



POTENCIAL ZETA E TAMANHO DE PARTÍCULAS DE NANOESTRUTURAS CELULÓSICAS DERIVADAS DE LÍNTER POR HIDRÓLISE ÁCIDA ¹

Ana Ribeiro Cassales¹; João Paulo Saraiva Morais (Embrapa Algodão)^{2*}; Morsyleide de Freitas Rosa¹; Lílían Chayn Alexandre¹; Amanda Kelly Monteiro Norões³; Morgana Cardoso Girão Mota⁴.

¹Embrapa Agroindústria Tropical; ²Embrapa Algodão (saraiva@cnpa.embrapa.br); ³Universidade Federal do Ceará;

⁴Instituto Federal de Educação Ciências e Tecnologia do Ceará.

RESUMO – O línter de algodão é uma fonte celulósica de alta qualidade, que é um resíduo da indústria de esmagamento do caroço de algodão. O desenvolvimento de alternativas tecnológicas avançadas e inovadoras têm o potencial de agregar mais valor à cultura do algodão, alcançando-se um aproveitamento quase integral da sua produção. Nesse contexto, o uso de nanocristais de celulose surge como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de filmes e compósitos nanoestruturados, sendo importante caracterizá-los, a fim de definir melhor seu emprego. O objetivo deste trabalho foi determinar o potencial de nanopartículas de celulose, bem como o volume da sua esfera equivalente, comparada com as dimensões determinadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Verificou-se uma carga elétrica superficial maior que 25mV, em módulo, o que indica que as partículas possuem estabilidade. A análise do tamanho de partícula indicou duas populações de tamanhos compatíveis com as dimensões dos cilindros observados no MET, verificando-se que foi efetivamente obtido um material nanométrico, com grande potencial de reforço para nanocompósitos, como filmes.

Palavras-chave: *Biorrefinaria; Biobased products; nanotecnologia; plásticos biodegradáveis; compósitos*

INTRODUÇÃO

O línter de algodão é criado no processo mecânico de separação do algodão da sua semente. Como são fibras curtas, elas são vistas como um co-produto de baixo valor, dentro da cadeia produtiva das fibras destinadas ao setor têxtil (SHI et al., 2010).

O línter é um subproduto das esmagadoras de algodão, na qual ele é serrado antes do esmagamento, para produção de óleo e torta de mamona. Fibras de línter têm uma reatividade maior que as fibras normais de algodão, devido à melhor acessibilidade dos reagentes à sua celulose, devido à arquitetura oca, quebradiça e porosa da fibra (SCZOSTAK, 2009; ZHAO et al., 2007).

¹ Embrapa, CNPq.

Apesar de não ter qualidade tecnológica para ser fiado, ele pode ser utilizado na fabricação de inúmeros produtos, como algodão cirúrgico, papel e papelão especiais, diversos tipos de embalagem, fibras de celulose sintéticas, acetatos e nitratos de celulose (SCZOSTAK, 2009; VIEIRA et al., 2008). Mais recentemente, outros usos inovadores têm sido propostos, como produção de etanol (JEIHANIPOUR; TAHERZADEH, 2009), molde para cerâmicas porosas (XUE; WANG, 2010) e produção de nanocompósitos, como filmes (ROOHANI et al., 2008), dentre outras aplicações.

As primeiras observações da recuperação de cristais de celulose datam de 1951, por Ranby, após a hidrólise em ácido sulfúrico (BRAUN et al., 2008). Recentemente, os nanowhiskers (ou nanocristais) de celulose vêm sendo cada vez mais estudados como uma matéria-prima para aplicações industriais como, por exemplo, reforço de polímeros, aplicação em papéis de segurança e em baterias de lítio, por exemplo (SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

Visando o desenvolvimento e otimização de novos processos para a obtenção desse importante material celulósico, foi realizado um trabalho de caracterização dos nanocristais de celulose obtidos por hidrólise ácida mediante determinação do potencial, medição do tamanho de partícula por espalhamento de luz e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

METODOLOGIA

Material vegetal

Neste estudo, foi utilizado o línter de primeiro corte proveniente de sementes da cultivar Delta Opal, originadas de Luís Eduardo Magalhães, cerrado baiano.

