

ESTUDO DA ANÁLISE TÉRMICA DA FIBRA DA PIAÇAVA PARA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS ⁽¹⁾

*Regina Coeli Martins Paes Aquino⁽²⁾
José Roberto Moraes d'Almeida⁽³⁾
Sérgio Neves Monteiro⁽⁴⁾*

Resumo

O desenvolvimento de novos materiais, envolvendo compósitos poliméricos, influencia os mais variados campos da ciência, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Neste trabalho será apresentado um estudo da estabilidade térmica, por análise termogravimétrica TGA - DTA, de fibras de piaçava bruta, sem nenhum tipo de tratamento. As análises foram realizadas em duas atmosferas diferentes: oxigênio e nitrogênio. Além disso foram realizadas análises pelo Método de van Soest para determinação dos constituintes da fibra da piaçava: celulose e lignina. Os resultados obtidos revelam que a piaçava contém mais lignina que qualquer outra fibra natural e que as curvas térmicas apresentaram picos característicos para cada constituinte da fibra.

Palavras-chaves: Piaçava; Compósitos; Análise térmica.

(1) Trabalho a ser apresentado no 60º Congresso Anual Internacional da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Belo Horizonte, julho de 2005.

(2) D.Sc., Arquiteta, Professora e Pesquisadora do Núcleo de Pesquisa Aplicada à Arquitetura e Construção Civil, do Centro Federal de Educação Tecnológica, CEFET, Rua Doutor Siqueira, 273, Parque Dom Bosco, Campos dos Goitacazes, Rio de Janeiro, cep 28030230.

(3) D.Sc., Professor do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica, PUC, do Rio de Janeiro.

(4) Ph.D., Professor Titular do Laboratório de Materiais Avançados, LAMAV, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF.

1 INTRODUÇÃO

As fibras naturais, como reforço em compósitos, têm ainda muitos desafios para tornarem-se largamente utilizadas como materiais de engenharia. Entretanto seu uso vem aumentando gradativamente.

O linho e o cânhamo são fibras lignocelulósicas naturais que atraem mais atenção na Europa (Peys,2000). Por outro lado a juta, sisal e a fibra de coco são mais intensivamente reportadas pela literatura(Chand,1998).

Existem muitas outras fibras celulósicas menos estudadas, como por exemplo: a fibra da piaçava (*Attalea funifera* Mart), que possuem atrativos tanto quanto pela sua morfologia como pelas suas propriedades intrínsecas e custo.

A piaçava é uma fibra natural extraída de várias palmeiras. No Brasil é explorada desde o período colonial e a Bahia é responsável por 95% do total da produção nacional. A exploração das piaçaveiras na Bahia, Amazonas e Pará é uma atividade puramente extrativista, por isso existe a necessidade de um manejo racional para que sua sobrevivência seja garantida.

Atualmente a piaçava encontra utilização na fabricação de vassouras, escovas, cordas para navios, cestos, capachos, e coberturas.

Ressalta-se ainda que atualmente existe um interesse a nível mundial para a fabricação de compósitos que utilizem fibras naturais. Este fato deve-se aos seguintes pontos:

- as fibras naturais são mais baratas do que as fibras comumente utilizadas, tais como as fibras de vidro e aramida;
- as fibras naturais são biodegradáveis, o que torna o seu emprego bastante atraente no mercado;
- as fibras naturais representam recursos renováveis.

Porém o emprego destas fibras apresenta algumas desvantagens, podendo-se citar como exemplo que as fibras naturais não possuem propriedades uniformes, apresentando uma grande variação nos valores das suas propriedades, as quais estão diretamente relacionadas com a composição dos seus constituintes: celulose, hemicelulose e lignina.

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um estudo da estabilidade térmica, por análise termogravimétrica TGA - DTA , de fibras de piaçava bruta, sem nenhum tipo de tratamento e de seus constituintes isolados, hemicelulose, celulose e lignina . As análises foram realizadas em duas atmosferas diferentes: oxigênio e nitrogênio.

