

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Fibras Ligno-celulósicas

As fibras naturais dividem-se em fibras de origem vegetal (fibras de madeira e bambu, sementes, fibras de frutas e fibras de folha), origem mineral (amianto, wollastonita) e de origem animal (fibras de pelo, seda).

As fibras ligno-celulósicas são obtidas dos caules (juta, cânhamo, rafia, kenaf, bagaço de cana, bambu), das folhas (sisal, caroá, curaua, banana, piaçava, henequem), dos frutos (algodão, coco, bucha) e dos troncos (madeira) [5].

Apesar dessas diferenças, as fibras possuem na sua constituição básica os seguintes componentes em comum: celulose, lignina e polioses, também conhecidas como hemiceluloses, como mostrado na Figura 1 [6].

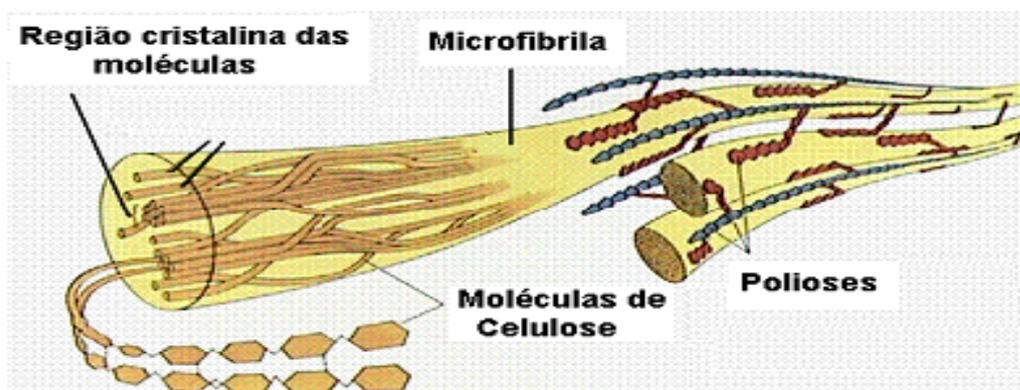


Figura 1 – Estrutura da celulose, esquema da ilustração das moléculas de celulose [7].

Fisicamente cada fibra ligno-celulósica é composta por quatro partes: parede primária, espessa parede secundária, parede terciária, e o lúmen, como pode se observar na Figura 2. As paredes celulares são formadas de várias camadas de estruturas fibrilares, consistindo de fibrilas.

Na parede primária, as fibrilas de celulose têm uma estrutura reticulada. Nesta parede se tem uma pequena quantidade de celulose, contém também polioses, pectina e proteínas imersas numa matriz de lignina. Na parede secundária exterior, que está localizada no interior da parede primária, as fibrilas

estão arranjadas em espiral. A parede terciária, fina, mais profunda, tem a estrutura fibrilar paralela às células axiais e inclui o lúmen. As fibrilas são construídas de micro fibrilas com espessura de aproximadamente 20 nm, que por sua vez são compostas de cadeias de celulose com espessura de 0,7 nm e comprimento de poucos micrometros [8].

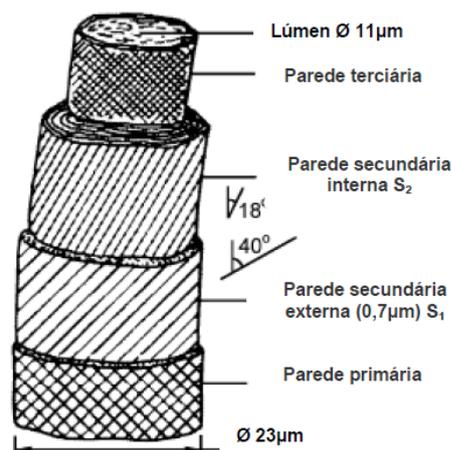


Figura 2 – Estrutura física da fibra ligno-celulósica [9].

2.1.1.Celulose

A celulose é o principal componente estrutural das plantas, sendo um polissacarídeo de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ [9]. Consiste de uma cadeia linear com muitas unidades de celobiose ou anidro glicosindiotática [10,11,12], Apresentando uma tendência de estabelecer ligações hidrogênio intra e intermolecular, como se mostra na Figura 3

Figura 3 – Posições onde ocorre à formação de pontes de hidrogênio intermoleculares [7].

A celulose apresenta uma estrutura micro cristalina com regiões altamente ordenadas (regiões cristalinas) e regiões desordenadas (regiões não cristalinas). Esta cristalinidade provém do estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias, embora ligações hidrogênio também ocorram na fase não cristalina, com baixo nível de organização.

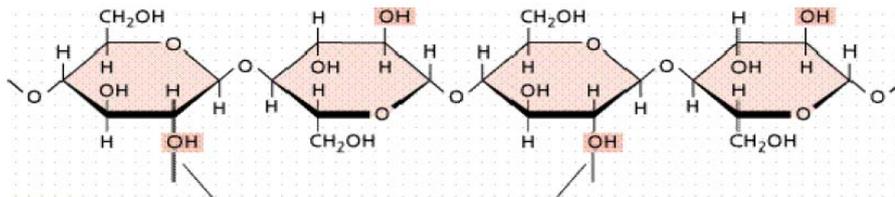


Figura 3 – Posições onde ocorre à formação de pontes de hidrogênio intermoleculares [7].

2.1.2.Hemicelulose

As hemiceluloses promovem a flexibilidade das plantas. O termo hemicelulose (ou poliose) refere-se a um grupo de polissacarídeos de cadeia ramificada e baixa massa molecular, que atua como agente de ligação entre a celulose e a lignina nas paredes das plantas [6]. São compostas por um ou mais tipos de açúcar, contendo 5 ou 6 átomos de carbono, e classificadas de acordo com sua composição (como por exemplo galactoglucomanana, arabinogalactana, etc). Também contêm grupos substituintes acetil e metil.

A hemicelulose tem uma configuração irregular e ausência de cristalinidade, motivo pelo qual absorve água facilmente, contribuindo para o aumento de flexibilidade das fibras assim como para o aumento da área específica ou de ligação das fibras [9].

Na Figura 4 se mostra as ligações polioses com celulose.

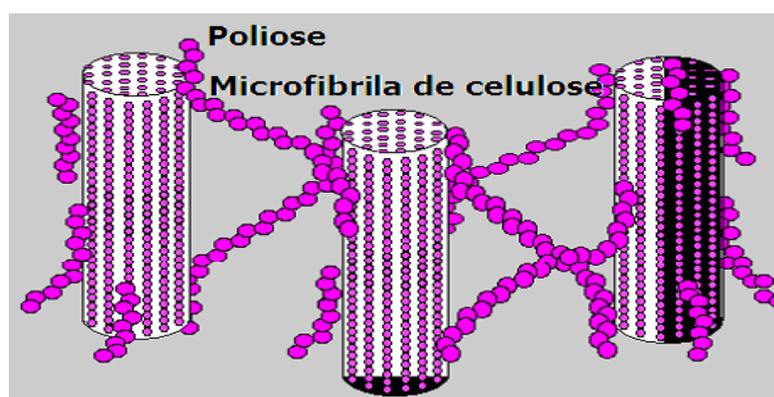


Figura 4 – Ligações Polioses (Hemiceluloses) com Celulose (micro fibrilas) [7].

