

PATROCINADORES

PLATINUM

Braskem

BR PETROBRAS

GOLDEN

Dow

SILVER

UNION

EMIC

POLIMATE

SABIC Innovative
Plastics

سابك
sabik

EXPOSITORES

SENIOR

AX Plásticos

UNION

MASTER

altmann

BRUKER

CCDM

NRPP

ppg cem

EDG

EDWARDS

EMIC

flowscience

NETZSCH

Parabor

PerkinElmer
For the Better

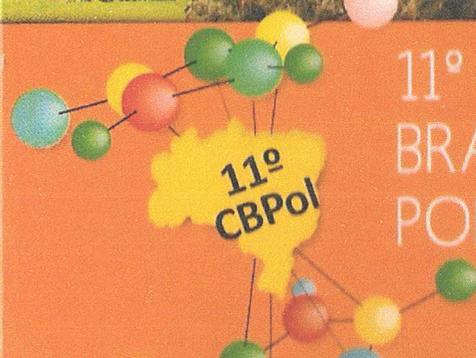
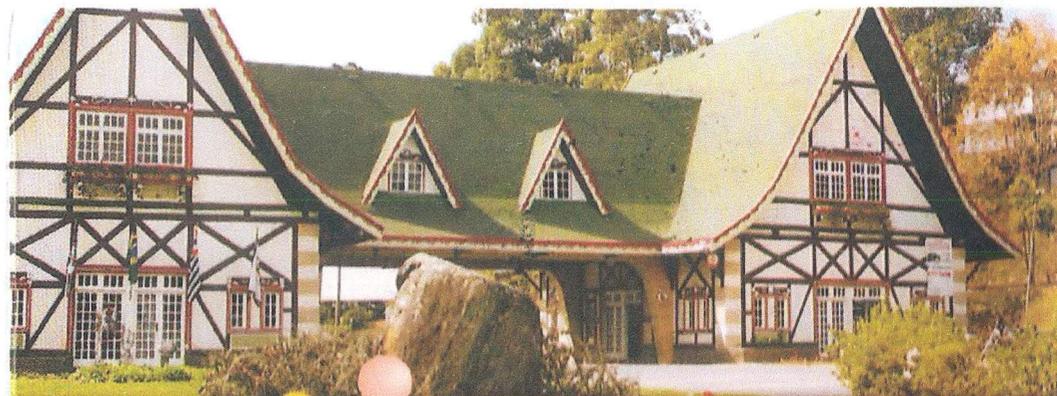
POLIMATE

ReoTerm
INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS
PreoLabo

SABIC Innovative
Plastics

سابك
sabik

SHIMADZU

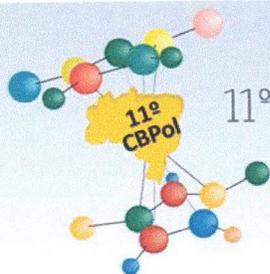


11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

ISSN 2176-0128

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP





11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS AMAZÔNICAS DE PUPUNHA, BABAÇU E Balsa ATRAVÉS DE DRX, TG E RMN

Maria A. Martins^{1,2*}, Carolina L. Morelli², Alessandra L. Marinelli², José M. Marconcini¹, Rosario E. S. Bretas²

1* - Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, C.P.741, CEP: 13. 560-970, São Carlos-SP,
mariaalice@cnpdia.embrapa.br

2 - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos - SP

Resumo: Neste trabalho são apresentados os resultados da caracterização através de ensaios de difratometria de raios X (DRX), análise por termogravimetria (TG/DTG), ressonância magnética nuclear (RMN) e determinação do teor de umidade das fibras de pupunha, balsa e babaçu para avaliação da viabilidade de aplicação dessas fibras em materiais compósitos. As três fibras apresentaram estrutura química característica de material lignocelulósico e boa estabilidade térmica até cerca de 220 °C. A fibra com maior índice de cristalinidade (Ic) é a pupunha (72%) e a com menor é o babaçu (37%), enquanto que a fibra de balsa apresentou Ic igual a 64%. Os resultados demonstram que estas fibras podem ser utilizadas na confecção de materiais compósitos.

