



CARACTERIZAÇÃO E CORRELAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E CONSTITUINTES QUÍMICOS DE DOZE VARIEDADES DE ABACAXIS (GÊNERO *ANANAS*)

R.M.P. Barboza¹, A.R. Sena-Neto², F.V.D. Souza³, L.H.C. Mattoso², J.M. Marconcini²

- (1) Departamento de Química, DQ/UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, SP-310, São Carlos, SP, 13565-905, raiza_mprado@hotmail.com
(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, alfredosena@yahoo.com.br, luiz.mattoso@embrapa.br, jose.marconcini@embrapa.br
(3) Embrapa Mandioca e Fruticultura, Rua Embrapa, s/n, Cruz das Almas, BA, 44380-000, fernanda.souza@embrapa.br

Resumo: Fibras de folhas de abacaxis de doze variedades diferentes foram ensaiadas sob tração e caracterizadas com relação à sua composição química: teores de extrativos, lignina, holocelulose, celulose e hemicelulose. As frações de extrativos variaram para as amostras estudadas entre 4 e 9%, a lignina total variou de 23 a 52%, celulose de 66 a 76%, hemicelulose de 7 a 16%, e holocelulose de 77 a 88%. As frações de celulose foram superiores em relação a outras espécies de fibras, indicando possibilidade de obtenção de nanofibras. As fibras estudadas obtiveram valores de módulo elástico variando entre 37 a 86GPa e a resistência à tração entre 629 a 1309MPa; caracterizando todas as variedades de fibras estudadas aptas para utilização como reforço mecânico em compósitos poliméricos. Observou-se correlação diretamente proporcional entre o módulo elástico e o teor de celulose. A projeção do valor de módulo elástico para uma fibra com teor de 100% de celulose ficou igual ao citado na literatura (nanocristal de celulose), habilitando as fibras de abacaxis para produção de nanofibras para utilização em nanocompósitos.

Palavras-chave: caracterização química; fibras vegetais; nanofibras; abacaxis; reforço em compósitos.

CONTENTS OF LIGNIN, CELLULOSE AND HEMICELLULOSE OF PINEAPPLE LEAF FIBERS OF TWELVE VARIETIES (*ANANAS* GENUS)

Abstract: Leaves fibers of twelve different varieties of pineapples were tested under tensile test and characterized with respect to their chemical composition: levels of extractives, lignin, holocellulose, cellulose and hemicellulose. The content of extractives ranged of 4 and 9%, the lignin ranged between 23 to 52%, cellulose of 66 to 76%, hemicelluloses of 7 to 16%, and holocellulose of 77 to 88%. Content of cellulose were higher than the other species of fibers, indicating the possibility of obtaining nanofibers. The fibers studied had elastic modulus values from 37 to 86GPa and the tensile strength between 629 to 1309MPa; characterized all varieties of fibers studied mechanical suitable for use as reinforcement in polymer composites. There was directly proportional correlation between the elastic modulus and the cellulose content. The value projection of elastic modulus for a fiber with 100% cellulose was equal to the mentioned in articles (cellulose nanocrystal), enabling the pineapple leaves fibers to produce nanofibers for use in nanocomposites.

Keywords: chemical characterization; vegetable fibers; nanofibers; pineapples; composites reinforcements.

1. Introdução

Conforme trabalho de Sena et al. (2013), entre as variedades de abacaxis existem diferenças nas propriedades térmicas e mecânicas, dando opções na escolha de determinada fibra para ser utilizada como reforço em compósitos, conforme a utilização e o processamento. As fibras vegetais são constituídas, principalmente, por lignina, celulose e hemicelulose, além de ácidos graxos, açúcares livres, amido, pectina, inorgânicos, entre outros (ROWELL et al. 2000). As propriedades das fibras vegetais podem ser correlacionadas com alguns parâmetros estruturais e conforme alguns autores, o teor de celulose influencia nas propriedades mecânicas da fibra (MCLAUGHLIN E TAIT, 1980; MUKHERJEE e SATYANARAYANA, 1986; ROWELL et al. 1997).