A celulose, como substância química, contém a D-Glucose (glicose). As polioses são polímeros cuja composição pode apresentar proporções variadas de unidades de açúcar como β -D-xilose, β -D-D-manose, β -D-glucose, α -L-

arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glucourônico, ácido β -D-galactourônico, ácido α -D-4-O-metilglucurônico (Figura 5) [6].

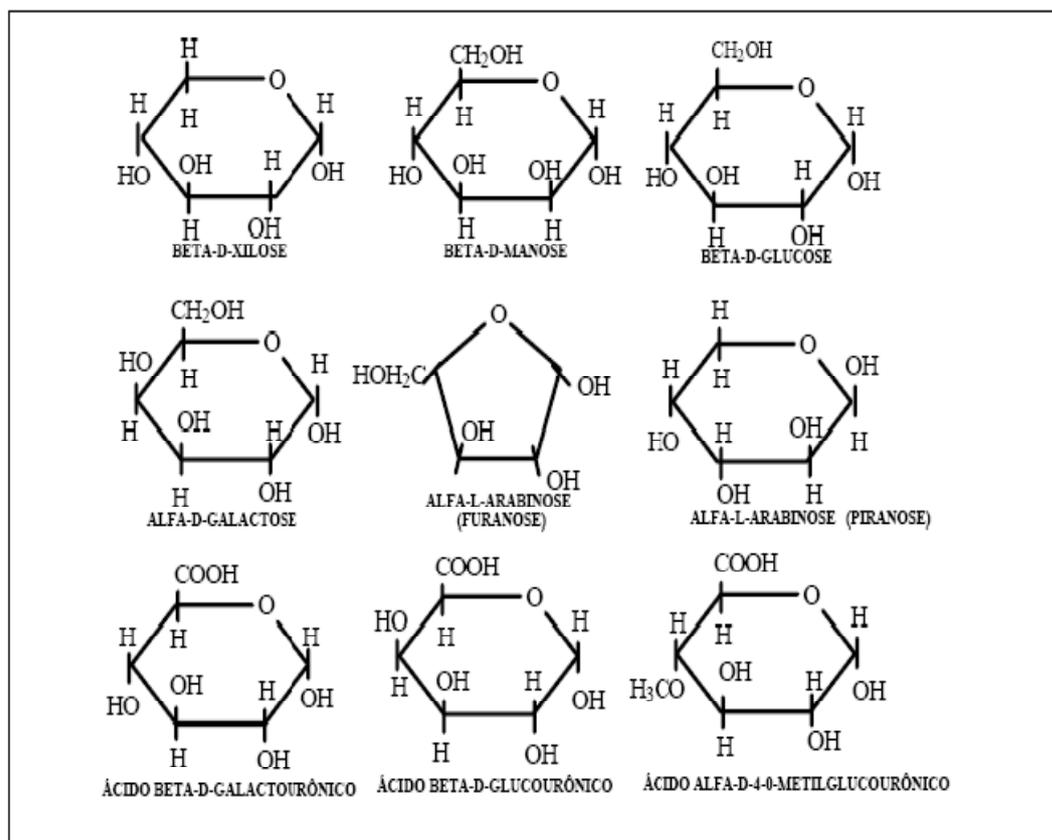


Figura 5 – Algumas fórmulas dos açúcares componentes das Hemiceluloses [7].

A combinação de celulose e hemicelulose, maior porção de carboidratos da planta, são chamadas de holocelulose. Esta corresponde a 65-70% do peso seco da planta. A holocelulose, contém grupos hidroxilas os quais são responsáveis pela absorção da umidade e pelas ligações de hidrogênio [9].

2.1.3.Lignina

A lignina, após a celulose, é o material orgânico de origem vegetal mais abundante [6]. Tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de microorganismos. A Figura 6 apresenta sua estrutura química.

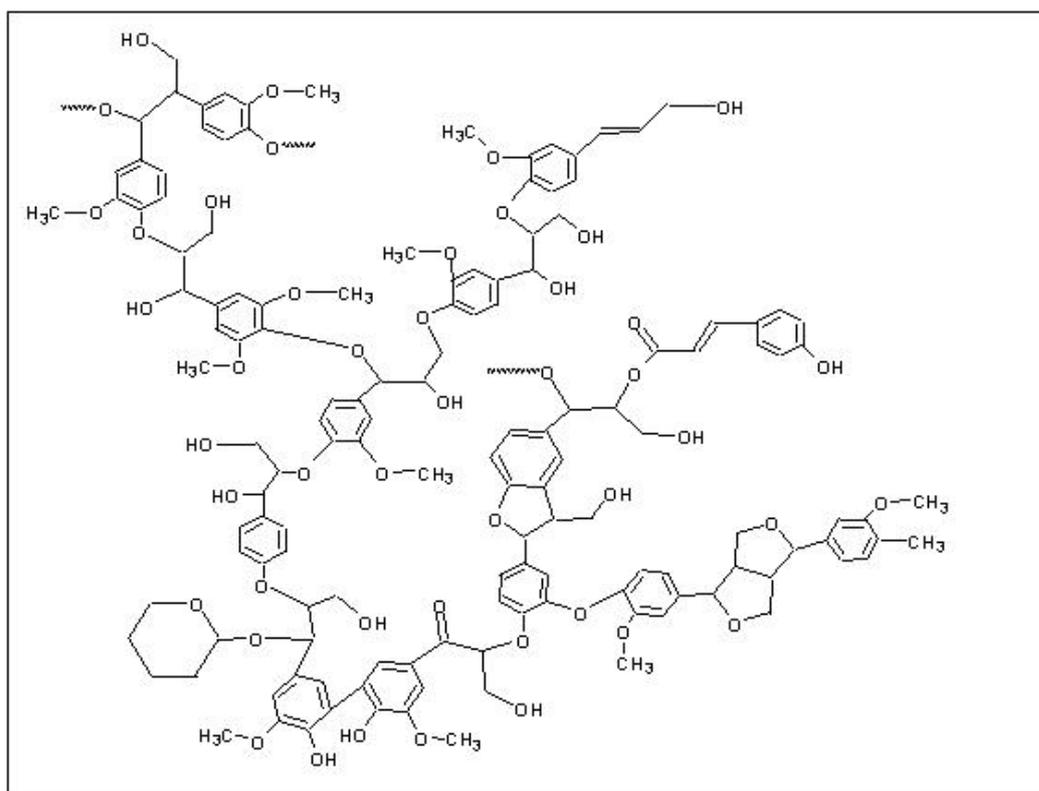


Figura 6 – Estrutura Geral da lignina [13].

A lignina é um polímero derivado de unidades fenilpropanóides denominadas C_6C_3 ou simplesmente unidades C_9 , repetidas de forma irregular [14]. É um polímero natural, amorfo, hidrofóbico, e com estrutura tridimensional altamente ramificada.

