

# XII. METODOLOGIA E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

## NOTA

### DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES DE CRISTALINIDADE DE FIBRAS CELULÓSICAS <sup>(1)</sup>

ROSE MARRY ARAÚJO GONDIM TOMAZ <sup>(2,4,5)</sup>, EDISON BITTENCOURT <sup>(3)</sup>,  
NELSON PAULIERI SABINO <sup>(2,4)</sup> e JULIO ISAO KONDO <sup>(2)</sup>

#### RESUMO

No presente estudo, foi avaliada a introdução de métodos de análises de micro-estrutura de fibras celulósicas. O algodão utilizado, proveniente das variedades IAC 17, IAC 19 e IAC 20, foi colhido em dez localidades do ensaio regional de variedades do Estado de São Paulo, no ano agrícola de 1985/86. Amostras de fibras de viscose, rami e rami tratado quimicamente com ácido clorídrico, também foram usadas, a fim de estabelecer uma relação entre os dois sistemas de determinação dos índices de cristalinidade. Utilizaram-se os métodos empíricos de difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho para as determinações dos índices de cristalinidade: o obtido por espectroscopia de infravermelho permitiu a diferenciação de variedades de algodoeiro IAC, enquanto o proposto por difratometria de raios X não possibilitou essa diferença. As propriedades físicas das fibras de variedades de algodoeiro IAC não se correlacionaram com os índices de cristalinidade obtidos nos dois processos. Os métodos usados para a determinação de tais índices foram altamente correlacionados ( $r = 0,95$ ), empregando-se amostras de celulose com tratamento diferenciado.

**Termos de indexação:** difração de raios X; espectroscopia de infravermelho; índice de cristalinidade.

---

<sup>(1)</sup> Parte da dissertação de mestrado em Engenharia Química apresentada pelo primeiro autor à Universidade Estadual de Campinas, em abril de 1989. Recebido para publicação em 8 de fevereiro e aceito em 29 de junho de 1994.

<sup>(2)</sup> Seção de Tecnologia de Fibras, Instituto Agrônomo (IAC).

<sup>(3)</sup> Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

<sup>(4)</sup> Com bolsa de pesquisa do CNPq.

<sup>(5)</sup> Com bolsa de pesquisa da CAPES e UNICAMP.

## ABSTRACT

### CRYSTALLINITY INDEX DETERMINATION ON CELLULOSIC FIBERS

The purpose of this work was to develop analytical techniques for structural characterization of cellulosic fibers. To establish a relationship between the two methods that determine crystallinity index, three varieties of cotton (IAC 17, IAC 19, and IAC 20) and fibers of viscose, rami and rami chemical treated were used. Two empirical methods, x-ray diffraction and infrared spectroscopy, were used to evaluate the crystallinity index. Differentiation of IAC cotton varieties was possible with the crystallinity index obtained by infrared spectroscopy; but, not with the x-ray diffraction method. The crystallinity index obtained by these two methods had no correlation with physical properties of cotton fibers. When cellulose fibers with different treatment were assayed, there was a high correlation ( $r = 0.95$ ) between the two methodologies used for the determination of crystallinity index.

**Index terms:** X-ray diffraction; infrared spectroscopy; crystallinity index.

Apesar do bom desempenho agrônômico da variedade de algodoeiro IAC 17, tem-se constatado baixa tenacidade da fibra quando submetida à tração de ruptura. Visando a essa deficiência, procurou-se estudar fatores estruturais e morfológicos que determinam as propriedades físicas das fibras de algodão e possam estar relacionadas com a tenacidade.

As técnicas de caracterização morfológica da fibra de algodão são bastante conhecidas no exterior (Hermans & Weidinger, 1949; Radhakrishnan, 1959; Egle Jr. & Grant, 1970; Patil, 1970; Peterlin & Ingram, 1970; Hindeleh & Johnson, 1971; Wakelin et al., 1959).

Um dos fatores estruturais que se relacionam com a tenacidade da fibra pode ser a cristalinidade, determinada por meio de difração de raios X (Segal et al., 1959; Egle Jr., 1963; Hindeleh & Johnson, 1972, Hindeleh, 1980b).

A cristalinidade pode ser medida, também, de forma indireta, através de tecnologia utilizando espectroscopia de infravermelho. Nelson & O'Connor (1964a,b) estudaram nova razão de infravermelho para medir o índice de cristalinidade, e cuja vantagem é caracterizada por ser aplicada em material de diversas formas, como celulose I e celulose II:

$$A_{1372 \text{ cm}^{-1}}/A_{2900 \text{ cm}^{-1}}$$

O objetivo do presente estudo foi introduzir novos métodos para determinar os índices de cristalinidade, através da difração de raios X e espectroscopia de infravermelho e procurar estabelecer as relações existentes com as propriedades físicas da fibra de algodão. O referido estudo pode fornecer novos subsídios na fase inicial de um programa de desenvolvimento de variedades, tendo em vista que nenhuma pesquisa sobre o assunto foi realizada no Brasil.