Além disso foram realizadas análises pelo Método de van Soest para determinação do teor de celulose, lignina e hemicelulose na fibra da piaçava.

2 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 Determinação do Teor de Celulose

Para determinação do teor de celulose e lignina foi utilizado o método de Van Soest (1965), um dos vários métodos utilizados para esta determinação em vegetais.

Este método é baseado na separação das diversas frações constituintes da fibra, por meio de reagentes específicos, denominados detergentes.

Assim, por meio de detergente neutro, é possível separar o conteúdo celular (solúvel em detergente neutro), da parede celular (insolúvel em detergente neutro), também chamada de fibra em detergente neutro (FDN) que é constituído basicamente, de celulose, lignina e hemicelulose.

Continuando o fracionamento um detergente ácido específico solubiliza o conteúdo celular e a hemicelulose, obtendo-se um resíduo insolúvel no detergente ácido, denominado fibra em detergente ácido (FDA), constituída em quase sua totalidade de lignocelulose. Finalmente por meio de reagentes (H_2SO_4 72%) a lignina é solubilizada, completando-se deste modo o fracionamento dos constituintes da fibra. A celulose será conhecida por diferença de pesagens. O Método de Van Soest apresenta vantagens em relação a outros, em virtude de sua maior precisão (Van Soest, 1963; Rowland, 1994).

2.2 Análise Térmica: TGA- DTA

A estabilidade térmica das fibras foi avaliada através de análise termogravimétrica (TGA). A utilização desta técnica teve como objetivo fornecer informações quantitativas sobre a decomposição térmica da fibra da piaçava. A análise por TGA envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura) ou do tempo a uma temperatura constante (isotérmico). Ao sofrer degradação, o material perde massa sob a forma de produtos voláteis e essa perda é acompanhada e registrada pelo equipamento para ilustrar a curva de decomposição térmica do material.

Diversos fatores podem afetar os resultados obtidos pela TGA dentre eles o tamanho da amostra, a atmosfera da câmara, a velocidade de aquecimento e etc; sendo assim, o relato da temperatura de degradação de um material deve ser complementado pela indicação de velocidade de aquecimento usada na análise – é necessário se fixar uma mesma velocidade de aquecimento para analisar e comparar materiais distintos. Para a execução das análises a piaçava foi moída até obtenção de tamanho de partícula em torno de 1mm. Foi utilizado o equipamento TA Instruments Systems DSC 2910, mostrado na figura.

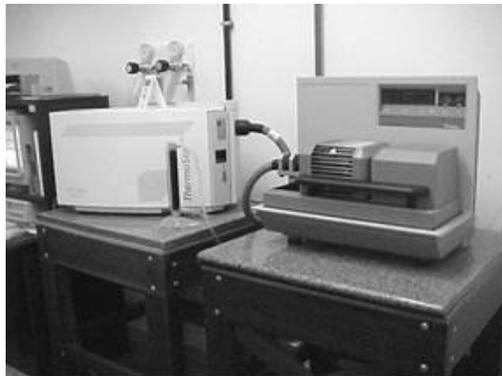


Figura 1. Equipamento de TGA, modelo TA Instruments Systems DSC 2910.

A temperatura máxima dos ensaios foi de 800°C. Foram feitas três repetições. Os seguintes dados foram utilizados na análise da piaçava:

- Taxa de aquecimento de 10°/min, partindo da temperatura ambiente até aproximadamente 800°C.
- Atmosferas: Nitrogênio e Oxigênio

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Determinação do Teor de Celulose

De acordo com as análises realizadas pelo método de van Soest, para a piaçava utilizada no presente trabalho foi determinado que a mesma é composta por 48,38% ± 0,37 de lignina e 31,62% ± 0,45 de celulose. Estes valores estão de acordo com os reportados na literatura, conforme mostrado na Tabela 1. (Schuchardt, 1995; Gonçalves, 2000) Os resultados do fracionamento com objetivo de determinar o teor de celulose e lignina estão apresentados na Tabela 2, onde observa-se uma boa homogeneidade de resultados, apesar das amostras terem sido coletadas aleatoriamente. Foram analisadas quatro amostras de massa aproximadamente iguais.

