ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação
Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares

1a edição
1a impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio – 2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de. III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE FIBRAS DE ABACAXIS

Sena Neto, A. R.[1]; Araujo, M.A.M.[1]; Souza, F. V. D.[2]; Mattoso, L. H. C.[3];Marconcini, J. M.[3]

[1]PPGCEM, Universidade Federal de São Carlos, alfredosena@yahoo.com.br; [2]EMBRAPA Mandioca e Fruticultura; [3]EMBRAPA Instrumentação

Projeto Componente: PC4 **Plano de Ação:** PA5

Resumo

Um dos fatores limitantes de fibras vegetais quanto à utilização como reforço mecânico. é a baixa temperatura termo-oxidegradativa. O objetivo deste trabalho foi caracterizar fibras de seis variedades diferentes do gênero *Ananas* quanto as temperatura de degradação e as suas energias de ativação, utilizando a técnica de termogravimetria. Os índices de cristalinidade da celulose das fibras foram associados com energia de ativação e temperatura onset.

Palavras-chave: Fibras lignocelulósicas, Caracterização térmica, Energia de ativação aparente.

Introdução

Os abacaxizeiros são originários do Brasil e de outras regiões compreendidas na América do Sul.

Na unidade Embrapa Mandioca e Fruticultura em Cruz das Almas - BA é mantido um banco de germoplasma (BAG) com cerca de 670 acessos do gênero Ananas e outras Bromeliáceas (CABRAL et al., 2004). Estudando 05 variedades de algodão, Corradini et al (2009), encontrou variações entre as propriedades térmicas, como cita uma influência proporcional do índice de cristalinidade da celulose presente nas fibras (Ic) sobre as propriedades térmicas.

Em estudo prévio, Sena Neto et al. (2013) identificou variações nas propriedades térmicas, mecânicas e do Ic das 06 variedades estudadas neste mesmo trabalho. Como encontrou associação entre o Ic e as propriedades mecânicas.

Identificar fibras com alta temperatura de degradação ou que precisem de maiores energia térmica para degradar é uma das metas deste trabalho, já que um dos fatores limitantes na utilização de fibras vegetais como reforço mecânico em compósitos poliméricos é a baixa temperatura de degradação térmica das fibras (SENA NETO et al., 2013).

Materiais e métodos

Seis acessos do BAG tiveram as folhas cortadas, secas ao ambiente e enviadas para Embrapa Instrumentação (São Carlos – SP), onde foram re-hidratadas, calandradas e as fibras retiradas manualmente das folhas: 129 (*Bromelia sp.*), 751 (*Ananas comosus var. Comosus*), 755 (*Bilbergis sp.*), 776 (*Ananas comosus var. bracteatus*), 804 (*Ananas comosus var. erectifolius*) e Híbrido (*Ananas macrodontes x Primavera*).

Teoria cálculo energia de ativação.

A energia de ativação indica o quanto um determinado material precisará de energia para ter um fenômeno ativado. Para este estudo estamos interessados na degradação térmica de fibras, portanto, uma maior energia de ativação de uma determinada fibra em relação a outras indicará que essa precisará de mais energia térmica para se degradar, ou seja: essa fibra em questão resistirá mais ao aquecimento, ao passar por um processo de transformação como a produção de compósitos poliméricos por extrusão, ou por uma moldagem de componentes por injeção.

Existem várias metodologias para determinação do cálculo da energia de ativação, mas conforme uma revisão sobre comportamento termogravimétrico de fibras lignocelulósicas, os resultados de cada método não tem grandes variações para uma determinada amostra (MONTEIRO et al., 2012). Foi escolhido o método proposto por Flynn, Wall (1966) e Ozawa (1965), devido facilidade na obtenção dos valores.