Este estudo mediu propriedades mecânicas de tração, de fibras de folhas de 12 cultivares silvestres e híbridos de abacaxis, com objetivo de identificar fibras para serem utilizadas como reforço mecânico em compósitos poliméricos biodegradáveis. Caracterizaram-se também os teores de extrativos, lignina, holocelulose, celulose (celulose na forma nativa) e hemicelulose. Esses resultados serviram de base para seleção direta e ou para programa de melhoramento genético com intuito da utilização da fibra da folha de abacaxi como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

2. Materiais e Métodos

Doze acessos de fibras de folhas de abacaxis, identificados na Tabela 1 tiveram as folhas cortadas, e as fibras foram separadas mecanicamente das folhas por máquina desfibradora, com posterior secagem em estufa com circulação de ar, por 48 horas a 40°C. Além dos doze acessos, fibras das folhas do curauá foram utilizadas como referência.

Os doze acessos tiveram suas fibras caracterizadas quanto aos seus constituintes lignocelulósicos. Os extrativos foram retirados e medidas as massas após três etapas: refluxo em Soxhlet por 06 horas, em acetona; autoclave com água a 121°C e 1,1kgf/cm² por meia hora; e por fim, 06 horas de refluxo em Soxhlet com mistura 1:1 hexano-etanol (v/v). A lignina insolúvel foi isolada das fibras sob hidrólise ácida com solução 72% de H₂SO₄ (v/v), conforme norma TAPPI T13m-54. E a concentração da lignina solubilizada foi calculada com os valores da absorbância conforme equação $C(g/l) = (4,53 \cdot A_{215} - A_{280}) / 300$. O teor de holocelulose (carboidratos totais presentes: celulose e hemicelulose) foi obtido conforme norma TAPPI T19m-54, utilizando ácido acético glacial e clorito de sódio (P.A. 80%v/v). Para o teor da celulose foram seguidos procedimentos da norma TAPPI T19m-54. O teor de hemicelulose é obtido pela diferença entre o teor de holocelulose e celulose.

As fibras foram ensaiadas sob tração conforme norma ASTM D3379-75. Foi utilizada máquina de ensaios universais, EMIC DL3000, com velocidade de ensaio de 5mm*min⁻¹.

3. Resultados e Discussão

As variações dos valores médios para cada cultivar, de extrativos, lignina, celulose, hemicelulose e holocelulose obtidos, com os respectivos pequenos desvios padrões, caracterizam os doze acessos como distintos entre eles, pela composição química (Tabela 1). Os percentuais de extrativos variaram para os doze acessos entre 4 e 9%, superiores aos valores informados de 2,5 a 4% (SATYANARAYANA et al. 2007), para curauá e abacaxi comercial, respectivamente, confirmando que o método adotado para extração foi eficiente. A lignina solúvel variou de 0,5 a 1,6% e a lignina total variou de 23 a 52%. Os doze acessos estudados apresentaram valores superiores de lignina aos citados na literatura para gênero ananás: 7,5 a 12% (SATYANARAYANA et al. 2007). Conforme mostrado na Tabela 1, os valores de celulose variaram de 66 a 76%, valores superiores comparados com fibras de outras espécies: bagaço de cana apresenta de 32 a 55,2%, bambu: de 33 a 45%, juta de 59 a 71%, sisal: de 60 a 75% e coco: de 43 a 53% (SATYANARAYANA et al. 2007). Os altos valores de celulose indicam que as fibras extraídas das folhas de abacaxis diversos podem servir de fonte para extração de nanofibras. Os teores de hemicelulose variaram de 7 a 16%, e a holocelulose de 77 a 88%, valores iguais ou sutilmente inferiores aos apresentados por outros autores para outras variedades de Ananas (SATYANARAYANA et al. 2007, CORREA 2010).

