

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

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

**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 Hernandez 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



HIDRÓLISE ÁCIDA DE FIBRAS VEGETAIS: ESTUDO DOS WHISKERS OBTIDOS POR DIFERENTES ÁCIDOS

Kelcilene B. R. Teodoro^{1*}, Adriana de Campos², Ana Carolina Corrêa³, José Manoel Marconcini⁴, Luiz Henrique Capparelli Mattoso⁵

¹ Aluna de mestrado em Química na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, SP

^{2,3} Bolsistas de Pós-doutoramento, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

^{4,5} Pesquisadores, Embrapa Instrumentação

*rakelcilene@ig.com.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: PA2

Resumo

Nanoestruturas de celulose podem ser obtidas através de tratamentos de hidrólise com ácidos fortes. Estas nanoestruturas, caracterizadas com morfologia acicular e de dimensões nanométricas são denominadas *whiskers* e vêm sendo amplamente estudadas como fase reforço em matrizes poliméricas. Este trabalho buscou estudar as características e o comportamento (morfologia, dimensões, cristalinidade e estabilidade térmica) de whiskers obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida.

Palavras-chave: Whiskers de celulose, Fibras vegetais, Nanofibras celulósicas, Sisal.

Publicações relacionadas

¹Kelcilene B. R. Teodoro, Eliangela de M. Teixeira, Ana C. Corrêa, Adriana de Campos, José M. Marconcini, Luiz H. C. Mattoso, **Whiskers de Fibras de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração**, *In: Revista Polímeros*, vol.21, n°4, p.280-285, 2011.

²Teodoro, K. B. R. ; Teixeira, E. M. ; Lotti, C. ; De Campos, A. ; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C.; **The effect of extraction conditions on the morphology of sisal cellulose whiskers**, *In: Anais do 13th Royal Australian Chemical Institute National Convention, RACI2010*. 2010.

Introdução

O uso de fibras sintéticas para o reforço de polímeros (plásticos e borrachas) é uma técnica extensivamente empregada na indústria para a obtenção de materiais com melhor desempenho mecânico. A substituição de fibras sintéticas por fibras vegetais é uma possibilidade viável, pelo fato desta fibra ser de uma fonte renovável, biodegradável e de baixo custo e por provocar menor impacto ambiental [1].

Atualmente, diversificando-se o uso de fibras celulósicas em matrizes poliméricas, uma nova

tendência tem-se manifestado em segmentos de pesquisas que objetivam a obtenção e uso de nanoestruturas extraídas de fibras vegetais como componentes em nanocompósitos poliméricos.

As nanofibras de celulose existem graças à versatilidade de as fibras, sob controladas condições de hidrólise ácida, gerarem nanoestruturas altamente cristalinas conhecidas como whiskers, as quais apresentam módulo elástico em torno de 150 GPa, superior ao das convencionais fibras de vidro (85 GPa) e aramidas (65 GPa) [2]. Os whiskers de celulose apresentam alta cristalinidade em função da

remoção da fase amorfa remanescente nas fibrilas e microfibrilas, e apresentam comprimentos de 100 a 400 nm e diâmetros menores do que 10 nm, dependendo da celulose de origem [3]. As nanofibras de celulose do tipo *whisker* apresentam aspecto acicular e são considerados cristais sem defeito [2].

Materiais e métodos

As fibras de sisal foram fornecidas pela Embrapa Algodão (Campina Grande - PB - Brasil). Estas fibras foram purificadas com tratamentos que removeram seus constituintes não celulósicos (branqueamento), e encontram-se descritos por Campos et al. [4]. Às fibras branqueadas foram aplicadas três metodologias de hidrólise ácida com o uso de três diferentes ácidos: sulfúrico (H_2SO_4 - 60% v/v), clorídrico (HCl - 36,5% m/m) e uma mistura de ambos os ácidos em proporção (2:1 v/v), segundo descrito por Corrêa et al. [3], resultando nos whiskers denominados WS_{sulf} , WS_{clor} , WS_{mist} , respectivamente.

Uma massa de 5,0g de fibra de sisal branqueada foi adicionada à solução ácida, sob agitação vigorosa e constante durante 30 minutos, a temperatura de 45°C. As suspensões resultantes foram submetidas à centrifugação (8 min, 10.000 rpm), re-suspensas em 500 mL de água destilada e dialisadas em água até o pH final estar entre 6 e 7. A suspensão foi ultrasonificada (BRANSON 450) por 5 minutos e armazenada sob refrigeração ou secos em estufa a 50 °C até massa constante.

