

NANOFIBRAS DE ALGODÃO OBTIDAS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES ÁCIDAS

Eliangela de M. Teixeira^{1*}, Ana Carolina Corrêa^{1,2}, Priscila Palladin^{1,3}, Cauê Ribeiro de Oliveira¹, Luiz H. C. Mattoso¹

^{1*} Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária – São Carlos – SP- eliangelat@yahoo.com.br

² Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – São Carlos - SP

³ Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – São Carlos - SP

As propriedades de termo estabilidade das nanofibras de celulose estão relacionadas diretamente com a sua aplicação e em especial ao processamento de polímeros cujas temperaturas típicas de processamento encontram-se em torno de 200°C. Neste trabalho, nanofibras de algodão comercial foram extraídas empregando-se diferentes ácidos: ácido sulfúrico, ácido clorídrico e mistura (2:1; ácido sulfúrico: ácido clorídrico). As nanofibras resultantes foram caracterizadas quanto à morfologia por microscopia de transmissão (MET), cristalinidade por difração de raios-x (DRX) e estabilidade térmica em atmosfera de ar. Os resultados indicaram uma morfologia muito similar entre as nanofibras bem como a cristalinidade das mesmas, independentemente do ácido utilizado na extração. A principal diferença encontrada foi em relação ao estado de agregação das mesmas e quanto à estabilidade térmica. O estado de agregação das suspensões seguiu a seguinte ordem HCl > H₂SO₄:HCl > H₂SO₄. A incorporação de HCl ao H₂SO₄ para a obtenção de nanofibras de celulose revelou-se eficaz no aumento da estabilidade térmica relativamente à extrações empregando-se somente H₂SO₄ como ácido e uma melhor dispersão em relação à nanofibras obtidas com o uso de HCl.

Palavras-chave: algodão, nanofibras de celulose, estabilidade térmica.

Cotton nanofibers obtained by different acid conditions

The thermal stability of cellulose nanofibers is related to their application and especially to polymer processing which temperatures of processing are around 200°C. In this work, nanofibers of commercial cotton were obtained by acid hydrolysis employing different acids: sulfuric, hydrochloric and a mixture (2:1; sulfuric acid: hydrochloric acid). The morphology of the nanofibers were characterized by transmission microscopy (TEM), crystallinity by x-ray diffraction (XRD) and thermal stability in air atmosphere by thermogravimetric analysis (TGA). The results indicated a very similar morphology and crystallinity among them. The main differences were relative to aggregation state and thermal stability. The aggregation state of the suspensions decreases in the order HCl < H₂SO₄:HCl < H₂SO₄. The hydrolysis with a mix of HCl and H₂SO₄ resulted in cellulose nanofibers with higher thermal stability than those hydrolyzed with H₂SO₄. The hydrolysis employed with a mixture of sulphuric and hydrochloric acids also showed a better dispersion than those suspensions of nanofibers obtained by hydrolysis with only HCl.

Keywords: cotton, cellulose nanofiber, whiskers, thermal stability

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 (diâmetro na faixa de 5 a 90 nm) com alta razão comprimento/diâmetro. São empregados 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 concentração¹. 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. Entretanto, a incorporação de grupos sulfatos na superfície da celulose após a hidrólise exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica. Ou seja, em geral, as nanofibras de celulose obtidas via hidrólise com ácido sulfúrico degradam-se em temperaturas menores do que sua fibra de origem^{2,3}. O uso de HCl para a obtenção de nanoestruturas de celulose já é reportado^{2,3}, e, estudos revelam que o uso somente de HCl para a hidrólise aumenta a estabilidade térmica das nanoceluloses, mas como os íons cloretos são facilmente eliminados com repetidas lavagens com água, não há forças eletrostáticas suficientes para causar repulsão entre as partículas e conseqüentemente há um alto nível de formação de agregados. Neste trabalho é proposto então um estudo de extração e caracterização de nanofibras de algodão empregando-se uma mistura de ácidos (sulfúrico e clorídrico), investigando-se as propriedades das nanoestruturas resultantes, comparando-as com as de nanofibras extraídas com cada um dos tipos de ácidos. As expectativas foram de obtenção de nanofibras mais dispersas em relação às obtidas somente com HCl e de maior estabilidade térmica relativamente às nanofibras obtidas somente com H₂SO₄. Caracterizações morfológicas, cristalinidade e estabilidade térmica das nanofibras foram investigadas. 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 celulósicos⁴. Aplicações futuras de tais nano-materiais direcionam-se à obtenção de nanocompósitos empregando-se matrizes poliméricas biodegradáveis.