### Material e Métodos

Utilizaram-se amostras de algodão provenientes de dez ensaios regionais de variedades, instalados no Estado de São Paulo, no ano agrícola de 1985-86. Para o presente estudo, selecionaram-se apenas as variedades comerciais IAC 17, IAC 19 e IAC 20.

As seis repetições de cada variedade, para um mesmo local, foram processadas no equipamento "Opener/Blender", modelo 338, da Spinlab, para principiar a mistura e homogeneização, sendo as amostras preparadas submetidas às análises de índices de cristalinidade e propriedades físicas.

As determinações das propriedades físicas, abaixo relacionadas, foram efetuadas no laboratório da Seção de Tecnologia de Fibras, com controle padrão de temperatura e umidade relativa.

**Comprimento:** valor médio, em milímetros, do comprimento 2,5%, obtido no Fibrógrafo Mod. 430, a partir de cinco determinações em cada amostra.

**Micronaire:** índice determinado no aparelho Fibronaire, o qual representa a finura da fibra, nas mesmas condições de maturidade; quando ambas as condições variam, representa o complexo finura + maturidade. É obtido mediante duas determinações em cada amostra.

**Tenacidade da fibra:** é determinada no aparelho Pressley, com espaçador de 1/8 polegada entre garras, e representa a resistência à tração de um pequeno feixe de fibras paralelas. Obtida em quatro determinações em cada amostra, é expressa na unidade g/Text, que representa a massa necessária, em gramas, para romper um fio ou mecha de fibras, de título internacional de 1 Tex (Tex = massa em gramas de 1.000 m de material).

**Maturidade:** índice médio referente à maturidade da fibra, determinado no Fibrógrafo Mod. 430, conforme método proposto por Sabino et al. (1980). É obtido a partir de cinco determinações em cada amostra.

**Alongamento:** é determinado no aparelho Estelômetro, com espaçador de 1/8 polegada entre garras, o qual fornece o alongamento máximo das fibras no momento da ruptura, em percentagem. É obtido a partir de quatro determinações em cada amostra.

Além das variedades comerciais de algodão, foram também utilizadas fibras celulósicas de viscose, rami e rami tratado quimicamente com ácido clorídrico, a fim de ampliar a faixa do índice de cristalinidade, para comparação dos dois métodos empregados na sua determinação.

Os índices de cristalinidade das fibras celulósicas foram determinados pelos métodos de difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho. Utilizou-se o método de difratometria de raios X de Segal et al. (1959). É um processo empírico que usa técnicas de ajuste e transmissão, medindo a intensidade de interferência no plano cristalino 002 e o espalhamento

amorfo em  $2\theta = 18^\circ$ . O índice de cristalinidade é dado pela equação abaixo:

$$ICr = 1 - (I_{am}/I_{002}) \times 100$$

onde:

ICr = índice de cristalinidade;

I<sub>am</sub> = intensidade de difração amorfa;

I<sub>002</sub> = intensidade máxima de difração.

As amostras para determinação no difratômetro de raios X foram preparadas segundo a técnica de Wakelin et al. (1959), mediante o difratômetro de raios X, composto de um registrador modelo 69A-PE-1PH552, um amplificador RC modelo NA-II, um analisador NC-II, um rotâmetro linear 2050-Norelco e um goniômetro nº DY621 - Philips.

O outro método adotado para a determinação do índice de cristalinidade baseou-se na espectroscopia de infravermelho, proposto por Nelson & O'Connor (1964b), utilizando a razão entre a absorbância  $1372\text{ cm}^{-1}$  (C-H angular) e a absorbância  $2900\text{ cm}^{-1}$  (C-H axial).

A banda de  $2900\text{ cm}^{-1}$  é o padrão interno de correção da amostra e independe das mudanças da cristalinidade. A de  $1372\text{ cm}^{-1}$  faz a medição de intensidade de acordo com a variação da cristalinidade.

As amostras para determinação por espectroscopia de infravermelho foram preparadas segundo a técnica de O'Connor et al. (1958), utilizando-se um espectrofotômetro de absorção de infravermelho (A-202-JASCO) e pastilhador de parafusos PEMEM.

Os resultados foram analisados em delineamento de blocos ao acaso, considerando os três tratamentos (variedades de algodoeiro) e dez repetições. Nos testes estatísticos, adotou-se a probabilidade de 5% como limite de significância, baseando-se a comparação das médias das variedades no método de Duncan.