Considerando um sólido sob degradação térmica, a decomposição do sólido se inicia a uma temperatura T_0 e é realizada pela termogravimetria com um acréscimo de temperatura linear ($T=T_0+\beta T$), onde β é a razão de aquecimento. A taxa de consumo do reagente sólido pode será:

$$r=\frac{d\alpha}{dt}=k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Sendo α a fração do sólido que se decompõe, $f(\alpha)$ e $k(T)$ são funções de conversão de massa e de temperatura respectivamente. $k(T)$ está relacionado com a equação de Arrhenius:

$$k(T) = A\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

E é a energia de ativação, A um fator pré-exponencial e R a constante universal dos gases. Um formato comum para $f(\alpha)$ é:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (3)$$

Sendo a potência n a ordem de reação.

Substituindo as equações (2) e (3) na equação (1), considerando que a temperatura aumenta a uma razão constante (β constante) e fazendo integração:

$$f(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right)\int \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)dT \quad (4)$$

Separando as variáveis, fazendo a integral da equação (4) e utilizando aproximação linear de Doyle para a expressão de Arrhenius, chega-se a equação (5):

$$\ln\beta \simeq -1{,}0516\frac{E}{RT} + \left(\ln\frac{AE}{RT} - \ln f(\alpha) - 2{,}135\right) \quad (5)$$

Para uma determinada amostra se faz termogravimetria a diferentes razões de aquecimento constantes (β). Fixam-se valores de grau de conversão - fração de massa do sólido termodegradado – constantes de cada termogravimetria (α). Para cada α é obtido um valor de temperatura T (kelvin), para cada β. Faz-se um gráfico de $\ln\beta$ em função de $1/T$, resultando em uma linha reta cujo coeficiente angular é aproximadamente $-1{,}0516(E/R)$, consegue-se, portanto, calcular um valor de energia de ativação para cada α, conhecido como metodologia isoconversional (MARCONCINI; OLIVEIRA, 2007), (CORRADINI et al., 2009).

Todas as seis fibras de abacaxis foram cortadas com aproximadamente 3mm e submetidas à termogravimetria com taxas de aquecimento (β) de 10, 20, 30 e 50ºC/min.$^{-1}$, em equipamento TGA Q500 (TA Instruments), com faixa de temperatura variando de 30º a 600ºC, sob atmosfera de ar sintético (20% O_2 e 80% N_2).

De cada curva termogravimetria, foram retirados os valores de α: 0,5%, 1%, 3%, 5%, 7%, 8%, 10%, 10,5%, 11,5%, 12,5%, 15% e 20%. Sendo que os valores de α foram corrigidos com a retirada da fração de voláteis de cada amostra: após ter ocorrido a "Perda de Voláteis" conforme Fig. 1, portanto os valores utilizados de α referem-se à quantidade de massa seca perdida da amostra.

Difração de raios X foi realizada para caracterizar os índices de cristalinidades de celulose (Ic) das diversas fibras selecionadas para estudo; e correlacionar este índice de cristalinidade com as propriedades térmicas de cada fibra. Foi utilizado difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600 com radiação Cu-Kα (comprimento de onda: 1,54x10-10m). As condições de medidas foram: 30KV, 30mA com taxa de varredura de 2º/min, variando de 5 a 40°. O índice de cristalinidade de celulose (Ic) foi calculado pela subtração da área amorfa da área total das curvas ((1-Aa)/At)*100%.

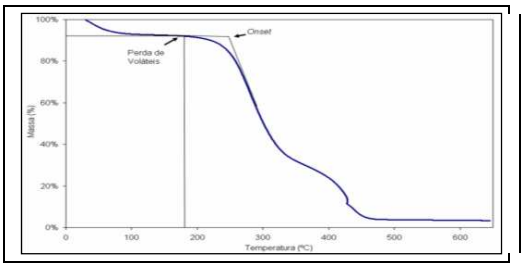

Fig. 1. Exemplo de termogravimetria para uma das fibras estudadas.

Resultados e discussão

Os acessos 804 e Hibrido apresentaram os maiores valores de temperatura para perda de voláteis como para a temperatura Onset dentre os acessos avaliados. A temperatura Onset limita a temperatura máxima de trabalho na produção de materiais compósitos, após este evento a degradação irreversível compromete a qualidade mecânica das fibras. A temperatura Onset variou de 241 a 282ºC para as fibras estudadas (Tab. 1); capacitando-as para serem utilizadas como reforços em compósitos com alguns polímeros comuns como polietileno, polipropileno e náilon e com diversos polímeros biodegradáveis como PCL, PLA, PHB e amidos termoplásticos.

