

**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

1. 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





## NANOFIBRAS CELULÓSICAS COLORIDAS

Eliangela de Moraes Teixeira<sup>1</sup>, Kelcilene Bruna Ricardo Teodoro<sup>1,2</sup>, Thalita Jéssika Bondancia<sup>1,2</sup>, Ana Carolina Corrêa<sup>1,3</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP \*mattoso@cnpdia.embrapa.br

<sup>2</sup>Depto. de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos/SP

<sup>3</sup>Depto. de Engenharia de Materiais -UFSCar, 13565-905, São Carlos/SP

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

### Resumo

Nanofibras de algodão branco e colorido (verde, marrom e rubi) foram obtidas via hidrólise ácida das fibras. Morfologia, cristalinidade e estabilidade térmica destas foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X e termogravimetria. As nanofibras apresentaram alta cristalinidade e forma agulhada características dos chamados “whiskers” de celulose. As dimensões variaram de 85-225 nm de comprimento e 6-18 nm de diâmetro. Nanofibras coloridas apresentaram alta cristalinidade relativa à fibra de origem e similar estabilidade térmica entre elas.

**Palavras-chave:** algodão colorido, nanofibras coloridas de celulose.

### Introdução

Suspensões aquosas de monocristais de celulose podem ser preparadas por hidrólise ácida gerando-se partículas coloidais denominadas de nanofibras de celulose de alta cristalinidade. Estas podem se apresentar com aspecto físico de finas hastes agulhadas de dimensões nanométricas com alta razão comprimento/diâmetro. São empregadas como reforço para matrizes poliméricas e os nanocompósitos resultantes geralmente apresentam propriedades superiores de estabilidade térmica, resistência mecânica e de permeação de líquidos e gases, mesmo presentes em baixa concentração (DUFRESNE, 2006). Entre outros pontos relevantes que estimulam o seu emprego destacam seu caráter biodegradável, baixo custo e o fato de serem obtidos a partir de fontes naturais renováveis altamente abundantes. Fibras de algodão constituem uma opção bastante interessante quanto ao seu uso para obtenção destas nanofibras, visto que, seu teor de celulose é superior em relação às fibras lignocelulósicas, o que evita o processo

intermediário de branqueamento para remoção de outros constituintes não celulósicos. Neste estudo, investigou a possibilidade de obtenção de nanofibras coloridas, oriundas de fibras de algodão naturalmente colorido, desenvolvidas a partir de melhoramento genético realizados por pesquisadores da Embrapa Algodão/PB. Caracterizações morfológicas, estruturais e estabilidade térmica foram avaliadas. Aplicações futuras de tais nano-materiais direcionam-se à obtenção de nanocompósitos empregando-se matrizes poliméricas biodegradáveis.

### Materiais e métodos

A extração das nanofibras de foi feita por hidrólise. O ácido empregado foi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6,5 M, Synth) a 45°C e 75 minutos, sob vigorosa agitação. A suspensão resultante foi diluída com água gelada e foi submetida à centrifugação e diálise em água para a remoção do excesso de ácido (pH entre 6 e 7). Em seguida a esta foi sonificada por 5 minutos. Parte da



suspensão foi seca em estufa com circulação de ar, a 50°C por cerca de 12 hs.

A morfologia foi investigada por MET, empregando-se um microscópio Tecnai™ G2 F20, por deposição de uma alíquota diluída da suspensão em gride de cobre, e corada com solução de acetato de uranila 1,5%.

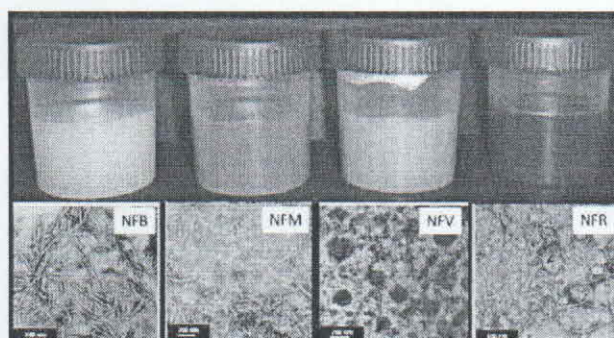
Os difratogramas de R-x foram obtidos para as fibras originais e para as suas respectivas nanofibras. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e no intervalo de ângulos 2θ de 5 a 40°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Universal de raios-X, Carl-Zeiss-Jena, modelo URD6 a uma velocidade de 1,2°/min operando a uma potência de 40 KV/20 mA e radiação de CuKα (λ = 1.5406Å). O índice de cristalinidade das fibras e nanofibras (I<sub>c</sub>) foram calculados utilizando-se a

$$I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \times 100\% \text{ onde } I_1 \text{ corresponde à}$$

altura referente à fase amorfa (2θ ~ 18°) e I<sub>2</sub> corresponde à altura referente à fase cristalina (2θ ~ 22°) em relação à linha base. A temperatura de decomposição térmica das fibras foi avaliada empregando-se termogravimetria utilizando-se um equipamento da TA Q500 (TA Instruments) nas condições: massa: 11,00 ± 0,50 mg; atmosfera: ar sintético; fluxo 60 mL min<sup>-1</sup>; razão de aquecimento: 10°C min<sup>-1</sup>; intervalo de temperatura: 25°C a 900°C e porta amostra de platina.

### Resultados e discussão

A Figura 1 mostra as suspensões de nanofibras resultantes e as suas respectivas micrografias de MET.



