

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

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio  
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis  
Wilson Tadeu Lopes da Silva  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária  
São Carlos, SP  
2009

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

**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
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)

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,  
Dr. João de Mendonça Naime,  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane  
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho  
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2009): tiragem 200

**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 Agropecuária**

---

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao  
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, 2009.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique  
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

---

© Embrapa 2009



## NANOCELULOSE DE FIBRAS DE COCO IMATURO PARA APLICAÇÃO EM NANOCOCOMPÓSITOS

Morsyleide F. Rosa<sup>1\*</sup>, Eliton S. Medeiros<sup>2</sup>, Syed H. Imam<sup>2</sup>, Diego M. Nascimento<sup>3</sup>, Amanda K. Monteiro<sup>3</sup>, José A. Malmonge<sup>4</sup>, Luiz Henrique C. Mattoso<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Agroindústria Tropical, Rua Dra Sara Mesquita, 2270, 60511-110, Fortaleza/CE.

\*morsy@cnpat.embrapa.br

<sup>2</sup>Bioproduct Chemistry & Engineering Research Unit, WRRRC, ARS-USDA, Albany, CA 94710, USA

<sup>3</sup>Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE;

<sup>4</sup>UNESP - Campus de Ilha Solteira, Ilha Solteira, SP

<sup>5</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, CP 741, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.02

### Resumo

O interesse por nanocelulose proveniente de fontes renováveis tem crescido principalmente por causa das excepcionais características mecânicas desses materiais. A extração de nanocelulose se deu por meio da hidrólise ácida de fibras de coco imaturo, previamente branqueadas. O efeito da intensidade do branqueamento e do tempo de extração nas características da nanocelulose foi avaliado. Resultados mostraram que a estabilidade térmica das nanopartículas e a cristalinidade dependem da intensidade do branqueamento e que o tempo da hidrólise influencia o tamanho dos nanocristais.

**Palavras-chave:** nanocelulose, nanowhisker, fibra de coco.

### Introdução

A celulose é um polissacarídeo linear de alto peso molecular, abundante e cuja estrutura é organizada em fibrilas, que são envolvidas por uma matriz de lignina e hemicelulose (KRASSIG, 1993; HULT et al., 2000). Nanocristais de celulose, comumente referidos como *nanowhiskers* ou nanocelulose, podem ser obtidos de várias fontes. O interesse por *nanowhiskers* de celulose provenientes de fontes renováveis tem crescido principalmente por causa das características mecânicas excepcionais desses materiais, dos benefícios ambientais e do baixo custo.

As cascas de coco (*Cocos nucifera*) imaturo são resíduos da agricultura com alto potencial de aproveitamento, mas, infelizmente, com poucas ações implementadas no Brasil.

Este estudo avaliou a relação entre os diferentes tratamentos de branqueamento de fibras de coco imaturo e tempo de extração e as propriedades dos cristais de celulose extraídos a partir desta fonte. Foram conduzidos dois diferentes níveis de delignificação (branqueamento). A extração dos *nanowhiskers* de celulose se deu por meio da hidrólise ácida das fibras de coco imaturo previamente branqueadas. Os produtos finais foram caracterizados por meio de análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Difração de Raios-X.

### Materiais e métodos

Fibras de coco imaturo contendo cerca de 37% de lignina e 32,5% de celulose, provenientes da região Nordeste do Brasil, foram fornecidas pela

Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza, CE, Brazil). Inicialmente, as fibras passadas em peneira de 45 mesh (abertura de 354 µm) foram submetidas a um tratamento com NaOH (2%) para remoção de impurezas da superfície segundo a metodologia de Dinand et al. (1996), modificada por Malainine et al. (2003). Em seguida, foi conduzido o branqueamento com NaClO<sub>2</sub> (1%), objetivando remover parte da lignina presente nas fibras (WISE et al., 1946). Foram realizados branqueamentos em duas intensidades: um mais rigoroso (T1), constando de quatro estágios, e outro mais brando (T2), com apenas um estágio de branqueamento. Whiskers de celulose foram extraídas das fibras branqueadas por hidrólise ácida com ácido sulfúrico 64 % (m/m) a 120, 150 e 180 min (CRANSTON e GRAY, 2006; ORTS et al., 2005).