Experimental

Materiais

Fibras de algodão comercial foram usadas para a obtenção de nanofibras. Os ácidos empregados foram: H₂SO₄ e HCl (Synth) e utilizou-se uma membrana para diálise da Sigma-Aldrich.

Extração das nanofibras

A extração das nanofibras de foi feita por hidrólise ácida empregando-se solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 60% (v/v) ou HCl (12M) ou H₂SO₄:HCl (2:1) a 45°C e 75 minutos, sob vigorosa agitação constante. A suspensão resultante foi submetida à centrifugação e diálise em água para a remoção do excesso de ácido (pH entre 6 e 7) conforme descrito na literatura.

Caracterização morfológica: microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Preparou-se uma solução diluída da nanofibra e submeteu-a ao ultrasonificador (BRANSON 450) por 2 min. Em seguida uma gota desta suspensão foi colocada sobre suportes ultrafinos (“grides”) de cobre (400 mesh, Ted Pella - Nº 01822) e deixada secar a temperatura ambiente. Transcorridas 24 horas, as amostras foram coradas com solução 1,5% de acetato de uranila, por imersão dos grids por 2 min nesta solução de contraste. As análises foram realizadas em um equipamento Tecnai™ G2 F20

Cristalinidade: difração de raios-x (R-x)

Os difratogramas de R-x foram realizados a temperatura ambiente e no intervalo de ângulos 2θ variando de 5 a 40° . O aparelho utilizado foi um difratômetro Universal de raios-X, Carl-Zeiss-Jena, modelo URD6 a uma velocidade de $1,2^\circ \text{ min}^{-1}$ operando a uma potência de 40 KV/20 mA e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O índice de cristalinidade (I_c) da fibra e das nanofibras foram calculados utilizando-se a equação: $I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \times 100\%$

em que I_1 corresponde à altura referente à fase amorfa ($2\theta \sim 18^\circ$) e I_2 corresponde à altura referente à fase cristalina ($2\theta \sim 22^\circ$) em relação à linha base

Estabilidade térmica: Termogravimetria (TG)

A temperatura de decomposição térmica da fibra e nanofibras foram avaliadas empregando-se a técnica de termogravimetria utilizando-se um equipamento da TA Q500 (TA Instruments) nas seguintes condições: massa: $11,00 \pm 0,50 \text{ mg}$; atmosfera: ar sintético; fluxo 60 mL min^{-1} ; razão de aquecimento: $10^\circ\text{C min}^{-1}$; intervalo de temperatura: 25°C a 900°C e porta amostra de platina. A temperatura inicial de degradação térmica (T_{id}) ou temperatura de “onset” foi determinada na curva TG, como sendo a intersecção da linha de extrapolação do início do evento térmico com a tangente à curva gerada no intervalo da reação de decomposição da celulose.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o aspecto físico bem como a morfologia das suspensões de nanofibras obtidas (imagens de MET). Observa-se que a estabilidade das suspensões diminui na ordem $\text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4$ indicando uma maior aglomeração das nanofibras extraídas com HCl. Exceto para a nanofibra extraída com H_2SO_4 as dimensões precisas das demais nanofibras não puderam ser determinadas com devido à alta aglomeração das mesmas. Os valores de comprimento e de diâmetro para as nanofibras extraídas com H_2SO_4 foram de $150 \pm 50 \text{ nm}$ e $14 \pm 5 \text{ nm}$, respectivamente, valores estes comuns a nanofibras de algodão microcristalino^{1, 5}. Para os demais

tipos de nanofibras, pode-se observar apenas uma pequena tendência das nanofibras em apresentarem-se mais finas com diâmetros entre $9,0 \pm 3$ nm, resultado este não tão significativo em termos de diferença em relação às extraídas com H_2SO_4 . Sendo que a preparação das amostras para análises de MET seguiram as mesmas condições, nota-se o grande estado de aglomeração das nanofibras obtidas com HCl enquanto que as nanofibras extraídas com $H_2SO_4:HCl$ encontram-se um pouco mais dispersas em relação as extraídas somente com HCl.

