

ISSN 2175-8395

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

**REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

**ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012**

Maria Alice Martins  
Morsyleide de Freitas Rosa  
Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Nicodemos Moreira dos Santos Junior  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Fortaleza, CE  
2012

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452,  
CEP 13560-970 – São Carlos, SP  
Fone: (16) 2107-2800  
Fax: (16) 2107-2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Embrapa Agroindústria Tropical**

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira  
Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra  
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.  
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula  
Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior  
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama  
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim  
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana  
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano  
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley  
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner  
Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures  
Mourão, Viviane Soares  
Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares  
Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes,  
Viviane Soares  
Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice,  
Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares  
Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior  
Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

**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 VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São  
Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de  
Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira  
dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz  
Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria  
Tropical.

---

© Embrapa 2012



## WHISKERS DE CELULOSE OBTIDOS A PARTIR DE ALGODÃO, BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR, CURAUÁ E SISAL

**Ana Carolina Correa<sup>1\*</sup>, Eliangela de Moraes Teixeira<sup>1</sup>, Kelcilene Bruna Ricardo Teodoro<sup>1,2</sup>, Thalita Jéssica Bondância<sup>2</sup>, José Manoel Marconcini<sup>1</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, Rua 15 de novembro, 1452, CEP: 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Dep. de Química, Caixa Postal: 676, CEP: 13565-905, São Carlos, SP, Brasil  
e-mail: \* carol\_correa@hotmail.com

**Projeto Componente: PC4**

**Plano de Ação: PA2**

### Resumo

Diferentes fontes de celulose foram utilizadas para obtenção de whiskers de celulose: algodão, bagaço de cana-de-açúcar, curauá e sisal. Todas as fibras, exceto o algodão, foram pré-tratadas antes da hidrólise ácida, e os respectivos whiskers foram caracterizados quanto a sua morfologia (MET), cristalinidade (DRX) e estabilidade térmica (TG). Os resultados mostraram que os whiskers obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar apresentaram maior razão de aspecto (L/D), em torno de 63, e maior estabilidade térmica (255°C) que os demais whiskers. Porém, os whiskers obtidos a partir de fibras de algodão apresentaram o maior índice de cristalinidade dentre os whiskers estudados.

**Palavras-chave:** whisker, nanocelulose, algodão, bagaço de cana-de-açúcar, curauá, sisal.

### Publicações relacionadas

Correa, A.C.; Teixeira, E.M.; Teodoro, K.B.R.; Bondancia, T.J.; Marconcini, J.M.; Mattoso, L.H.C. "Cellulose whiskers from different botanical origins: Morphology, crystallinity and thermal stability". 3rd International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers - BIOPOL 2011, 29-31 de agosto de 2011. Strasbourg, França.

### Introdução

O crescente interesse em materiais celulósicos tem ocorrido devido à sua abundância, sua natureza ecologicamente correta e renovável [1]. Existem estudos publicados com a obtenção de whiskers de celulose de diferentes fontes como tunicados [2], algodão [3,4], sisal [5-7], capim dourado [8], curauá [9], bagaço de cana de açúcar [10], entre outros. O método para a obtenção desses whiskers tem sido a hidrólise ácida, onde a celulose é colocada em ácido sulfúrico em temperatura e tempo controlados. Este processo remove a parte amorfa da celulose, deixando cristais bem definidos, em suspensões coloidais, devido à presença de grupos sulfatos na superfície dos whiskers de celulose [11, 12]. Os whiskers apresentam alta rigidez, área superficial e cristalinidade, adequados para aplicações em

matrizes poliméricas, atuando como reforço [13]. O aspecto das estruturas de celulose (formato, comprimento e diâmetro) depende da fonte de celulose [12]. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi o de comparar a morfologia, cristalinidade e estabilidade térmica de quatro whiskers obtidos a partir de diferentes fontes de celulose: algodão, bagaço de cana-de-açúcar, curauá e sisal. Essas são características importantes para o processamento de polímeros.