Tabela 1. Composição química de algumas fibras naturais (%).

Fibra	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Piaçava	29	11	45
Bagaçõ	48	22	20
Bambu	35	15	27
Cana	45	20	23
Linho	60	16	4
Juta	60	15	16
Canhamo	67	16	8
Rami	69	13	1
Canhamo de manilha	63	20	6
Sisal	60	12	10
Madeira	45	22	25

A determinação do teor de celulose e lignina da fibra da piaçava está também mostrada na tabela 3 (Schuchardt, 1995; Gonçalves, 2000), onde a composição das fibras lignocelulosicas mais comuns também são apresentadas para comparação (Mohanty, 1995). Os resultados obtidos revelam que a piaçava contém mais lignina do que qualquer outra fibra lignocelulosica comum. Isto pode justificar sua impermeabilidade e rigidez, que a difere, por exemplo, do linho que apresenta alto teor de celulose (Aquino, 2003). Pelos valores apresentados na tabela 3 pode-se ainda observar a semelhança entre os valores para a piaçava e a fibra de coco.

Tabela 2. Resultados do fracionamento da piaçava.

Piaçava (g)	Lignina (g)	Cinza (g)	Celulose (g)	Lignina (%)	Celulose (%)
0,5047	0,2499	0,0037	0,1600	48,78	30,97
0,5042	0,2464	0,0034	0,1642	48,20	31,89
0,5008	0,2437	0,0035	0,1635	47,96	31,95
0,5034	0,2484	0,0038	0,1633	48,59	31,68

Tabela 3. Quadro comparativo da composição química de algumas fibras lignocelulósicas

Fibra	Lignina, %	Celulose, %	Hemicelulose, %
Piaçava	48.4	31.6	-
Juta	13.0	61.0	20.4
Sisal	8.0	78.0	10.0
Fibra de coco	45.0	43.0	0.3
Linho	2.2	71.0	18.6
Canhamo	3.7	74.4	17.9

3.2 Análise Térmica: TGA-DTA

Na Figura 2 está apresentado o termograma da amostra de piaçava, onde a análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio. Na Figura 3 está apresentado o termograma da amostra cuja análise foi feita em atmosfera de oxigênio.

Pode-se notar uma perda de massa entre 75-85°C. A degradação térmica da fibra não ocorre até 225°C. A baixa temperatura para perda de massa de 5,18% pode ser atribuída a umidade absorvida pela fibra. Resultados similares a estes foram obtidos para outras fibras lignocelulósicas, como a lufa com 5% (Boynard, 2000); a juta com um valor mais elevado de 10,2% (Das S, 2000; Chand, 1993); linho com 6,3% e palha de trigo com 7,3%, como também para celulose com 7,6% e lignina com 5,8% (Hornsby, 1997).

A temperatura determinada para o início da degradação térmica das fibras da piaçava também esta de acordo com os valores reportados pela literatura para outras fibras lignocelulósicas e outros materiais. A Tabela 2 compara estes valores.

Pode-se observar que a temperatura em que a piaçava começa a se degradar é similar a da lignina, ficando situada no limite inferior de temperaturas de outras fibras lignocelulósicas comuns. O TGA, na Figura 2, também mostra um resíduo de aproximadamente 40% que permanece em 400°C. Este valor é similar ao valor de 32,8% reportado para a lignina (Hornsby, 1997).