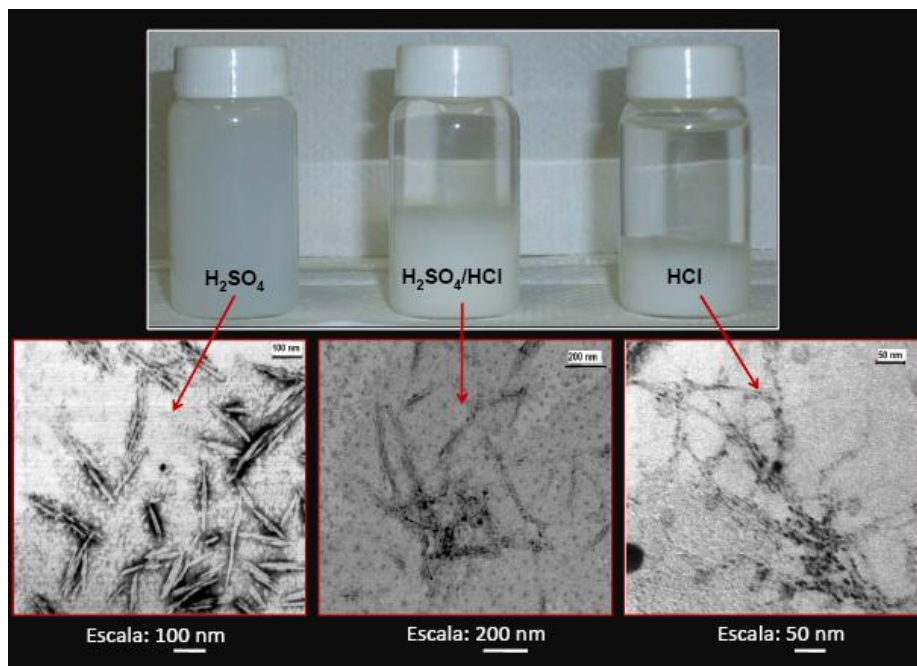


Figura 1 - Suspensões de nanofibras obtidas sobre diferentes condições ácidas e suas respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A estabilidade térmica da fibra de algodão branco e das nanofibras extraídas sob várias condições ácidas são mostradas na Figura 2 e os valores da temperatura inicial de degradação térmica (T_{id}), quantidade de água e cinzas e cristalinidade desta amostras, estão reportados na Tabela 1.

Através da Figura 2 e Tabela 1 observa-se que a nanofibra obtida com H_2SO_4 degrada em temperatura inferior às das demais amostras, confirmando que a introdução dos grupos sulfatos exerce um efeito catalítico nas reações de degradação térmica dos nanocristais de celulose. Nota-se que a degradação térmica da celulose, a qual envolve reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas da fibra de algodão no intervalo de $320^{\circ}C - 400^{\circ}C$ é manifestada como um único evento principal, refletindo em um pico na curva DTG bastante definido e estreito. O mesmo é válido para as nanofibras extraídas com HCl à exceção de uma pequena antecipação do intervalo de temperatura de ocorrência do processo termo-degradativo em relação à fibra de origem.

Para a nanofibra obtida com H_2SO_4 pode-se visualizar vários eventos entre $200^\circ C$ - $425^\circ C$ indicando diferentes níveis de sulfonação dos nanocristais de celulose². O pico entre $250^\circ C$ - $275^\circ C$ pode estar relacionado a cristais com maior índice de sulfonação e na região de temperatura (T), $275^\circ C < T < 400^\circ C$, envolve a degradação de celulose não sulfonada.

A nanofibras obtidas por hidrólise com $H_2SO_4:HCl$ apresentou um comportamento intermediário entre as obtidas com H_2SO_4 e HCl manifestando um intervalo bastante largo de temperatura de degradação ($265^\circ C$ - $375^\circ C$) indicando a presença de nanocristais sulfonados (que se degradam em temperaturas menores) e não sulfonados.

Acima de $400^\circ C$, para todas as amostras, está relacionado a degradação de resíduos carbonáceos e em torno de $500^\circ C$ a presença de cinzas. Verifica-se ainda através da Tabela 1a grande quantidade de cinzas para a nanofibra H_2SO_4 em relação às demais. Segundo Roman e Winter², devido a esta característica de gerarem grande quantidade de cinzas, os grupos sulfatos podem atuar como retardantes de chama.

