Estes resultados sugerem que a adição de 1 % em massa de celulose praticamente manteve a estabilidade térmica do EVA puro, uma vez que foi observado apenas

um sensível aumento na primeira etapa da temperatura inicial de degradação térmica ($T_{1\text{inicial}}$) do EVA/Celulose quando comparado com o EVA puro. Não foi possível observar a temperatura de degradação térmica da celulose, a qual, segundo a literatura, ocorre no intervalo de 315-400 °C [5]. Possivelmente, a temperatura de degradação térmica da celulose foi encoberta pela degradação do compósito EVA/Celulose, assim como, da degradação da parte olefínica do EVA.

Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG): A Fig. 4 apresenta as micrografias do polímero puro e do compósito obtidas com aumento de 15000 vezes. Análise na superfície de fratura realizada em nitrogênio líquido.

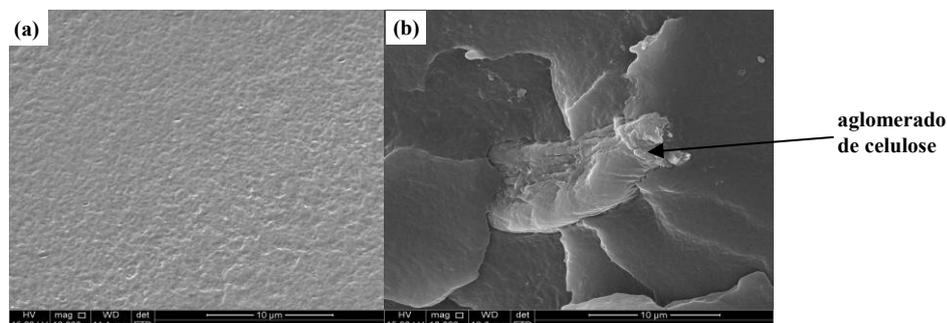


Fig 4 – Microscopia Eletrônica de Varredura do EVA puro (a) e do compósito EVA/celulose (b).

Pode-se observar na Fig. 4 uma superfície criofraturada homogênea e levemente rugosa para a amostra do EVA (Fig.4.a). A superfície do compósito EVA/celulose apresentou partículas aglomeradas sob uma superfície altamente rugosa. A presença de aglomerados no compósito pode justificar a ineficiência da adição de celulose em conferir reforço mecânico ao material, como era de se esperar.

Conclusões

Neste trabalho os efeitos da adição de celulose obtida a partir do bagaço de cana de açúcar nas propriedades de uma matriz de EVA foram estudados. Os resultados mecânicos apresentaram apenas um sensível aumento no módulo de Young, seguido de uma pequena redução na porcentagem de alongação na ruptura, o que sugere uma maior rigidez material compósito quando comparado ao EVA puro. Estes resultados foram confirmados pelo significativo aumento da cristalinidade do compósito processado em relação ao polímero puro observadas pelas análises de DSC. As micrografias de superfície dos materiais obtidas por MEV/FEG permitiram caracterizar a morfologia do EVA e verificar a presença de partículas aglomeradas no compósito obtido, os quais podem justificar a ineficiência da adição de celulose em conferir reforço mecânico ao EVA, como era de se esperar.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), à Escola Politécnica da USP (Poli-USP) e à CAPES pelo suporte para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. M. S. Peresin, *Biomacromolecules*, 2010, 11, 674- 681.
2. A.K. Mohanty; M. Misra; L.T. Drzal. *Journal of Pol. and the Enviroment.*, 2002, 10, 19.
3. Z.N. Azwa; B.F. Yousif; A.C. Manalo, W. Karunasena. *Materials and Design*, 2013, 47, 424.
4. G. Koronis; A. Silva. M. Fontul. *Green composites: Part B*, 2013, 44, 120.
5. B.L.C. Pereira, A.C.O. Carneiro, A.M.M.L. Carvalho, P.F. Trugilho, I.C.N.A. Melo, A.C. Oliveira. Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. *Revista Árvore*, 2013, 37(3), 567-576.