Palavras-chave: Fibras vegetais, compósitos, pupunha, balsa, babaçu.

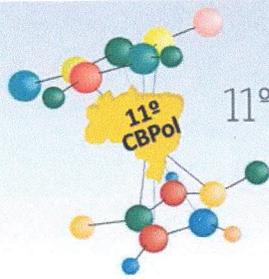
Characterization of Amazonian fibers of the peach palm, balsa, and babassu by XDR, TGA and NMR.

Abstract: The aim of this work was to present the results by testing X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG), nuclear magnetic resonance (NMR) and determining the moisture content of the peach palm, balsa and babassu fibers for assessing the feasibility of composite materials. The fibers of peach palm, balsa and babassu showed characteristic chemical structure of lignocellulosic material, and good thermal stability up to 220 °C. The fiber with the highest crystallinity index (Ic) is the peach palm (72%) and the less crystalline is the babassu (37%), while the balsa fibers have Ic equal to 64%. The results have shown that these fibers can be used in the manufacture of composite materials.

Keywords: natural fiber, composite, peach palm, balsa, babassu.

Introdução

Devido à crescente demanda da indústria de base florestal por matéria-prima e, conseqüentemente, o aumento do preço, os resíduos de natureza lignocelulósica como os produzidos na indústria madeireira e nas atividades agrícolas vêm despertando grande interesse. O aproveitamento dos resíduos gerados na região amazônica, por exemplo, tem sido um dos problemas abordados, principalmente com relação ao grave problema ambiental gerado, uma vez que nas indústrias madeireiras de Manaus, por exemplo, o resíduo representa 60% de matéria prima [1] e a produção de amêndoa do babaçu resulta em 170.000 toneladas de resíduos. Dentro deste contexto, pesquisadores brasileiros vêm estudando formas sustentáveis de explorar o potencial de

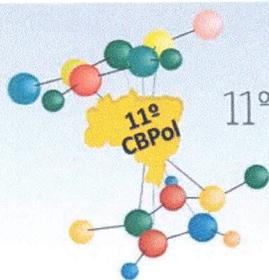


11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

fibras vegetais provenientes da Amazônia. Essa é uma das propostas do Fênix Amazônico, coordenado pelo pesquisador Antônio Donato Nobre, do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, que tem como objetivo a construção de um ecossistema de empreendimentos sustentáveis na Amazônia. O projeto é desenvolvido em parceria com o DEMA/UFSCar, que estuda a viabilidade da utilização de fibras como a do coco babaçu, a da balsa e a da madeira da pupunha em novos materiais [2]. Neste trabalho são apresentados os resultados da caracterização através de ensaios de difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), ressonância magnética nuclear (RMN) e determinação do teor de umidade das fibras de pupunha, balsa e babaçu para avaliação da viabilidade de aplicação em materiais compósitos.

O babaçu (*Orbignya spp*) é uma palmeira brasileira de grande porte, de tronco cilíndrico e copa em formato de taça. O fruto é uma drupa com elevado número de frutos por cacho. Os frutos são em formato elipsoidal, mais ou menos cilíndricos, pesando entre 90 a 280 g. Este fruto apresenta: epicarpo (camada mais externa), mesocarpo (rico em amido), endocarpo (rijo, de 2 a 3 cm) e amêndoas. Os principais produtos comerciais extraídos da palmeira de babaçu são o óleo e a torta. A amêndoa representa 7% do peso total do fruto e as fibras (epicarpo), 11%, que, se totalmente aproveitadas, gerariam 1,5 milhão de t/ano [3]. O pau-de-balsa (*Ochroma lagopus*) ocorre em regiões tropicais das Américas do Sul e Central e em altitudes de 0 a 1000 m. A madeira é muito leve (0,20 a 0,35 g/cm³) e pode ser utilizada para fabricação de brinquedos (aeromodelismo), material isolante, caixas de embalagem, construção aeronáutica e material flutuante. O pau-de-balsa é uma espécie pioneira da região amazônica, que devido ao seu rápido crescimento pode ser utilizada na recuperação de áreas degradadas da Floresta Amazônica [4]. Técnicas de Agrosilvicultura de Ciclo Curto podem ser utilizadas para gerar madeira e fibras a curto prazo (cerca de 2 anos) dentro do contexto do Projeto Fênix Amazônico [2]. A palmeira *Bactris gasipaes* Kunth (pupunha) é encontrada principalmente na Amazônia Ocidental e no sul de América Central, onde seus frutos e palmito são muito utilizados na dieta da população, apresentando potencial de uso de todas as suas partes na agroindústria. É uma espécie doméstica de rápido crescimento e, quando da renovação do plantio, seu estipe (tronco) é descartado. A madeira do estipe da pupunheira tem cor parda-escura com fibras amarelas, alta densidade e resistência, sendo