Foi determinado o coeficiente de correlação simples (r) entre as propriedades físicas e os métodos de determinação dos índices de cristali-

dade, com relação a cada variedade de algodoeiro empregada.

Utilizou-se a regressão simples para comparar os dados obtidos na difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho.

## Resultados e Discussão

O quadro 1 mostra os resultados médios de propriedades físicas da fibra de três variedades de algodoeiro IAC, índices de cristalinidade obtidos pelos métodos de raios X e infravermelho, e comparação de médias pelo teste de Duncan a 5%.

Tendo em vista que a resseleção da variedade IAC 17 deu origem à 'IAC 20', através do programa de melhoramento de variedades de algodoeiro, a 'IAC 20' foi-lhe superior em todas as propriedades físicas estudadas, conforme análises do quadro 1. Quanto ao índice de cristalinidade, o método por raios X não foi suficiente para diferenciar variedades, mas o do infravermelho possibilitou a diferenciação, mostrando, também, a superioridade da 'IAC 20' quando comparada à 'IAC 17'.

Esse resultado mostra que o índice de cristalinidade da fibra, por infravermelho, pode ser adotado como novo parâmetro para diferenciar variedades de algodoeiro.

Em vista desses resultados, procurou-se correlacionar as propriedades físicas com os métodos de determinação de cristalinidade, dentro da mesma variedade (Quadro 2). Os dados apresentados revelam, em média, que não houve correlação entre os métodos de determinação de índices de cristalinidade com as propriedades físicas para uma dada variedade, exceção apenas em maturidade, onde apresentou significância, mas de forma antagônica para duas variedades pelo método de raios X.

Esses resultados mostram que a alta correlação obtida por Hindeleh (1980b) entre as propriedades físicas e o índice de cristalinidade, via raios X, não é verdadeira. Se os resultados de propriedades físicas obtidos no quadro 2 fossem altamente correlacionados com o índice de cristalinidade, a obtenção deste último poderia ser feita através de regressão múltipla, estabelecendo, em seguida, a comparação entre variedades de algodoeiro.

No quadro 3 encontram-se os resultados médios de índices de cristalinidade de fibras celulósicas, obtidos por difração de raios X e espectroscopia de infravermelho.

A análise desses resultados baseou-se em estudos de regressão simples, cujo coeficiente de correlação, 0,95, significativo a 1%, mostra que os dois métodos de determinação de índice de cristalinidade podem ser adotados.

Quadro 1. Resultados médios de propriedades físicas da fibra de três variedades de algodoeiro IAC e índices de cristalinidade

Variedade	Comprimento mm	Maturidade %	Micronaire índice	Tenacidade <sup>(1)</sup> g/Tex	Alongamento %	Índice de cristalinidade	
						Raios X %	Infra- vermelho <sup>(2)</sup> %
IAC 17	26,47b	56,64b	4,18b	21,13c	7,44b	60,50	0,6450b
IAC 19	27,37a	58,69a	4,88ab	22,48a	7,52b	60,85	0,6649ab
IAC 20	27,10a	58,52a	4,92a	22,08b	8,16a	59,19	0,6790a
CV%	1,42	3,03	1,92	1,05	3,56	5,70	3,96

<sup>(1)</sup> Pressley 1/8". <sup>(2)</sup>  $A_{1372} / A_{2900}$  cm<sup>-1</sup>. Médias seguidas de, pelo menos, uma letra em comum, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%.

Quadro 2. Coeficientes de correlação simples (r) entre os índices de cristalinidade e as propriedades físicas das três variedades de algodoeiro

Índice de cristalinidade	Variedades	Tenacidade	Alongamento	Finura	Maturidade	Comprimento
		Pressley 1/8"	de ruptura	Micronaire		2,5%
		g/Tex	%	índice	%	mm
Raios X	IAC 17	0,4294	-0,3301	-0,5286	-0,8213**	0,1022
	IAC 19	0,3237	-0,5629	-0,0190	-0,4789	-0,0086
	IAC 20	-0,5639	-0,3575	0,4536	0,7542*	0,1338
Infravermelho	IAC 17	-0,2077	-0,1861	0,1733	0,5713	0,1827
	IAC 19	-0,2857	0,1473	-0,1242	0,1782	-0,3097
	IAC 20	0,3177	0,6169	-0,2775	-0,4489	0,0572

(\*) Significativo ao nível de 5%. (\*\*) Significativo ao nível de 1%.

Quadro 3. Resultados médios de índices de cristalinidade de fibras celulósicas, obtidos por difração de raios X e espectroscopia de infravermelho

Tratamento	Índice de cristalinidade	
	Raios X	Infra-vermelho <sup>(1)</sup>
	%	
Rami com HCl	79,73	0,7403
Rami	68,08	0,6292
IAC 17	60,50	0,6450
IAC 19	60,85	0,6649
IAC 20	59,19	0,6790
Viscose	25,21	0,3680

<sup>(1)</sup>  $\Lambda_{1372} \text{ cm}^{-1} / \Lambda_{2900} \text{ cm}^{-1}$ .