A morfologia dos nano cristais de celulose foi caracterizada usando microscopia eletrônica de transmissão.

Para avaliar a cristalinidade, análises de difração de Raios-X foram conduzidas em difratômetro Philips 1820, operado a 45 kV, 40 mA, de 5° a 40°. O grau de cristalinidade foi medido pela integração da área amorfa e cristalina de cada amostra. A estabilidade térmica dos *nanowhiskers* foi investigada por análise termogravimétrica, realizadas sob fluxo de nitrogênio, com taxa de fluxo do gás de 60 mL/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo a faixa da temperatura varrida de 25°C a 600°C.

## Resultados e discussão

Para todas as amostras, suspensões de cor marrom de cristallitos de celulose foram obtidas, como foi evidenciado visualmente através da formação de suspensões estáveis e de análises microscópicas.

A Figura 1 mostra micrografias eletrônicas de transmissões típicas, obtidas de suspensões diluídas de *nanowhiskers* de celulose extraídos por meio de hidrólise ácida de fibras de coco imaturo branqueadas. Para o tratamento menos agressivo (um estágio de branqueamento - T2), onde a lignina residual de certa forma dificulta a hidrólise ácida, não houve tendência na diminuição do comprimento do nanocristal com o aumento do tempo de hidrólise. Contudo, quando uma maior quantidade de lignina é removida e a superfície do nanocristal fica mais exposta ao ataque ácido, observou-se uma leve tendência na diminuição do tamanho com o aumento do tempo de extração como uma consequência do prolongado ataque ácido que não apenas “dissolve” a parte amorfa mas também parcialmente destrói zonas cristalinas das fibrilas, resultando em um tamanho menor da nanopartícula.

Tipicamente, os monocristais de celulose extraídos da fibra de coco apresentaram comprimentos que variaram de 80 a 500 nm e diâmetros situados entre 4 e 6 nm; o que reproduziu uma razão de aspecto de  $39 \pm 16$ , considerada alta.

Estes resultados são consistentes com dados da literatura obtidos para diferentes fontes renováveis (BONDESON et al., 2006; ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008; KRASSIG, 1993; HULT et al., 2000; OKSMAN et al., 2006).

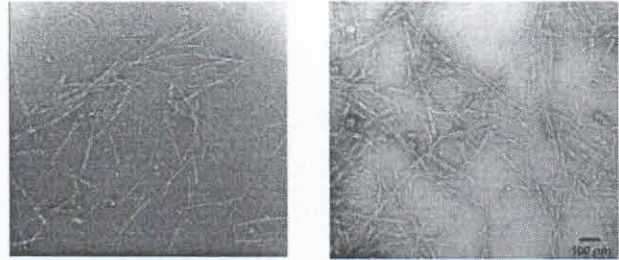


Fig. 1. Micrografias de Transmissão Eletrônica de *nanowhiskers* de celulose. Barra de escala: 100 nm

O tamanho das fibras (associado diretamente à razão aspecto) é, em especial, ligado ao ganho em propriedades mecânicas quando usadas como agente de reforço em compósitos. Como relatado na literatura, fibras longas proporcionam, em geral, maiores ganhos em propriedades mecânicas, enquanto fibras curtas acrescentam menores ganhos, já que tensões-deformações de cisalhamento na região interfacial fibra-matriz são responsáveis pela transferência de tensões em compósitos (MASOUMY et al., 2004).

As cristalinidades das fibras de coco branqueadas ou não e dos nanocristais extraídos estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Grau de Cristalinidade (%) de fibras de coco comparadas com fibras branqueadas (T1 e T2) e nanocristais de celulose extraídos em diferentes tempos de hidrólise ácida.

	Tempo de Hidrólise (min)			
	Não hidrolisada	120	150	180
Fibras	38.9 ± 0.3	-	-	-
T1 (4 branq.)	50.9 ± 0.5	65.6 ± 0.7	64.3 ± 0.6	64.1 ± 0.4
T2 (1 branq.)	52.6 ± 0.9	65.9 ± 0.2	62.2 ± 0.5	62.5 ± 0.4

Tanto o tipo de branqueamento quanto as condições de hidrólise afetaram o grau de cristalinidade dos cristais de celulose. Para as amostras hidrolisadas, o tempo de extração influenciou o grau de cristalinidade, amostras submetidas a menores tempos de extração apresentaram maior cristalinidade. Isto provavelmente ocorreu devido à destruição parcial da parte cristalina.

