



COMPORTAMENTO TÉRMICO E CRISTALINO DO COMPÓSITO DE EVOH COM FIBRA DE PIAÇAVA

Beatriz R. Nogueira¹, Rene R. Oliveira¹, Esperidiana A. B. Moura^{1*}

*1** – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, Av. Professor Lineu Prestes, 2242, 05508-000 São Paulo, SP, Brasil - eabmoura@ipen.br

Resumo: No presente trabalho foram estudadas as alterações térmicas e cristalinas do copolímero de etileno álcool vinílico (EVOH) devido a incorporação de fibra particulada de piaçava (*Attalea Funifera* Mart.) tratada e não tratada com Silano como agente de acoplamento. O comportamento dos materiais foram investigados por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG) e difração de raios X (XRD).

Palavras-chave: *Fibras de piaçava, Compósitos Poliméricos, EVOH.*

Thermal and crystalline behavior of composites of EVOH with piassava fibers

Abstract: Changes of thermal and crystalline properties of ethylene vinyl alcohol (EVOH) due the incorporation of particulate piassava fiber (*Attalea Funifera* Mart.) treated and with silane coupling agent were studied in this work. The behavior of the materials was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG) and X-ray diffraction (XRD).

Keywords: *Piassava fibers; polymeric composites; EVOH.*

Introdução

Atualmente os compósitos poliméricos com fibras naturais têm sido alvo de estudos, devido às propriedades intrínsecas destas fibras, como baixa densidade, relativo baixo custo e a possibilidade de contribuir com o meio ambiente [1,2]. Neste trabalho estudou-se os efeitos da incorporação da fibra de piaçava proveniente do sul da Bahia (*Attalea Funifera* Mart.) no copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH). Os copolímeros de EVOH são uma família de resinas com excelente propriedade de barreira a gás e resistência a compostos orgânicos, as quais permitem a sua aplicação em diferentes segmentos desde embalagens para alimentos a tanques de gasolina [3, 4]. Contudo, o EVOH é muito sensível a umidade; em condições de alta umidade relativa as suas propriedades de barreira a gás, térmicas e mecânicas são drasticamente afetadas [4-7].

A fibra de piaçava, alvo deste estudo, é uma fibra lignocelulósica extraída das folhas de uma palmeira de ocorrência natural na Mata Atlântica brasileira. Esta fibra possui um alto teor de lignina (cerca de 48 %) e de sílica quando comparado a maioria das outras fibras lignocelulósicas conhecidas. Estes podem ser responsáveis por sua elevada resistência à flexão e baixa permeabilidade a água. A piaçava é comumente utilizada na indústria para a fabricação de



vassouras, escovas industriais e domésticas, cordas, cestos, carpetes e telhados. É estimado que cerca de 30 % desta fibra vira resíduos na indústria de transformação [8-10].

Experimental

Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram: resina de EVOH com 38 mol % de etileno (grade comercial da EVAL Company of America); resíduos de piaçava, descartados pela indústria de transformação e silano Z-6030 (γ -metacrilatopropiltrimetoxisilano) da Dow Corning, como agente de acoplamento.

Preparação e incorporação da fibra de piaçava na resina de EVOH

Para remoção das impurezas, os resíduos da fibra de piaçava foram lavados em água destilada por 24 h. A fibra foi então seca a 80 ± 2 °C por 24 h em uma estufa com circulação de ar. As fibras secas foram reduzidas a um pó, com partículas de tamanho igual ou menor que 125 μ m, utilizando um moinho de bolas. Para o tratamento superficial das fibras, 1 % de silano (porcentagem em massa comparada à fibra) foi dissolvido em uma solução de metanol e adicionado ácido acético para ajustar o pH da solução à 3,5 e agitado por 10 minutos. A seguir, as fibras foram umedecidas com a solução e após 6 horas foram secas a 80 ± 2 °C por 24 h para uma redução da umidade menor que 2 %. Os compósitos de EVOH com 5 % (Compósito 5 %) e 10 % (Compósito 10 %) de fibra de piaçava em peso foi obtido usando-se uma máquina extrusora de dupla rosca, modelo ZSK 18 Megalab[®] da Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co. KG.