No entanto, o infravermelho, mais simples de obtenção de dados, permite caracterizar melhor a diferenciação entre as variedades de algodoeiro. A equação obtida é a seguinte:

$$Y = 133,35X - 23,89$$

onde:

Y = índice de cristalinidade pelo método de difração de raios X;

X = índice de cristalinidade pelo método de espectroscopia de infravermelho.

## Conclusões

1. O índice de cristalinidade, determinado pela espectroscopia de infravermelho, possibilitou a diferenciação de variedades de algodoeiro IAC. O método proposto por difratometria de raios X não conseguiu fazer essa diferenciação.

2. Os índices de cristalinidade obtidos nos dois métodos não se correlacionaram com as propriedades físicas das fibras em variedades de algodoeiro IAC.

3. Os dois métodos utilizados para a determinação dos índices de cristalinidade foram altamente correlacionados ( $r = 0,95$ ), utilizando amostras com tratamentos diferenciados de celulose.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Abigail Lisbão, do Departamento de Materiais da UFSCar o auxílio prestado na utilização do aparelho de raios X; ao Prof. Dr. Marco Aurélio D'Paoli, do Instituto de Química da UNICAMP, que colocou à disposição o aparelho de infravermelho; à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lúcia Mei, da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, a ajuda na condução das análises.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- EGLE JUNIOR, C.J. An X-ray diffraction study of the conformation cellulose chain. *Textile Research Journal*, Princeton, **33**(9):711-719, 1963.
- EGLE JUNIOR, C.J. & GRANT, J.N. Interrelations of structure and physical properties of untreated cottons. *Textile Research Journal*, Princeton, **40**(2):158-168, 1970.
- HERMANS, P.H. & WEIDINGER, A. X-Ray studies on the crystallinity of cellulose. *Journal of Polymer Science*, New Orleans, **4**:135-144, 1949.
- HINDELEH, A.M. X-Ray characterization of viscose rayon and the significance of crystallinity on tensile properties. *Textile Research Journal*, Princeton, **50**(10):581-589, 1980a.
- HINDELEH, A.M. Crystallinity, crystallite size, and physical properties of native egyptian cotton. *Textile Research Journal*, Princeton, **50**(11):667-674, 1980b.
- HINDELEH, A.M. & JOHNSON, D.J. Crystallinity and crystallite size measurement in cellulose fibers: I Ramie and Fortisan. *Polymer*, Leeds, **13**:423-430, 1972.
- HINDELEH, A.M. & JOHNSON, D.J. The resolution of multippeak data in fiber science. *Journal Physics D: Applied Physics*, New York, **4**:259-263, 1971.
- NELSON, M.L. & O'CONNOR, R.T. Relation on certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I: Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, New Orleans, **8**:1311-1324, 1964a.
- NELSON, M.L. & O'CONNOR, R.T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice. Part II: A new infrared ration for estimation of crystallinity in cellulose I and II. *Journal of Applied Polymer Science*, New Orleans, **8**:1325-1341, 1964b.
- O'CONNOR, R.T.; DUPRÉ, E.F. & MITCHAN, D. Applications of infrared absorption spectroscopy to investigation of cotton and modified cottons. Part I: Physical and crystalline modifications and oxidations. *Textile Research Journal*, Princeton, **28**(5):382-392, 1958.
- PATIL, N.B. X-Ray studies on the orientation of microfibrils in the primary wall of cotton fibers. *Textile Research Journal*, Princeton, **40**(7):667-668, 1970.
- PETERLIN, A. & INGRAM, P. Morphology of secondary wall fibrils in cotton. *Textile Research Journal*, Princeton, **40**(4):345-354, 1970.
- RADHAKRISHNAN, T. Relation between crystallite orientation and tensile properties of cotton. *Textile Research Journal*, Princeton, **29**(4):322-343, 1959.
- SABINO, N.P.; GRIDI-PAPP, I.L.; KONDO, J.I. & CARNEIRO, J.B. Maturidade da fibra de algodão determinada pelo fibrógrafo modelo 430. *Bragantia*, Campinas, **39**(9):69-77, 1980.
- SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E. & CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, Princeton, **29**(10):786-794, 1959.
- WAKELIN, J.H.; VIRGIN, H.S. & CRYSTAL, E. Development and comparison of two X-ray methods for determining the crystallinity of cotton cellulose. *Journal Applied Physics*, New York, **30**(11):1654-1662, 1959.