As ligações éteres dominam a união entre suas unidades, que apresenta um grande numero de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre suas cadeias e os constituintes da celulose e da hemicelulose [9]. Apesar de ser encontrada em muitas plantas do reino vegetal, a constituição da lignina varia depende de diversos fatores, como a região onde é encontrada, espécie, parte e idade da planta. Deste modo, não deve ser considerada uma substância química única, mas uma classe de materiais correlatados.

Pode ser dividida em duas classes: lignina guaiacila e ligninas guaiacila-siringila contendo quantidades aproximadamente iguais de unidades guaiacila e

siringila [6]. Os dois tipos citados contêm, ainda, proporções menores de unidades p-hidroxifenila como se mostra na Figura 7.

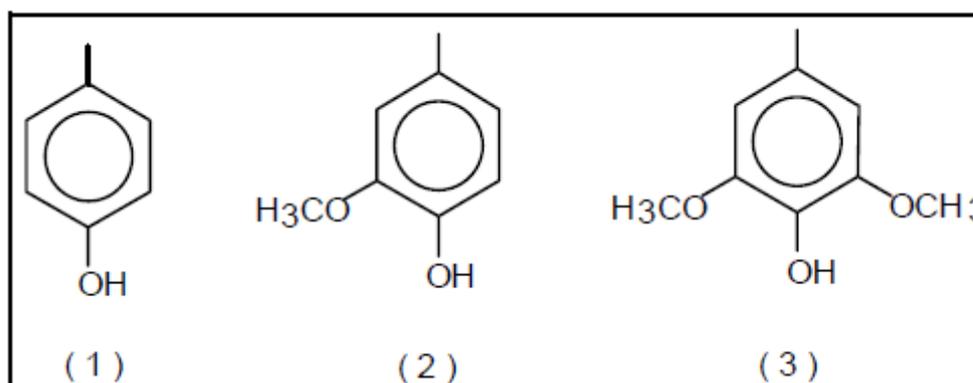


Figura 7 – Unidades presentes na lignina: (1) p-hidroxifenila, (2) guaiacila, (3) siringila [6].

Suas unidades estruturais estão conectadas umas com outras através de vários tipos de ligações. Normalmente as mais encontradas são de tipo éter ou carbono-carbono. Sua composição elementar é 53-65% de carbono, 6-9% de hidrogênio e 26-36% de oxigênio [15].

2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito utilizada para analisar a superfície das fibras, suas características morfológicas, e para analisar sua seção transversal. Em geral, fornece melhor contraste e profundidade de foco do que a microscopia ótica, além de menores restrições quanto a preparação das amostras.

Na bibliografia, podem-se encontrar análises para diferentes fibras lignocelulósicas: fibras de coco, juta, sisal entre outros [6,16,17].

A Figura 8 apresenta micrografias da superfície (a) e da seção transversal da fibra de coco (b). Pode-se observar uma superfície rugosa com formas circulares [6].

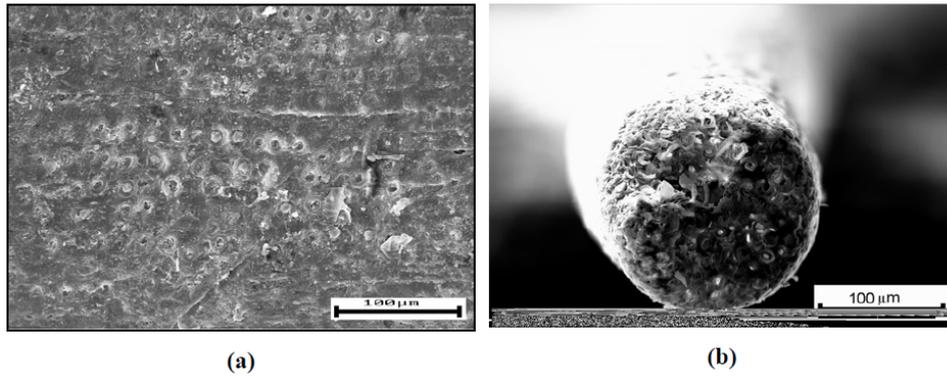


Figura 8 – Superfícies da fibra de coco (a) vista longitudinal, (b) vista frontal [6].

Na Figura 9 podem-se observar seções transversais de fibras de algodão (a), que mostra uma fibra circular alargada, e de sisal (b), com forma de pata de cavalo [16].

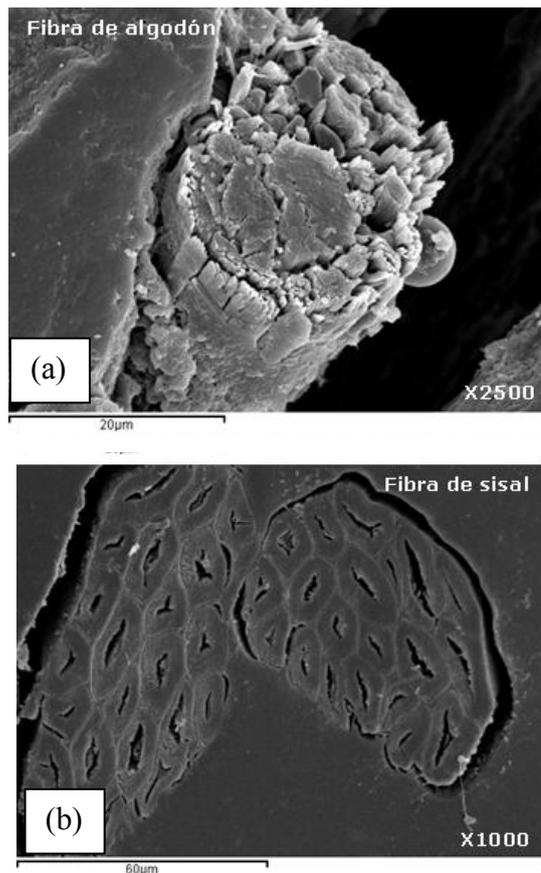


Figura 9 – Micrografias das fibras de algodão (a) e de sisal (b) [16].

Na Figura 10 pode-se observar a análise estrutural de fibras de açaí (a), Coco (b) e juta (c) [17]. A fibra de açaí apresenta uma superfície irregular, com

cavidades e relevos, e com a presença de cera e resíduo de processamento. Já as fibras de coco e juta são mais homogêneas quando comparadas com a fibra de açai. A fibra de juta tem um aspecto escamoso na sua superfície.