Na Figura 2 também esta apresentada a curva da primeira derivada da perda de massa em função da temperatura. Nota-se claramente a presença de dois picos de altas temperaturas ocorrendo em 278,47° C e 351,14° C, respectivamente. O pico de 351,14° C pode estar associado com a decomposição da celulose. Nas fibras de juta, o valor reportado na literatura para decomposição da celulose é de 345° C (Das S, 2000). Os dois valores entretanto são significativos, mais altos que o listado na tabela 2 para amostra de celulose pura (Hornsby, 1997).

O pico de 278,47° C pode ser associado a decomposição da hemicelulose. Valores entre 260°C (Ramiah, 1970) e 281°C (Orfão, 1999) são encontrados na literatura.

O pico de lignina aparece sutilmente na atmosfera de nitrogênio, porém fica evidente e clara na atmosfera de oxigênio, como mostrado na Figura 3 em 487,47°C. Os valores superiores a 375°C são reportados para a degradação da lignina (Ramiah, 1970; Raveendran, 1996).

Na Figura 4 observa-se, comparativamente por superposição de termogramas, diferentes tipos de interação da piaçava com as atmosferas introduzidas: oxigênio e nitrogênio. Em uma atmosfera oxidante, a perda de umidade se mantém como na atmosfera de nitrogênio, porém os picos (celulose e lignina) aparecem com temperaturas inferiores.

Tabela 2. Temperatura de início de degradação de algumas fibras lignocelulósicas obtidas em TGA.

Fibra	Temperatura, °C
Piaçava	225
Sisal	302
<i>Lufa</i>	250
Sabai	244
Juta	282
Palha de trigo	283
Linho	330
Celulose	322
Lignina	213

Sample: Pia_ava
Size: 28.9962 mg
Method: PolNaturais
Comment: Tese Regina

TGA-DTA

File: C:\TA\Data\SDT\Regina\Piaçava.003
Operator: Teresa
Run Date: 9-Jan-03 09:42
Instrument: 2960 SDT V3.0F