Tabela 1. Identificação das fibras de folhas de abacaxis, teores constituintes lignocelulósicos, resultados de módulo elástico (E) e resistência à tração (σ_s).

Fibra	Ext. ^a	Lignina			Holocelulose			E (GPa)	σ_s (MPa)
		Sol. ^b	Insol. ^c	Tot. ^d (%)	Cel. ^e	Hemi. ^f	Tot. ^d (%)		
Neoglasiovia	8	1,0%	37%	38±1	70%	7%	77±3	37±18	629±312
Erect x Bract PL 02	9	1,6%	31%	33±1	70%	15%	85±6	51±14	1049±382
Erect x Bract PL 01	7	0,9%	23%	24±6	72%	11%	83±3	59±19	1092±414
739 x 17- PL03	8	0,9%	36%	37±1	71%	12%	83±1	59±17	1071±444
750 x 128 - PL01	8	1,0%	22%	23±2	73%	12%	85±5	73±23	1231±508
126 x 804 - PL08	6	0,5%	33%	33±5	76%	12%	88±0	86±17	1221±348
526 x 804 - PL01	6	0,8%	23%	24±3	72%	15%	87±10	75±16	1100±366
526 x 804 PL05	6	1,0%	30%	31±1	72%	15%	87±0	76±21	1309±473
750 x 128 - PL02	7	1,0%	39%	40±4	66%	16%	82±2	66±19	891±387
Prima X MacroD (716)	7	0,7%	40%	41±1	68%	14%	82±4	50±15	832±354
PL65	4	0,7%	51%	52±2	70%	16%	86±2	69±15	988±344
BGA 110 (bract)	8	0,9%	33%	33±1	67%	12%	79±10	75±25	828±317

a: Extrativo, b: Solúvel, c: Insolúvel, d: Total, e: Celulose, f: Hemicelulose.

Os ensaios de tração das fibras apresentaram características frágeis. Os módulos elásticos variaram entre 37 e 86GPa e a resistência à tração variou de 629 a 1309MPa. Os valores de módulo elástico e resistência a tração foram superiores em relação a outros acessos de fibras de folhas de abacaxis: com valores respectivamente de 15 a 52GPa e de 212 a 691MPa (SENA NETO et al. 2013). Os valores de módulo elástico e resistência à tração apresentados pelas fibras dos doze acessos estão dentro das faixas de valores apresentados pelo curauá (SATYANARAYANA et al. 2007; TOMCZAK et al. 2007), uma fibra com utilização como reforço mecânico já consolidado (LEÃO et al. 2009). Por outro lado, os valores de módulo e resistência à tração foram superiores em relação a outras fibras como as de abacaxis comerciais (SATYANARAYANA et al. 2007). Os altos valores de módulo elástico e resistência à tração, apresentados pelas fibras ensaiadas indicam que qualquer um dos 12 acessos avaliados pode ser utilizado como reforço mecânico, quando o objetivo é aumentar o módulo elástico ou a resistência à tração de um compósito.

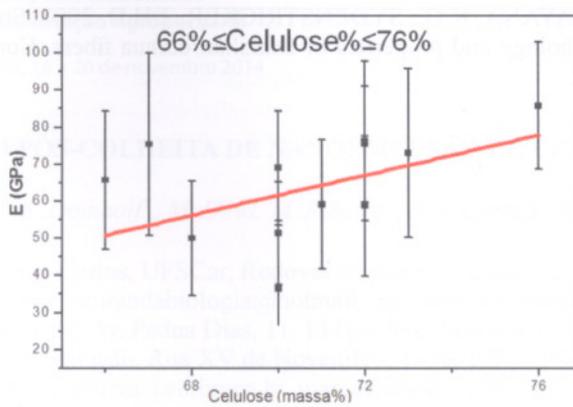


Figura 1. Módulo elástico em função do teor de celulose.