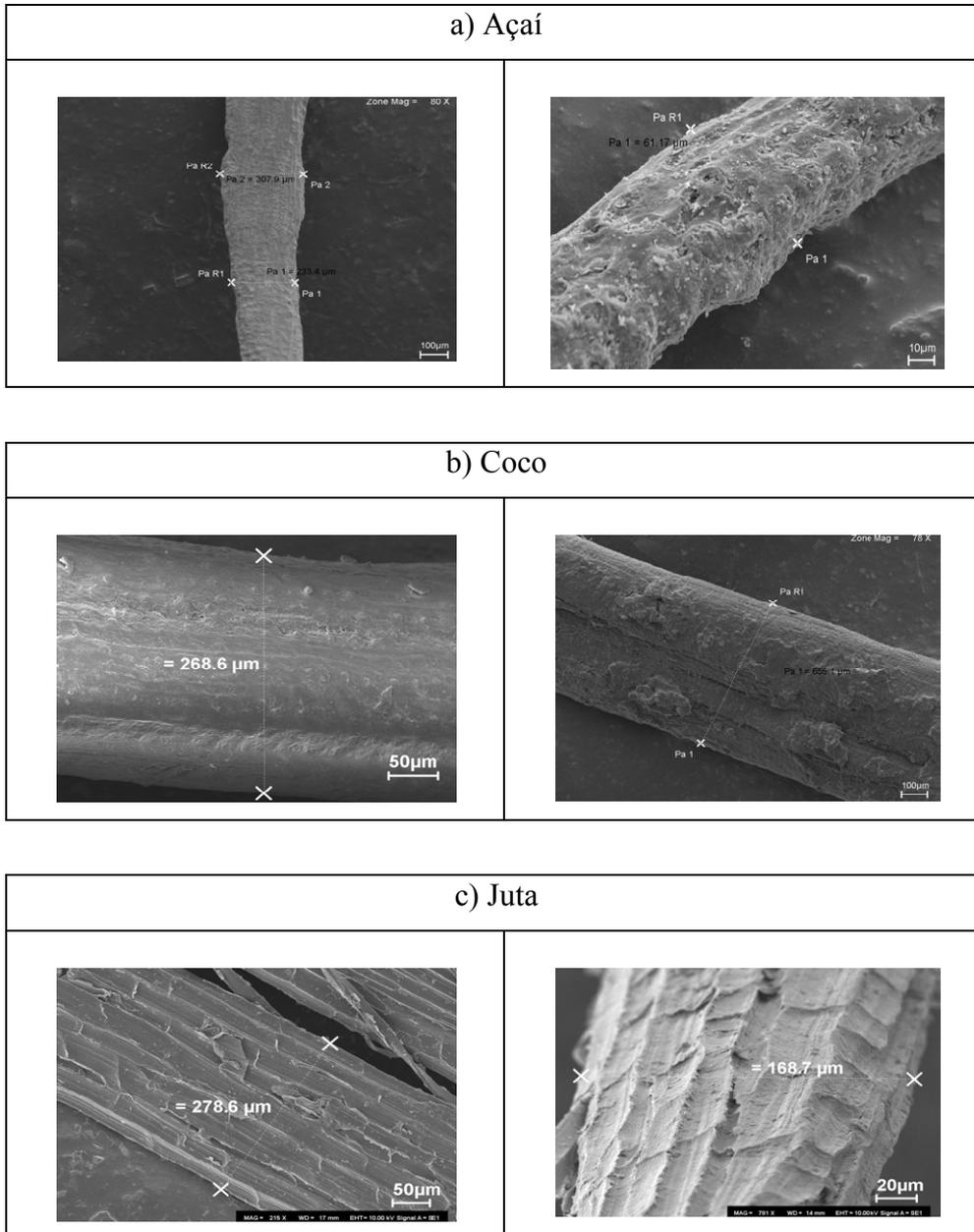


Figura 10 – Micrografias das fibras (a) açai, (b) coco e (c) juta mostrando as seções longitudinais [17].

A análise das seções transversais das mesmas fibras (açai (a), coco (b) e juta (c)) é apresentada na Figura 11. As fibras de açai e juta apresentam uma forma elíptica. Já a fibra de coco varia de circular a elíptica.

As fibras foram quebradas pela técnica da criofratura, sendo fraturadas após a imersão em nitrogênio líquido.

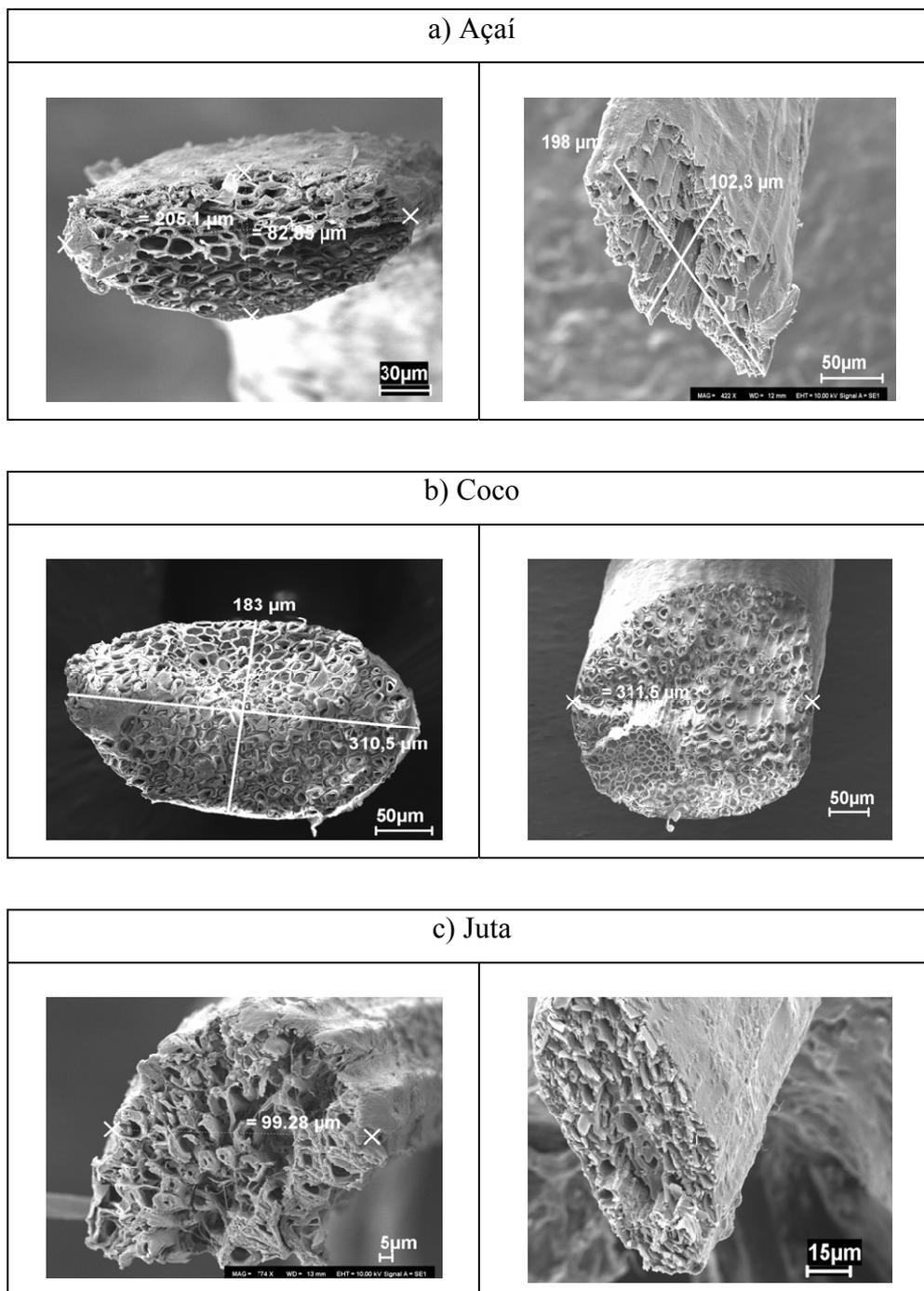


Figura 11 – Micrografias da seção transversal das fibras (a) açai, (b) coco e (c) juta, com a medida dos seus respectivos diâmetros [17].