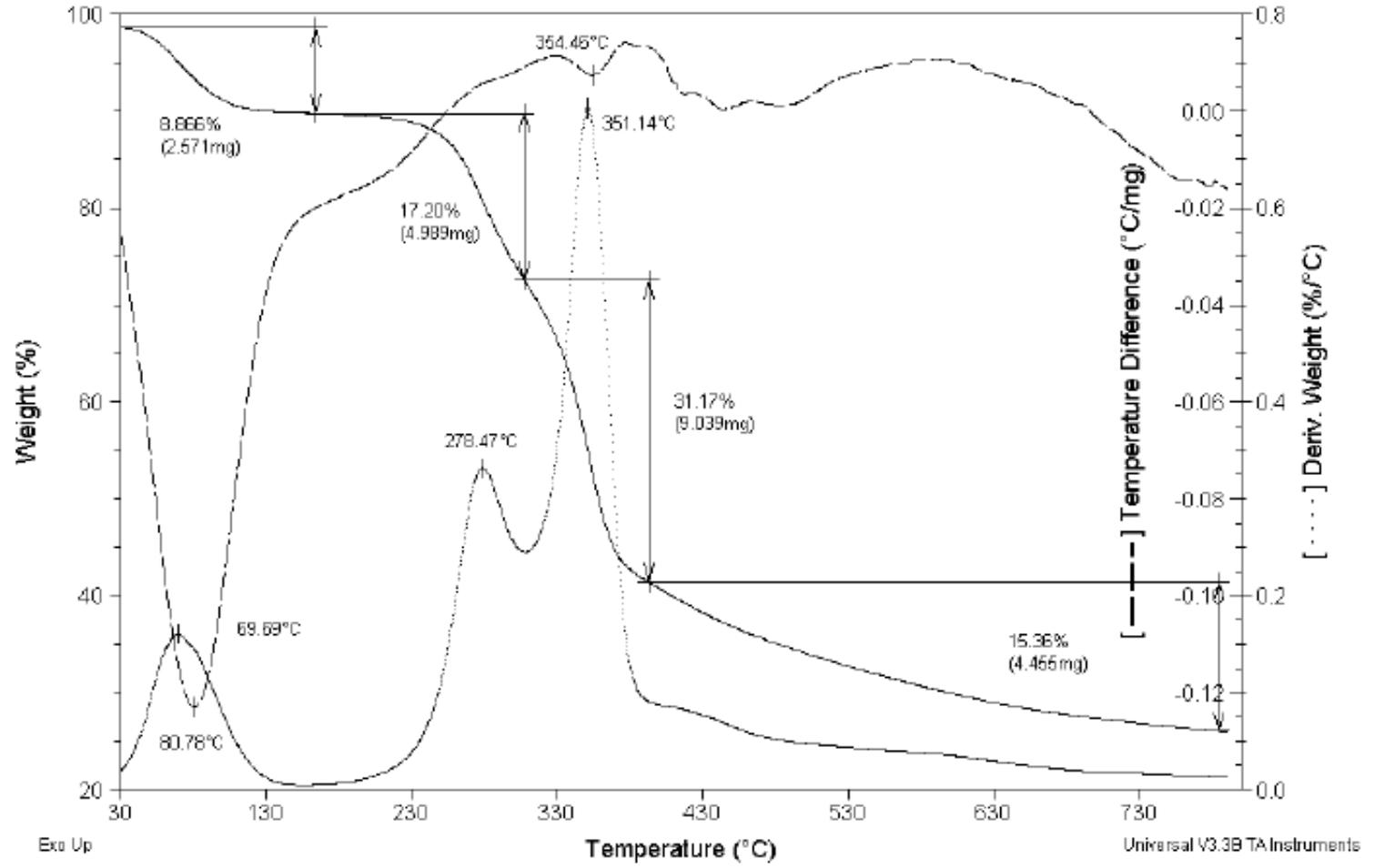


Figura 2. Termograma obtido após ensaio em atmosfera de nitrogênio.

