

## REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, M. A. M. D. et al. Curaua leaf fiber (*Ananas comosus var. erectifolius*) reinforcing poly (lactic acid) biocomposites: Formulation and performance. *Polymer Composites*, 2014. (Publicação somente online ao momento) DOI: 10.1002/pc.23059.
- CAMPOS, A.; MARCONCINI, J.M.; IMAM, S.H.; KLAMCZYNSKI, A.; ORTIS, W.J.; WOOD, D.H.; WILLIAMS, T.G.; MARTINS-FRANCHETTI, S.M.; MATTOSO, LHC. Morphological, mechanical properties and biodegradability of biocomposite thermoplastic starch and polycaprolactone reinforced with sisal fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 31, 2012, p. 573-581.
- CORREA, A. C. Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. Tese, UFSCar, São Carlos. 2010.
- HUDA, M.S.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Effect of chemical modifications of the pineapple leaf fiber surfaces on the interfacial and mechanical properties of laminated biocomposites. *Composite Interfaces*, v. 15, 2008, p. 169-191.
- KIM, H.J.; MIYAMOTO, S.; TAKADA, Y.; TAKEMURA, K. Effect of surface modification on flexural properties of jute fiber green composites. In: 18TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS - Jeju Korea, 2011 Disponível em: <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM18proceedings/data/2.%20Oral%20Presentation/Aug24%28Wednesday%29/W05%20Research%20and%20Development%20of%20Green%20Composites/W5-2-AF0848.pdf>
- PLACKETT, D. Maleated Polylactide as an Interfacial Compatibilizer in Biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 12, n. 3, 2004, p. 131-138

---

## ESTUDO DE FIBRAS DE FOLHAS DE ABACAXIS VISANDO PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

\*Alfredo R. Sena Neto<sup>1</sup>, Marco A.M. Araujo<sup>1</sup>, Fernanda V. D. Souza<sup>2</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>3</sup>, José M. Marconcini<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PPGCEM, Universidade Federal de São Carlos. <sup>2</sup>EMBRAPA Mandioca e Fruticultura - CNPMF.

<sup>3</sup>EMBRAPA Instrumentação Agropecuária - CNPDIA.

\*alfredosena@yahoo.com.br

**Classificação:** Bionanocompósitos.

### Resumo

Foram estudadas 18 fibras de folhas de abacaxis (PALF) provenientes dos acessos do Banco Ativo de Germoplasma de Abacaxi (BAG) da Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, demonstrando que o índice de cristalinidade da celulose presente nas fibras apresenta relação direta com propriedades mecânicas e térmicas. Este estudo fornecerá indicadores para seleção e programa de melhoramento genético do gênero *Ananas*, com intuito de se desenvolver plantas para utilização de suas fibras como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

**Palavras-chave:** Fibras lignocelulósicas; Abacaxi; Compósitos poliméricos; Propriedades mecânicas; propriedades térmicas.

### STUDY ON PINEAPPLE LEAF FIBERS FOR POLYMER COMPOSITES PRODUCTION

#### Abstract

18 varieties of pineapples leaf fibers (PALF) from the Active Germplasm Bank of Pineapples of Embrapa Cassava and Tropical Fruits were studied, showing that the crystallinity index of the cellulose present in the fibers is directly related with mechanical and thermal properties. This study will provide indicators for choosing and selective breeding of a genus *Ananas* program, which aims to develop the use of its fibers as mechanical reinforcement in polymer composites.

**Keywords:** Lignocellulosic fibers; Pineapple leaf fibers; Polymer composites; Mechanical properties; Thermal properties.

**Publicações relacionadas:**

- Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 529-537, 2013. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.08.001.

## 1 INTRODUÇÃO

As fibras lignocelulósicas possuem um apelo ambiental, pois além de serem biodegradáveis, as fibras sintéticas (fibra de vidro, fibra de carbono, aramida, boro, etc.) utilizadas como reforços em compósitos, apresentam maiores consumos de energia elétrica na sua fabricação (Joshi et al. 2004; Sao et al., 2004). Acrescentando e em acordo com estudos realizados, algumas fibras vegetais, como as de abacaxi, apresentam propriedades similares ou superiores em relação a fibras de vidro e aramida, como módulo elástico e estabilidade dimensional (Leão et al. 2000; Martins et al. 2004). Estas propriedades superiores justificam o fato das fibras de abacaxi comercial (*Ananas comosus var. comosus*) possuírem muitos estudos quanto à sua utilização como reforço mecânico em compósitos poliméricos (Mukherjee e Satyanarayana, 1986; Leão et al., 2009), e o curauá (*Ananas comosus var. erectifolius*) possuir a sua utilização como reforço mecânico já consolidada (Leão et al. 2009).