2.3. Análise da seção transversal

As fibras ligno-celulósicas apresentam grande variabilidade de tamanho e forma, e nas suas seções transversais. Valores imprecisos e grandes variações de suas propriedades mecânicas são encontradas na literatura e podem ser atribuídas a este erro de medição das seções transversais. Além disso, é comum supor um diâmetro “típico” e assumir que as fibras têm uma seção circular [2].

Na consulta bibliográfica se encontraram trabalhos focados na medição da verdadeira seção transversal das fibras - a maioria dos autores assume um diâmetro circular.

Terasaki e colaboradores [18] desenvolveram um método de avaliação para medida da área transversal das fibras, onde através de análise de imagens medem as áreas para fibras de curauá, kenaf e bambu, assumindo a forma de um icositetrágono (polígono de 24 lados) como ilustrado na Figura 12.

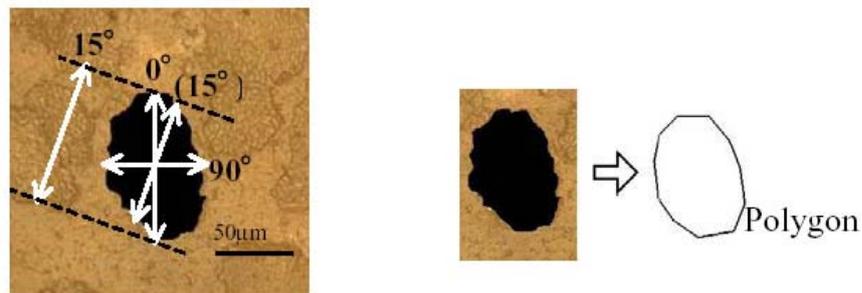


Figura 12 - Micrografia óptica da seção transversal em um compósito reforçado com fibra de curauá e a aproximação para a forma de um polígono [18].

Na Figura 13 pode-se observar três diferentes tipos de fibras: piaçava (a), juta (b) e pupunha (c). Estas imagens foram adquiridas com um microscópio óptico digital Zeiss Axioplan, utilizando a aquisição em mosaico [2].

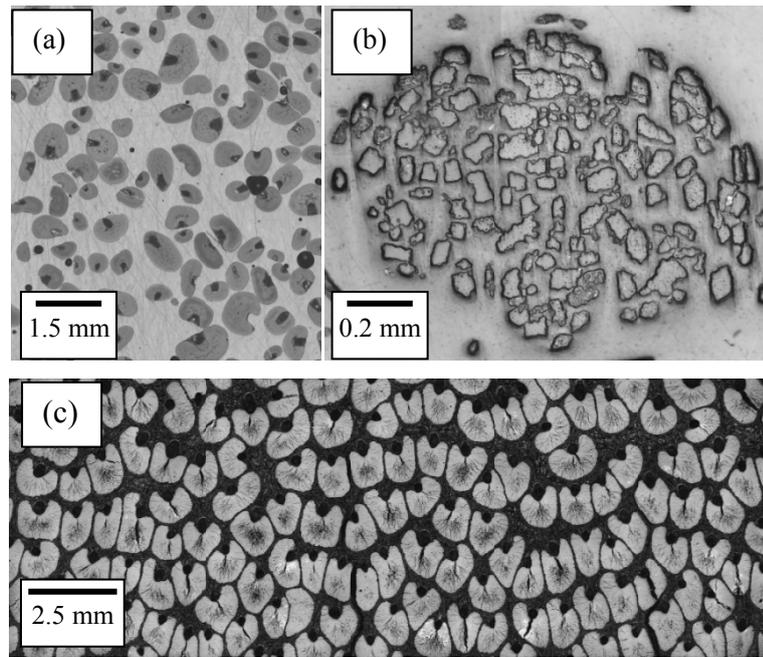


Figura 13 – Mosaicos de fibras de (a) piaçava, (b) juta e (c) pupunha [2].

A população das amostras da Figura 13 foi medida obtendo-se três parâmetros: a área verdadeira (AV) e os calibres ferrets máximo e mínimo (F_{\max} e F_{\min}).

Como a análise de imagens permite uma medida direta da área verdadeira da seção transversal, é possível estimar o erro que se comete ao utilizar os calibres máximo ou mínimo como diâmetros. Estes erros estão apresentados nas equações (1) e (2), abaixo.

$$\Delta F_{\max} = 100 \left| \frac{AV - AF_{\max}}{AV} \right| \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\Delta F_{\min} = 100 \left| \frac{AV - AF_{\min}}{AV} \right| \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

AV = Área Verdadeira

AF_{\max} = Área de um círculo com diâmetro = Feretmax

AF_{\min} = Área de um círculo com diâmetro = Feretmin

A Tabela 1 apresenta o numero de fibras medidas e a estatística dos erros para ΔF_{\max} e ΔF_{\min} de cada amostra da Figura 13, mostrando que o erro cometido na estimativa da área das fibras pode ser de até de 400% dependendo do parâmetro utilizado no cálculo.

Tabela 1 – Valores estatísticos ΔF_{\max} e ΔF_{\min} para as fibras de piaçava, juta e pupunha [2].

		Piaçava	Juta	Pupunha
# de Fibras medidas		80	150	100
ΔF_{\max} (%)	Mínimo	10	28	18
	Máximo	140	393	213
	Média	54	124	66
ΔF_{\min} (%)	Mínimo	3	0	0
	Máximo	55	70	52
	Média	27	25	20

2.4. Difração de Raios-X

A difratometria de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Sua principal aplicação é a identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

Na difração, os planos cristalinos e suas respectivas distâncias interplanares, assim como as densidades de átomos ao longo de cada plano, são características específicas e únicas de cada material cristalino. De acordo com estes parâmetros será então gerado um padrão difratométrico, permitindo a identificação do material a través das posições angulares e intensidades relativas dos feixes difratados [19, 20].

O índice de cristalinidade indica a quantidade de celulose que se encontra em estado cristalino, e é um dos fatores importantes para determinar as propriedades mecânicas dos materiais ligno-celulósicos [21]. A partir desse valor pode se inferir se o material é mais ou menos denso, uma vez que quanto mais cristalino é o material, menos espaço vazio terá [22].