A energia de ativação (Tab. 1 com valores da energia de ativação para α de 20% e Fig. 2) das fibras apresentou oscilações até α de 5%. Como as fibras foram retiradas manualmente das folhas e não se fez uma limpeza ou tratamento das fibras, para retirada de resíduos superficiais, como as fibras não passaram por um condicionamento antes das termogravimetria. Mas após a faixa do α 5% são observados que os valores da energia de ativação em função de α, tornando-se constantes para cada variedade. Dentre os seis acessos os valores da energia de ativação variaram de 149 a 192KJ/mol, em conjunto com os outros resultados de termogravimetria, indicam existir variações nas propriedades entre acessos (CORRADINI et al., 2009). Os valores ficaram

próximos com valores discutidos por Monteiro et al., (2012).

Observou-se uma tendência de proporcionalidade entre a temperatura Onset e da energia de ativação com o Ic das fibras, comportamento sugerido por Sena Neto et al., (2013) e Corradini et al., (2009).

Tab. 1. Resultados de termogravimetria e Ic.

Acesso	Ic (%)	Energia de ativação[1] (KJ/mol)	β(ºC/min)	Temperatura	
				Perda Volátil (ºC)	Onset (ºC)
129	58,6	184	10	178	241
			20	188	254
			30	193	256
			50	198	262
751	50	182	10	177	241
			20	191	252
			30	192	256
			50	177	262
755	48,7	160	10	175	249
			20	189	263
			30	185	258
			50	187	264
776	64,4	192	10	186	244
			20	190	256
			30	188	258
			50	184	262
804	58,8	154	10	191	256
			20	202	269
			30	207	275
			50	221	282
Hib	59,2	149	10	179	245
			20	184	255
			30	192	266
			50	202	268

[1] ***Valores de energia de ativação para α de 20%.***

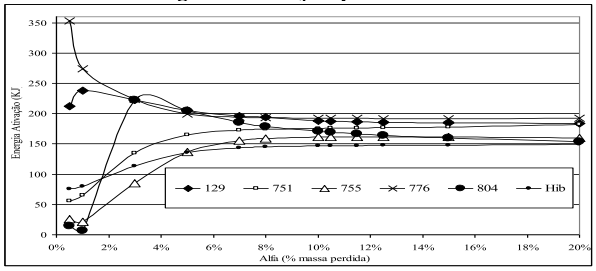

Fig. 2. Energia de ativação em função de α..

Conclusões

As fibras de seis acessos diferentes apresentaram variações no Ic, temperatura e energia de ativação, com valores satisfatórios para utilizações como reforço em compósitos poliméricos. As propriedades térmicas apresentaram proporcionalidade com o Ic.

Agradecimentos

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

Referências

CABRAL, J. R. S.; CASTELLEN, M. S.; SOUZA, F. V. D.; MATOS, A. P.; FERREIRA, F. R. Banco Ativo de Germoplasma de Abacaxi. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, 2004. 35 p. (Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical. Comunicado Técnico, 146). Disponível em: < http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/653901 >. Acesso em: 05 abr. 2013.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; PALADIN, P. D.; AGNELLI, J. A.; SILVA, O. R. R. F.; MATTOSO, L. H. C. Thermal stability and degradation kinetic study of white and colored cotton fibers by thermogravimetric analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 97, p. 415–419, 2009.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, v.4, p. 323-328, 1966.

MARCONCINI, J. M.; OLIVEIRA, R. M. de. Termogravimetria de cascas de arroz. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 6 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 89). Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/29537>. Acesso em: 24 jan. 2013.

MONTEIRO, S. N.; CALADO V.; MARGEM, F. M.; RODRIGUEZ, R. J. S. Thermogravimetric stability behavior of less common lignocellulosic fibers - a review. Journal of Materials Research and Technology, v. 1, n. 3, p. 189-199, 2012.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. Bulletin of Chemical Society Japan, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

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.