



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros
Brasil

Teixeira, Eliangela de M.; Oliveira, Cauê R. de; Mattoso, Luiz H. C.; Corrêa, Ana C.; Paladin, Priscila D.

Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 20, núm. 4, 2010, pp. 264-268

Associação Brasileira de Polímeros

São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47018756008>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Nanofibras de Algodão Obtidas sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida

Eliangela de M. Teixeira, Cauê R. de Oliveira, Luiz H. C. Mattoso
Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP

Ana C. Corrêa
Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Priscila D. Paladin
Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP
Departamento de Química, UFSCar

Resumo: 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 (1:1; ácido sulfúrico: ácido clorídrico). As nanofibras resultantes foram caracterizadas quanto à morfologia por microscopia de transmissão (MET), potencial zeta, análise elementar, cristalinidade por difração de raio X (DRX) e estabilidade térmica em atmosfera de ar (TGA). Os resultados indicaram uma morfologia muito similar entre as nanofibras bem como a cristalinidade das mesmas, independentemente do ácido utilizado na hidrólise. A principal diferença encontrada foi em relação ao estado de agregação das mesmas e quanto à estabilidade térmica. O estado de agregação das nanofibras em suspensões seguiu a ordem $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ devido ao aumento da carga superficial nesta ordem avaliada via medidas de potencial zeta. A incorporação de HCl ao H_2SO_4 para a obtenção de nanofibras de celulose revelou-se eficaz no aumento da estabilidade térmica das nanofibras relativamente a extrações empregando-se somente H_2SO_4 e uma melhor dispersão em relação a nanofibras obtidas com o uso somente de HCl.

Palavras-chave: Algodão, nanofibras de celulose, hidrólise ácida.

Cotton Nanofibers Obtained by Different Hydrolytic Acid Conditions

Abstract: The thermal stability of cellulose nanofibers is related to their application and especially to polymer processing normally occurring at ca. 200 °C. In this work, nanofibers of commercial cotton were obtained by acid hydrolysis employing different acids: sulfuric, hydrochloric and a mixture (1:1; sulfuric acid: hydrochloric acid). The morphology of the nanofibers were characterized by transmission microscopy (TEM), zeta potential, elemental analysis, crystallinity by X ray diffraction (XRD) and thermal stability (TGA) in air atmosphere by thermogravimetric analysis. The results indicated a very similar morphology and crystallinity among them. The main differences were lie in the aggregation state and thermal stability. The aggregation state of the suspensions decreases in the order $\text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4$ due to the increase in surface charge as determined by zeta potential measurements. The hydrolysis with a mixture of HCl and H_2SO_4 resulted in cellulose nanofibers with higher thermal stability than those hydrolyzed with H_2SO_4 . 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, acid hydrolysis.

Introdução

Suspensões aquosas de nanofibras de celulose podem ser preparadas por hidrólise ácida gerando-se partículas coloidais de alta cristalinidade. Estas podem se apresentar com aspecto físico de finas hastes aciculares de dimensões nanométricas (diâmetro na faixa de 5 a 90 nm) com alta razão de aspecto (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 quando as nanofibras estão em baixa concentração^[1]. Entre outros pontos relevantes que estimulam o seu emprego destacam seu caráter biodegradável, baixo custo e o fato de serem obtidas 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. Este efeito se deve às reações de desidratação da celulose ocasionada pelo ácido sulfúrico. A água liberada catalisa estas reações por hidrólise das cadeias de celulose. Outro efeito reportado é que se tem a substituição dos grupos – OH da celulose, por grupos sulfatos, o que acarreta na diminuição da energia de ativação para a degradação das cadeias de celulose^[2,3]. 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. O uso de HCl para a obtenção de nanofibras 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 consequentemente 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 H_2SO_4 . 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 celulósicos^[4]. Aplicações futuras de tais nanomateriais direcionam-se à obtenção de nanocompósitos empregando-os em matrizes poliméricas biodegradáveis.

Experimental

Materiais

Fibras de algodão comercial foram usadas para a obtenção de nanofibras. Os ácidos empregados foram: H_2SO_4 e HCl (Synth). A membrana para diálise foi oriunda da Sigma-Aldrich (D9402).