Análise termogravimétrica (TG)

As análises de TG foram realizadas com um equipamento TGA 50 (Shimadzu, Japan) em três amostras de 4.0 ± 1.0 mg para cada material, empregando taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de 25 a 600 °C sob atmosfera de ar. Para a realização desta análise foi utilizado um porta-amostra aberto de platina.



Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas com um equipamento DSC 50 (Shimadzu, Japan) em três amostras de 4.0 ± 1.0 mg para cada material, empregando taxa de aquecimento de 5 °C/min e temperatura de 25 a 300 °C sob atmosfera de nitrogênio. Para a realização desta análise foram utilizados porta-amostra aberto de alumínio.

Difração de raios X (XRD)

Os espectros de XRD foram obtidos usando-se um difratometro Rigaku Denki Co. Ltd., modelo Multiflex, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$ Å). A voltagem do tubo foi de 40 kV; e a corrente do tubo 20 mA. Cada espectro de difração foi normalizado para que fosse possível a comparação entre as amostras.

Resultados e Discussão

Análise termogravimétrica (TG)

A Fig. 1 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) do polímero e dos compósitos com fibra de piaçava tratada e não tratada. As curvas dos materiais mostram um leve aumento na estabilidade térmica do EVOH após adição da fibra em diferentes composições, exceto para o compósito de EVOH com 10% de fibra de piaçava não tratada (EVOH, 380 °C; Compósito 5 %, 384 °C; Compósito 5 % t, 386 °C; Compósito 10 %, 375 °C; Compósito 10 % t, 385 °C). Pode-se observar também nesta figura que as temperaturas de decomposição dos compósitos com fibra tratada foram superiores aos outros compósitos. A variação de perda de massa não foi significativa para os materiais estudados.

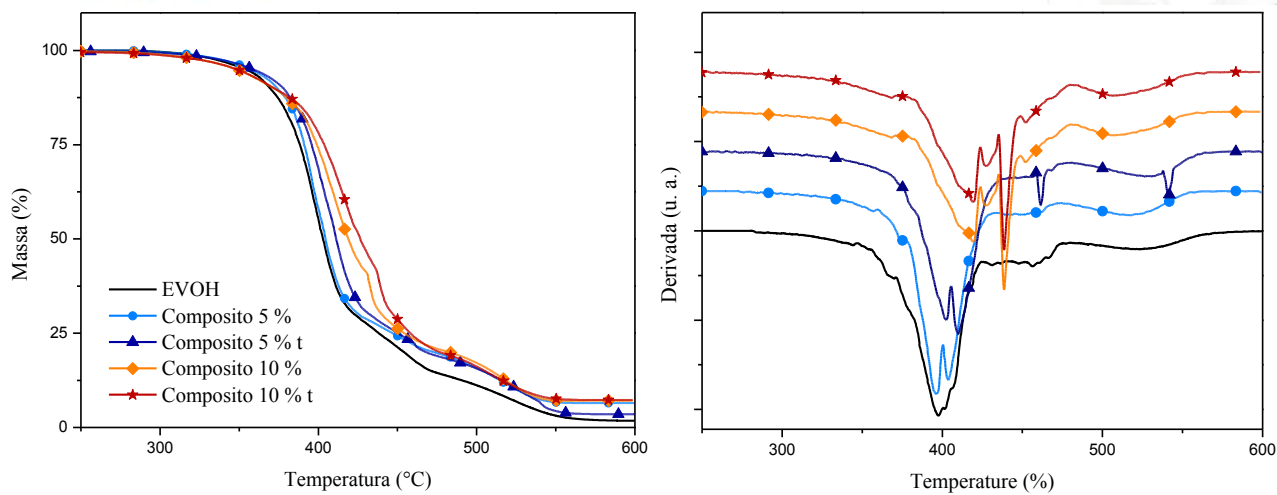


Figura 1 – Curvas termogravimétricas dos materiais estudados.



Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Tabela 1 estão apresentadas as médias dos resultados de temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m) obtidos por DSC e a porcentagem de cristalinidade (X) dos materiais. A (X) foi calculada pela Eq.1:

$$X_i = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

Onde: - ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra - ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do EVOH assumindo 100% de cristalinidade, 169,2 J/g para o EVOH 38 %.

Como pode ser observado na Tabela 1, a incorporação da fibra de piaçava no EVOH representou um aumento de até 6 % na temperatura de fusão nos compósitos. Com relação a porcentagem de cristalinidade, os compósitos com 5 % e com 10 % de piaçava mostraram uma pequena diminuição de até 2 % quando comparado ao resultado obtido para as amostras de EVOH.

Tabela 1 – Resultados de temperatura de fusão, entalpia e porcentagem de cristalinidade obtidos por DSC.

	EVOH	C 5 % ^(d)	C 5 % t ^(e)	C 10 % ^(f)	C 10 % t ^(g)
T_m (°C) ^(a)	156,30 ± 1,0	165,6 ± 1,1	163,7 ± 0,9	163,6 ± 3,9	162,5 ± 0,2
ΔH_m (J/g) ^(b)	59,14 ± 1,5	57,31 ± 0,7	58,68 ± 0,24	55,20 ± 1,1	56,85 ± 2,1
X (%) ^(c)	34,95	33,87	34,68	32,62	33,60

^(a) Temperatura de fusão; ^(b) entalpia de fusão; ^(c) porcentagem de cristalinidade calculada; ^(d) Compósito 5 %; ^(e) Compósito 5 % com fibra tratada; ^(f) Compósito 10 %; ^(g) Compósito 10 % com fibra tratada.

Pode-se observar também, na Tabela 1 que porcentagem de cristalinidade dos compósitos com a fibra de piaçava tratada foi maior que nos compósitos com fibra não tratada. Estes resultados são muito importantes, uma vez que, o aumento na cristalinidade dos compósitos pode representar um ganho de propriedades de barreira em condições de umidade relativa alta. Considerando-se que a taxa de absorção de água influencia diretamente a permeabilidade e as propriedades térmicas e mecânicas do EVOH e seus compósitos [4], estes resultados indicam que a incorporação de 5 % de fibra de piaçava tratada, pode contribuir para a produção de compósitos com EVOH com propriedades de cristalinidade semelhantes ao EVOH puro.

Difração de raios X (XRD)

Os espectros de difração estão representados na Fig. 2. O EVOH puro exibiu cristais monoclinicos com três picos principais de difração em 2θ , 11,16 (100), 20,54 (101) e 22,30 (200)

respectivamente. Observando-se os espectros de difração obtidos é possível verificar que nos compósitos estudados os picos são ligeiramente menores e mais alargados que o EVOH, o que sugere a existência de defeitos cristalinos e uma conseqüente diminuição da cristalinidade. Ainda é possível notar um deslocamento dos picos, estes dois fatores podem ter ocorrido devido à adição da