O índice de cristalinidade (I_{cr}) é calculado através da seguinte equação:

$$\%I_{CR} = \left[\frac{(I_{022} - I_{am})}{I_{022}} \right] \times 100 \quad [23] \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

I_{CR} = Porcentagem de cristalinidade

I_{022} = Intensidade no plano (022) (intensidade máxima de difração)

I_{am} = Intensidade do material amorfo em ($2\theta = 18^\circ$)

Este método para medida do grau de cristalinidade foi desenvolvido por Segal e colaboradores (1959) [24] e tem sido largamente utilizado na análise de materiais ligno-celulósicos[21, 26, 23,25]. É um método empírico que utiliza técnicas de ajuste, o qual mede a intensidade de interferência no plano cristalino 002 e o espalhamento amorfo em $2\theta=18^\circ$.

Consultou-se a bibliografia de medidas de difração de Raios-X de fibras ligno-celulósicas e os respectivos cálculos de índice de cristalinidade.

A Figura 14 apresenta o difratograma da fibra de Tururi [26], com o pico principal em $22,76^\circ$ correspondente ao plano (002) de difração da celulose nativa, o segundo pico mais alargado em $16,3^\circ$ que corresponde aos planos (101) e (10-1), e um terceiro pico em $33,52^\circ$, que corresponde ao plano (040). O índice de cristalinidade obtido para a fibra de Tururi foi de 60,6%.

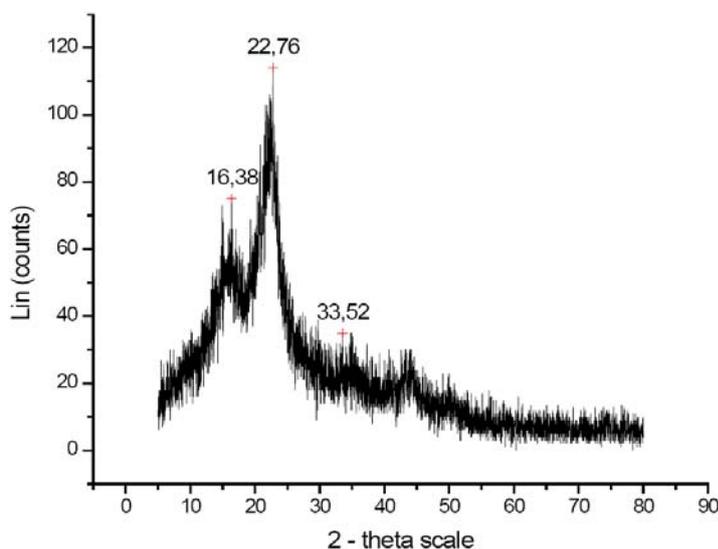


Figura 14 – Difratograma da fibra de Tururi [26].

O difratograma da fibra de pupunha [22] está ilustrado na Figura 15, apresentando três picos: o principal em $22,3^\circ$, correspondente à difração do plano (002), um pico mais largo em torno de $16,5^\circ$, correspondente ao plano (101), e um terceiro em $34,6^\circ$ correspondente ao plano (040). O índice de cristalinidade obtido foi de aproximadamente 70%.

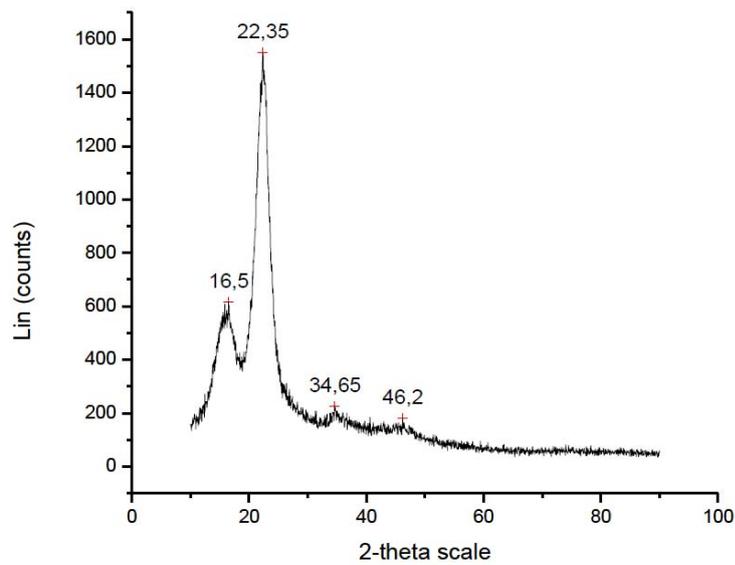


Figura 15 - Difratograma da pupunha [22].

2.5. Termogravimetria

A análise termogravimétrica é importante para obter informações sobre transições de fases e para determinar as propriedades térmicas de fibras vegetais, analisar sua estabilidade térmica e temperatura de degradação.

O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado no lugar de TG, particularmente em polímeros, para minimizar a confusão verbal com T_g , a abreviação da temperatura de transição vítrea. Apresentam-se duas curvas: TGA e sua derivada (DTG), como se mostra na Figura 16 [27].

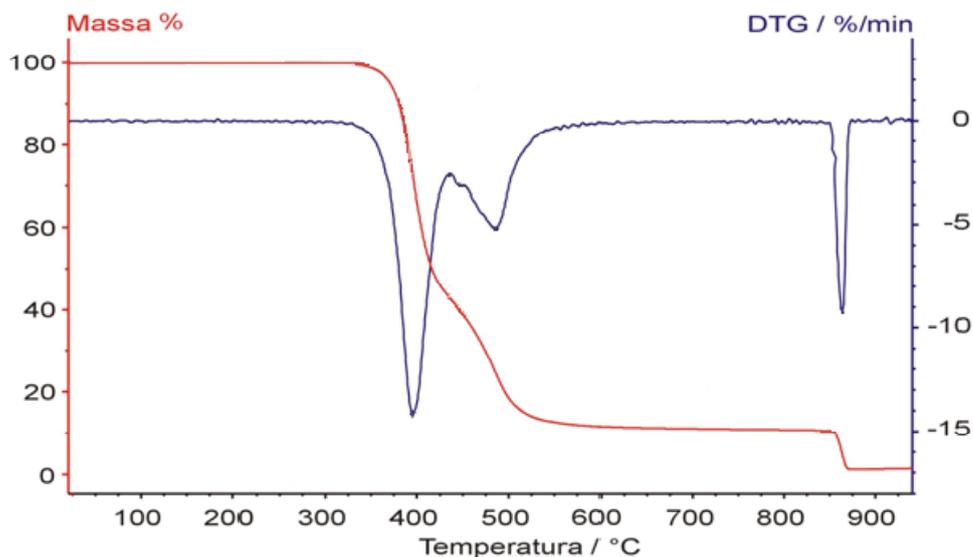


Figura 16 – Gráfico esquemático de TGA (vermelho) e sua derivada (azul) [27].

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa (wt%) ao invés da massa total, pois existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra que podem refletir na curva TGA quando a massa inicial é significativamente diferente entre experimentos.