Extração das nanofibras

A extração das nanofibras de foi feita por hidrólise ácida empregando-se solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 60% (v/v) ou HCl (1 mol.L⁻¹) ou H_2SO_4 :HCl (1:1; v/v) a 45 °C e 75 minutos, sob agitação vigorosa e constante. A suspensão resultante foi submetida à centrifugação e diálise em água para a remoção do excesso de ácido (pH entre 6 e 7). Em seguida a suspensão foi ultrasonificada (BRANSON 450) por 5 minutos e armazenada sob refrigeração. As condições de extração adotadas foram baseadas nos estudos específicos de Dong et al.^[5] sobre obtenção de nanofibras a partir de algodão microcristalino empregando-se ácido sulfúrico. Estas condições foram extendidas para a extração com os demais tipos de ácido (HCl e mistura). A proporção entre os ácidos sulfúrico e clorídrico foi escolhida de maneira exploratória.

Caracterização

Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Preparou-se uma solução diluída das nanofibras e, uma gota desta suspensão foi colocada sobre suportes ultrafinos (“grides”) de cobre (400 mesh, Ted Pella - N° 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 minutos nesta solução de contraste. As análises foram realizadas em um equipamento Tecnai™ G2 F20.

Análise de potencial zeta

A presença de cargas superficiais foi estimada via análise do potencial zeta a partir de alíquotas das suspensões aquosas das nanofibras cujas concentrações foram igualadas a 0,005% (g/g). Estas foram medidas utilizando-se um equipamento Malverne 3000 Zetasizer NanoZS, (Malverne Instruments, UK). Três medidas de cada suspensão foram realizadas.

Análise elemental

Análise elemental foi realizada com o objetivo de se verificar a presença de enxofre nas nanofibras após a extração. As medidas foram realizadas em um equipamento EA1110-CHNS-O da CE Instruments.

Análise por difração de raio X (DRX)

Os difratogramas de raio X foram obtidos a temperatura ambiente e no intervalo de ângulos 2θ variando de 5 a 40°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Universal de raio X, Carl-Zeiss-Jena, modelo URD6 a uma velocidade de 1,2 °C/min operando a uma potência gerada de 40 kV e 20 mA e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os índices de cristalinidade foram calculados por deconvolução dos picos dos difratogramas, tomando-se uma função de distribuição gaussiana como formato dos picos cristalinos e amorfo. Utilizando-se o software Origin 7.5, foram estimados os índices de cristalinidade com base nas áreas sob os picos cristalinos e o amorfo após a correção da linha base

Análise termogravimétrica (TGA)

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: atmosfera de ar sintético; fluxo 60 mL/min; razão de aquecimento: 10 °C/min; intervalo de temperatura: 25 a 900 °C e porta amostra de platina. A temperatura inicial de degradação térmica (T_d) ou temperatura de “onset” foi determinada através da curva TGA, 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

Morfologia e potencial zeta das nanofibras

A Figura 1 mostra o aspecto físico bem como a morfologia das suspensões de nanofibras obtidas (imagens de MET). As alíquotas das suspensões aquosas foram coletadas após a sonificação e deixadas e repouso por 24 horas. É interessante observar que, imediatamente após o processo de sonificação, todas as suspensões apresentaram-se homogêneas e bem dispersas. Entretanto, com o tempo de repouso, dependendo da presença ou não de carga superficial nas nanofibras, estas se aglomeraram no caso das extraídas com HCl e mistura ácida. Como pode ser observado através da Figura 1, a estabilidade destas 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. Aumentando-se a proporção de ácido sulfúrico na mistura de ácidos provavelmente esta dispersão na amostra $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCl}$ seria aumentada devido ao aumento de cargas superficiais responsáveis pela repulsão eletrostática.

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 $9,0 \pm 3 \text{ nm}$, 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 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCl}$ encontram-se um pouco mais dispersas em relação às extraídas somente com HCl. Isso pode ser justificado devido a diferenças de cargas superficiais presentes nas nanofibras. Como mostram os dados da Tabela 1, as nanofibras extraídas com H_2SO_4 apresentam maior carga superficial o que faz com que haja uma maior repulsão eletrostática tornando a suspensão mais estável em meio aquoso. As nanofibras extraídas com a mistura de ácido

