

ISSN 2175-8395

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

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2013): tiragem 50

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 VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

CARACTERIZAÇÃO DE *NANOWHISKERS* DE LÍNTER DE ALGODÃO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Ariana S. Moraes^a, Daiana K. Deda^b, Morsyleide F. Rosa^c, José Manoel Marconcini^d, Luiz H. C. Mattoso^d, Fabio L. Leite^{b*}

^a Departamento de Biologia (DBio), Grupo de Pesquisa em Nanoneurobiofísica (GNN)/UFSCar, Sorocaba/SP. ariana_smoraes@yahoo.com.br; ^b Departamento de Física, Química e Matemática (DFQM), Grupo de Pesquisa em Nanoneurobiofísica (GNN)/UFSCar, Sorocaba/SP. daianakdn@gmail.com; fabioleite@ufscar.br; ^c EMBRAPA CNPAT, Fortaleza/CE. morsyleide@gmail.com; ^d EMBRAPA CNPDIA, São Carlos/SP. jose.marconcini@embrapa.br; luiz.mattoso@embrapa.br

Projeto Componente: PC4 Plano de Ação: PA2

Resumo

A necessidade de solucionar questões referentes ao impacto causado ao ecossistema pelo descarte indevido de materiais plásticos sugere alternativas promissoras no desenvolvimento de bionanocompósitos baseados em matrizes poliméricas e fibras vegetais (nanocristais ou *nanowhiskers*) de amido ou celulose. Este trabalho tem o objetivo de caracterizar *nanowhiskers* de línter de algodão através da microscopia de força atômica a fim de se obter medidas preliminares das dimensões deste componente de fase de reforço de bionanocompósitos.

Palavras-chave: Nanowhiskers, Microscopia de Força Atômica, bionanocompósito, polímeros.

Introdução

Na última década, grande atenção tem-se dispensado ao estudo e ao desenvolvimento de biopolímeros, visto que estes se apresentam como uma solução promissora para a redução/eliminação de resíduos provenientes de materiais plásticos, que uma vez descartados permanecem por longos períodos na natureza. Além de serem degradados facilmente, os filmes biopoliméricos são excelentes veículos para a incorporação de uma variedade de aditivos como antioxidantes, agentes antifúngicos, agentes antimicrobianos e nutrientes (RHIM; ND, 2007).

Bionanocompósitos baseados na utilização de fibras celulósicas na matriz polimérica, têm se mostrado como uma excelente alternativa para o aproveitamento de resíduos gerados na prensagem de línter de algodão e mesocarpo de dendê (processo envolvido na produção de biodiesel) (MORAIS et al., 2012). Nesse aspecto, o desenvolvimento de alternativas tecnológicas avançadas e inovadoras tem o potencial de agregar mais valor tanto à cultura do algodão quanto à produção de biodiesel, alcançando-se um aproveitamento quase integral dos produtos gerados (CASSALES et al., 2011).

Tem-se o conhecimento de que celuloses nativas

quando submetidas à hidrólise ácida podem facilmente se quebrar em microcristais. (BATTISTA, 1950). Quando esses microcristais ou *nanowhiskers* se dispersam homogeneamente em uma matriz polimérica, ainda que em baixas concentrações, conferem maior resistência mecânica e estabilidade térmica ao bionanocompósito. Tal fato atende à tentativa de desenvolvimento de produtos biodegradáveis com melhor desempenho, além de evidenciar um aumento da consciência ambiental. Dessa forma, o uso de *nanowhiskers* de celulose surge como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de filmes e compósitos nanoestruturados biodegradáveis (CASSALES et al., 2011).

Diante da necessidade de investigação das propriedades das *nanowhiskers* para melhor definir seu emprego em biocompósitos, este trabalho teve como objetivo caracterizar morfologicamente as *nanowhiskers* de línter, utilizando a Microscopia de Força Atômica (AFM), a fim de obter medidas preliminares das dimensões desse componente de fase de reforço para bionanocompósitos.