As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. Entretanto, a diferenciação é um grande amplificador de ruído sendo, muitas vezes, suavizada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que elas apresentam a taxa efetiva da reação. A estequiometria, todavia, é mais legível na representação original [27].

Haiping Yang et al. [28] descreveram a análise TGA dos três componentes principais das fibras ligno-celulósicas (Hemicelulose, Celulose e Lignina).

Na Figura 17 pode se observar que a hemicelulose (verde) começa a se decompor facilmente na faixa de 220-315 °C, com perda de peso, atingindo a perda de massa máxima em 268 °C, com 20% de resíduo sólido a 900 °C. Para a celulose (laranja) a faixa de temperatura foi mais alta, 315-400 °C, com a taxa máxima de perda de peso em 355 °C. Entre os três componentes, a lignina (vermelho) foi o mais difícil para se decompor. Sua decomposição ocorreu lentamente em toda a faixa de temperatura, da ambiente até 900 °C.

As diferenças nas estruturas e natureza química dos três componentes, possivelmente explicam os diferentes comportamentos observados.

A hemicelulose que tem uma estrutura amorfa e ramificada é constituída por vários sacarídeos que são muito fáceis de serem removidos da haste principal e se degradam em baixas temperaturas.

A celulose é constituída por um longo polímero de glicose, sem ramificações, com a estrutura ordenada e forte estabilidade térmica.

A lignina é cheia de anéis aromáticos com varias ramificações o que levou a se degradar em uma ampla faixa de temperatura (100-900° C) [28].

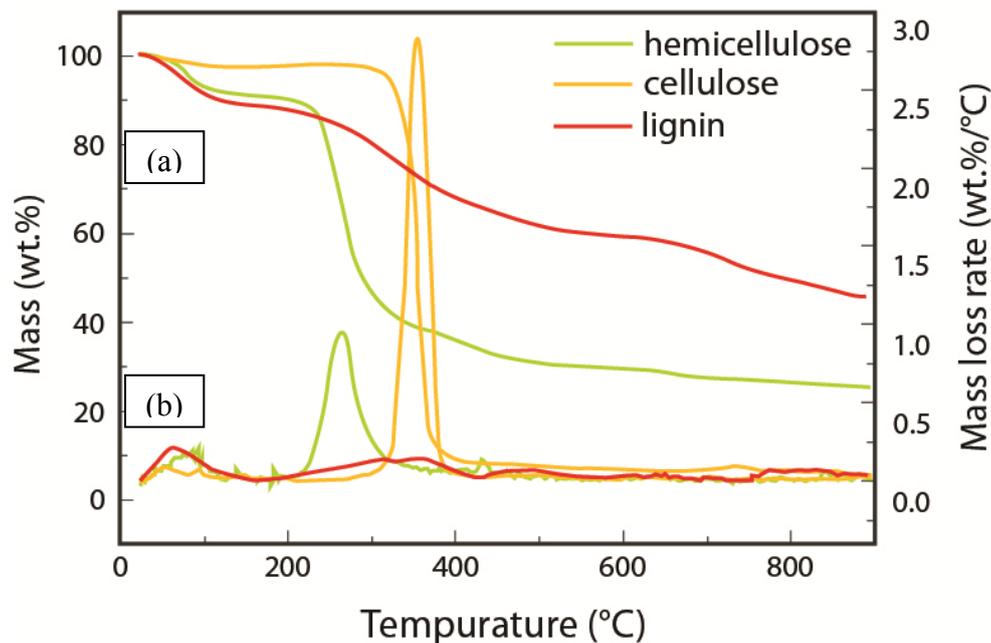


Figura 17 – Curvas de TGA (a) e DTG (b) para Hemicelulose, Celulose e Lignina [28].

Na literatura podemos encontrar dados sobre testes para diferentes fibras ligno-celulósicas, tais como sisal, piaçava, pupunha entre outros.

Na Figura 18 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TGA/DTG) da fibra de sisal [21]. Registrou-se uma perda de 3 % em massa na faixa de temperatura de 30 °C a 220 °C.

A fibra começa a se degradar em aproximadamente 250 °C e continua rapidamente com o aumento da temperatura, até cerca de 420 °C, onde apresenta uma perda de massa de 72 %.

Devido à lenta taxa de decomposição dos resíduos, apresenta uma perda de massa muito baixa, apenas cerca de 5 %, na faixa de temperatura de 420 °C até 520 °C aproximadamente. Consequentemente, próximo de 520 °C o teor de cinzas é de aproximadamente 20 %. Isto se deve à condensação dos componentes da lignina e da sua aromatização em atmosfera de nitrogênio a altas temperaturas.

A curva DTG da Figura 18 apresenta dois picos distintos com máximos em cerca de 310 e 375 °C, indicando que ocorrem duas etapas na degradação térmica da fibra. A da hemicelulose, que ocorre entre 220 °C e 330 °C e sofre degradação lenta com perda de massa de 18%. A degradação da celulose ocorre entre 330 °C e 420 °C com uma taxa de decomposição mais rápida.

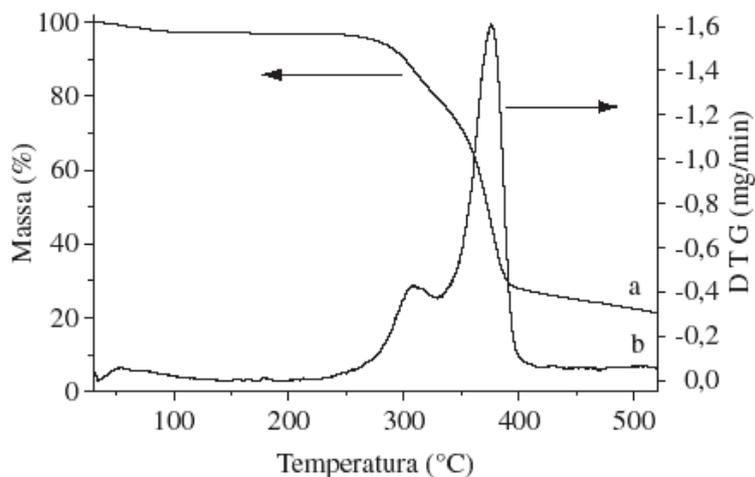


Figura 18 – Curvas TGA/ DTG da fibra de sisal, atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10°C/Min [21].

A Figura 19 mostra a curva TGA da fibra de cana-de-açúcar, segundo da Silva [29]. Esta curva indica que se tem 8% de umidade à temperatura ambiente, e 1% de cinzas entre 600-800°C. A amostra inicial tinha massa igual a 4,520 mg. As variações intermediárias se devem a combustíveis orgânicos e voláteis médios. Em torno de 300°C a perda é devida a hemiceluloses residuais, enquanto acima de 400°C é devida à decomposição da lignina.