Não houve diferença entre o comportamento térmico dos *nanowhiskers* extraídos em diferentes tempos de hidrólise ácida; entretanto, para o mesmo tempo de hidrólise, a intensidade de branqueamento das amostras de fibra afetou a estabilidade térmica dos nanocristais. Embora a temperatura inicial de decomposição térmica tenha sido praticamente a

mesma em todos os casos, a quantidade de material decomposto (proporcional à área sob a curva dos picos DTG) foi maior para *nanowhiskers* obtidos em amostras com menos lignina (branqueamento mais rigoroso – T1).

Estes resultados sugerem que a lignina residual promove uma maior estabilidade térmica aos nanocristais. A sua presença, adicionalmente, poderá conferir maior compatibilização com matrizes poliméricas hidrofóbicas.

---

### Conclusões

---

Nanocristais de celulose provenientes de fibras de coco imaturo foram obtidos por hidrólise ácida variando-se as condições de branqueamento e tempo de extração.

A estabilidade térmica dos nanocristais de celulose variou com a intensidade do branqueamento sendo independente do tempo de extração. Um maior conteúdo de lignina residual provavelmente promoveu uma maior estabilidade térmica.

Nanocristais de celulose com comprimento entre 80 a 500 nm, e diâmetro de 4 a 6 nm foram obtidos. Foi observada uma possível correlação entre as condições de preparo e o tamanho da nanopartícula. Quando comparados os graus de hidrólise, foi encontrado que o comprimento do nanocristal de celulose foi maior para tempos de extração mais curtos.

De acordo com os resultados obtidos, o branqueamento menos rigoroso (T2) e a hidrólise ácida por 120 min são consideradas condições mais apropriadas para a extração de *nanowhiscker* de fibra de coco verde.

Estes resultados mostram que *nanowhiskers* de celulose podem ser obtidos de fibras de coco imaturo, representando um potencial material de reforço em nanocompósitos, o que destaca esse resíduo agroindustrial como mais uma fonte de matéria-prima renovável a ser explorada.

---

### Agradecimentos

---

CNPq, FINEP/MCT, EMBRAPA, CAPES.

---

### Referências

---

- BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. *Cellulose*, [S. l.], v. 13, p. 171–180, 2006.
- CRANSTON, E. D.; GRAY, D. G. *Biomacromolecules*, Washington, v. 7, p. 2522–2530, 2006.
- DINAND, E.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. *Cellulose*, [S. l.], v. 3, p. 183–188, 1996.
- ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C. *Biomacromolecules*, Washington, v. 9, p. 57–65, 2008.

HULT, E. L.; LARSSON, P. T.; IVERSEN, T. *Cellulose*, [S. l.], v. 7, p. 35–45, 2000.

KRASSIG, H. A. *Cellulose*, v. 11, 1993, 240p.

MALAININE, M. E.; DUFRESNE, A.; DUPEYERE, D.; MAHROUZ, M.; VUONG, R.; VIGNON, M. R. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 51, p. 77–83, 2003.

MASOUMY, E.; KACIR, L.; KARDOS, J. L. *Polymer Composites*, Brookfield, v. 4, n. 1, p. 64–72, 2004.

OKSMAN, K.; MATHEW, A.; BONDESON, D.; KVIEN, I. *Compos. Sci. Technol*, Barking, v. 66, n. 15, p. 2776–2784, 2006.

ORTS, W. J.; SHEY, J.; IMAM, S. H.; GLENN, G. M.; GUTTMAN, M. E.; REVOL, J. F. *Journal of Polymers and the Environment*, [S. l.], v. 13, n. 4, p. 301–306, 2005.

WISE, L. E.; MURPHY, M.; D'ADDIECO, A. A. *Paper Trade Journal*, [S. l.], v. 122, p. 35–43, 1946.