

**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

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 DE SISAL OBTIDAS SOB CONDIÇÕES ÁCIDAS

Kelcilene Bruna Ricardo Teodoro^{1,2}, Thalita Jéssika Bondancia², Eliangela de Moraes Teixeira¹, Franciéli Borges de Oliveira¹, Luiz Henrique Capparelli Mattoso^{1*}

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

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

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

Resumo

Fibras de sisal foram submetidas ao processo de branqueamento e subsequente hidrólise ácida. Esta foi realizada sobre a fibra de sisal com a finalidade de extrair nanofibras celulósicas. As nanofibras obtidas foram caracterizadas segundo rendimento do processo por gravimetria, aspectos morfológicos (forma, comprimento e diâmetro) por microscopia eletrônica de transmissão (MET), cristalinidade por difração de raios-X (DRX) e estabilidade térmica por análise termogravimétrica (TG).

Palavras-chave: sisal, sisal branqueado, nanofibras de sisal.

Introdução

A celulose é o biopolímero mais abundante da Terra e tem atraído um grande interesse em sua utilização como reforço em nanocompósitos. (BHATTACHARYA et al., 2008). Tal interesse pode ser atribuído a entidades nanométricas designadas fibrilas, que participam da construção de fibras vegetais e que possuem alta resistência mecânica. (HUBBE et al., 2008). As fibrilas são constituídas por um conjunto de cadeias de celulose empacotadas. A agregação das fibrilas forma estruturas maiores conhecidas como agregados fibrilares que atuam como agentes de reforço em uma matriz amorfa constituída por lignina e hemicelulose, tais constituintes sustentam os diferentes tecidos das fibras vegetais (SILVA et al., 2009). Ela apresenta ainda a versatilidade de, sob controladas condições de hidrólise ácida, poder gerar nanoestruturas altamente cristalinas conhecidas como “whiskers” os quais apresentam módulo elástico em torno de 150 GPa, superior ao das convencionais fibras de vidro (85 GPa) e aramidadas (65 GPa) (MORÁN et al., 2008). As nanofibras celulósicas são estruturas que possuem

alta cristalinidade em função da remoção da fase amorfa, apresentando diâmetros máximos de até 100 nm e comprimentos até 1 µm dependendo da celulose de origem (HUBBE et al., 2008).

A fibra de sisal é a principal fibra dura produzida no mundo, correspondendo a, aproximadamente, 70% da produção comercial de todas as fibras desse tipo. A partir da fibra de sisal pode-se extrair nanofibras da celulose para aplicações em nanotecnologia, especialmente na área de nanocompósitos poliméricos constituindo, dessa forma, uma alternativa para manter o equilíbrio ambiental (devido ao seu caráter renovável e biodegradável) e agregação de valores de produtos do setor da agricultura.

Neste trabalho, a partir da fibra de sisal branqueada, realizou-se a hidrólise ácida com H₂SO₄ para se obter nanofibras.

Materiais e métodos

As fibras de sisal foram branqueadas a partir de uma solução composta por ácido acético (80%) e ácido nítrico (70%), à cerca de 70°C, onde permaneceram

imersas sob constante agitação por 30 minutos. Após esse tempo, foi adicionada água deionizada gelada e, então, procedeu-se uma filtração a vácuo até que as fibras se apresentassem neutras. Em seguida, foram lavadas com etanol e secas em estufa de circulação de ar a 50°C por 24 h. Após secas, as fibras foram moídas em moinho de facas e, então, submetidas ao processo de extração de nanofibras de celulose. Este processo foi realizado via hidrólise ácida, onde se usou uma solução de ácido sulfúrico (60%) à 45°C. As fibras foram imersas à essa solução e mantidas sob a vigorosa e constante agitação (cerca de 4000 rpm) de um agitador mecânico, durante 75 minutos. Em seguida, água deionizada gelada foi adicionada ao sistema, o qual foi agitado por mais 20 minutos. Centrifugação e diálise foram processos também realizados a fim de diminuir a concentração do ácido e neutralizar a suspensão. Esta passou por 5 minutos de sonificação e, então, secagem em estufa com circulação de ar a 50°C por 12 horas.

O cálculo do rendimento do processo foi realizado a partir de alíquotas da suspensão, bem como as análises morfológicas por MET. Neste caso, uma alíquota da suspensão foi diluída em água destilada e corada com solução de acetato de uranila 1,5% e, então, depositada em um gride de cobre para posterior análise em um microscópio Tecnai™ G2 F20.

As amostras de nanofibras utilizadas foram secas em estufa de circulação para as determinações de cristalinidade e estudo de estabilidade térmica. As caracterizações de difração de raios-X foram feitas em um difratômetro Universal, Carl-Zeiss-Jena, modelo URD6 a uma velocidade de 1,2°/min operando a uma potência de 40 KV/20 mA e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), à temperatura ambiente e intervalo de ângulos 2θ de 5 a 40°.

As análises termogravimétricas das fibras e nanofibras foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, TA Q500, nas condições: massa: $11,0 \pm 0,5$ mg; atmosfera: ar sintético; vazão de gás 60 mL min^{-1} ; razão de aquecimento: $10^\circ\text{C min}^{-1}$; intervalo de temperatura: 25 a 600°C e porta amostra de platina.

Resultados e discussão

O teor de lignina remanescente na fibra de sisal branqueado foi avaliado em 5,5%, valor significativamente baixo quando comparado ao teor de 11,5% da fibra original. O rendimento do processo de extração de nanofibras, seguido por sonificação alcançou valores de 63,0%.

A Figura 1 mostra a fibra de sisal branqueada, a suspensão de nanofibras resultante e a micrografia de MET.