Hidrólise ácida

Uma amostra de 5,00 g de línter foi adicionada a 100 mL de ácido concentrado (60% m/m) a 45°C por 60 minutos. Após esse tempo, a suspensão foi vertida sobre 500 mL de água deionizada gelada, para parar a reação. A mistura foi centrifugada a 8.000 rpm por oito minutos, dispensando-se o sobrenadante e ressuspensando os cristais com um volume de água deionizada igual ao original. O procedimento foi repetido mais duas vezes, até quando o sobrenadante começou a turvar.

A seguir, os cristais foram dialisados em sacos contra água de torneira, sob fluxo contante, até o pH de dentro dos sacos encontrar-se próximo ao da água de diálise.

Microscopia eletrônica de transmissão

As suspensões de nanocelulose foram sonicadas por 30 minutos, antes de pingar-se uma gota na grade de níquel, de 300 mesh, recoberta com filme (Formvar). A gota permaneceu por 2 minutos, antes de ter o excesso drenado com o auxílio de papel de filtro. A seguir, a grade foi colocada sobre uma gota de acetato de uranila a 20%, repetindo-se o procedimento mais duas vezes. Após 24 horas de secagem, as grades foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET; FEI Morgani 268D), com resolução de 0,2 nm.

As imagens foram analisadas com o software Gimp 2.6 para cálculo de comprimento (nm), largura (nm) e razão de aspecto de 100 cristais em cada tratamento, calculando-se as médias, desvios padrões e intervalos de confiança.

Potencial zeta e tamanho de partícula

Estas medidas foram determinadas utilizando-se um equipamento Malvern 3000 Zetasizer NanoZS, (Malverne Instruments, UK). As análises do potencial zeta e tamanho de partícula foram realizadas com alíquotas das suspensões aquosas das nanofibras diluídas de 1:100 (v/v). Os nanocristais de celulose possuem geometria cilíndrica. Entretanto, os dados de tamanho de partícula são representados com a conversão do volume desses cilindros para uma esfera de igual volume, e apresentado o diâmetro médio dessa esfera equivalente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microscopia eletrônica de transmissão

Os nanocristais de celulose apresentaram a conformação cilíndrica, conforme esperado. Esses apresentaram um comprimento médio (L) de 177,30 nm, com erro padrão de 16,07 nm, variando de um mínimo de 161,23 nm a 193,37 nm. O diâmetro médio (D) calculado foi de 11,57 nm, com erro padrão de 1,61 nm e variação de 9,97 nm a 13,18 nm. Com base nesses valores, pode-se determinar uma razão L/D média de 18,89 (Figura 1). Esses valores encontram-se próximos aos obtidos por Roohani e colaboradores (2008), que foram de $14,6 \pm 3,9$ nm e $171,6 \pm 48,2$ nm, respectivamente, para largura e comprimento.

Potencial zeta e tamanho de partícula

A avaliação do potencial zeta mostrou um valor médio de $-45,3 \pm 1,4$ mV. Como esse valor, em módulo, é acima de 25 mV, pode-se considerar que essa suspensão seja estável, sem tendência a flocular (MIRHOSSEINI et al., 2008). O valor dessa carga superficial é negativo devido à esterificação das hidroxilas dos carboidratos com os grupamentos sulfatos, os quais são aniônicos.

Avaliando-se os tamanhos de partículas, verificaram-se três populações distintas de tamanhos: uma com média a 9,194 nm (0,9% das contagens), outra a 179,3 nm (88,6% das contagens) e uma terceira a 2236 nm (10,6% das contagens) (Figura 2). Apesar de não se poder afirmar que esses valores se refiram exatamente às dimensões do diâmetro e do comprimento dos cristais, e dos aglomerados por eles formados, é interessante notar que estão próximos aos verificados pelo MET, e que há uma dimensão em escala nanométrica (menor que 100 nm). De acordo com o trabalho de Braun e colaboradores (2008), com o tratamento matemático correto, podem-se utilizar técnicas de espalhamento de luz para uma medição rápida, com instrumentação mais barata que microscopia eletrônica de transmissão, das dimensões de nanocristais de celulose provenientes de línter de algodão.

