

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
Caeu 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, Caeu. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DAS FIBRAS AMAZÔNICAS DE TUCUM, CAROBA, MARUPÁ, PAU-ROSA, SURUCUCUMIRÁ E PIABINHA

Nayara Conti Costa^{1,2}; José Manoel Marconcini²; Alessandra de Almeida Lucas³; Antenor Pereira Barbosa⁴; Luiz Henrique Capparelli Mattoso²; Maria Alice Martins^{2*}

¹Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, nayara_costa_88@yahoo.com.br

² Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, jose.marconcini@embrapa.br, luiz.mattoso@embrapa.br,

*maria-alice.martins@embrapa.br

³ Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, alucas@ufscar.br

⁴Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), Manaus, AM, antenor@inpa.gov.br

Projeto Componente: PC4 **Plano de Ação:** PA2

Resumo

O presente trabalho apresenta a caracterização das fibras de Tucum (*Astrocaryum vulgare*), Caroba (*Jacaranda copaia*), Marupá (*Simarouba amara*), Pau-rosa (*Aniba rosaedora Ducke*), Surucucumirá (*Spathelia excelsa (Krause) Cowan & Brizicky*) e Piabinha (planta ainda em vias de ser catalogada) através dos ensaios de difratometria de raios X, termogravimetria, e ressonância magnética nuclear, visando utilização destas fibras em materiais compósitos. Os resultados condizem com as características de material lignocelulósico e as fibras apresentam boa estabilidade térmica. Dentre as fibras estudadas, se mostraram mais promissoras para o desenvolvimento de materiais compósitos o Tucum, a Caroba, e Surucucumirá devido à boa estabilidade térmica e altos índices de cristalinidade.

Palavras-chave: fibra natural, DRX, TG, RMN, MEV.

Publicações relacionadas

MARTINS, M. A.; COSTA, N. C.; MARCONCINI, J. M.; LUCAS, A. A.; MATTOSO, L. H. C. Caracterização estrutural e térmica das fibras de surucucumirá e marupá. In: Fourth Amazon Green Materials, 10, 2012, Manaus. Anais.... Manaus: 2012. CD ROM.
COSTA, N. C.; MARCONCINI, J. M.; LUCAS, A. A.; BARBOSA, A. P.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS, M. A. Caracterização estrutural e morfológica de fibras amazônicas de Marupá, Surucucumirá e Piabinha. In: IV JORNADA CIENTÍFICA - EMBRAPA SÃO CARLOS, 12, 2012, São Carlos. Anais....
COSTA, N. C.; MARCONCINI, J. M.; MARINELLI, A. L.; MATTOSO, L. H. C; MARTINS, M. A. Structural and morphological characterization of the Amazon fibers from Tucum, Rosewood tree and Caroba. In: XI ENCONTRO DA SBPMAT, 9, 2012. Florianópolis. Anais.... CD ROM.

Introdução

O crescimento da demanda de matéria-prima por parte da indústria florestal brasileira aliado ao aumento do preço desse material tem colocado em destaque os resíduos de natureza lignocelulósica.

A indústria de produção de madeira na Amazônia tem uma perda no processo de cerca de 60%, gerando um grande volume de resíduos e um sério problema ambiental (SALES-CAMPOS et al., 2010).

Dentro deste contexto, pesquisadores 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 numa parceria entre a Embrapa Instrumentação e o DEMA/UFSCar, estuda a viabilidade da utilização resíduos de fibras vegetais provenientes da região amazônica em novos materiais (MARINELLI et al., 2008).

Materiais e métodos

As fibras utilizadas: Tucum, Caroba, Marupá, Pau-rosa, Surucucumirá e Piabinha, foram fornecidas pelo INPA.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em difratometro Shimadzu, XRD-6000, operando com 30kV, 30mA. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25°C), com ângulos de varredura, 2θ , entre 5 e 40° ($0,5^{\circ}.\text{min}^{-1}$). O índice de cristalinidade (I_c) das fibras foi obtido através da equação: $I_c = (1 - I_2/I_1) \times 100$, onde, I_1 é a intensidade do máximo de difração, relacionada à parte cristalina, e I_2 é a intensidade do mínimo de difração, relacionada à parte amorfa.

A estabilidade térmica das fibras foi analisada utilizando equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q500. O aquecimento das amostras foi da temperatura ambiente até 700°C , à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera inerte (nitrogênio).

Os ensaios de RMN no estado sólido foram realizados em espectrofotômetro Varian Inova 400 com campo de 9.4T . A obtenção dos espectros foi feita utilizando a técnica CP-MAS/VACP, com pulso de $4-\mu\text{s}$ $\pi/2$, tempo de contato de 1 ms , tempo de aquisição de $12,8\text{ ms}$ e tempo de repetição de 3 s . A freqüência de ressonância foi de $100,59\text{MHz}$ (^{13}C), e banda espectral utilizada para polarização cruzada, de 60kHz . Os espectros foram filtrados utilizando função de decaimento exponencial ($lb=5$).

A determinação do teor de umidade foi feita em uma balança determinadora de umidade da marca Marte, série ID – V1.8, modelo ID50. O ensaio foi feito em quintuplicata.

