

ISSN - 2175.8395



# Anais do VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

2014

Editores:  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Caue Ribeiro de Oliveira  
Humberto de Mello Brandão  
Marlene de Barros Coelho  
Daniel Souza Corrêa  
Maria Alice Martins

**Embrapa**

## CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.

\*Góes, T. S.<sup>1</sup>, Hausen, M.<sup>1</sup>, Rosa, M. F.<sup>2</sup>, De Menezes, A. J.<sup>1</sup>,  
Mattoso, L. H. C.<sup>3</sup>, Leite, F. L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UFSCAR, DFQM, CCTS, Sorocaba, SP. <sup>2</sup>EMBRAPA, CNPAT, Fortaleza, CE. <sup>3</sup>EMBRAPA, CNPDIA, São Carlos, SP.

\*thaisgoes\_ufscar@hotmail.com

**Classificação:** Bionanocompósitos.

### Resumo

A crescente busca pelo desenvolvimento de materiais menos impactantes ao meio ambiente, tem encontrado nas fontes renováveis à base de celulose uma alternativa promissora para sua utilização como reforço em matrizes poliméricas, visando à produção de nanocompósitos biodegradáveis. O presente trabalho consiste num estudo da morfologia e da distribuição dos nanocristais de celulose de caroço de manga, vagem de algaroba, pseudocaule da bananeira e fibra do mesocarpo do dendê, realizados a partir da técnica de microscopia de força atômica. Os resultados obtidos mostraram-se promissores no que se refere à dispersão e as dimensões dos cristais, destacando assim o seu potencial para o desenvolvimento de nanocompósitos biodegradáveis.

**Palavras-chave:** Microscopia de força atômica; Materiais de Fontes renováveis; Nanocristais de celulose.

### CHARACTERIZATION OF CELLULOSE NANOCRYSTALS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

#### Abstract

The increasing search for development of less environmentally impactful materials has found, in renewable sources of cellulose, a promising alternative. This can be used as reinforcement in polymer matrices to aim the production of biodegradable nanocomposites. The present work is a characterization of morphology and distribution of cellulose nanocrystals of mango's lump, mesquite pods, banana's pseudostem, and dende's mesocarp fibers using the atomic force microscopy (AFM) as technique. The results were promising regarding to dispersion and dimensions of the crystals, therefore highlighting their potential for development of biodegradable nanocomposites.

**Keywords:** Atomic force microscopy; Renewable Sources Materials; Cellulose Nanocrystals.

**Publicações relacionadas:** Caracterização de Nanocristais de Celulose: Pseudocaule da Bananeira, Manga, Vagem de Algaroba e Dendê por Microscopia de Força Atômica (em redação).

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, um crescente interesse global, tem buscado o desenvolvimento de materiais menos agressivos à natureza. Em virtude disso, a utilização de fibras naturais apresenta considerável potencial de aplicação na produção de materiais que permeiem menores impactos ambientais. (SILVA, R. *et al.*, 2009). Dentre as fontes naturais para o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, encontram-se o amido e a celulose, podendo ser encontrados em grande escala na natureza. Assim, o desenvolvimento de novos materiais baseados na aplicação destes tem sido alvo de pesquisa. Quando as celuloses são submetidas à hidrólise ácida podem se converter com facilidade em nanocristais de celulose (CNC), também denominados de “*nanowhiskers*”. (LAHIJI, R. *et al.*, 2010).

Quando os CNC são incorporados às matrizes poliméricas, mesmo que em baixas concentrações, proporcionam boas propriedades mecânicas e químicas aos bionanocompósitos, além de se apresentarem como uma alternativa aos compósitos comuns. (LAHIJI, R. *et al.*, 2010).

Estes têm despertado grande interesse das indústrias por serem materiais em escala nanométrica e apresentarem menores riscos à saúde quando comparados com nanomateriais de origem sintética. Portanto, apresenta menor toxicidade, baixo custo e podem ser aplicados em diversos meios. (LEUNG, W. *et al.*, 2013).