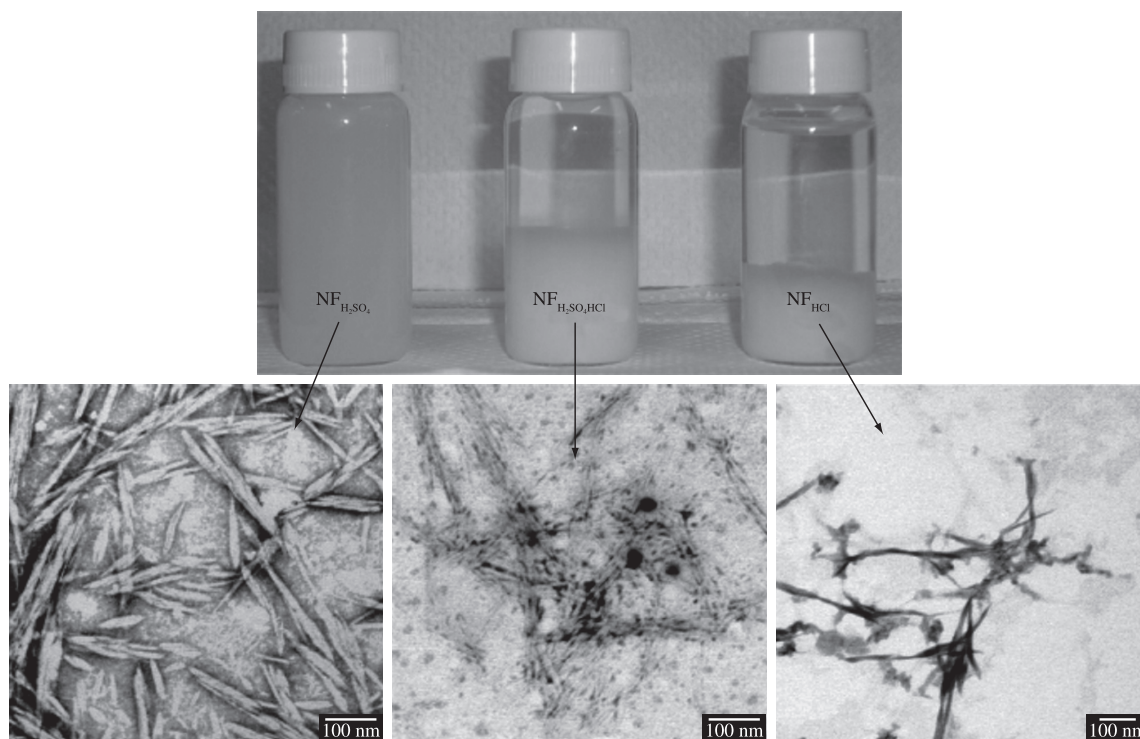


Figura 1. Suspensões de nanofibras (NF) obtidas sobre diferentes condições de hidrólise ácida conforme indicado na figura e suas respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Tabela 1. Potencial zeta, análise elementar e índice de cristalinidade da fibra e nanofibras de algodão.

Amostra	Potencial zeta (mV)	Análise elementar				I _c (%)
		%N	%C	%H	%S	
Fibra de algodão	n. d. ^(*)	0,0711	41,8379	6,3664	0	62
Nanofibra H ₂ SO ₄	-31,0 ± 4	0,0733	35,8052	5,8381	2,1864	72
Nanofibra H ₂ SO ₄ /HCl	-15,7 ± 3	0,0142	41,6491	6,4870	1,5015	75
Nanofibra HCl	-6,29 ± 1	0,0150	54,486	9,160	0	71

(*) n.d – não determinado.

apresentaram valor intermediário de potencial zeta enquanto que as extraídas com somente HCl, o valor deste foi o menor justificando a alta aglomeração das partículas. A quantidade de enxofre presente, verificada através de análise elementar (Tabela 1) é correspondente com a quantidade de carga superficial obtida através de análises de potencial zeta indicando que a presença de grupos sulfatos são os maiores responsáveis pela estabilidade das suspensões.

Cristalinidade das nanofibras

Os difratogramas de raio X das nanofibras são apresentados na Figura 2 onde os picos em $2\theta \sim 15^\circ$, 17° , $22,6^\circ$ e $34,5^\circ$ indicam a presença de celulose tipo I^[6] tanto na fibra quanto nas nanofibras e são atribuídos aos planos (101), (1 0 -1), (002), e (040) respectivamente^[7]. Para NF_{H₂SO₄} picos adicionais aparecem na região de $2\theta \sim 11,4^\circ$, $29,2^\circ$ e $30,8^\circ$, não puderam ser identificados

Os valores dos índices de cristalinidade das amostras encontram-se na Tabela 1.

Nota-se um aumento significativo dos índices de cristalinidade das nanofibras relativamente à fibra original indicando a efetividade das diferentes hidrólises na remoção da fase amorfa da fibra. Mas independentemente do processo de extração, o índice de cristalinidade das nanofibras obtidas foi bastante similar.