Na unidade Embrapa Mandioca e Fruticultura em Cruz das Almas - BA é mantido um banco de germoplasma com cerca de 670 variedades do gênero *Ananas* e outras Bromeliáceas. Trabalhos anteriores (Mukherjee e Satyanarayana, 1986; Sena et al. 2013), apresentam a existência de uma relação direta entre as propriedades mecânicas e o índice de cristalinidade da celulose presente nas fibras, como concluíram existir variações entre as propriedades mecânicas e térmicas entre variedades de abacaxis (Sena et al, 2013).

Neste trabalho, 18 variedades foram submetidas a ensaios de tração e termogravimétrico, onde foi concluído existir variações entre as propriedades mecânicas e térmicas para cada variedade de cultivar, e a existência de relações entre ambas as propriedades térmicas e mecânicas com o índice de cristalinidade da celulose presente nas fibras.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Variedades estudadas

Fforam caracterizadas fibras de folhas de abacaxis (gênero *Ananas*), provenientes de 18 variedades do Banco de Germoplasma (BAG) da Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, Cruz das Almas – BA.

### 2.2 Espectroscopia por FTIR

Amostras de fibras moídas, foram comprimidas com KBr em pequenos discos e analisadas em espectrofotômetro Spectrum 1000 (Perkin Elmer). Foram realizadas 32 varreduras por amostra, com uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi conduzida em equipamento TGA Q500 (TA Instruments), com faixa de temperatura variando de  $30^\circ$  a  $600^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}_*\text{min}^{-1}$ .

### 2.4 Difração de raios X

Difratogramas de raios X das fibras foram obtidos com auxílio de difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600 com radiação Cu-K $\alpha$  (comprimento de onda:  $1,54\times 10^{-10}\text{m}$ ). As condições de medidas foram: 30KV, 30mA com taxa de varredura de  $2^\circ_*\text{min}^{-1}$ , variando de  $5$  a  $40^\circ$ . Os difratogramas obtidos

foram deconvoluídos e o índice de cristalinidade de celulose ( $I_c$ ) foi calculado pela subtração da área amorfa da área total das curvas  $((1-Aa)/At)*100\%$ .  $Aa$  é o valor da área sobre a curva correspondente a porção amorfa e  $At$  é a soma total das áreas dos picos, inclusive da porção amorfa.

## 2.5 Ensaios de tração

As fibras foram testadas conforme adaptação da ASTM D3379-75 em ensaios mecânicos sob tração, para a avaliação das propriedades: resistência à tração e módulo elástico, permitindo avaliar o desempenho mecânico das PALF e a possibilidade de utilização como reforços mecânicos em compósitos poliméricos. Trinta amostras foram ensaiadas usando uma máquina de ensaios mecânicos universal Emic, modelo DL 3000, a utilizando uma velocidade do travessão de  $5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os espectros FTIR das fibras apresentam formatos similares entre si, e são similares ao do curauá (Correa, 2010). Os picos localizados a  $1730$  e  $1625\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos grupos acetil das ligações C-O, característicos da hemicelulose. Um pico de lignina está localizado na banda  $1595\text{ cm}^{-1}$ , devido vibrações no plano das ligações C=C aromáticas. A celulose é caracterizada pelas bandas  $1170\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ ,  $1050$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  (Correa, 2010).