As fibras naturais apresentam uma grande diversidade de espécies aptas à exploração, são produzidas mundialmente e no Brasil são cultivadas em larga escala pelas atividades agrícolas, além de

serem geradas como resíduos pelas agroindústrias. Destaca-se nesse contexto o desenvolvimento de bionanocompósitos reforçados com nanocristais de celulose, tais como o mesocarpo do dendê, por exemplo, que podem ser obtidos através dos resíduos gerados por meio da produção de biodiesel. (MORAIS, J. *et al.*, 2012).

Devido à necessidade industrial em avaliar as propriedades dos CNC, a fim incorporá-los na estrutura de bionanocompósitos, este estudo teve como objetivo caracterizar morfológicamente os CNC de pseudocaule da bananeira (PCB), vagem de algaroba (ALV), fibra do mesocarpo de dendê (ND) e do caroço de manga (MG), utilizando a microscopia de força atômica (AFM) para caracterizar suas dimensões.

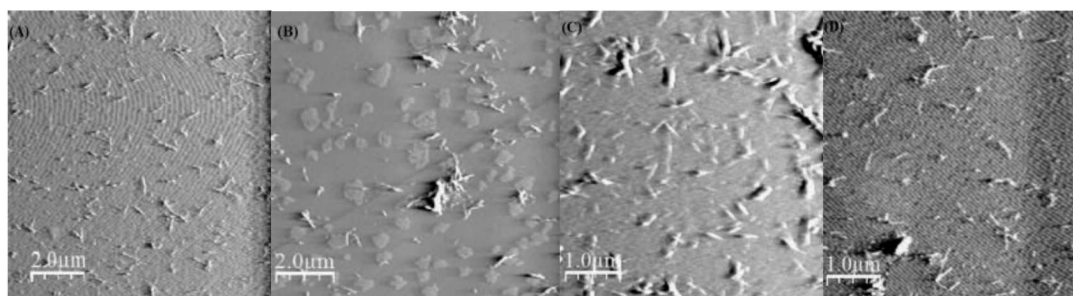
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As suspensões dos CNC de pseudocaule da bananeira, vagem de algaroba, dendê e manga foram fornecidas pela Embrapa Agroindústria Tropical, situada no estado do Ceará. Todas as fibras foram submetidas a determinadas condições e etapas químicas, como branqueamento e hidrólise ácida ( $H_2SO_4$ ), para obtenção das suspensões de nanocristais.

As morfologias dos CNC foram caracterizadas, usando o AFM (*modelo Veeco Multimode*), através do software (Nanoscope 7.30, *Veeco 2009*), utilizando-se cantilever de SiNi curto, no modo contato, com 1kHz de frequência de ressonância e ponta com raio entre 80 e 100 nm, e umidade relativa do ar  $\leq 40\%$ , e constante de mola entre 0,15-0,30 N/m. As diluições foram realizadas com água ultrapura (Milli-Q®) e mostraram que a melhor concentração para análise de AFM é a  $c = 0,5$  g/L. Assim, foi adicionado 20  $\mu$ L para adsorção das suspensões aquosas diluídas sobre uma amostra plana de mica muscovita. A secagem das suspensões para todas as amostras desse trabalho ocorreu à temperatura ambiente. Os dados das dimensões de comprimento e diâmetro/altura obtidos pelo AFM foram obtidos e analisados pelo Software WSxM 5.0 develop 6.5, e foram selecionadas pelos menos quatro medidas ( $n=4$ ) de cada condição. Com estes dados foi determinada uma média e desvio padrão, com metodologia semelhante à reportada por LAHIJI, R *et al* (2010).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As morfologias dos CNC, aqui caracterizadas, podem ser observadas, através das imagens de topografia exibidas na figura 1 na qual os nanocristais se apresentam isoladamente dispersos, evidenciando sua forma geométrica, cilíndrica, como já encontrada por outros tipos de fontes renováveis, segundo estudos já realizados.