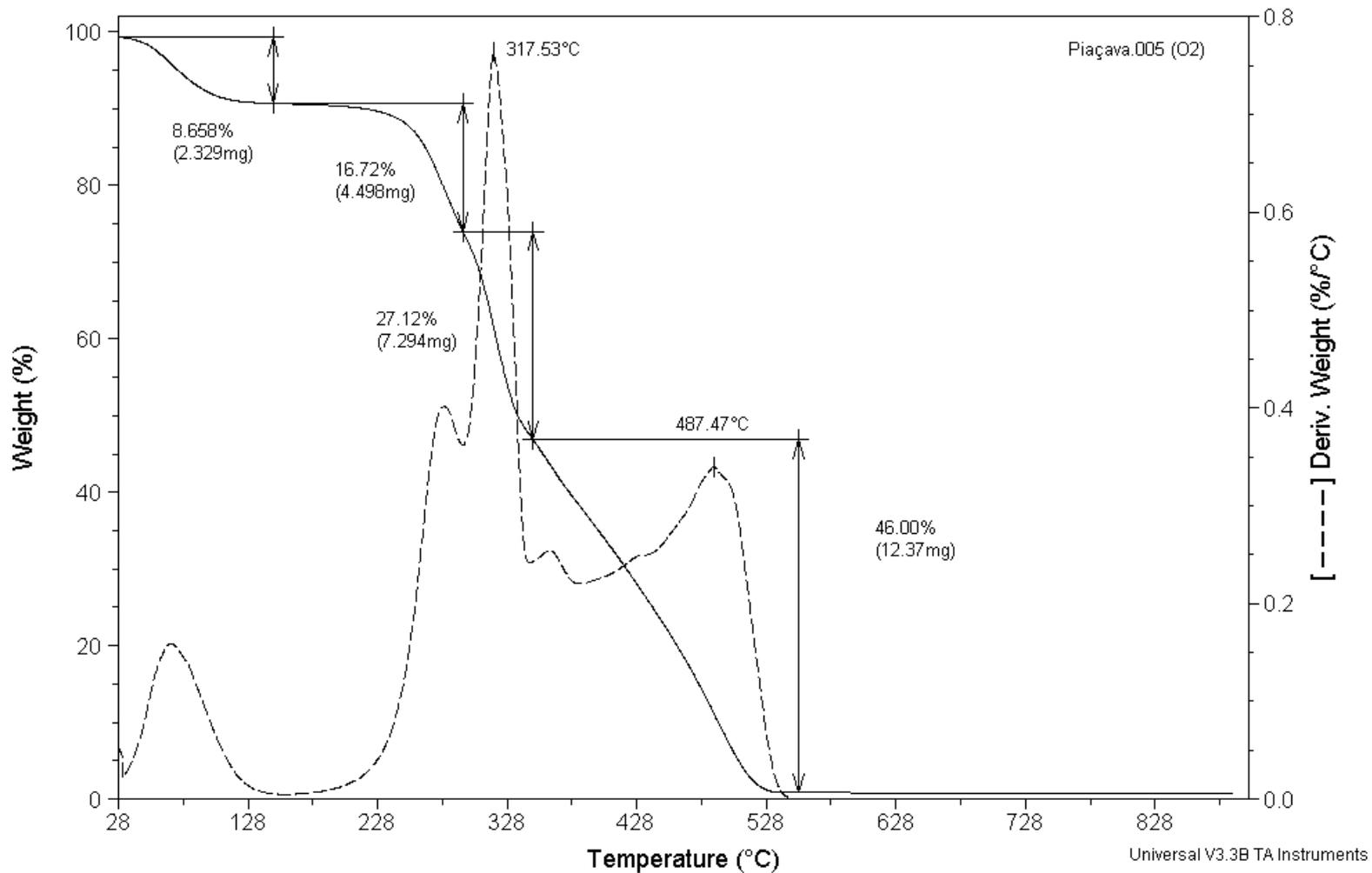


Figura 3. Termograma obtido após ensaio em atmosfera de oxigênio.