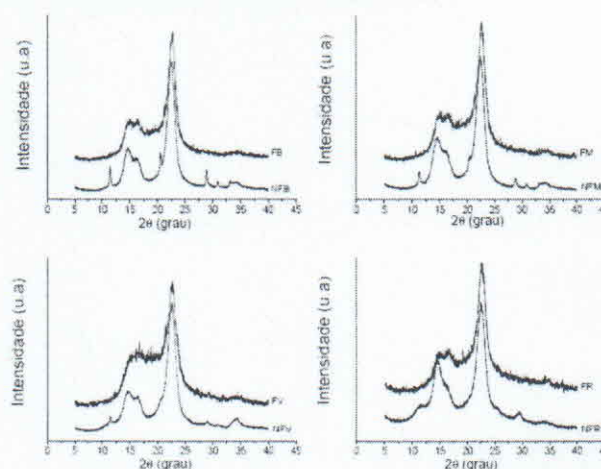
**Fig. 1.** Suspensões de nanofibras de algodão (acima) e suas respectivas micrografias de MET: NFB - nanofibra branca; NFM - nanofibra marrom; NFV - nanofibra verde e NFR - nanofibra rubi.

Através da Figura 1 nota-se a alta estabilidade das suspensões indicando a presença de íons sulfatos na superfície das nanofibras e a eficácia da hidrólise. As nanofibras apresentaram a tendência em manter a coloração original da fibra e morfologia agulhada. As dimensões médias das nanofibras são apresentadas

**Tabela 1.** Valores de comprimento e diâmetro médio das diversas nanofibras obtidos por MET.

| Amostra | Comprimento médio (nm) | Diâmetro médio (nm) |
|---------|------------------------|---------------------|
| NFB     | 135 ± 40               | 14 ± 4              |
| NFM     | 140 ± 45               | 11 ± 3              |
| NFV     | 180 ± 45               | 13 ± 2              |
| NFR     | 130 ± 25               | 10 ± 4              |

Os valores apresentados na Tabela 1 estão próximos aos já reportados na literatura para nanofibras de algodão microcristalino (DONG 1998; DUFRESNE, 2006). As dimensões foram bastante similares entre as nanofibras de diferentes cores. Os difratogramas de R-x das fibras originais e suas respectivas nanofibras são mostrados na Figura 2 e os valores de I<sub>c</sub> são dados na Tabela 2.



**Fig. 2.** Difratogramas de r-x das fibras de algodão (FB - fibra branca; FM - fibra marrom; FV - fibra verde; FR - fibra rubi) e suas respectivas nanofibras (NFB - nanofibra branca; NFM - nanofibra marrom; NFV - nanofibra verde e NFR - nanofibra rubi).

**Tabela 2.** Índice de cristalinidade (I<sub>c</sub>) das fibras e respectivas nanofibras.

| Colaboração | Fibra I <sub>c</sub> (%) | Nanofibra I <sub>c</sub> (%) |
|-------------|--------------------------|------------------------------|
| Branca      | 77                       | 91                           |
| Marrom      | 75                       | 91                           |
| Verde       | 63                       | 90                           |
| Rubi        | 77                       | 87                           |

Observa-se que o aumento da cristalinidade das nanofibras relativamente às fibras deu-se para todas as elas sendo que este aumento foi maior da FV para NFV cujo perfil do difratograma (Fig. 2) foi o mais modificado com a transição fibra-nanofibra.



Com relação à estabilidade térmica das nanofibras, conforme pode ser constatado através da Tabela 3, as mesmas foram mais susceptíveis a efeitos termo-oxidativos, degradando-se em temperaturas menores em relação às fibras de origem. Os grupos sulfatos introduzidos na superfície das nanofibras após a hidrólise, exercem efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica. Desta forma, nanofibras de celulose obtidas via hidrólise com ácido sulfúrico degradam-se em temperaturas menores do que sua fibra de origem (ROMAN, 2004; WANG, 2007).

Independentemente da cor, a estabilidade térmica das nanofibras foi próxima e em torno de 200°C

**Tabela 3.** Temperatura inicial de degradação térmica ( $T_{id}$ ) em atmosfera de ar das fibras e nanofibras secas.

| Colaboração | Fibra ( $T_{id}$ ) (°C) | Nanofibra ( $T_{id}$ ) (°C) |
|-------------|-------------------------|-----------------------------|
| Branca      | 77                      | 91                          |
| Marrom      | 75                      | 91                          |
| Verde       | 63                      | 90                          |
| Rubi        | 77                      | 87                          |

### Conclusões

Foi possível a obtenção de nanofibras coloridas a partir da hidrólise ácida de fibras de algodão naturalmente coloridas. As mesmas apresentaram dimensões nanométricas com dimensões de 85-225 nm de comprimento e 6-18 nm de diâmetro. As nanofibras apresentaram alta cristalinidade e, independentemente da cor, a estabilidade térmica das nanofibras foi similar e próxima de 200°C

### Agradecimentos

CNPQ, FINEP/MCT, CNPDIA, EMBRAPA ALGODÃO, FAPESP.

### Referências

DUFRESNE, A. Comparing the Mechanical Properties of High Performances Polymer Nanocomposites from Biological Sources. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Stevenson, v. 6, n. 2, p. 322-330, 2006. DONG, X. M.; REVOL, J-F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose **Cellulose**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 19-32, 1998.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. **Biomacromolecules**, Washington, v. 5, n. 5, p. 1671, 2004.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, [S. l.], v. 48, n. 12, p. 3486-3493, 2007.