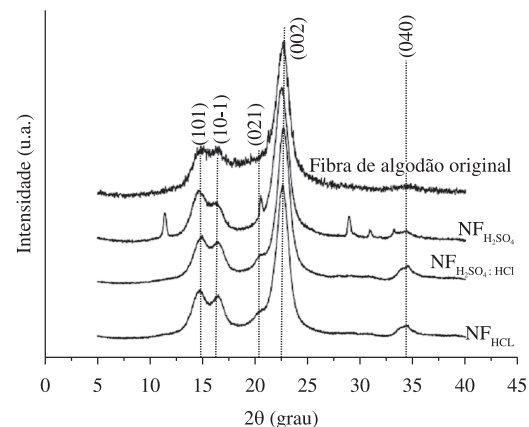


Figura 2. Difratogramas de raio X da fibra de algodão e das nanofibras.

Estabilidade térmica das nanofibras

A estabilidade térmica da fibra de algodão e das nanofibras extraídas podem ser verificadas através das curvas TGA/DTG como mostra a Figura 3.

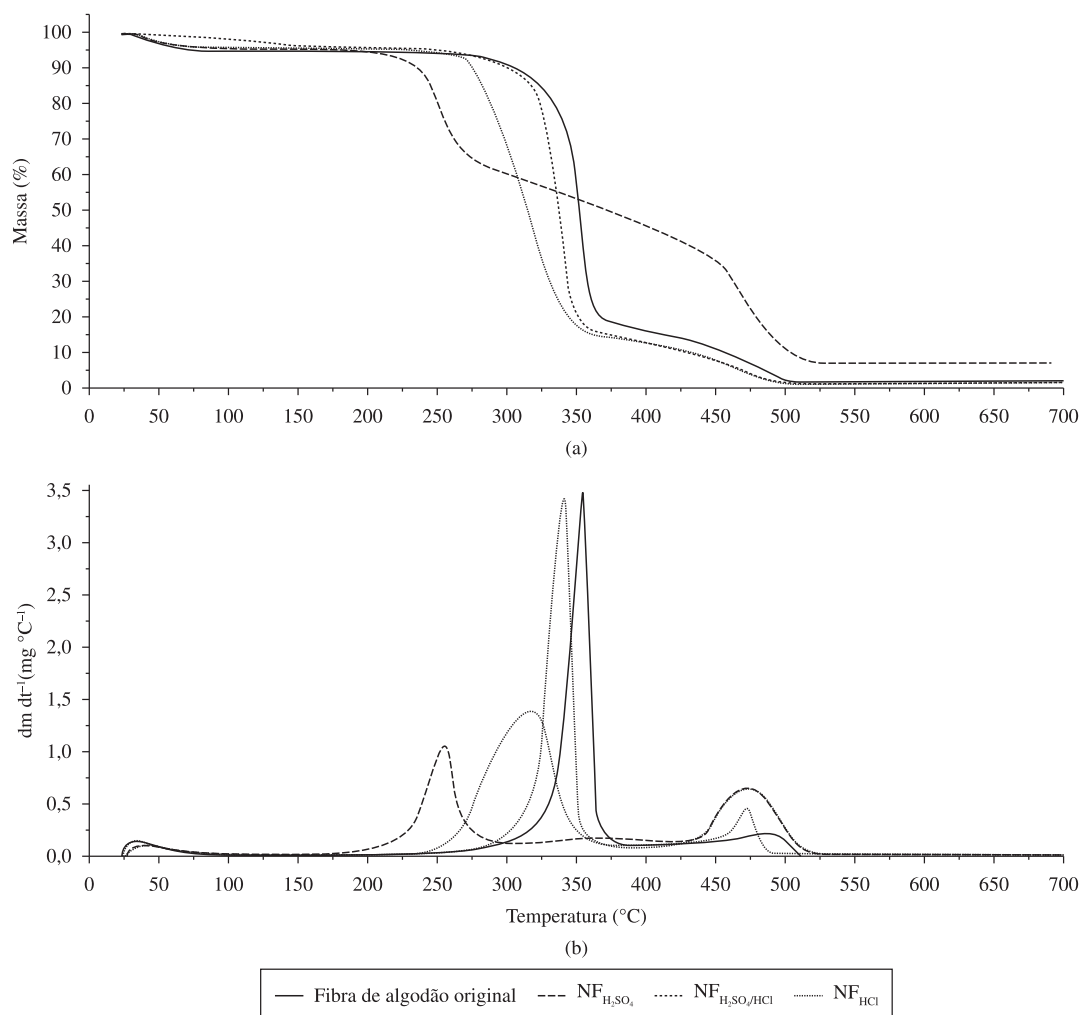


Figura 3. Curvas a) TGA e b) DTG da fibra de algodão e das nanofibras em ar sintético.