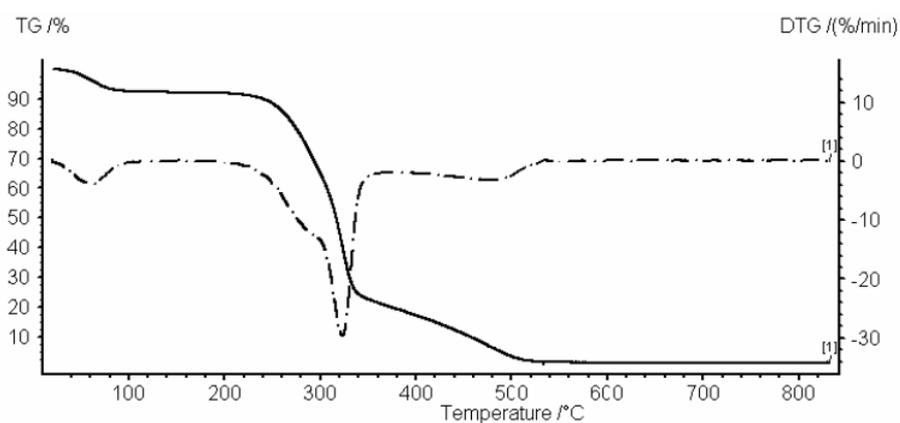


Figura 19 – Curva de TGA da fibra de cana-de-açúcar e sua derivada TGA [29].

A Figura 20 mostra o comportamento térmico das fibras de piaçava [30]. A curva de TGA (a) mostra uma perda de peso de baixa temperatura que pode ser atribuída à perda de água na forma de umidade. A perda de peso da ordem de

8,3%, observada entre 272 °C e 351 °C pode ser atribuída à decomposição térmica da hemicelulose e da ruptura do vínculo glicosídeo da celulose. A perda de peso que ocorre entre 351 °C e 410 °C envolveu a decomposição de oligômeros de celulose.

Na curva DTG (b) encontrou se o valor máximo de 372 °C onde ocorre a taxa máxima de perda de massa.

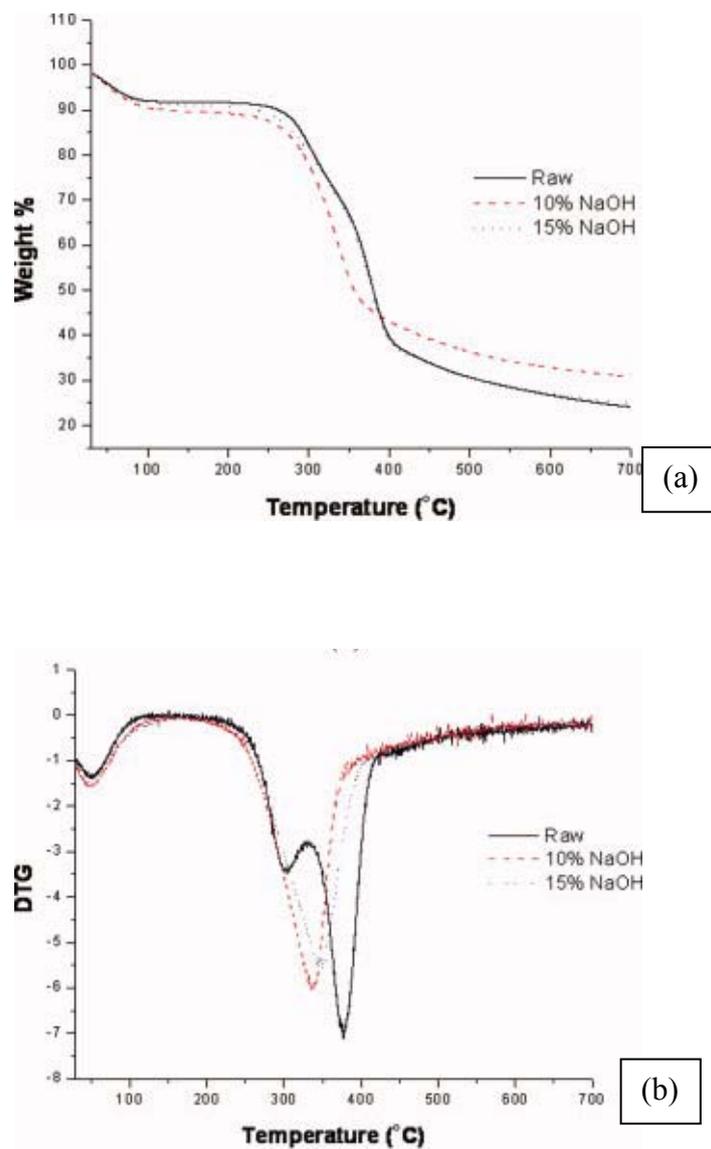


Figura 20 – (a) curva de TGA, (b) curva de DTG para piaçava sem tratar e tratadas (mercerizadas). Estudo comparativo [30].

Para as fibras de pupunha existem resultados do teste de TGA, como se mostra na Figura 21. Na curva da derivada, os picos indicam que a perda de massa se deu em três etapas principais [22].

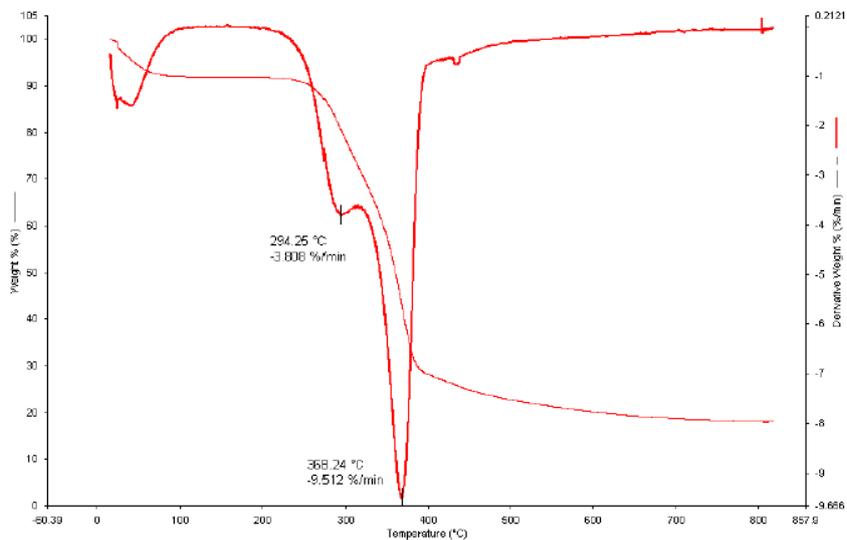


Figura 21 – Curva de TGA e curva de DTG, para pupunha [22].

A primeira perda significativa de massa ocorreu em torno 8 % indicando ser referente à perda de umidade.

A perda de massa até a temperatura de 200°C foi relativamente baixa, e esta ligada à decomposição da hemicelulose. A temperatura na qual ocorre a taxa máxima de perda de massa nessa região foi de aproximadamente 290 °C.

A terceira etapa de degradação esta associada à decomposição térmica da celulose. A taxa máxima de perda de massa nessa região ocorre em 368 °C.