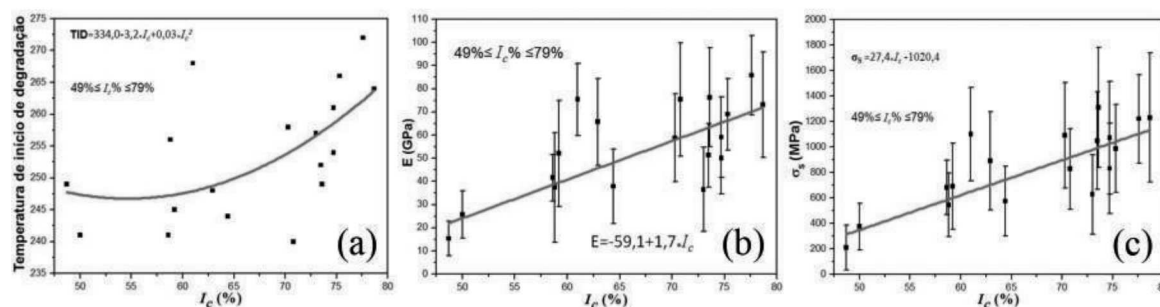
A temperatura de início de degradação (TID) variou de  $240$  a  $272^\circ\text{C}$  (Tabela 1) para as fibras estudadas, capacitando-as para serem utilizadas como reforços em compósitos com alguns polímeros comuns como polietileno e polipropileno (Canevarolo Jr., 2006), e com diversos polímeros biodegradáveis como PCL, PLA, PHB e amidos termoplásticos (Engelber e Kohn, 1991). Cinco variedades obtiveram valores superiores a  $260^\circ\text{C}$  (4, 5, 6, 7 e 11), com a fibra da variedade 6 atingindo  $272^\circ\text{C}$ , valor similar ao do curauá:  $273^\circ\text{C}$  (Correa 2010).

Os valores do  $I_c$  variaram de  $48,7$  a  $78,7\%$  (Tabela 1). Conforme Correa (2010) o curauá apresenta valor de  $64\%$ .

**Tabela 1.** Valores da temperatura de início de degradação (TID), índices de cristalinidade de celulose, módulo elástico e resistência à tração das fibras para cada variedade

Amostra	Identificação	Temperatura Onset ( $^\circ\text{C}$ )	$I_c$ (%)	Módulo Elástico (GPa)	Resistência à Tração (MPa)
129	<i>Bromelia SP</i>	241	58,6	41,6	683
751	<i>Ananas comosus var. Comosus</i>	241	50	25,7	376
755	<i>Bilbergis sp.</i>	249	48,7	15,4	212
776	<i>Ananas comosus var. bracteatus</i>	244	64,4	37,9	574
804	<i>Ananas comosus var. erectifolius</i>	256	58,8	37,4	544
Hib	<i>Ananas macrodontes x Primavera</i>	245	59,2	52,1	691
1	<i>Neoglasiovia</i>	257	73	36,5	629
2	<i>Erect x Bract PL 02</i>	252	73,5	51,3	1049
3	<i>Erect x Bract PL 01</i>	258	70,3	58,8	1092
4	739 x 17- PL03	261	74,7	59,1	1071
5	750 x 128 - PL01	264	78,7	73	1231
6	126 x 804 - PL08	272	77,6	85,8	1221
7	526 x 804 - PL01	268	61	75,4	1100
8	526 x 804 PL05	249	73,6	76,3	1309
9	750 x 128 - PL02	248	62,9	65,7	891

Amostra	Identificação	Temperatura Onset (°C)	I <sub>c</sub> (%)	Módulo Elástico (GPa)	Resistência à Tração (MPa)
10	Prima X Macrod (716)	254	74,7	50	832
11	PL65	266	75,3	69	988
12	BGA 110 (bract)	240	70,8	75,4	828



**Figura 1.** Propriedades das fibras em função índice de cristalinidade da celulose: (a) Temperatura de início de degradação (TID); (b) Módulo elástico; (c) Resistência à tração.

Ao se traçar os valores da temperatura de início de degradação versus  $I_c$  é observado uma tendência direta (Fig. 1a).

Os valores médios dos módulos elásticos variaram de 15,4 a 85,8 GPa, e a resistência à tração variou de 212 a 1309 MPa (Tabela 1). Todas as fibras avaliadas estão habilitadas para serem utilizadas como reforço mecânico em compósitos com matrizes poliméricas (Agarwal et al., 2006).

Ao traçar gráficos de resistência à tração e módulo elástico versus os índices de cristalinidades de celulose das fibras das 18 variedades, observa-se tendência de aumento das propriedades com o aumento do  $I_c$  (Fig. 1b e 1c), confirmando estudos anteriores (Sena et al. 2013).