Observa-se na Figura 1 a forma agulhada das nanofibras e com auxílio do programa ImageJ, calculou-se o diâmetro e comprimento médio das nanofibras. Os valores foram: $6,0 \pm 2,0$ e 150-450 nm de diâmetro e comprimento, respectivamente.

Trabalhos encontrados na literatura envolvendo nanofibras de sisal, revelaram valores de diâmetro avaliados via microscopia de força atômica (MFA) de $30,9 \pm 12,5$ nm (MORÁN et al., 2008) e por MET em torno de $4,0 \pm 1,0$ nm (RODRIGUEZ et al., 2006). Neste último, o comprimento médio obtido foi em torno 250 ± 100 nm. Logo, os valores obtidos corroboram com a literatura.

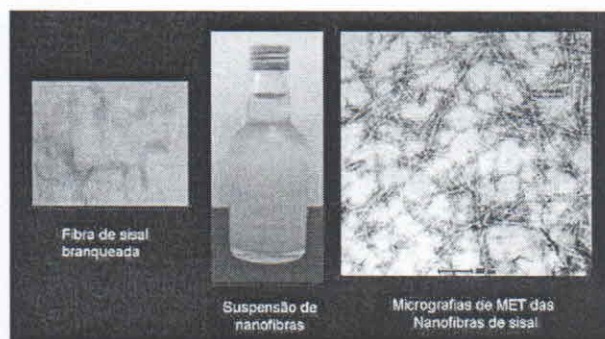


Fig. 1. Fibra de sisal branqueada, suspensão de nanofibras obtida a partir da fibra e micrografia de MET (escala: 200 nm).

Nas Figuras 2 e 3 encontram-se os difratogramas e as curvas de TG e dTG da fibra branqueada e nanofibras.

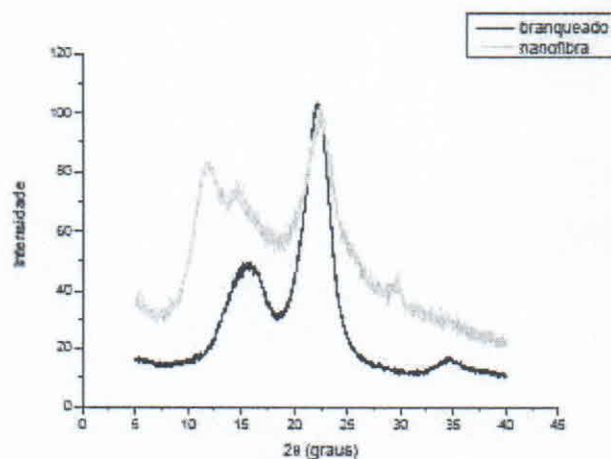


Fig. 2. Difratograma de raios-X da fibra branqueada e das nanofibras.

Observa-se uma redução da cristalinidade da nanofibra em relação à fibra contrário ao esperado. Esse resultado sugere que as condições de hidrólise empregada, podem estar acarretando a degradação da nanofibra de celulose, apesar de tê-las obtido. Estudos adicionais sobre otimização das condições de extração de nanofibras de sisal estão em progresso. Apesar disto, observa-se através da Fig. 3 e Tabela 1 que as nanofibras obtidas apresentaram alta estabilidade térmica, maior até que a da fibra de origem.

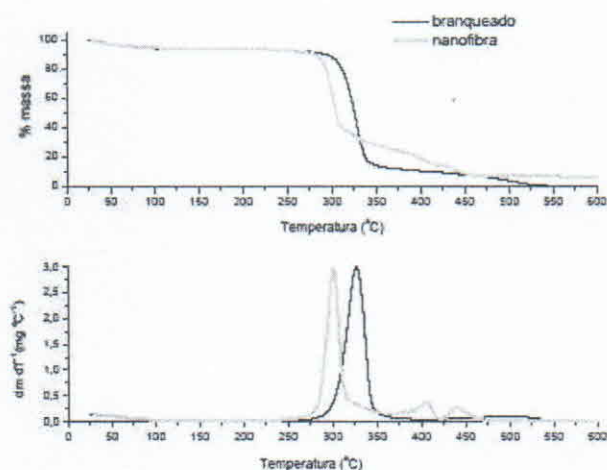


Fig. 3. Curvas de TG e dTG da fibra branqueada e nanofibras.

O índice de cristalinidade e a temperatura inicial de degradação térmica (T_{id}) das amostras encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Índice de cristalinidade (I_c) e temperatura inicial de degradação térmica (T_{id}) da fibra branqueada de sisal e de suas nanofibras.

Amostra	I_c (%)	T_{id} (%)
Sisal branqueado	80	250
Nanofibra	62	285

Conclusões

Através do estudo realizado, pôde-se obter nanofibras a partir da fibra de sisal de alto rendimento (63,0%) cujas dimensões médias foram de $6,0 \pm 2,0$ nm e 150-450 nm de diâmetro e comprimento respectivamente. As nanofibras resultantes apresentaram alta estabilidade térmica, porém, mostram menor cristalinidade que a fibra de sisal indicando que um certo nível de degradação da celulose pode ter ocorrido. Dessa forma as condições de extração devem ser otimizadas.

Agradecimentos

CNPQ, FINEP/MCT, EMBRAPA, FAPESP.

Referências

- BHATTACHARYA, D.; GERMINARIO, L. T.; WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 73, n. 3, p. 371-377, 2008.
- HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, A. L.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources*, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

SILVA, R.; HARAGUSHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008.

RODRIGUEZ, N. L. G. de; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*, [S. l.], v. 13, n. 3, p. 261-270, 2006.