Materiais e métodos

A amostra de *nanowhiskers* de línter foi extraída

por hidrólise ácida baseado no método descrito por Cassales et al (2011), com modificações. Uma amostra de línter do cultivar Delta Opal foi agitada mecanicamente a uma razão de 1:20 (m/v) de ácido sulfúrico aquoso concentrado (60% m/m) a 45°C por 60 minutos. Em seguida, a suspensão foi centrifugada durante 15 minutos a 13.000 rpm em centrífuga CR22GIII de alta velocidade e refrigerada. O precipitado foi ressuspenso em água destilada e dialisadas com água de torneira até atingir pH de 6-7. O processo de centrifugação foi repetido por três vezes (MORAIS et al., 2013), resultando em uma suspensão de línter de algodão de 27,6 g/L de concentração.

A amostra foi diluída a várias concentrações em água MiliQ (0,1 a 1,0 g/L) a fim de se obter as melhores condições para análise das nanowhiskers de línter por AFM. Algumas gotas da suspensão da amostra diluída foram depositadas sobre a superfície de mica muscovita seguido de um processo de secagem à temperatura ambiente, com períodos entre 12h e 48h. As imagens foram obtidas em um microscópio de força atômica Veeco MultiMode com controlador NanoscopeV em modo contato, utilizando-se cantilever de nitreto de silício (Si_3N_4), com 30kHz de frequência de ressonância e ponta com raio de 15 nm. As amostras foram analisadas à uma temperatura de 20°C, obedecendo-se a condição de umidade relativa do ar $\leq 40\%$, com valor médio de 35%.

Resultados e discussão

A concentração de 0,1 g/L (0,36% m/v) e a de 1 g/L (3,6% m/v) se apresentaram como as mais passíveis de análise em se tratando da caracterização das fibras. No estudo realizado em uma área de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ (Fig. 1A), pode-se observar as fibras dispersas na mica. Estas imagens com menores concentrações onde fibras isoladas podem ser analisadas possibilitam medir o comprimento e o diâmetro das nanowhiskers. A Fig. 1B apresenta uma imagem das fibras obtida em área de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, nas quais se tem uma melhor visualização das fibras.

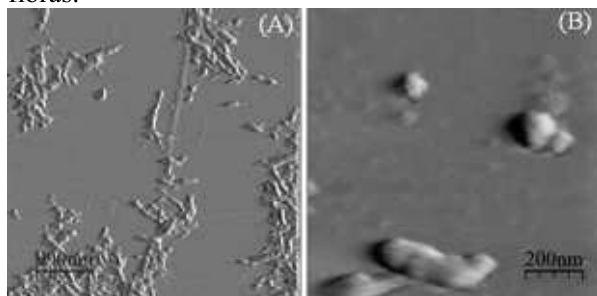


Fig. 1. Imagens de nanowhiskers de línter: (A) com

concentração de 0,1g/L, feitas por AFM, em uma área de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ e (B) com concentração de 1 g/L, em uma área de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. Sensibilidade= 79,57 nm/V, $k= 0,2391 \text{ N/m}$, tempo de secagem= 24 h.

Nesta caracterização foram obtidas medidas de comprimento médio de $140 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ (comprimento \pm EP), variando entre 99 nm e 200nm ($n = 20$), e diâmetro médio de $7\text{nm} \pm 1\text{nm}$ (diâmetro \pm EP), variando entre 5nm e 13 nm ($n = 20$).

O tempo de secagem também influenciou significativamente nas características do filme de *nanowhiskers* analisado. A amostra com concentração de 0,1 g/L foi submetida a um tempo de secagem de 48h, a temperatura ambiente. As imagens obtidas possibilitam a observação das fibras isoladas, mas também de aglomerados de fibras, diferindo da amostra de mesma concentração submetida a um menor tempo de secagem, o que indica a influência da presença da água no comportamento e no tamanho das fibras.

Os valores médios dos diâmetros das fibras de nanowhiskers ($n= 20$), obtidas nas diferentes concentrações, estão apresentados na Tab. 1. A partir desses valores foram calculadas as médias de comprimento e diâmetro das fibras, utilizando a Equação 1 (WANG; CHEN 2007):

$$W^2 = 16 R_T \cdot R_S \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, W é a largura da imagem R_T é o raio da ponta (15 nm de acordo com especificações do fabricante) R_S é o raio da amostra.