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

usada como estruturas de compósitos na fabricação de móveis de alto padrão [5]. Dentro do contexto do Projeto Fênix, estas palmeiras poderiam formar cercas de proteção das espécies plantadas contra animais herbívoros [2].

Experimental

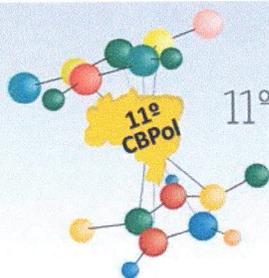
Os difratogramas de raios x foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XDR-6000, operando com 30 kV, 30 mA. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25 °C) e com ângulos 2θ entre 5 e 40° (0,5°.min⁻¹). O índice de cristalinidade (I_c) da celulose foi calculado através da Eq. 1:

$$I_c = (1 - I_2 / I_1) \times 100, \quad (1)$$

onde I_1 = intensidade do máximo de difração, relacionada à parte cristalina ($2\theta = 22,6^\circ$) e I_2 = intensidade do mínimo de difração, relacionada à parte amorfa ($2\theta = 18^\circ$). Os ensaios de TG/DTG foram realizados no equipamento Q500 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte (nitrogênio), da temperatura ambiente até 800 °C. Foi utilizado um espectrofotômetro Varian Inova 400 com campo de 9.4 T para os ensaios de RMN no estado sólido. Os espectros foram obtidos com a técnica VACP/MAS, tempo de contato de 1 ms, tempo de aquisição de 12,8 ms, e tempo de repetição de 3s. A frequência de ressonância foi de 100,59 MHz (¹³C), e banda espectral utilizada para a polarização cruzada de 60 kHz. Foram utilizados 200 mg de amostra em rotores de zircônia com 5 mm de diâmetro, com rotação em torno do ângulo mágico de 10 kHz. Todos os espectros foram filtrados usando função de decaimento exponencial (lb=5). O teor de umidade foi determinado usando uma balança Marte ID50 com massa de 2 g, na temperatura de 100 °C, até peso constante. Os ensaios foram realizados 5 vezes para cada amostra.

Resultados e Discussão

Na Fig. 1 são apresentados os difratogramas das fibras de pupunha, balsa e babaçu, onde podem-se observar os principais picos referentes aos planos cristalográficos nos seguintes ângulos de Bragg (2θ) [6]: 15,0° (plano 101); 16,5° (plano 101); 22,7° (plano 002); e 34,4° (plano 040). Observa-se também que a reflexão no plano (002) é a mais intensa em todos os difratogramas. Hu et al. [7] realizando estudos com celulose proveniente de algodão relatou que esta reflexão



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

corresponde aos planos de rede dos anéis glicosídicos, que são os mais densos na estrutura da celulose do tipo I. Segundo a literatura [6] a forma polimórfica da celulose que ocorre naturalmente é apenas a do tipo I. Segundo Sao *et al.* [8], as propriedades mecânicas dos materiais lignocelulósicos são fortemente dependentes do índice de cristalinidade dos mesmos. Propriedades como a resistência à tração e o módulo de elasticidade estão relacionados diretamente com a variação do índice de cristalinidade (I_c), ou seja, com a quantidade de celulose presente nas fibras, já que a celulose é o único componente presente na fibra que se cristaliza. Os valores de índice de cristalinidade (I_c) das fibras mostraram que a fibra com maior I_c é a pupunha (72,15%), e a com menor é o babaçu (37,45%), a fibra de balsa apresentou I_c igual a 64,51%. Assim, em compósitos poliméricos, espera-se uma maior resistência mecânica para aqueles contendo fibras de pupunha e de balsa, isolando-se este fator e considerando-se a obtenção de uma boa interface polímero-fibra.