Os valores da temperatura inicial de degradação térmica (T_{id}) e conteúdo residual de cinzas desta amostras estão reportados na Tabela 2.

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 das nanofibras de celulose. Nota-se que a degradação térmica da celulose da fibra de algodão (Figura 3a e b) a qual envolve reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas no intervalo de ocorre entre 320-400 °C é manifestada como um único evento principal, refletindo em um pico na curva DTG (Figura 3b) 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 por causa da hidrólise ácida que podem estar danificando a estrutura da celulose. Para a nanofibra obtida com H_2SO_4 pode-se visualizar vários eventos entre 200-425 °C indicando diferentes níveis de sulfatação dos nanocristais de celulose^[2]. O pico entre 250-275 °C está relacionado a cristais com maior índice de sulfatação e na região de temperatura de 275 °C < T < 400 °C, envolve a degradação de celulose não sulfatada e/ou que não tiveram

Tabela 2. Temperatura inicial de degradação térmica (T_{id}) e conteúdo de cinzas a 500 °C, obtidos das curvas TGA/DTG.

Amostra	T_{id} (°C)	Conteúdo de cinzas a 500 °C (%)
Fibra de algodão	320	0,9
Nanofibra H_2SO_4	210	10,0
Nanofibra H_2SO_4 :HCl	265	0,9
Nanofibra HCl	300	0,9

contato com o ácido^[2,8]. 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 (265-375 °C) indicando a presença de nanocristais sulfatados (que se degradam em temperaturas menores) e não sulfatados.

Acima de 400 °C, para todas as amostras foi manifestado um pico em torno de 400 - 530 °C o qual está relacionado a degradação de resíduos carbonáceos. Verifica-se ainda através da Tabela 2 a grande quantidade de cinzas para a nanofibra H_2SO_4 em relação às demais. Segundo Roman & Winter^[2], devido a esta característica de gerarem grande quantidade de cinzas, os grupos sulfatos podem atuar como retardantes de chama.

Conclusão

A obtenção de nanofibras de algodão foi possível empregando-se diferentes hidrólises ácidas 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 nanofibras em suspensão aquosa e quanto à estabilidade térmica. O estado de agregação das nanofibras seguiu a seguinte ordem: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ justificado por um aumento da carga superficial das suspensões nesta ordem verificado via medidas de potencial zeta. A incorporação de HCl ao H_2SO_4 para a obtenção de nanofibras de celulose revelou-se eficaz no aumento da estabilidade térmica relativamente à extrações empregando-se somente H_2SO_4 como ácido e uma melhor dispersão em relação à nanofibras obtidas com o uso de HCl somente. Logo nanofibras extraídas com HCl e mistura $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4$ apresentam uma boa opção para serem empregadas como reforço a matrizes poliméricas que requerem uma maior temperatura de processamento ($>200^\circ\text{C}$) e cuja incorporação se dará por processos que não envolvam meio aquoso.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

1. Dufresne, A. - J. Nanosci. Nanotechnol., **3**, p.322 (2006).
2. Roman, M. & Winter, W. T. - Biomacromol., **5**, p.1671 (2004).
3. Wang, N.; Ding, E. & Cheng, R. - Polym., **48**, p.3486 (2007).
4. Mohantya, A. K.; Misra, M. & Hinrichsen G. - Macromol. Mater. Eng., **276**, p.1 (2000).
5. Dong, X. M.; Revol, J-F. & Gray, D. G. - Cellul., **5**, p.19 (1998).
6. Borysiak, S. & Garbarczyk, J. - Fibres Text. East. Eur., **11**, p. 44 (2003).
7. Sun, Y.; Lin, L.; Pang, C.; Deng, H.; Peng, H.; Li, J.; He, B. & Liu, S. - Energy & Fuels., **21**, p.2386 (2007).
8. Li, R.; Fei, J.; Cai, Y.; Li, Y.; Feng, J. & Yao, J. - Carbohydr. Polym., **76**, p.94 (2009).

Enviado: 11/09/09

Reenviado: 20/04/10

Aceito: 26/04/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000046