



4th

AMAZON GREEN
MATERIALS MEETING

www.amgreenmaterials.com



14 a 17 / Outubro / 2012
BLUE TREE HOTEL

MATERIALS - AMAZONAS - BRASIL



FOURTH AMAZON GREEN MATERIALS

MANAUS - AMAZONAS - BRASIL

OCTOBER - 2012

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DAS FIBRAS DE SURUCUCUMIRÁ E MARUPÁ

Maria Alice Martins

mariaalice@cnpdia.embrapa.br

Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos/SP

Nayara Conti Costa

nayara_costa_88@yahoo.com.br

Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luis, Km 235, 13565-905, São Carlos/SP

José Manoel Marconcini

marconcini@cnpdia.embrapa.br

Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos/SP

Alessandra de Almeida Lucas

alucas@ufscar.br

Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luis, Km 235, 13565-905, São Carlos/SP

Luiz Henrique Capparelli Mattoso

mattoso@cnpdia.embrapa.br

Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos/SP

Resumo. *Novas aplicações para os resíduos de natureza lignocelulósica têm sido de grande interesse atualmente. 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 Marupá (Simarolba amara) e Surucucumirá (Spathelia excelsa) e a avaliação da viabilidade de aplicação dessas fibras em materiais compósitos. As fibras apresentaram estrutura química característica de material lignocelulósico. Boa estabilidade térmica até cerca de 250 °C com pico máximo da curva de DTG em cerca de 350 °C, e conteúdo de resíduo de 14% a 700 °C. Os espectros de RMN mostraram os sinais mais intensos na região entre 60 e 110 ppm, que são os atribuídos à celulose e hemicelulose. As fibras apresentaram alto índice de cristalinidade, sendo o índice de cristalinidade da fibra de Surucucumirá 69% e o da fibra de Marupá 64%. O teor médio de umidade obtido para ambas as fibras foi de cerca de 6%. Os resultados até agora obtidos demonstram viabilidade para aplicação destas fibras na confecção de materiais compósitos.*

Palavras-chave: *Fibras naturais, RMN, DRX, TG*



FOURTH AMAZON GREEN MATERIALS

MANAUS - AMAZONAS - BRASIL

OCTOBER - 2012

STRUCTURAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF SURUCUCUMIRA AND MARUPA FIBERS

Abstract: *New applications for the use of lignocellulosic waste have been of great interest currently. 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 Marupa (*Simarolba amara*) e Surucucumira (*Spathelia excelsa*) fibers for assessing the feasibility of composite materials. The fibers showed characteristic chemical structure of lignocellulosic material, and good thermal stability up to 250 °C. The fiber with the highest crystallinity index (I_c) was the Surucucumira (69%) and the less crystalline was the Marupa (64%). The average moisture content for both fibers was equal 6%. The results have shown that these fibers can be used in the manufacture of composite materials.*

Keywords: *Natural fiber, NMR, XDR, TGA*



FOURTH AMAZON GREEN MATERIALS

MANAUS - AMAZONAS - BRASIL

OCTOBER - 2012

1 - INTRODUÇÃO

Devido à crescente demanda da indústria 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 (Sales-Campos et al., 2010). Dentro deste contexto, pesquisadores brasileiros vêm estudando formas sustentáveis de explorar o potencial de fibras vegetais provenientes da Amazônia. Esta é uma das propostas do projeto 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. Parte do projeto, que é desenvolvido em parceria com o DEMA/UFSCar e a Embrapa Instrumentação, estuda a viabilidade da utilização de fibras como as provenientes da Marupá e da Surucucumirá em novos materiais (Marinelli et al., 2008).

Marupá (*Simarouba amara* Aubl – Simaroubaceae) é uma espécie que habita matas de várzeas, onde frequentemente atinge maior porte e é ocasional nas capoeiras e savanas de solo arenoso. Ocorre na Amazônia e nos estados da Bahia, Ceará e Pernambuco. Sua madeira é leve (densidade entre 0,435 a 0,55g/cm³), fácil de trabalhar e resistente ao ataque de insetos.

Surucucumirá (*Spathelia excelsa* (Krause) Cowan & Brizicky) – (sin. *Sonheyia excelsa* K.) é uma árvore de casca clara, de 10 a 20 metros de altura e 20 centímetros de diâmetro. É encontrada na Amazônia central, Manaus, Rondônia e Mato Grosso. É notável por seu hábito característico, lembra uma palmeira e forma populações densas e numerosas. É encontrada com flores de dezembro a março e com frutos de janeiro a maio. Planta monocárpica, perde as folhas no final da floração e morre após dispersão das sâmaras (raramente é encontrada florescendo).