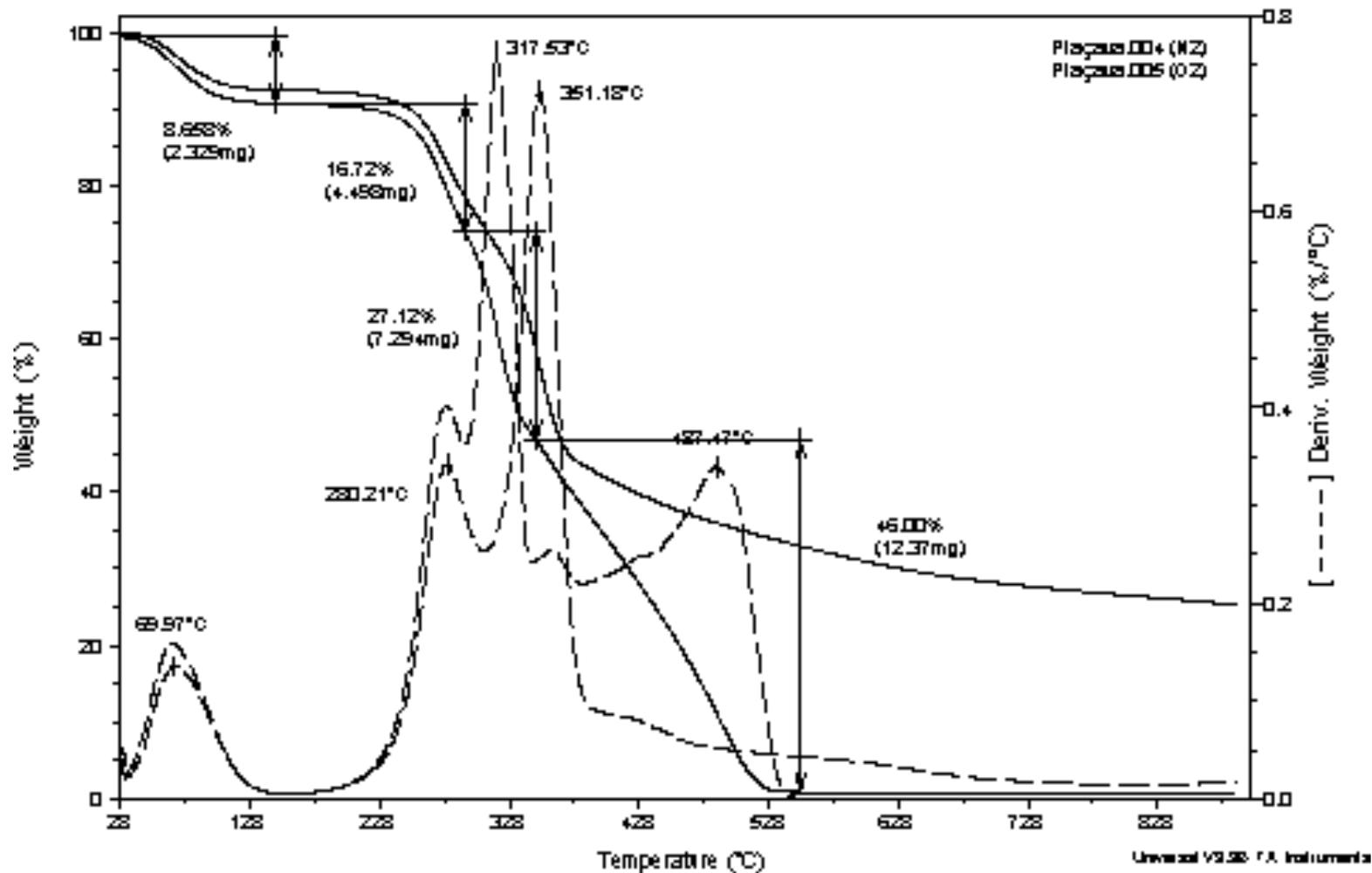


Figura 4. Superposição dos termogramas das figuras 2 e 3.

Tabela 2. Temperatura de início de degradação de algumas fibras lignocelulósicas obtidas em TGA

Fibra	Temperatura, °C
Piaçava	225
Sisal	302
<i>Lufa</i>	250
Sabai	244
Juta	282
Palha de trigo	283
Linho	330
Celulose	322
Lignina	213

4 CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que a fibra da piaçava têm um grande potencial a ser desenvolvido. As curvas térmicas apresentaram picos característicos para cada constituinte da fibra. Os resultados obtidos revelam que a piaçava contém mais lignina que qualquer outra fibra natural e que as curvas térmicas apresentaram picos característicos para cada constituinte da fibra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Aquino, R.C.M.P., D'Almeida, J.R.M., Monteiro, S.N., **Comportamento Mecânico e Morfologia da Fratura do Compósito Piaçava/Resina Poliéster**, 58º Congresso Anual da Associação Brasileira de Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, 2003.
- 2 Boynard CA, d'Almeida JRM. **Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) – polyester composite materials**. Polym.-Plast. Technol. & Eng. 2000; 39: 489-499.
- 3 Chawla, K.K., Composite Materials. Science and Engineering, Springer-Verlag, New York, 1987.
- 4 Chand N, Hashmi SAR. **Mechanical properties of sisal fibre at elevated temperatures**. J.Mater.Sci. 1993; 28: 6724-6728.
- 5 Chand N, Rohatgi PK. **Potential use, mechanical properties and thermal studies of sabai grass fibre**. J.Mater.Sci.Letters 1992; 11: 578-580.
- 6 Chand N, Tiwary RK, Rohatgi PK. **Bibliography: resource structure properties of natural cellulosic fibres – an annotated bibliography**. J.Mater.Sci. 1998; 23: 381-387.
- 7 Das S, Saha AK, Choudhury PH, Basak RK, Mitra BC, Todd T, Lang S, Rowell RM. **Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite**. J.Appl.Polym.Sci. 2000; 76: 1652-1661.
- 8 Gonçalves AR, Schuchardt U, Bianchi ML, Curvelo AAS. **Piassava fibers (*Attalea funifera*): NMR spectroscopy of their lignin**. J.Braz.Chem.Soc. 2000; 11: 491-494.
- 9 Hornsby PR, Hinrichsen E, Tarverdi K. **Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres**. J.Mater.Sci. 1997; 32: 443-449.