### Materiais e métodos

**Materiais:** Algodão e sisal foram fornecidos pela Embrapa Algodão (PB), e as fibras de curauá pela Embrapa Amazônia Ocidental (PA). O bagaço de cana de açúcar foi fornecido por Edra Eco Sistemas (Ipeúna-SP). Peróxido de hidrogênio (Nuclear) e NaOH (Qhemis) usados para branquear as fibras.

Ácido sulfúrico (Synth) usado na hidrólise e membrana de celulose (Sigma-Aldrich) para diálise.

**Pré-tratamento das fibras:** fibras de sisal e de bagaço foram branqueadas segundo o processo adaptado de Sun et al [14]. As fibras colocadas em solução de NaOH 5wt% a 55°C. Posteriormente, foi adicionada solução 11% v/v de peróxido de hidrogênio, e agitou-se por 90min. As fibras foram filtradas e lavadas até pH neutro, e secas a 50°C até peso constante e repetiu-se o branqueamento. As fibras de curauá foram colocadas em solução NaOH 5wt% a 70°C por 1h sob agitação, filtradas e lavadas até pH neutro e secas a 50°C até peso constante. O algodão foi utilizado como recebido.

**Hidrólise ácida:** as fibras pré-tratadas foram submetidas à hidrólise com solução de ácido sulfúrico 6M sob agitação em temperaturas e tempos mostrados na Tabela 1. A reação foi finalizada com a adição de água destilada gelada. Os whiskers foram centrifugados a 10000 RPM por 10 min. e submetidos à diálise em água corrente até pH neutro.

**Tabela 1-** Nomenclatura dos whiskers e condições de hidrólise para cada fibra

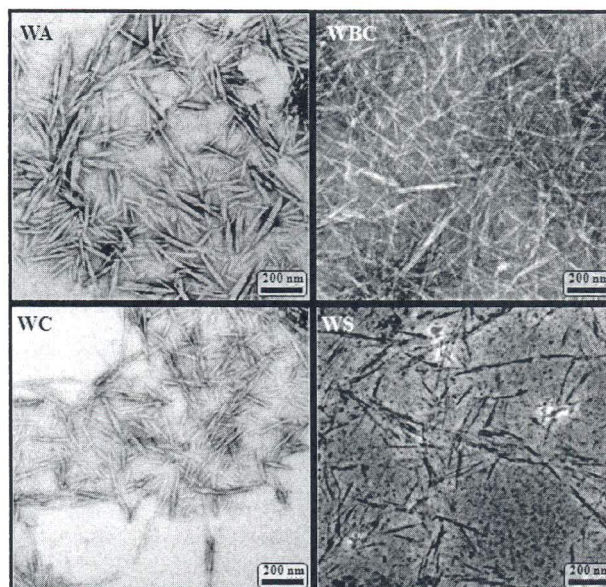
Whisker	Abreviação	Temperatura(°C)	Tempo (min)
Algodão	WA	45	75
Bag. cana-de-açúcar	WBC	45	30
Curauá	WC	45	75
Sisal	WS	60	30

**Caracterizações:** whiskers foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) no modo varredura em microscópio Tecnai G2 F20. Difração de raios-X (DRX) foi realizada em difratômetro Rigaku (50kV, 100mA, CuK $\alpha$ , k=1540Å, 2 $\theta$  de 5 a 40°, 2°/min). Os difratogramas foram analisados por deconvolução dos picos em formato gaussiano usando o software Origin 7.5. Os índices de cristalinidade (Ic) foram calculados a partir das áreas sob os picos cristalinos e amorfo. Termogravimetria (TG) foi realizada em equipamento TA Instruments (TGA Q500) da temperatura ambiente até 600°C (10°C/min, ar sintético - 60mL/min).

