

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



---

## NANOFIBRAS DE CELULOSE OBTIDAS A PARTIR DE ALGODÃO COMERCIAL

---

Maria Alice Martins<sup>1,2\*</sup>, Eliângela M. Teixeira<sup>2</sup>, Ana Carolina Corrêa<sup>1,3</sup>, Mariselma Ferreira<sup>2</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Embrapa Instrumentação/CNPDI/LNNA, \*mariaalice@cnpdia.embrapa.br

<sup>2</sup> Universidade Federal do ABC/CCNH, <sup>3</sup> Universidade Federal São Carlos/DEMA

**Projeto Componente:** PC4

**Plano de Ação:** PA2

---

### Resumo

Atualmente, o uso de fibras celulósicas para obtenção dos chamados “whiskers” de celulose é uma nova área de grande interesse para o desenvolvimento de materiais nanocompósitos. O objetivo deste trabalho foi a obtenção e caracterização de nanofibras de celulose obtidas de algodão comercial. As nanofibras obtidas mostraram forma de agulhas finas e homogêneas com comprimento médio de  $151 \pm 50$  nm e diâmetro médio de  $14,9 \pm 5$  nm. Observou-se uma redução na estabilidade térmica da nanofibra em relação à fibra e uma mudança no mecanismo de degradação. A fibra de algodão apresentou boa estabilidade térmica até cerca de  $300^\circ\text{C}$  e a nanofibra até cerca de  $150^\circ\text{C}$ .

**Palavras-chave:** Celulose whiskers; hidrólise ácida; algodão, fibra natural.

**Publicações relacionadas:** M.A. Martins; E.M. Teixeira; A.C. Corrêa; M. Ferreira; L.H.C. Mattoso *J. Mater. Sci.* 2011, 46, 7858.

---

### Introdução

Nos últimos anos, várias pesquisas para a utilização de fibras naturais em materiais compósitos visando novos produtos ou a substituição das fibras sintéticas em produtos já existentes estão sendo desenvolvidas. As fibras vegetais apresentam baixa densidade; baixo consumo de energia na produção; e baixa abrasividade nos equipamentos de processamento. As vantagens destas fibras sobre as sintéticas incluem também aspectos ecológicos, em razão da melhor reciclabilidade e biodegradabilidade [1].

Atualmente, diversificando-se o uso de fibras celulósicas, uma nova tendência tem-se manifestado em segmentos de pesquisas que objetivam a obtenção e uso dos chamados “whiskers” de celulose. Que são obtidos após a hidrólise ácida da celulose, processo no qual acarreta a remoção da

fase amorfa permanecendo a fase cristalina da celulose. Os whiskers têm diferentes razões de aspecto (comprimento/diâmetro (L/D)) dependendo das condições de extração e da origem da celulose. Apresentam-se na forma de finas hastes (acicular) e devido à sua alta área superficial e rigidez, apresentam grande potencial como reforço em matrizes poliméricas [3].

O algodoeiro é uma das principais plantas domesticadas pelo homem e uma das mais antigas, tendo registros de seu uso a mais de 4.000 anos, e é cultivado comercialmente em mais de 65 países. Essa cultura representa no Brasil mais de 60% dos insumos têxteis, e nos Estados Unidos 65%. Cerca de 90% das fibras de algodão comercializadas no mundo são provenientes da espécie *Gossypium hirsutum* [2]. O objetivo deste trabalho foi obtenção e caracterização de nanofibras de celulose obtidas de algodão comercial.

## Materiais e métodos

Cerca de 5 g de fibras de algodão, adquiridas no comércio local, foram dispersas em 100 mL de solução de ácido sulfúrico 6.5M a 45 °C, sob agitação por 75 minutos. O ácido sulfúrico foi removido por centrifugação. A suspensão resultante foi submetida à diálise e armazenada sob refrigeração.