**Figura 1.** Imagens topográficas de microscopia de força atômica dos nanowhiskers de bananeira (A), Manga (B), Vagem de Algaroba (C) e Dendê (D). Áreas: A e B 100  $\mu$ m<sup>2</sup>; C e D 25  $\mu$ m<sup>2</sup>

Os CNC de PCB, ALV, ND e MG; apresentaram comprimentos médios que variaram entre (354-408)nm, (296-342)nm, (276-369)nm e (454-526) nm, e diâmetros médios em torno de (14-18) nm, (3,1-4,5)nm, (3-5)nm e (8-10)nm respectivamente. A tabela 1 apresenta a média dos valores obtidos, considerando que a altura dos nanocristais de celulose é relativa aos valores de diâmetro devido à interação da ponta de AFM (agulha) e a amostra, que conduz a um pequeno desvio. Todos os valores encontrados para os CNC deste estudo são próximos aos encontrados na literatura, também oriundos de fontes renováveis como madeira, abacaxi entre outros, também caracterizados por AFM. (SANTOS, R. *et al.*, 2013 e LAHIJI, R. *et al.*, 2010).

**Tabela 1.** Média das dimensões dos nanocristais de celulose determinadas por AFM

Nanowhiskers	Altura (nm)	Diametro (nm)	Comprimento (nm)	Razao de Aspecto (L/D)
PCB	20±4	16±2	381±27	19 ±4
ALV	5,3±1	3,8±0,7	319±23	60±17
ND	5±0,8	4,0±1	318±42	64±18
MG	13±3	9,0±1	490±36	38±11

Para correção do raio da amostra, devido à interação entre a ponta e a amostra foi utilizada a equação 1, para a determinação da largura dos nanocristais. Onde  $R_s$  é o raio da amostra,  $W$  é a Largura da imagem e  $R_t$  é o raio da ponta. E o raio da ponta utilizada para as dimensões deste estudo foi de 80nm para PCB e 100nm à ALV, MG e ND. (WANG, Y. *et al.*, 2007)

$$R_s = \frac{W^2}{4L} \quad (1)$$

Uma notável observação é dada aos valores de razão de aspecto dos CNC obtidos, de (19 ±4)nm para PCB, (60±17)nm para ALV, (64±18)nm para ND e (38±11)nm para MG. A razão de aspecto está relacionada intrinsecamente com o tipo de fonte, condição e preparação dos nanocristais. Portanto, altas quantidades de celulose podem favorecer um excelente efeito de reforço aos bionanocompósitos, o qual permite melhor desempenho mecânico em menores cargas. (ROSA, M. *et al.*, 2010).

Os valores das dimensões dos CNC se mantiveram consistentes com umidade relativa em média de 35%, um percentual estipulado como padrão neste trabalho para a realização das medidas. É praticamente impossível que os nanocristais de celulose se tornem mais ou menos espessos diante da umidade baixa e estável utilizada neste trabalho, visto que tais alterações estão vinculadas com a penetração e a difusão das moléculas de água aos nanocristais, proporcionando a separação das cadeias de celulose. Tais alterações na relação espessura x umidade ficaram comprovadas em estudos. (LAHIJI, R. *et al.*, 2010).

#### 4 CONCLUSÃO

Ressalta-se que a concentração (c) é um agente limitante quanto à obtenção dos CNC isolados, evidenciando que, em baixas concentrações, as aglomerações são menores e quase inexistentes nas imagens. Portanto, a  $c = 0,5$  g/L determinada neste trabalho permitiu a obtenção e a análise detalhada das fibras isoladas, tornando-se esta, a concentração ideal para futuras caracterizações de nanocristais de celulose. A caracterização morfológica por AFM evidenciou que CNC isolados e extraídos de fontes renováveis distintas apresentaram alto potencial de reforço em nanocompósitos como alternativa já empregada. Em suma, o AFM pode ser categorizado como uma técnica fidedigna que se adiciona aos demais microscópicos convencionais também utilizados para caracterização dos CNC. Além disso, a técnica de AFM apresenta peculiaridades particulares aos demais tipos de microscopia, pois é possível realizar análises de interação e atração molecular de materiais.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa. À EMBRAPA CNPAT pela preparação por hidrólise ácida e fornecimento da suspensão de *nanowhiskers* de manga, dendê, vagem de algaroba e pseudocaule da bananeira. À EMBRAPA CNPDIA pelo fomento e parte do Plano de Ação 2 vinculado ao Projeto Componente de Bionanocompósitos.