Utilizando a Equação 1, foi possível obter o valor médio das medidas das fibras analisadas em diferentes concentrações, sendo o comprimento médio de $158 \text{ nm} \pm 9 \text{ nm}$ (comprimento \pm EP) e o diâmetro médio de $12 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ (diâmetro \pm EP). Esses valores estão próximos aos descritos na literatura, como, por exemplo, no trabalho realizado por Morais et al (2013) que relatou comprimento médio de 177 nm e diâmetro médio de 12 nm na análise de uma amostra semelhante de nanowhiskers de línter com uma concentração de 4% m/v, através da análise de imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Tab. 1. Valores médios de comprimento e diâmetro de *nanowhiskers* de línter, obtidos a partir da análise de imagens de AFM obtidas com diferentes concentrações da amostra (n amostral = 20), e diferentes tempos de secagem. As medidas foram corrigidas com a Equação 1.

Concentração (g/L)	Tempo de secagem	Comprimento médio* (nm)	Diâmetro médio** (nm)
1	12h	202 ± 33	34 ± 7
0,5	48h	137 ± 28	5 ± 1
0,1	24h	140 ± 15	7 ± 1
0,1	48h	156 ± 13	5 ± 1
Valor médio total		158 ± 9	12 ± 6

*(Comprimento ± EP)

** (Diâmetro ± EP)

Conclusões

A caracterização por AFM de *nanowhiskers* de línter submetidos ao processo de secagem por 12 h, 24 h e 48 h evidenciaram importantes aspectos relacionados à influência da água na forma de dispersão das fibras no substrato. Quando analisados os *nanowhiskers* com secagem de até 12h, foram obtidas medidas de comprimento e diâmetro maiores quando comparadas às medidas obtidas das amostras com secagem de 24h e 48h, devido, possivelmente, à água absorvida ainda contida na amostra. A concentração da amostra também influenciou significativamente na obtenção das imagens, de maneira que em baixas concentrações, as fibras permaneceram isoladas o que favoreceu a obtenção de melhores imagens e uma análise mais correta das suas dimensões. As melhores condições foram observadas na concentração de 0, 1 g/L e tempo de secagem de 24h, que resultaram nas medidas de comprimento médio de 158 nm ± 9 nm (comprimento ± EP) e diâmetro médio de 12 nm ± 6 nm (diâmetro ± EP).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

À FAPESP (Proc. 2007/05089-9; 2010/04599-6; 2009/09120-3).

Ao cultivar Delta Opal pelo fornecimento das fibras de línter de algodão.

À EMBRAPA CNPAT pela preparação por hidrólise ácida e fornecimento da suspensão de *nanowhiskers* de línter de algodão.

À EMBRAPA CNPDIA pelo fomento de estágio, parte do Plano de Ação 2 vinculado ao Projeto Componente de Bionanocompósitos.

Referências

BATTISTA, O. A. Hydrolysis and crystallization of cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 42, n. 3, p. 502-507, 1950.

CASSALES, A. R.; MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; ALEXANDRE, L. C.; NORÕES, A. K. M.; MOTA, M. C. G. Potencial zeta e tamanho de partículas de nanoestruturas celulósicas derivadas de línter por hidrólise ácida. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ALGODÃO, 8.; COTTON EXPO, 1, SÃO PAULO, 2011. EVOLUÇÃO DA CADEIA PARA CONSTRUÇÃO DE UM SETOR FORTE: ANAIS. CAMPINA GRANDE, PB. EMBRAPA ALGODÃO, 2011, p. 1897-1902.

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 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS 1., 2012, João Pessoa – PB. Embrapa Algodão, 2012, p. 224-228.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; SOUZA-FILHO, M. S. M.; NASCIMENTO, L. D.; NASCIMENTO, D. M.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, v. 91, p. 229-235, 2013.

RHIM, J.; ND, P. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 47, n.4, p. 411–433, 2007.

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