O teor de lignina foi determinada de acordo com a norma TAPPI- T222 om-88. O conteúdo de holocelulose (celulose + hemicelulose) foi obtido de acordo com a norma TAPPI T19m-54. A  $\alpha$ -celulose foi removida da holocelulose através de extração em meio básico. Experimentos em triplicata

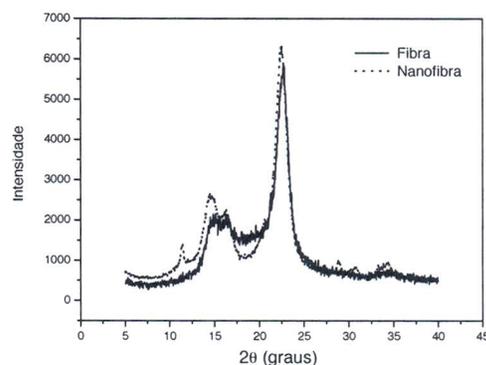
DRX foi realizado em um equipamento VEB Carl Zeiss-Jena URD-6, usando  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) operando a 40 kV e 20 mA. O índice de cristalinidade ( $I_c$ ) da celulose foi calculado através da equação:  $I_c = 1 - I_1/I_2$ , onde  $I_1$  = intensidade do máximo de difração, relacionada à parte cristalina ( $2\theta = 22,6^\circ$ ) e  $I_2$  = intensidade do mínimo de difração, relacionada à parte amorfa ( $2\theta = 18^\circ$ ).

Os ensaios de TG/DTG foram realizados a taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte (nitrogênio) da temperatura ambiente até 800 °C no equipamento Q500 da TA Instruments. O estudo por microscopia eletrônica de varredura foi realizado utilizando-se um microscópio de varredura da marca Zeiss modelo DSM 960, operando a 20 kV na modalidade de SEI (elétrons secundários). Ensaios de microscopia eletrônica de transmissão foram feitos em um microscópio TECNAI G<sup>2</sup>. Uma gota da suspensão diluída de nanofibras foi depositada num porta-amostra de carbono (400 mesh) e secas a temperatura ambiente. Em seguida, foram coradas com uma solução 1,5 % de acetato de urânio por 2 minutos.

## Resultados e discussão

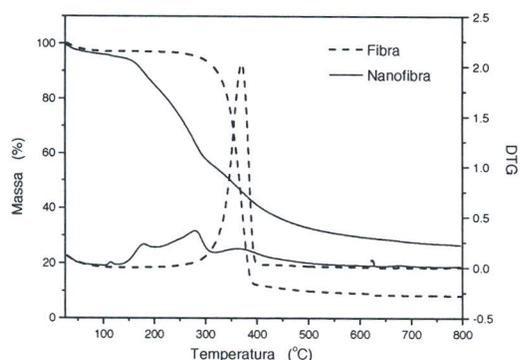
Rowell *et al* [4] demonstraram que a composição química de fibras lignocelulósicas influencia as suas propriedades mecânicas e estrutura física, sendo que o conteúdo de lignina e hemicelulose têm efeito sobre a resistência à tração. A composição química média da fibra de algodão apresentou alta porcentagem de celulose, 88%, baixo conteúdo de lignina, aproximadamente 5%, e 8% de hemicelulose, indicando que esta fibra é adequada para obtenção de nanofibras. Somente a fase cristalina da celulose presente na fibra pode ser convertida em nanofibras de celulose altamente cristalina.

Nas últimas décadas, a medida do índice de cristalinidade ( $I_c$ ) tem recebido muita atenção por razões de aplicações comerciais e devido à importância que estes materiais vêm despertando na área industrial. Na Fig. 1 são apresentados os difratogramas da fibra de algodão e da nanofibra. A fibra de algodão comercial apresentou  $I_c$  de 77% e ocorreu um aumento de cerca de 20% em relação a das nanofibras, com  $I_c$  igual a 91%.