O módulo elástico apresenta tendência de incremento com o aumento do teor de celulose (Figura 1). Este comportamento já foi observado e é justificado por Mukherjee e Satyanarayana (1986); e McLaughlin e Tait (1980), ou seja, o módulo elástico e a resistência à tração possuem uma relação direta com a quantidade de celulose na fibra vegetal. Utilizando-se da equação experimental obtida na correlação do módulo elástico em função do teor de celulose ($E = 2,7 * (\text{Celulose}\%) - 127,2$) para o valor de 100% de celulose, obtém-se um módulo elástico de 142,8 GPa. Este valor é próximo do valor do módulo elástico da celulose isolada, medido via Microscopia de Força Atômica, por Iwamoto et al. (2009): entre 145,2 ($\pm 31,3$) e 150,7 GPa ($\pm 28,8$ GPa), justificando a utilização do teor de celulose para selecionar fibras como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

4. Conclusões

Os teores de extrativos variaram de 4 a 9%, a lignina total variou de 23 a 52%, a celulose de 66 a 76%, hemicelulose de 7 a 16% e holocelulose de 77 a 88%. Os altos teores de celulose indicam que as fibras das folhas de abacaxis podem ser utilizadas para produção de nanofibras. Os módulos elásticos variaram entre 37 e 86 GPa e a resistência à tração variou de 629 a 1309 MPa, valores superiores aos de outras fibras vegetais, o que justifica a utilização de fibras de abacaxis como reforço mecânico. Foi observada relação direta entre os módulos elásticos e os teores de celulose das fibras, podendo a celulose vir a ser utilizada como parâmetro para seleção de fibras vegetais. Este estudo prévio indica que as fibras das folhas de abacaxis devem ser utilizadas como fonte de nanofibras para a produção de nanocompósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CNPq, CAPES, FINEP, FAPESP, PPGCEM/UFSCar e Embrapa pelo suporte financeiro.

Referências

- CORREA, A.C. 2010. Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. Tese, Universidade Federal de São Carlos.
- IWAMOTO, S., KAI, W., ISOGAI, A., IWATAWATA, T. 2009. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 10(9), 2571-2576.
- LEÃO, A.L.; MACHADO, I.S.; DE SOUZA, S.F.; SORIANO, L. 2009. Production of curauá (*Ananaserectifolius* L.B. Smith) fibers for industrial applications: characterization and micropropagation. *Acta Horticulturae (ISHS)* 822, 227-238
- MCLAUGHLIN, E.C.; TAIT, R.A. 1980. Fracture mechanism of plant fibres. *Journal of Materials Science* V 15 N 1.
- MUKHERJEE, P.S.; SATYANARAYANA, K.G. 1986. Structure and properties of some vegetable fibers, Part 2: Pineapple fibre. *J. Mater. Sci.* 21, 51-56.
- ROWELL, R.M.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S. 2000. Characterization and factors affecting fiber properties. In FROLLINI, E.; LEÃO A.L.; MATTOSO, L.H.C. (Eds.) *Natural polymers and agrofibers based composites*. São Carlos, Embrapa Instrumentação Agropecuária.
- ROWELL, R.M.; YOUNG, R.A.; ROWELL, J.K. 1997. *Paper and composites from agro-based resources*. Lewis Publishers, New York.
- SATYANARAYANA, K.G., GUIMARÃES, J.L., WYPYCH, F. 2007. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 38, Issue 7, Pages 1694-1709.
- SENA NETO A.R.; ARAUJO M.A.M.; SOUZA, F.V.D.; MATTOSO, L.H.C.; MARCONCINI, J.M. 2013. 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*, 43, pp529-537.

TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K.G.; SYDENSTRICKER, T.H.D. 2007. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curaua fibers. *CompositesPart A*, 38, pp.2227–2236.