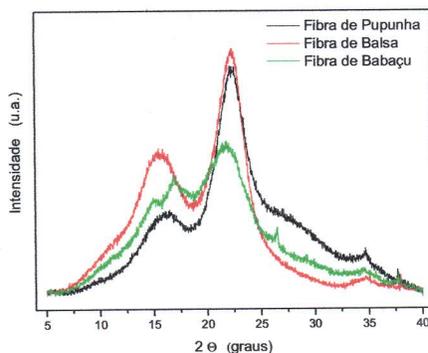


Figura 1 – – Difratogramas de raios-X das fibras de pupunha, balsa e babaçu.

As curvas de TG das fibras, Fig. 2, mostraram uma pequena variação de massa (aproximadamente 4%) entre 50 e 100 °C devido à remoção de umidade. A medida do teor médio de umidade obtido para a fibra de pupunha foi $3,57\% \pm 0,3\%$, para a fibra de babaçu foi de $9,11\% \pm 0,4\%$ e o da fibra de balsa foi de $9,11\% \pm 1,9\%$, resultados que concordam com as curvas do gráfico de DTG, Fig. 2. Observou-se também uma variação acentuada de massa a partir de aproximadamente de 300 °C, devido à decomposição da hemicelulose e ligações da celulose, sendo que a fibra de pupunha apresentou também uma variação em cerca de 275 °C. Em 400 °C observa-se que ocorreu uma redução de cerca de 70% da massa para as três fibras estudadas. O conteúdo de



resíduo em 600 °C é de cerca de 30 % para o babaçu, 22% para a pupunha e 18% para a balsa. As fibras apresentaram boa estabilidade térmica até cerca de 220 °C.

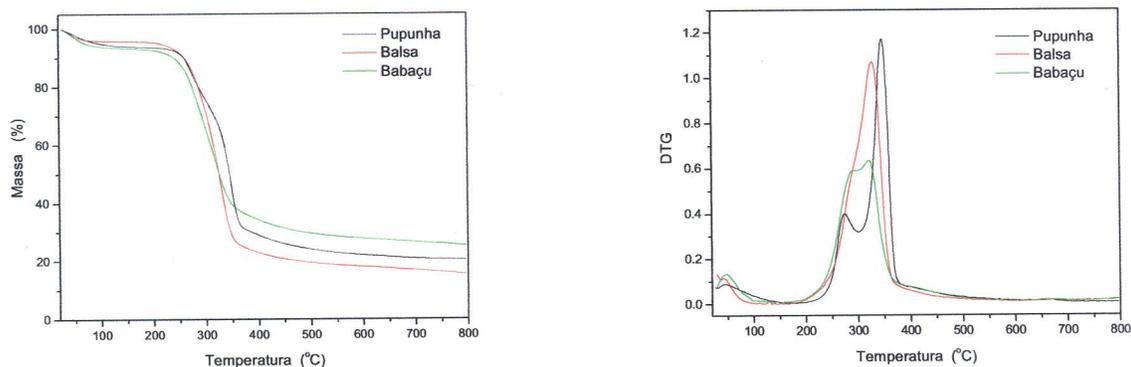


Figura 2 – Curvas de TG e DTG das fibras de pupunha, balsa e babaçu. Taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os resultados da análise por espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) são apresentados na Fig. 3. Todas as fibras apresentaram os sinais mais intensos na região entre 60 e 110 ppm, que são os atribuídos à celulose e hemicelulose. A partir do lado direito do espectro temos: sinais entre 60-70 ppm atribuídos ao carbono C₆ da celulose cristalina e amorfa, na região entre 70-80 ppm correspondentes aos carbonos C₂, C₃ e C₅, superpostos sobre um sinal de menor intensidade devido aos carbonos da hemicelulose. Os sinais entre 80-90 ppm podem ser atribuídos ao carbono C₄ da celulose cristalina e amorfa, observa-se também que estes sinais são menos intensos na fibra de babaçu, concordando com os resultados obtidos por DRX para o Ic das fibras.