## Resultados e discussão

As micrografias obtidas por MET dos whiskers estão mostradas na Fig.1, e as dimensões dos whiskers, medidas através do software Image J, estão dispostas na Tabela 2. Todos os whiskers apresentaram formato acicular, WBC e WS, e WA e WC apresentaram aspectos físicos e dimensionais semelhantes. Os whiskers apresentaram diâmetros similares às de outras nanoestruturas obtidas a partir

de outras fontes de celulose como de bagaço de mandioca (2–11nm) [15] e de banana (5nm) [16] e menores que microfibrilas de talos de trigo (10–80nm) [17] e bagaço de cana-de-açúcar (30nm)[18].

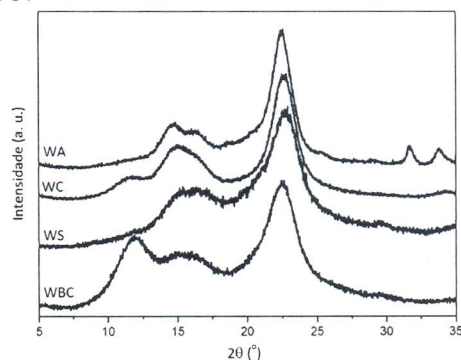


**Fig. 1.** Micrografias por MET dos whiskers

**Tabela 2.** Características dimensionais dos whiskers

Whisker	Comprimento (L) (nm)	Diâmetro (D) (nm)	L/D
WA	150 ± 50	14 ± 5	10
WBC	255 ± 50	4 ± 2	63
WC	119 ± 36	8 ± 1	15
WS	210 ± 60	5 ± 2	42

Os difratogramas de raios-X dos whiskers (Fig.2) mostram perfis de difração típicos de celulose I. Os índices de cristalinidade (Ic) estão dispostos na Tabela 3.



**Fig. 2 –** Difratogramas de raios-X dos whiskers

Os whiskers de curauá (WC) apresentaram os menores Ic, 20% menores que os de algodão (WA), pois as condições de hidrólise das fibras de curauá podem ter sido muito severas e ter causado degradação dos cristais de celulose. O whisker de bagaço (WBC) apresentou cristalinidade 10% maior que o de sisal (WS), indicando que esta condição de hidrólise foi efetiva, sem afetar as regiões cristalinas

da celulose. Assim, temperaturas amenas (45°C) em curtos períodos de tempo, favorecem a extração de WBC, e longos tempos de hidrólise podem comprometer a estrutura cristalina da celulose, como ocorreu com WC. No caso de obtenção de WS, temperaturas maiores em períodos mais curtos são ideais para esta fibra.

A estabilidade térmica pode limitar a aplicação de whiskers em polímeros cuja temperatura de processamento seja muito elevada. Curvas de TG e DTG dos whiskers estão dispostas na Fig. 3.