Neste trabalho, são apresentados os resultados da caracterização das fibras de Marupá e Surucucumirá através ensaios de difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), ressonância magnética nuclear (RMN) e determinação do teor de umidade.

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 equação:

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

onde I₁ = intensidade do máximo de difração, relacionada à parte cristalina (2θ = 22,6°) e I₂ = intensidade do mínimo de difração, relacionada à parte amorfa (2θ = 18°).

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).

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. 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.

3 - RESULTADOS

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas das fibras de Surucucumirá e Marupá, onde se podem observar os principais picos referentes aos planos cristalográficos nos seguintes ângulos de Bragg (2θ) (Hermans & Weidinger, 1949): 15,0° (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 & Hsieh (1996) realizando estudos com celulose proveniente de algodão relatou que esta reflexão corresponde aos planos de rede dos anéis glicosídicos, que são os mais densos na estrutura da celulose do tipo I. Segundo a literatura (Hermans & Weidinger, 1949) a forma polimórfica da celulose que ocorre naturalmente é apenas a do tipo I. Segundo Sao et al. (1994), 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. As fibras apresentaram alto índice de cristalinidade, sendo o índice de cristalinidade da fibra de surucucumirá 69% e o da fibra de marupá 64%. Assim, em compósitos poliméricos, espera-se uma boa resistência mecânica para materiais obtidos destas fibras, considerando-se este fator e considerando-se a obtenção de uma boa interface polímero/fibra.

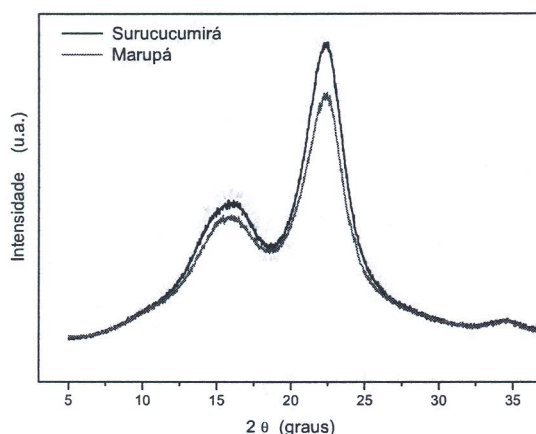


Figura 1. Difratogramas de raios-X das fibras de Surucucumirá e Marupá.

Os resultados da análise por ressonância magnética nuclear (RMN) são apresentados na Figura 2. 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 C_6 da celulose cristalina e amorfa, na região entre 70-80 ppm correspondentes aos carbonos C_2 , C_3 e C_5 , 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. 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 (VanderHart & Atalla, 1984).

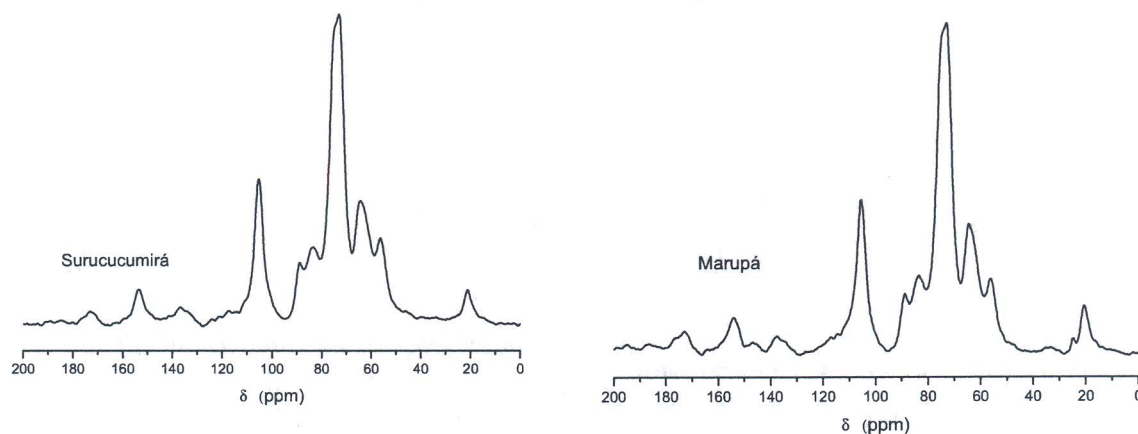


Figura 2 - Espectros de RMN ¹³C no estado sólido das fibras de Surucumirá e Marupá.