As propriedades mecânicas e térmicas variaram diretamente com o índice de cristalinidade da celulose ( $I_c$ ) presente nas fibras, indicando que o  $I_c$  servirá como indicador para seleção e programa de melhoramento genético de variedades do gênero *Ananas*, no intuito do desenvolvimento e seleção de plantas para utilização de suas fibras como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

#### 4 CONCLUSÃO

Os valores do índice de cristalinidade da celulose presente nas fibras ( $I_c$ ) variaram diretamente com as propriedades mecânicas e térmicas, servindo de indicador para seleção de variedades de abacaxis.

Os valores dos módulos elásticos variaram de 15,4 a 85,8 GPa, a resistência à tração variou de 212 a 1309 MPa, e a temperatura de início de degradação medida por termogravimetria variou de 240 a 272°C, habilitando todas as fibras para utilização como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (CNPq/PIBIC processo 152866/2010-8), Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano.

#### REFERÊNCIAS

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J.; CHANDRASHEKHARA, K. Analysis and performance of fiber composites. John Wiley & Sons, 2006.

CANEVAROLO Jr, S. V. (2006). Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Artliber.

CORREA, A. C. Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. Tese, UFSCar, São Carlos. 2010.

ENGELBERG, I.; KOHN, J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study. *Biomaterials*, v. 12, n. 3, p. 292-304, 1991. ISSN 0142-9612

Joshi, S.V.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K.; Arora, S. 2004. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35, pp. 371-376. DOI: 10.1016/j.compositesa.2003.09.016.

Leão, A.L.; Caraschi, J.C.; Tan, I.H. 2000. Curaua fiber- A tropical natural fiber from Amazon - potential and applications in composites. In: Frollini, E.; Leão, A.L.; Mattoso, L.H.C. (Eds.) *Natural polymers and agrofibers composites*, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos. ISBN: 85-86463-06-X

LEÃO, A.L.; MACHADO, I.S.; DE SOUZA, S.F.; SORIANO, L. Production of curauá (*Ananas erectifolius* L.B. Smith) fibers for industrial applications: characterization and micropropagation. In: *Acta Horticulturae* 822, 2009, p.227-238. Disponível :[http://www.actahort.org/books/822/822\\_28.htm](http://www.actahort.org/books/822/822_28.htm).

Martins, M.A.; Kiyohara, P.K.; Joékes, I. 2004. Scanning electron microscopy study of raw and chemically modified sisal fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 2333-2340. DOI: 10.1002/app.21203.

MUKHERJEE, P.S.; SATYANARAYANA, K.G. Structure and properties of some vegetable fibers, Part 2: Pineapple fibre. *Journal of Materials Science*, v. 21, p. 51-56, 1986.

Sao, K.P.; Samantaray, B.K.; Bhattacharjee, S. 1994. X-ray study of crystallinity and disorder in ramie fiber. *Journal of Applied Polymer and Science* 52, 1687-1694. DOI: 10.1002/app.1994.070521203.

SENA NETO, A.R.; ARAUJO, M.A.M.; SOUZA, F.V.D.; MATTOSO, L.H.C.; MARCONCINI, J.M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 529-537, 2013.

---

## ESTUDO MORFOLÓGICO DO NANOCOMPÓSITO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE/NANOFIBRAS DE ALGODÃO (PEBD/NC)

\*Kelcilene B. R. Teodoro<sup>1,2</sup>, Ana Carolina Corrêa<sup>1</sup>, Eliangela de M. Teixeira<sup>3</sup>, José Manoel Marconcini<sup>1</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia ao Agronegócio, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

<sup>2</sup>Programa de Pós Graduação em Química - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

<sup>3</sup>Universidade Federal do Mato Grosso – UFMT, Barra do Garças, MT.

\*kbr.teodoro@gmail.com

**Classificação:** Bionanocompósitos.

### Resumo

Este trabalho buscou a obtenção de nanofibras de celulose (NC) a partir de fibras de algodão e sua incorporação em matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD). As nanofibras de celulose foram obtidas a partir da hidrólise ácida das fibras de algodão (HCl) e as condições reacionais foram 45°C e 75 minutos. Para aplicação das nanofibras em PEBD foi utilizado anidrido maleico como agente compatibilizante. A análise morfológica de NC foi feita por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e mostrou a obtenção de nanoestruturas agulhadas e poucos aglomerados. Os nanocompósitos foram formulados com 1% e 3% de NC, e produzidos sob a forma de filmes planos utilizando-se técnicas de extusão. A análise morfológica dos nanocompósitos foi realizada empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados deste estudo confirmaram a incorporação e interação destes à matriz