Os whiskers foram caracterizados quanto à morfologia por microscopia eletrônica de transmissão (MET), cristalinidade por difração de raios X (DRX), e estabilidade térmica por termogravimetria (TG). Para o estudo da morfologia, uma alíquota da suspensão aquosa de whiskers foi diluída em água destilada e corada com solução de acetato de uranila 1,5% e, então, depositada em um gride de cobre para posterior análise em um microscópio Tecnai™ G2 F20.

As caracterizações de difração de raios X foram feitas em um difratômetro Universal, Carl-Zeiss-Jena, modelo URD6 a uma velocidade de 1,2°/min operando a uma potência de 40 KV/20 mA e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{Å}$), à temperatura ambiente e intervalo de ângulos 2θ de 5 a 40°. As análises termogravimétricas das fibras e nanofibras foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, TA Q500, nas condições: massa: 11,0 ± 0,5 mg; atmosfera: ar sintético; vazão de gás 60 mL min⁻¹; razão de aquecimento: 10°C min⁻¹;

intervalo de temperatura: 25 a 600°C, e porta amostra de platina.

Resultados e discussão

A figura 1 mostra o aspecto das suspensões aquosas dos whiskers obtidos com as diferentes soluções ácidas empregadas na hidrólise. Nota-se uma evidente diferença na estabilidade dos whiskers na solução (grau de dispersão), sendo a suspensão WS_{clor} muito pouco estável, decantando-se primeiro, e a suspensão WS_{sulf} foi a mais estável; a suspensão WS_{mist} mostrou comportamento intermediário. Através das micrografias é possível verificar o grau de dispersão dos whiskers, segundo sugere o aspecto físico das suspensões aquosas.

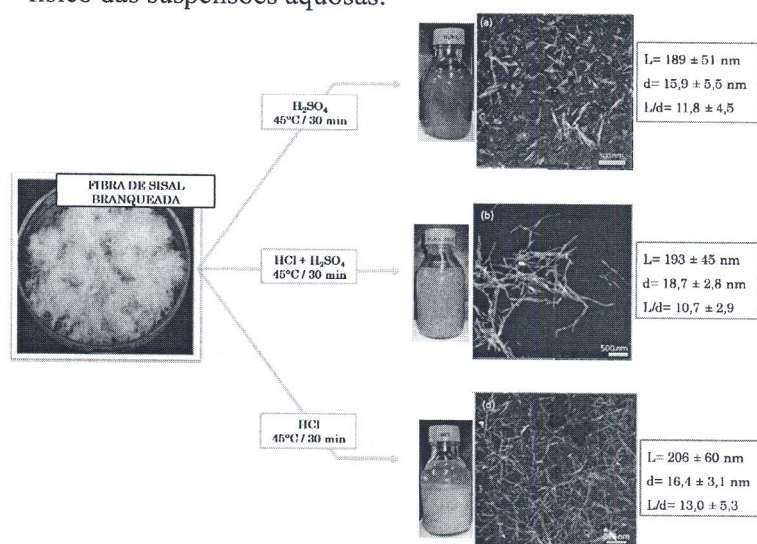


Fig. 1 – Aspecto físico das suspensões aquosas, aspecto microscópico e dimensões dos whiskers obtidos (escala de 500 nm).

As micrografias inseridas na figura 1 revelam o formato acicular típico de whiskers extraídos via hidrólise ácida, conforme já observado por Klemm et al. [5], indicando efetividade do processo. Os whiskers obtidos apresentaram medidas de comprimento e diâmetro próximas entre si.

Os difratogramas de raios X das amostras de whiskers podem ser observados na figura 2. Estes apresentam pico em torno de 2θ igual a 22,6°, mostrando o perfil de celulose tipo I. Nota-se, nos whiskers provenientes de hidrólise na presença de ácido sulfúrico ($\text{WS}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ $\text{WS}_{\text{MISTURA}}$), a ocorrência de picos na região de $2\theta = 10^\circ$ e $27 - 32^\circ$, característicos de celulose hidratada [6], devido à presença de moléculas de água de hidratação. Os perfis dos whiskers foram semelhantes entre si e os valores encontrados são iguais ou inferiores à fibra branqueada ($I_c = 85\%$), sugerindo ainda existência de regiões amorfas. Dong et al. apud Rosa et al. [6]

apontam para o fato de que as condições de preparação regem consideravelmente as propriedades das partículas de celulose.