CONCLUSÃO

De acordo com a metodologia empregada, foi possível obter nanoestruturas de celulose, a partir do línter de algodão cv. Delta Opal, que poderão ser utilizados para aplicações de elevado valor agregado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAUN, B.; DORGAN, J.R.; CHANDLER, J.P. Cellulosic Nanowhiskers. Theory and Application of Light Scattering from Polydisperse Spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye Regime. **Biomacromolecules**, v.9, n.4, p.1255–1263, 2008.

JEIHANIPOUR, A.; TAHERZADEH, M.J. Ethanol production from cotton-based waste textiles. **Bioresource Technology**, v.100, n.2, p.1007-1010, 2009.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C.P.; HAMID, N.S.A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on zeta-potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. **Colloids and Surfaces A: hysicochemical and Engineering Aspects**, v.315, n.1-3, p.47-56, 2008.

ROOHANI, M.; HABIBI, Y.; BELGACEM, N.M.; EBRAHIM, G.; KARIMI, A.N.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. **European Polymer Journal**, v.44, n.8, p.2489–2498, 2008.

SCZOSTAK, A. Cotton linters: an alternative cellulosic raw material. **Macromolecular Symposia**, v.280, n.1, p.45-53, 2009.

SHI, N.; SHANNON, T.G.; PELKY, E. Novel use of waste keratin and cotton linter fibers for prototype tissue papers and their evaluation. **BioResources**, v.5, n.3, p.1425-1435, 2010.

SILVA, D.J.; D'ALMEIDA, M.L.O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, v.70, n.7, p.34-52, 2009.

VIEIRA, R.M.; BELTRÃO, N.E.M.; LIMA, R.L.S.; LEÃO, A.B. Produção de sementes do algodoeiro. In: BELTRÃO, N.E.M.; Azevedo, D.M.P. (Ed.). **O Agronegócio do algodão no Brasil**. 2. ed. Brasília: Embrapa, 2008. cap. 17, p.509-533.

XUE, T.; WANG, Z.J.W. Preparation of porous SiC ceramics from waste cotton linter by reactive liquid Si infiltration technique. **Materials Science and Engineering A**, v.527, n.27-28, p.7294–7298, 2010.

ZHAO, H.; KWAK, J.H.; ZHANG, C.; BROWN, H.M.; AREY, B.W.; HOLLADAY, J.E. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v.68, n.2, p.235-241, 2007.