A Figura 3 apresenta as curvas de TG das fibras. Observa-se uma pequena variação de massa (aproximadamente 5%) entre 50 e 100 °C devido à remoção de umidade. A medida do teor médio de umidade obtido para as duas fibras foi 6%, resultado que concorda com as curvas de TG. Observou-se também uma variação acentuada de massa a partir de aproximadamente de 235 °C, devido à decomposição da hemicelulose e ligações da celulose. Em 400 °C observa-se que ocorreu uma redução de cerca de 80% da massa para as duas fibras estudadas. As fibras apresentaram boa estabilidade térmica até cerca de 250 °C, com pico máximo da curva de DTG em cerca de 350 °C. O conteúdo de resíduo em 700 °C é de 14 %.

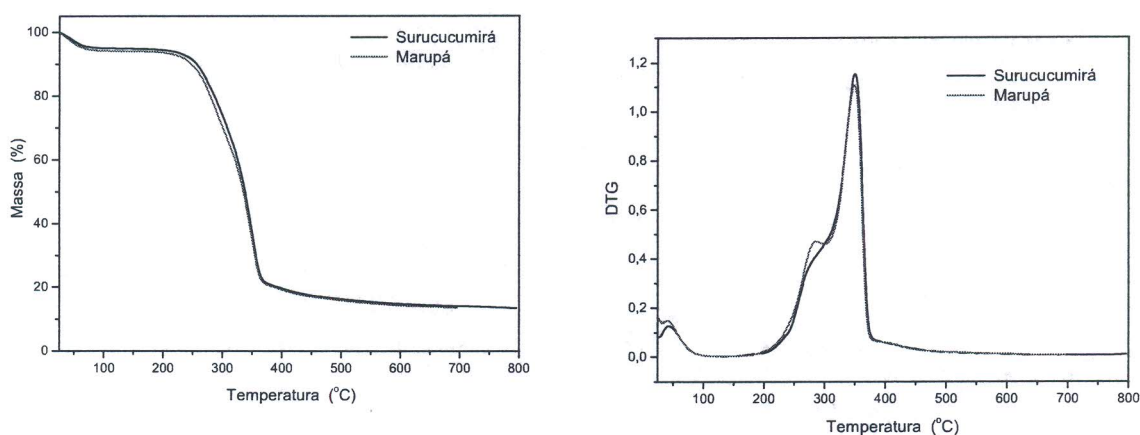


Figura 3 – Curvas de TG e DTG das fibras de Surucumirá e Marupá. Taxa de aquecimento de 10 °C/min.



FOURTH AMAZON GREEN MATERIALS

MANAUS - AMAZONAS - BRASIL

OCTOBER - 2012

4 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo demonstram a possibilidade de utilização das fibras de Surucucumirá e de Marupá para a confecção de materiais compósitos. As fibras apresentaram estrutura química característica de material lignocelulósico. Boa estabilidade térmica até cerca de 250 °C com pico máximo da curva de DTG em cerca de 350 °C e conteúdo de resíduo de 14% a 700 °C. Os espectros de RMN mostraram os sinais mais intensos na região entre 60 e 110 ppm, que são os atribuídos à celulose e hemicelulose. As fibras apresentaram alto índice de cristalinidade, sendo o índice de cristalinidade da fibra de Surucucumirá 69% e o da fibra de Marupá 64%. O teor médio de umidade obtido para a fibra de Surucucumirá e de Marupá foi de cerca de 6%.

5 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Embrapa, Rede AgroNano, Capes, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

6 - REFERÊNCIAS

- Hermans, P. H. & Weidinger, A., 1949. X-ray studies on the crystallinity of cellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 4, n. 2, pp. 135-144.
- Hu, X. & Hsieh, Y., 1996. Crystalline structure of developing cotton fibers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 34, n. 8, pp. 1451-1459.
- Marinelli, A. L., Monteiro, M. R., Ambrósio, J. D., Brancifort, M. C., Kobayashi, M., Nobre, A.D., 2008. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. *Polímeros*, vol. 18, n. 2, pp. 92-99.
- Sales-Campos, C., Minhoni, M. T. A., Andrade, M. C. N., 2010. Produtividade de *Pleurotus ostreatus* em resíduos da Amazônia. *Interciencia*, vol. 35, n. 3, pp. 198-201.
- Sao, K. P., Samantaray, B. K., Bhattacharjee, S., 1994. X-ray study of crystallinity and disorder in ramie fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 52, n. 12, pp. 1687-1694.
- VanderHart, D. L. & Atalla, R. H., 1984. Studies of microstructure in native celluloses using solid-state C-13 NMR. *Macromolecules*, vol. 17, n. 8, pp. 1465-1472.