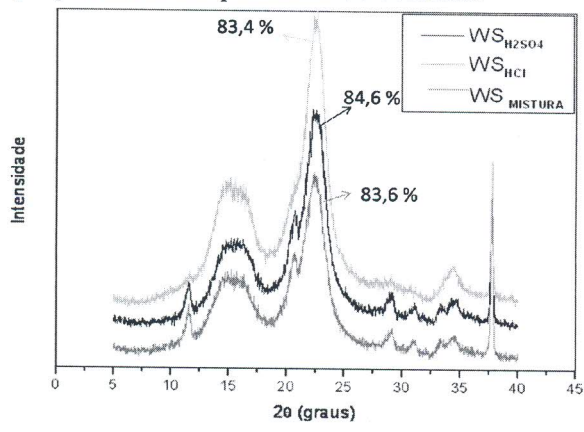


Fig. 2 - Difratogramas de raios X dos whiskers de Sisal

A estabilidade térmica dos whiskers extraídos pode ser verificada através das curvas TG/dTG como mostra a Figura 3. Observa-se que os whiskers apresentaram estabilidade térmica próxima à sua fibra de origem (280°C).

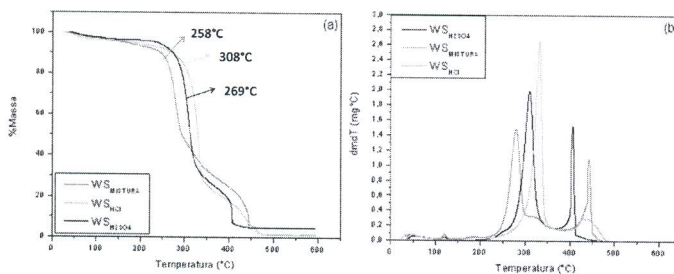


Fig. 3 - Curvas (a) TG e (b) DTG para os whiskers de sisal. Atmosfera: ar sintético

Nota-se superior temperatura “onset” dos whiskers obtidos por hidrólise com ácido clorídrico, uma vez que estes não apresentam grupos sulfatos incorporados à superfície dos cristais de celulose, como no caso dos whiskers obtidos por mistura de ácidos e por ácido sulfúrico, os quais catalisam a degradação da celulose por reações de desidratação e despolimerização da mesma [8]. As amostras obtidas por hidrólise com ácido clorídrico não apresentam grupos superficiais aos cristais de celulose, pois os íons clorito são mais facilmente removidos durante o processo de diálise [5].

Conclusões

Foi possível a obtenção de whiskers de sisal, cujo comprimento e diâmetro médios foram de 196 e 17 nm, respectivamente. Características dos whiskers como dimensões, índice de cristalinidade e comportamento frente a ação de microorganismos

estudados foram próximas entre si; a estabilidade térmica dos whiskers sofreu influência do ácido utilizado na hidrólise, sendo que os whiskers provenientes de extrações que fizeram uso de ácido sulfúrico (WS_{sulf} e WS_{mist}) mostraram menores temperaturas “onset”, em função da incorporação de grupos sulfatos, os quais catalisaram a degradação térmica. Entretanto, a estabilidade das suspensões, indicando menores aglomerações dos whiskers foi observada na suspensão $WS_{H_2SO_4}$, o que justifica sua escolha para aplicação em matrizes poliméricas.

Agradecimentos

CNPQ, FAPESP, FINEP, EMBRAPA.

Referências

1. L.H.C. Mattoso; F.C. Ferreira; A.A.S. Curvelo in International symposium on lignocellulosics-plastics composites, São Paulo-SP, 1996, 1.
2. J. I. Morán; V.A. Alvarez; V.P. Cyras; A. Vázquez *Cellulose*, 2008, 15, 149.
3. A.C. Corrêa; E.M. Teixeira; L.A. Pessan; L.H.C. Mattoso; *Cellulose* 2010, 17, 1183. M. A.
4. A. Campos; K.B.R. Teodoro; J.M. Marconcini; L.H.C. Mattoso; S.M. Martins-Franchetti *Polímeros* 2011, 21, 217.
5. D. Klemm; B. Heublein; H.P. Fink; A. Bohn *Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material* Angewandte Chemie Ed., 44, 2005.
6. M. F. Rosa; E.S. Medeiros; J.A. Malmonge; K.S. Gregorski; D.F. Wood; L.H.C. Mattoso; G. Glenn; W.J. Orts; S.H. Imam *Carbohydr. Polym.* 2009, 81, 83.