- 10 Mohanty AK, Misra M. **Studies on jute composites – a literature review.** Polym.-Plast.Technol.&Eng. 1995; 34: 729-792.
- 11 Órfão JJM, Antunes FJA, Figueiredo JL. **Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model.** 1999; 78: 349-358.
- 12 Peijs T. **Natural fiber based composites.** Mater.Technol. 2000; 15: 281-285.
- 13 Rowland AP, Roberts JD. **Lignin and cellulose fractionation in decomposition studies using acid-detergent fibre methods.** Common.Soil Sci.Plant Anal.1994; 25: 269-277.
- 14 Ramiah MV. **Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin.** J.Appl.Polym.Sci. 1970; 14: 1323-1337.
- 15 Raveendran K, Ganesh A, Khilar KC. **Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components.** Fuel 1996; 75: 987-998.
- 16 Rowland AP, Roberts JD. **Lignin and cellulose fractionation in decomposition studies using acid-detergent fibre methods.** Common.Soil Sci.Plant Anal.1994; 25: 269-277.
- 17 Van Soest, P.J. & Wine, R.H, **Determination of lignin and celulose in acid detergent fiber with permanganate.** J. Assoc. Official Agr. Chem., 1968; 51: 780-85.
- 18 Van Soest PJ. **Use of detergents in the analysis of fibrous feeds II. A rapid method for the determination of fibre and lignin.** J.Assoc.Off.Agric.Chem.1963; 46: 829-835.

THERMAL ANALYSIS STUDY ON PIASSAVA FIBERS FOR REINFORCEMENT IN POLYMERIC COMPOSITES ⁽¹⁾

Regina Coeli Martins Paes Aquino⁽²⁾
José Roberto Moraes d'Almeida⁽³⁾
Sergio Neves Monteiro⁽⁴⁾

Abstract

Piassava fibers have been investigated as an efficient reinforcement for polymeric matrix composites. The knowledge of the properties of these fibers, especially their thermal stability is a relevant matter to the composite performance. In this work a study on the thermal stability carried out by thermal gravimetric analysis, TGA-DTA, of raw piassava fibers without any type of treatment is presented. The study was also extended to the fibers isolated constituents: cellulose, hemi-cellulose and lignin. The analysis was performed in two different atmospheres: oxygen and nitrogen. The DTA curves showed characteristic peaks. In addition, analyses by van Soest method were conducted to determine the content of each constituent of the piassava fiber. The results revealed that the piassava comprises more than any other natural fiber. The implication of these results are discussed in relation to the behavior of polymeric composites reinforced with piassava fibers.

Key-words: Piassava; Composites; Thermal analysis.

¹ Submitted for the 60th Annual Congress - ABM, Belo Horizonte, MG, July 25-28, 2005.

² Federal Center of Technological Education, CEFET, Av. Dr. Siqueira, 273, 28030-130, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

³ Department of Materials Science and Metallurgy, Catholic University of Rio de Janeiro, PUC-Rio, Rua Marques de São Vicente, 225, 22453-900, Rio de Janeiro, RJ - Brazil.

⁴ Laboratory for Advanced Materials, Center of Science and Technology, State University of the Northern Rio de Janeiro, UENF, Av. Alberto Lamago, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ - Brazil.