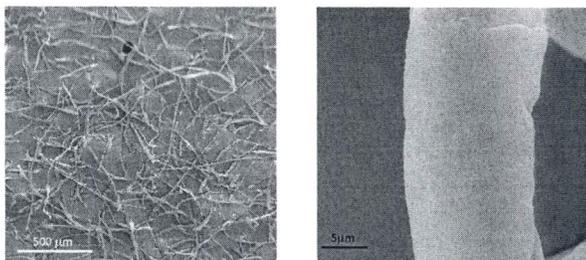
**Figura 1** - Difratogramas de raios-X da fibra de algodão e das nanofibras.

A Fig. 2 mostra para comparação, as curvas de TG/DTG para a fibra e para a nanofibra. As curvas da fibra mostram dois processos de perda de massa, uma pequena variação de massa (aproximadamente 2%) entre 50 e 100 °C devido à remoção de umidade. O segundo que ocorre com uma variação acentuada a partir de aproximadamente de 300 °C é devido à decomposição da hemicelulose e ligações da celulose. As curvas das nanofibras apresentaram um comportamento diferente do observado para a fibra de algodão, as nanofibras mostraram um processo de decomposição complexo e em várias etapas. Este comportamento pode estar relacionado ao processamento realizado na fibra e pode indicar que resíduos dos reagentes usados como ácido sulfúrico podem estar presentes nas nanofibras obtidas [5]. Observa-se que ocorreu uma redução na estabilidade térmica da nanofibra em relação à fibra e uma mudança no mecanismo de degradação. A fibra de algodão apresentou boa estabilidade térmica até cerca de 300 °C com um pico máximo da curva de DTG em cerca de 370 °C e a nanofibra apresentou boa estabilidade até aproximadamente 150 °C e o pico mais pronunciado da curva de DTG ocorreu em cerca de 280 °C.



**Figura 2** - Curvas de TG/DTG para fibra de algodão e nanofibra em atmosfera de nitrogênio, 10 °C/min.

As Fig. 3 e 4 apresentam micrografias representativas da fibra de algodão e das nanofibras. As micrografias obtidas por MEV (Fig. 3) mostraram que as fibras apresentam comprimento entre 500-1000  $\mu\text{m}$ , e diâmetro entre 25-27  $\mu\text{m}$ . A superfície é lisa e homogênea, com formato circular e pouca variação no diâmetro. As nanofibras possuem forma de agulhas finas e homogêneas com diâmetro pequeno, Fig 4. As dimensões determinadas foram: comprimento médio de  $151 \pm 50$  nm e diâmetro médio de  $14,9 \pm 5$  nm, resultados obtidos utilizando o ImageJ software com pelo menos 120 medidas.



**Figura 3** – Micrografias obtidas por MEV das fibras de algodão, 50x (A) e 3000x (B).



**Figura 4** - Micrografia obtida por MET das nanofibras de algodão.

## Conclusões

As nanofibras foram obtidas com sucesso a partir do algodão comercial. As nanofibras obtidas mostraram forma de agulhas finas e homogêneas com comprimento médio de  $151 \pm 50$  nm e diâmetro médio de  $14,9 \pm 5$  nm. Observou-se uma redução na estabilidade térmica da nanofibra em relação à fibra e uma mudança no mecanismo de degradação. A fibra de algodão apresentou boa estabilidade térmica até cerca de 300 °C e a nanofibra até cerca de 150 °C. A fibra de algodão comercial apresentou  $I_c$  de 77% e as nanofibras obtidas igual a 91%.

## Agradecimentos

Os autores agradem ao CNPq, FINEP, EMBRAPA, Rede AgroNano, UFABC, CAPES e FAPESP.

## Referências

1. A.K. Bledzki, J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, 1999, 24, 221.
2. N.E.M. Beltrão, *O Agronegócio do Algodão no Brasil*, Brasília, 1999.
3. K.R. Teodoro; E.M. Teixeira; A.C. Corrêa, A.C.; J.M. Marconcini; L.H.C. Mattoso *Polímeros*, 2011, 21, 280.
4. R.M. Rowell; R.A. Young, J.K. Rowell, *Paper and Composites from Agro-Based Resources*, Lewis Publishers, New York, 1997.
5. J. Yi; Q. Xu; X. Zhang; H. Zhang *Polymer*, 2008, 49, 4406.