#### REFERÊNCIAS

SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulosicas na química de polímeros e em compósitos. *Quim Nova*, v.32, n.3 p.661-671,2009.

LAHIJI, R.R.; XU, X.; REIFENBERGER, R.; RAMAN,A.; RUDIE, A.; MOON,R.J. Atomic Force Microscopy Characterization of Cellulose Nanocrystals, *Langmuir*, v.26, n.6, p.4480-4488, 2010.

LEUNG,W.C.A.; LAM, E.; CHONG, J.; HARAPOVIC, S.; LUONG, T.H.J. Reinforced Plastics and Aerogels by Nanocrystalline Cellulose *J.Nanopart. Res.*,v.15, p.1636, 2013.

MORAIS, J. P. S.; NORÕES, A. K. M.; SOUZA, N. F.; ROSA, M. F.; ALEXANDRE, L. C.; RAPÔSO, C.; NUNES, A. K. S.; PEIXOTO, C. A. Caracterização morfológica de nanocristais de celulose provenientes de resíduos fibrosos de oleaginosas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4 & SIMPOSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGETICAS - CBPol,1, 2012, João Pessoa – PB. Anais. Embrapa Algodão:ABPol, 2012. p. 224-228.

SANTOS, R.M.; NETO,W.F.; SILVERIO, H.A.; MARTINS, D.F.; DANTAS, N.O.; PASQUINI,D. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for thereuse of this agro-waste, *Industrial Crops and Products*, v.50, p.707– 714, 2013.

ROSA, M.F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior, *Carbohydrate Polymers*, v.81, p.83–92, 2010.

WANG Y.; CHEN X. Carbon nanotubes: A promising standard for quantitative evaluation of AFM tip apex geometry, *Ultramicroscopy*, v.107, p.293-298, 2007.

---

## PROPRIEDADES DE FILMES CELULÓSICOS NANOESTRUTURADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE POLPA *KRAFT* DE *PINUS SP.*

\*Lívia Cássia Viana<sup>1</sup>, Graciela Ines Bolzon de Muniz<sup>1</sup>, Washington Luiz Esteves Magalhães<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

<sup>2</sup>EMBRAPA Florestas, Colombo, PR.

\*licvianna@gmail.com

**Classificação:** Bionanocompósitos.

### Resumo

O objetivo deste trabalho foi determinar as propriedades físicas de filmes celulósicos nanoestruturados. Foi utilizada polpa *Kraft* não-branqueada de *Pinus sp.* Foram avaliados três diferentes números de passes da polpa pelo moinho desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo: 0, 10 e 30. Para cada tratamento foram produzidas cinco amostras. Para visualização das estruturas e dimensões das nanofibrilas de celulose foi usada a microscopia eletrônica de transmissão. Os filmes previamente acondicionados em sala climatizada foram destinados à confecção dos corpos de prova e realização dos ensaios físicos. A densidade aparente média apresentou-se cerca de três vezes maior nos filmes nanoestruturados quando comparados aos filmes do tratamento que não sofreu processo mecânico (L00). Filmes nanoestruturados apresentaram propriedades de resistência à tração com valores estatisticamente superiores ao tratamento L00. Maiores valores de densidade aparente e de resistência à tração foram encontrados para os filmes nanoestruturados, devido à estrutura mais compacta e de menor porosidade proporcionada pela maior superfície de contato das nanofibrilas.

**Palavras-chave:** Filmes Nanoestruturados; Celulose; Densidade Aparente; Tração

## PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CELLULOSIC FILMS FROM *KRAFT* PULP NANO-FIBERS OF *PINUS SP.*

### Abstract

The objective of this work was to determine the physical properties of nanostructured cellulosic films. unbleached Kraft pulp of *Pinus sp.* was used. Three different passes of the pulp through the friction grinder Super Masscolloider Masuko Sangyo were investigated: 0, 10 and 30. Transmission Electron Microscopy