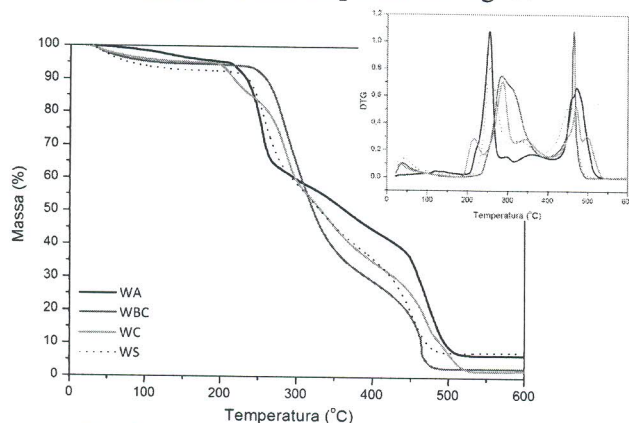


Fig. 3 - Curvas TG e DTG dos whiskers

Pode-se observar nas curvas TG que todas as amostras apresentaram uma perda de massa inicial (7-10%) em cerca de 50°C, devido a evaporação de voláteis. As temperaturas de início de degradação térmica ( $T_{id}$ ) das amostras estão dispostas na Tabela 3 e podem ser devido à degradação da celulose, em temperaturas menores que as fibras de origem. Isto se deve a introdução de grupos sulfatos na superfície da celulose, diminuindo sua estabilidade térmica [19]. A partir da Tabela 3, nota-se que WC apresentou a menor estabilidade térmica. As curvas DTG (Fig.3) mostram um pico largo entre 235-365°C para WBC e múltiplos picos entre 200-370°C para as demais, revelando uma heterogeneidade entre as amostras, devido a diferenças no teor de grupos sulfatos incorporados à celulose. Quanto mais sulfatada a celulose, esta se degrada em temperaturas menores, enquanto que regiões menos sulfatadas tendem a ser mais termicamente estáveis [19]. Assim, longos tempos de hidrólise, 75 min. (WA e WC) resultaram em maior sulfonação, contribuindo para degradação da estrutura cristalina da celulose. Para WC, este efeito pode ter sido agravado pelo pré-tratamento alcalino, que expôs as fibrilas ao ataque ácido, resultando em whiskers mais sulfonados que para WA, que não foi pré-tratada. Esse efeito foi minimizado para WBC e WS cujos tempos de hidrólise foram de 30 min.

Tabela 3. Índice de cristalinidade e estabilidade térmica dos whiskers

Whisker	Ic (%)	Estabilidade térmica
		$T_{id}$ (°C)
WA	90,0	215
WBC	87,5	255
WC	72,0	210
WS	78,0	235

## Conclusões

Dentre os whiskers de celulose estudados, as obtidos a partir do bagaço de cana de açúcar apresentaram maior razão de aspecto e estabilidade térmica, além de boa cristalinidade. Dessa forma, esta pode ser uma fonte promissora para obtenção de whiskers para serem utilizados como reforço, especialmente em materiais poliméricos, que requerem altas temperaturas de processamento.

## Agradecimentos

CNPq, FAPESP, Capes, FINEP, Embrapa

## Referências

- HUBBE, M.A. et al. *BioResources*, 3, 929–980, 2008.
- ANGLES, M.N.; DUFRESNE, A. *Macromolecules*, 33, 8344–8353, 2000.
- DONG, X.M. et al. *Cellulose*, 5, 19–32, 1998.
- TEIXEIRA, E.M. et al. *Cellulose*, 17, 595–606, 2010.
- DE RODRIGUEZ, N.L.G. et al. *Cellulose*, 13, 261–270, 2006.
- MORÁN, J.I. et al. *Cellulose*, 15, 149–159, 2008.
- SIQUEIRA, G. et al. *Biomacromolecules*, 10, 425–432, 2009.
- SIQUEIRA, G. et al. *Cellulose*, 17, 289–298, 2010.
- CORREA, A.C. et al. *Cellulose*, 17, 1183–1192, 2010.
- TEIXEIRA, E.M. et al. *Ind Crop Prod*, 33, 63–66, 2011.
- LIMA, M.M.S.; Borsali, R. *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 771–787, 2004.
- DUFRESNE, A. *Nanosci. Nanotechnol.*, 6, 322–330, 2006.
- GARDNER, D.J. et al. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 22, 545–567, 2008.
- SUN, J.X. et al. *Polym. Degrad. Stabil.*, 84, 331–339, 2004.
- TEIXEIRA, E.M. et al. *Carbohydr. Polym.* 78, 422–431, 2009.
- ZULUAGA, R. et al. *Cellulose*, 14, 585–592, 2007.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. *Compos. Sci. Technol.*, 68, 557–565, 2008.
- BHATTACHARYA, D. et al. *Carbohydr. Polym.*, 73, 371–377, 2008.
- ROMAN, M.; WINTER, W.T. *Biomacromolecules*, 5, 1671–1677, 2004.