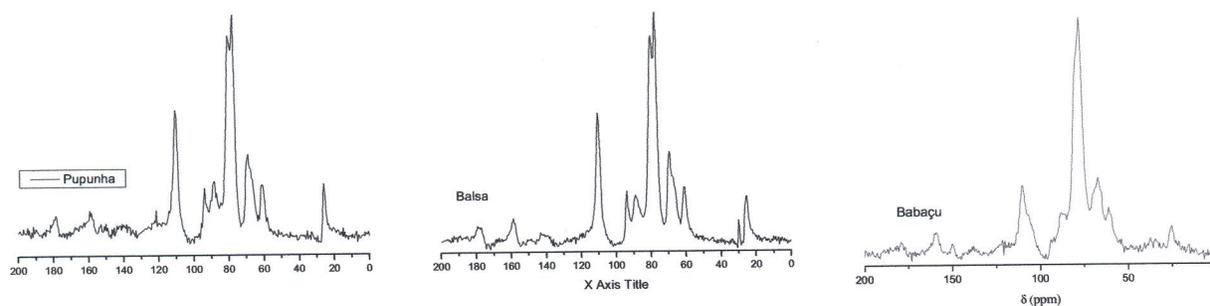
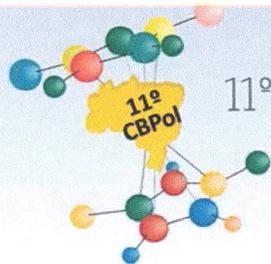


Figura 3 - Espectros de RMN ¹³C no estado sólido das fibras de pupunha, balsa e babaçu.

O sinal entre 98-110 ppm corresponde ao carbono C₁ da celulose sobreposto ao sinal da hemicelulose devido ao fato de que o teor de celulose é muito maior que o de hemicelulose nas



fibras. Os sinais em 21, 153, 174 ppm são devido à lignina, hemicelulose outros componentes presentes em menor quantidade nas fibras [9].

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo demonstram a possibilidade de utilização destas fibras para a confecção de materiais compósitos. As fibras de pupunha, balsa e babaçu apresentaram estrutura química característica de material lignocelulósico, e boa estabilidade térmica, até cerca de 220 °C, temperatura adequada para o processamento de compósitos com diversas matrizes poliméricas, tais como PP, PE, PLA, PBAT, amido termoplástico, PHB. A fibra com maior índice de cristalinidade (I_c) é a pupunha (72%), e a com menor é o babaçu (37%), a fibra de balsa apresentou I_c igual a 64%. Assim, considerando-se a obtenção de uma boa interface em compósitos poliméricos, espera-se que aqueles contendo fibras de pupunha e balsa sejam os mais resistentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes (Rede Nanobiotec Brasil), CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. C. Sales-Campos; M.T.A. Minihoni; M.C.N. Andrade *Interciencia.*, 2010, 35, 198.
2. A.L. Marinelli; M.R. Monteiro; J.D. Ambrósio; M.C. Brancifort; M Kobayashi; A.D. Nobre *Polímeros.* 2008, 18, 92.
3. M.P. Soler; A.A. Vitali; E.F. Muto *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 2007, 27, 717.
4. A.P. Barbosa *Acta Amaz.*, 2003, 33, 447.
5. M.A. Jesus; R.L.S. Abreu *Acta Amaz.* 2002, 32,663.
6. P. H.Hermans; A. Weidinger *J. Appl. Polym. Sci.* 1949, 4, 135.
7. X. Hu; Y. Hsieh *J. Polym Sci: Part B: Polym. Physics*, 1996, 34, 1451.
8. K. P. Sao; B. K. Samantaray; S. Bhattacharjee *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 52, 1687.
9. D.L. VanderHart; R.H. Atalla *Macromolecules*, 1984, 17, 1465.