Resultados e discussão

A Fig. 1 apresenta os difratogramas de raios x das fibras estudadas. Nota-se que as fibras de Tucum, Pau-rosa e Caroba apresentam os principais picos referentes aos planos cristalográficos nos seguintes ângulos de Bragg (2θ): $16,0^{\circ}$ e $22,6^{\circ}$. Marupá e Surucucumirá apresentam seus principais picos em $2\theta = 15,0^{\circ}$; $22,7^{\circ}$ e $34,4^{\circ}$. Piabinha em $2\theta = 15,7^{\circ}$; $22,4^{\circ}$ e $34,7^{\circ}$. Em todas as amostras a reflexão de maior intensidade ocorre no plano cristalográfico (002), o qual se refere, como estudado por Hu e Hsieh (1996), aos planos de rede dos anéis glicosídicos, mais densos no polimorfo tipo I de celulose. Segundo Sao et al. (1994) as propriedades

mecânicas dos materiais lignocelulósicos dependem fortemente de seu índice de cristalinidade (I_c). Pode-se dizer também que tais propriedades são diretamente relacionadas com o teor de celulose do material. O índice de cristalinidade das fibras e o teor de umidade são apresentados na Tab. 1. Observa-se que as fibras de Tucum, Surucucumirá, e Caroba apresentaram os mais altos índices de cristalinidade.

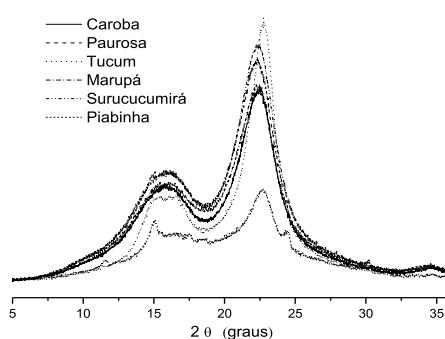


Fig. 1: Difratogramas de raios X das fibras Amazônicas.

Tab. 1: Índice de cristalinidade (I_c) e teor de umidade das fibras Amazônicas.

FIBRA	I_c (%)	UMIDADE (%)
Tucum	80	7,5
Surucucumirá	69	5,7
Caroba	68	6,4
Pau-rosa	66	5,4
Marupá	64	5,2
Piabinha	59	7,3

A análise termogravimétrica indicou, Fig. 2, que todas as fibras apresentam um evento de perda de massa entre 50 e 100°C , relacionado à eliminação de voláteis. A maioria apresenta uma acentuada perda de massa em temperatura em torno de 230°C . A exceção ocorreu para piabinha, que apresentou início de degradação em torno de 160°C . A 700°C , a Piabinha apresentou o maior teor de cinzas, cerca de 30% , enquanto as demais fibras apresentam aproximadamente 15% .

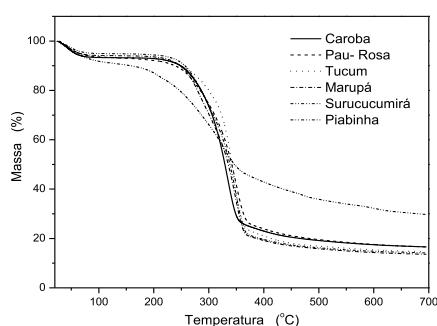


Fig. 2: Curvas de TG das fibras Amazônicas.

Os espectros de RMN mostraram que todas as fibras apresentaram os sinais atribuídos à celulose e hemicelulose, Fig. 3. 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. 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 (VANDERHART; ATALLA, 1984). A piabinha também apresentou picos, em 18 ppm (região alifática), 156,7 ppm (carbono carbonila/acila) e 145,6 ppm (região olefínica e aromática).

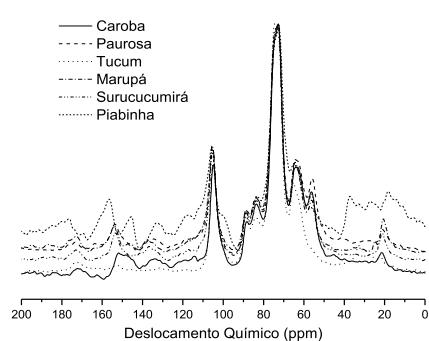


Fig. 3: Espectros de RMN ^{13}C no estado sólido das fibras Amazônicas.

Conclusões

O estudo realizado mostrou que as fibras apresentam características de material lignocelulósico. Dentre as fibras estudadas, se mostraram mais promissoras para o desenvolvimento de materiais compósitos o Tucum, a Caroba, e Surucumirá devido à boa estabilidade térmica e altos índices de cristalinidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa, CNPq, Finep e Capes.

Referências

HU, X., HSIEH, Y. Crystalline structure of developing cotton fibers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 34, n. 8, p. 1451-1459, 1996.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORT, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A.D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. *Polímeros*, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

SALES-CAMPOS, C.; MINHONI, M. T. A., ANDRADE, M. C. N. Produtividade de *Pleurotus ostreatus* em resíduos da Amazônia. *Interciênciac*, v. 35, n. 3, p. 198-201, 2010.

SAO, K. P., SAMANTARAY, B. K., BHATTACHERJEE, S. X-ray study of crystallinity and disorder in ramie fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 52, n. 12, p. 1687-1694, 1994.

VANDERHART, D. L., ATALLA, R. H. Studies of microstructure in native celluloses using solid-state C-13 NMR. *Macromolecules*, v. 17, n. 8, p. 1465-1472, 1984.