

# 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  $HCl > H_2SO_4:HCl > H_2SO_4$  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  $HCl < H_2SO_4:HCl < H_2SO_4$  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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2,3]</sup>. 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<sup>[2,3]</sup>, 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  $H_2SO_4$ . 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<sup>[4]</sup>. 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<sup>-1</sup>) 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.<sup>[5]</sup> 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 elementar*

Análise elementar 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  $2\theta$  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  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). 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)*

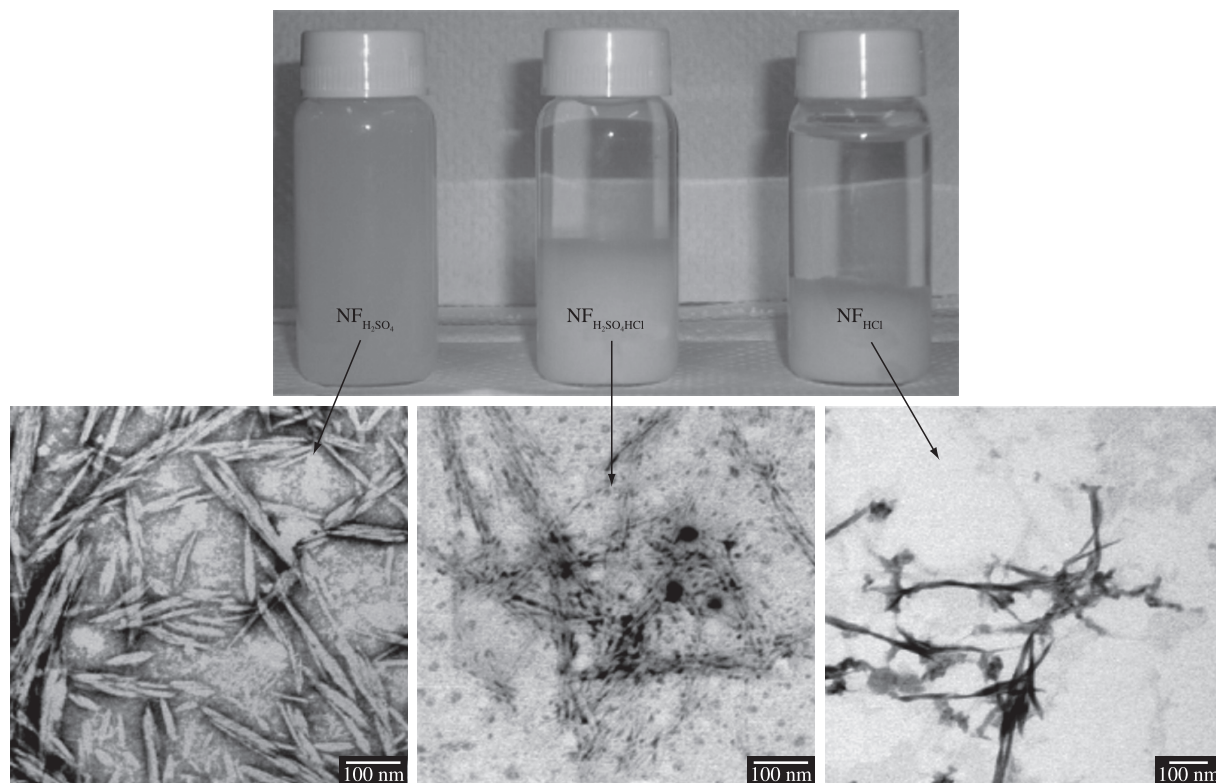
A temperatura de decomposição térmica da fibra e nanofibras foram avaliadas empregando-se a técnica de termogravimetria utilizando-se um equipamento da TA Q500 (TA Instruments) nas seguintes condições: atmosfera de ar sintético; fluxo 60 mL/min; razão de aquecimento: 10 °C/min; intervalo de temperatura: 25 a 900 °C e porta amostra de platina. A temperatura inicial de degradação térmica ( $T_{id}$ ) 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 HCl <  $H_2SO_4$ :HCl <  $H_2SO_4$  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  $H_2SO_4$ :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<sup>[1,5]</sup>. 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  $H_2SO_4$ :HCl encontram-se um pouco mais dispersas em relação as 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 <sub>c</sub> (%)
		%N	%C	%H	%S	
Fibra de algodão	n. d. <sup>(*)</sup>	0,0711	41,8379	6,3664	0	62
Nanofibra H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-31,0 ± 4	0,0733	35,8052	5,8381	2,1864	72
Nanofibra H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /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

<sup>(\*)</sup> n.d – não determinado.

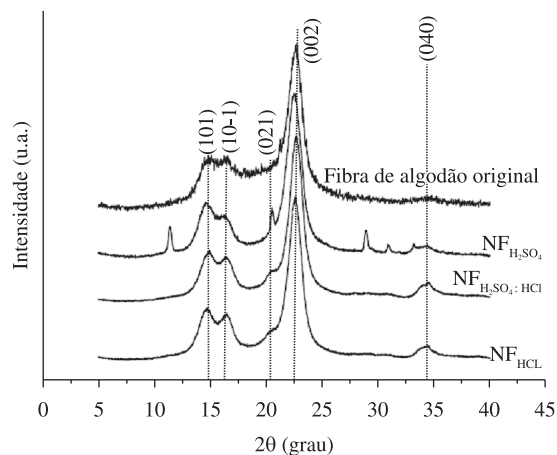
apresentaram valor intermediário de potencial zeta enquanto que as extraídas com somente HCl, o valor deste foi o menor justificando a alta aglomeração das partículas. A quantidade de enxofre presente, verificada através de análise elementar (Tabela 1) é correspondente com a quantidade de carga superficial 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  $2\theta \sim 15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $22,6^\circ$  e  $34,5^\circ$  indicam a presença de celulose tipo I<sup>[6]</sup> tanto na fibra quanto nas nanofibras e são atribuídos aos planos (101), (1 0 -1), (002), e (040) respectivamente<sup>[7]</sup>. Para NF<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> 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.