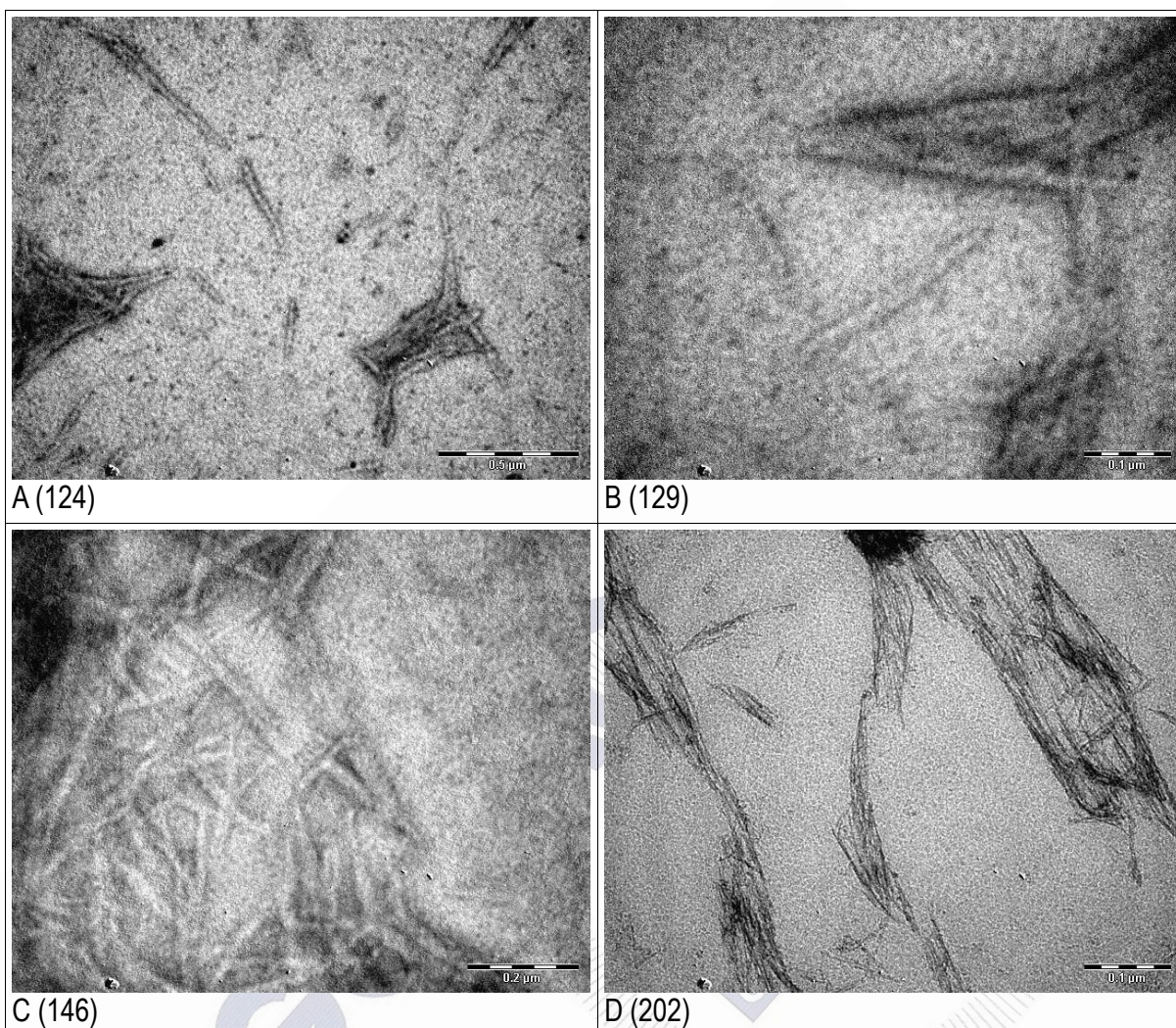


Figura 1: Microscopia eletrônica de transmissão de uma suspensão de nanocristais de celulose. Na foto A, verificam-se aglomerados não totalmente separados de nanocristais, como o representado na foto B. Nas fotos C e D, observam-se cristais mais bem definidos e mais individualizados.

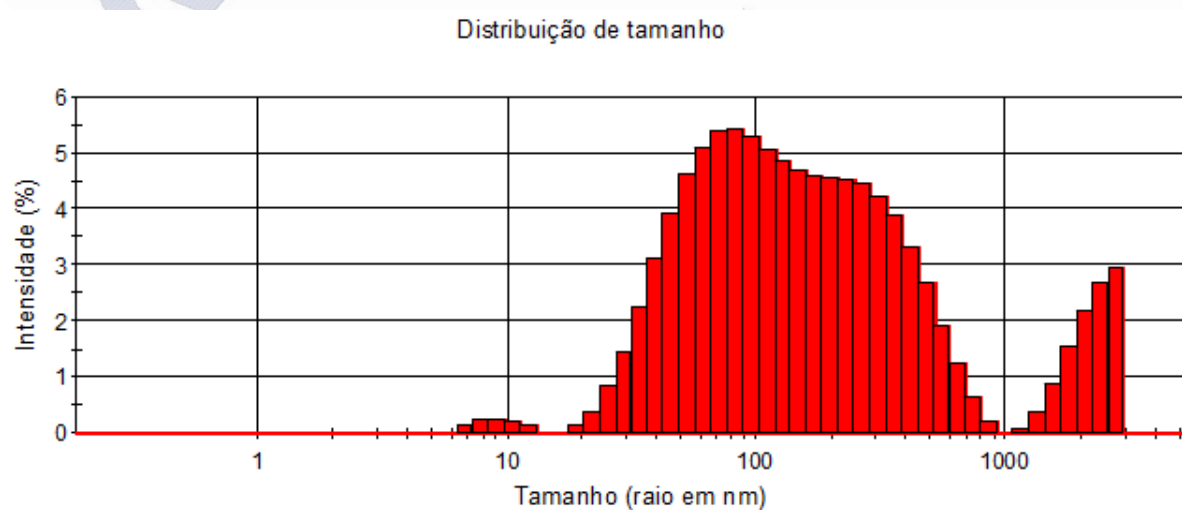


Figura 2: Distribuição de tamanho de partículas contadas de nanocristais de celulose.