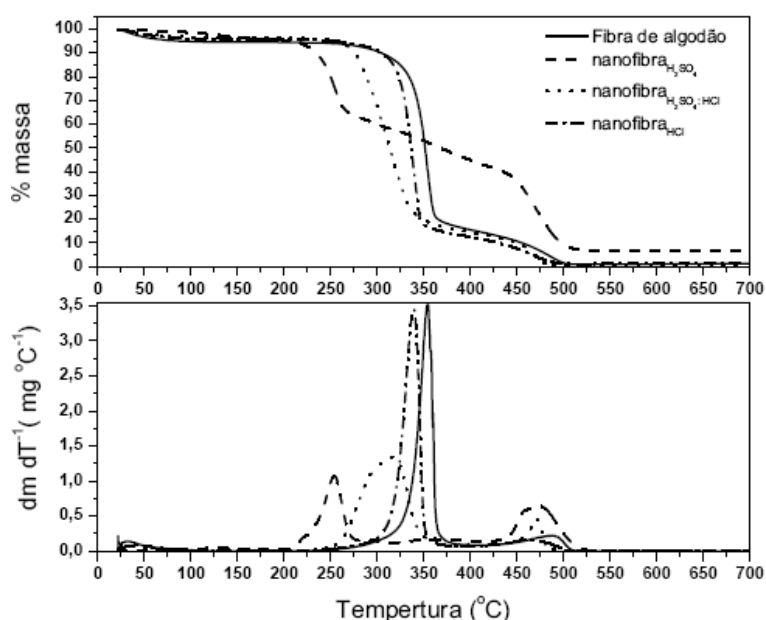


Figura 2 - Curvas TG (acima) e DTG (abaixo) da afibra de algodão e das nanofibras em ar sintético.

Tabela 1 - Conteúdo de água, temperatura inicial de degradação térmica (T_{id}) e conteúdo de cinzas a $500^\circ C$, obtidos das curvas TG/DTG

Amostra	Conteúdo de água (%)	T_{id} ($^\circ C$)	Conteúdo de cinzas a $500^\circ C$ (%)
Fibra de algodão	6	320	0,9
Nanofibra H_2SO_4	4	210	10,0
Nanofibra H_2SO_4/HCl	4	265	0,9
Nanofibra HCl	5	300	0,9

Em relação à cristalinidade das nanofibras obtidas, não houve diferenças significativas entre os diferentes tipos de nanofibras como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Índice de cristalinidade das fibras e nanofibras de algodão

Amostra	I _C (%)
Fibra de algodão	77
Nanofibra H ₂ SO ₄	91
Nanofibra H ₂ SO ₄ /HCl	92
Nanofibra HCl	92

Desta forma, independentemente do processo de extração, a cristalinidade das nanofibras obtidas foi a mesma comprovando que o comportamento de estabilidade térmica das nanofibras é controlado principalmente pela origem dos grupos superficiais nelas introduzidos.

Conclusões

A obtenção de nanofibras de algodão foi possível empregando-se diferentes ácidos para a extração das mesmas. Os resultados indicaram uma morfologia muito similar entre as nanofibras bem como a cristalinidade, independentemente do ácido utilizado na extração. A principal diferença encontrada foi em relação ao estado de agregação das mesmas e quanto à estabilidade térmica. O estado de agregação das suspensões seguiu a seguinte ordem: HCl > H₂SO₄:HCl > H₂SO₄. A incorporação de HCl ao H₂SO₄ para a obtenção de nanofibras de celulose revelou-se eficaz no aumento da estabilidade térmica relativamente à extrações empregando-se somente H₂SO₄ como ácido e uma melhor dispersão em relação à nanofibras obtidas com o uso de HCl somente. Logo nanofibras extraídas com a mistura HCl:H₂SO₄ apresentam melhor comportamento para serem empregadas como reforço a matrizes poliméricas que requerem uma maior temperatura de processamento (250°C).

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processo Nº 07/50863-4), FINEP, CNPq e EMBRAPA.

Referências Bibliográficas

1. A. Dufresne, A. J. *Nanosci. Nanotechnol.* 2006, 3, 322.
2. Roman, M. & Winter, W. T. *Biomacromolecules.* 2004, 5, 1671.
3. Wang, N.; Ding, E.; Cheng, R. *Polymer* 2007, 48, 3486.
4. A. K. Mohanty; M. Misra; G. Hinrichsen. *Macromol. Mater. Eng.* 2000, 276, 1.
5. Dong, X. M.; Revol, J-F. & Gray. D. G. (1998). *Cellulose*, 5, 19-32.