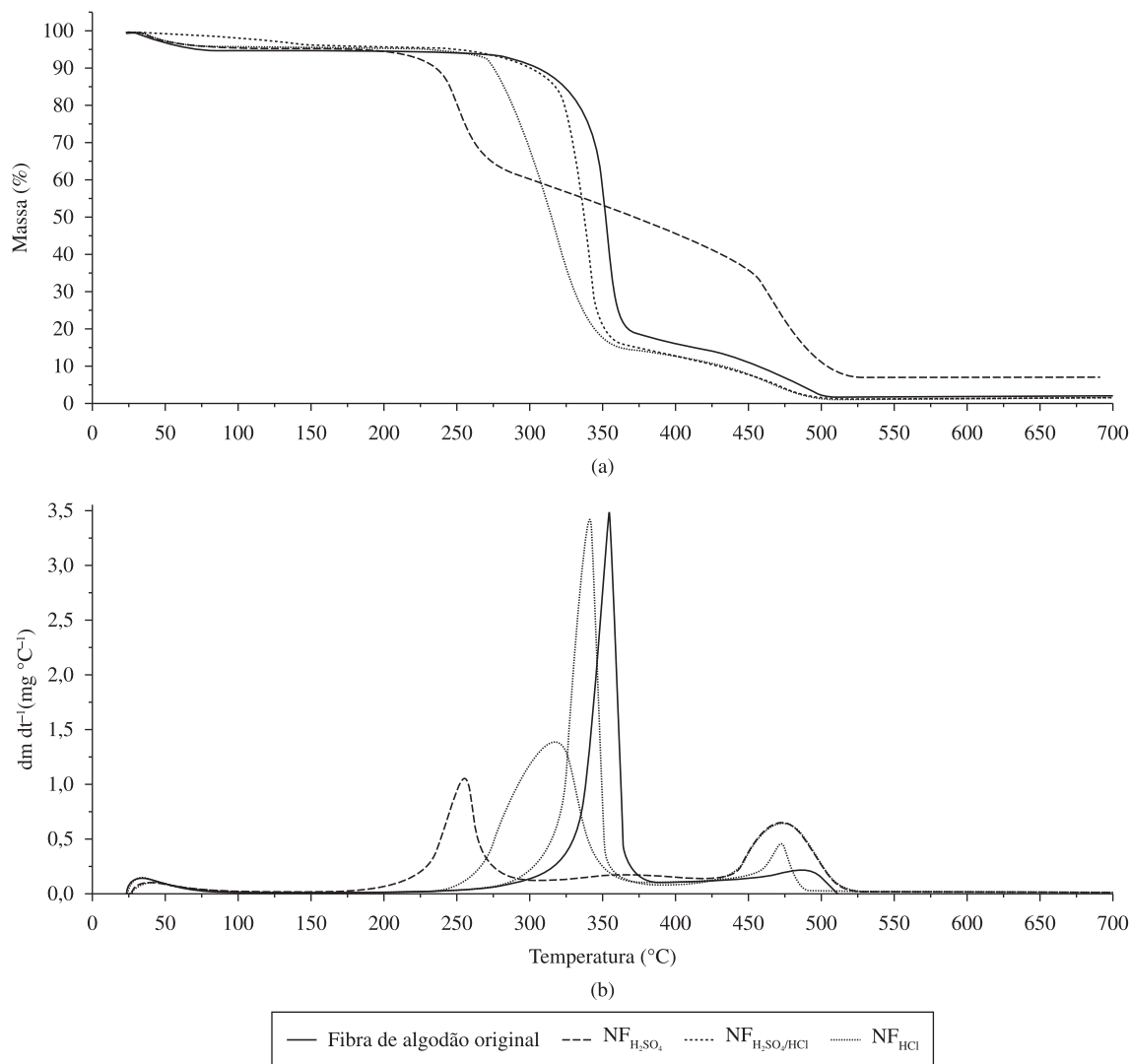
Nota-se um aumento significativo dos índices de cristalinidade das nanofibras relativamente à fibra original indicando a efetividade das diferentes hidrólises na remoção da fase amorfa da fibra. Mas independentemente do processo de extração, o índice de cristalinidade das nanofibras obtidas foi bastante 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<sup>[2]</sup>. 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<sup>[2,8]</sup>. 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<sup>[2]</sup>, 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: HCl > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HCl > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> justificado por um aumento da carga superficial das suspensões nesta ordem verificado via medidas de potencial zeta. A incorporação de HCl ao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a obtenção de nanofibras de celulose revelou-se eficaz no aumento da estabilidade térmica relativamente à extrações empregando-se somente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como ácido e uma melhor dispersão em relação à nanofibras obtidas com o uso de HCl somente. Logo nanofibras extraídas com HCl e mistura HCl:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentam uma boa opção para serem empregadas como reforço a matrizes poliméricas que requerem uma maior temperatura de processamento (>200 °C) e cuja incorporação se dará por processos que não envolvam meio aquoso.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processo N° 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