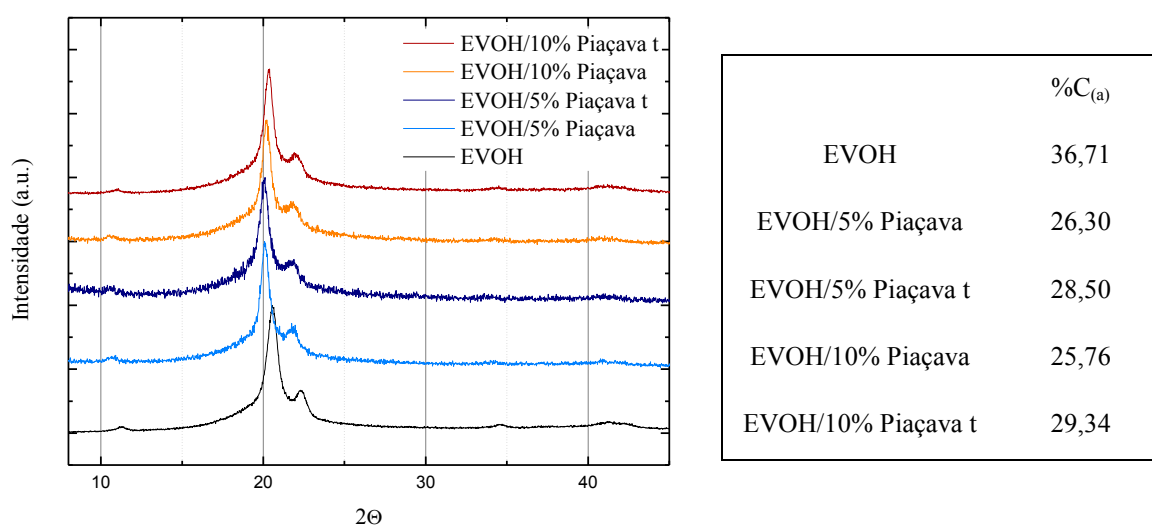


Figura 2– Espectros de difração de raios-x dos materiais estudados e valores de porcentagem de cristalinidade obtidos.

Os espectros de difração também foram utilizados para estimar a cristalinidade dos materiais estudados seguindo-se a Eq. 31 descrita por Canevarolo, 2006 e Gedde, 1995 [12, 13]:

$$\%C = \frac{I_c}{I_c + KI_a} \times 100 \quad (1)$$

Onde: - %C é a porcentagem de cristalinidade - I_c é o resultado da integração dos picos - I_a é o resultado da integração do halo amorfo - K é um fator de calibração que para o EVOH 38% é aproximadamente 1,0.

Os resultados obtidos por XRD são coerentes com aqueles obtidos por DSC, pois também demonstram uma diminuição na porcentagem de cristalinidade.

Conclusões



As análises realizadas mostraram que, em geral, ocorreu leve aumento na estabilidade térmica e também houve aumento na temperatura de fusão do EVOH após adição da fibra em diferentes composições. Contudo observou-se uma pequena diminuição na porcentagem de cristalinidade. Estes resultados mostram que a ordem das macromoléculas do EVOH mudaram devido à incorporação da piaçava. Estes resultados indicam que a incorporação de fibras de piaçava tratada com silano pode levar a obtenção de materiais com iguais ou melhores propriedades quando comparado ao EVOH puro.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a A. Schulman pelo suporte a este trabalho.

Referências Bibliográficas

1. A. O. H. Félix, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
2. A. L. Marinelli *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2008, 18, 92.
3. L. Cabedo; J. M. Lagaro; D. Cavaa; J. J. Saurab; E. Gimenez *Pol. Testing*. 2006, 25, 860.
4. E. Kucukpinar; P. Doruker *Polymer*. 2004, 45, 3555.
5. K. B. Kim; W. M. Sung; H. J. Park; Y. H. Lee; S. H. Han *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92, 2069.
6. R. B. Armstrong *In: <<http://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2004/27-1Armstrong.pdf>>*
7. K. K. Mokwena; J. Tang; C. P. Dunne; T. C. S. Yang; E. Chow *J. of Food Eng.* 2009, 92, 291.
8. K. G. Satyanarayana; J. L. Guimarães; F. Wypych *Composites: Part A* 2007, 38, 1694.
9. U. Schuchardt; M. L. Bianchi; A. R. Gonçalves; A. A. S. Curvelo; F. C. Biscolla; L. O. Peres *Cellulose Chem. Technol.* 1995, 29, 705.
10. J. R. M. D'Almeida; R. C. M. P. Aquino; S. N. Monteiro *Comp.: Part A*. 2006, 37, 1473.
11. G. Hu; Z. Ding; Y. Li; B. Wang *J. Polym. Res.* 2009, 16, 263.
12. S. V. Canevarolo Júnior *Técnicas de caracterização de polímeros*. Artiliber, São Paulo, 2003.
13. W. U. Gedde, *Polymer physics*. Chapman & Hall, London, 1995.