

FILMES MAGNÉTICOS HÍBRIDOS BASEADOS EM CELULOSE E NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

Daiana Maria Furlan¹, Bruno Vinícius Manzolli Rodrigues, Daniel Angeli de Moraes², Laudemir Carlos Varanda^{2*}, Elisabete Frollini^{1*}

¹Instituto de Química São Carlos - USP - Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas, Núcleo de Pesquisa em Ciência e Tecnologia de BioRecursos, CP 780, 13560-970 - São Carlos - São Paulo – elisabete@iqsc.usp.br

²Instituto de Química São Carlos - USP - Grupo de Materiais Coloidais, Núcleo de Pesquisa em Ciência e Tecnologia de BioRecursos, CP 780, 13560-970 - São Carlos - São Paulo – lvaranda@iqsc.usp.br

- **Resumo.** O presente estudo teve como meta a preparação de filmes de celulose e nanopartículas de magnetita, visando obter material celulósico com boas propriedades mecânicas e magnéticas. Inicialmente, a polpa celulósica foi mercerizada, a fim de facilitar a sua dissolução no sistema de solvente dimetilacetamida/LiCl, usado na preparação de filmes. As nanopartículas foram dispersas no mesmo sistema de solvente e então incorporadas à celulose, o que foi confirmado via análises dos filmes por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDX) e Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM). A magnetita (diâmetro médio 5 nm) distribuiu-se de forma não uniforme na matriz celulósica e a estrutura fibrosa de cadeias de celulose nos filmes não foi modificada após incorporação de magnetita. O módulo de armazenamento (por Análise térmica dinâmico-mecânica, DMTA) dos filmes de celulose (FC) e dos filmes de celulose com magnetita (FCFe1, $7,6 \times 10^{-4} \text{ g mL}^{-1}$ e FCFe2, $1,4 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$), 25°C, foram próximos. O filme com maior concentração em magnetita (FCFe2) apresentou boa magnetização de saturação (M_s), $1,4 \text{ emu.g}^{-1}$.

Palavras-chave: celulose, nanopartículas de magnetita, filmes magnéticos, dimetilacetamida/cloreto de lítio

Introdução

A química e a tecnologia de polímeros naturais e derivados vêm sendo bastante explorada no sentido de sua aplicação como uma possível alternativa à substituição de polímeros sintéticos, visto que esses polímeros geralmente não são biodegradados quando descartados no meio ambiente[1]. Os polissacarídeos representam uma opção relevante para a substituição de materiais tradicionais. A síntese de derivados de celulose com aplicações diferenciadas tem sido alvo de estudo, principalmente pelo fato de a celulose ser proveniente de fontes naturais renováveis e abundantes em todo o mundo [2], além de ser um polímero biodegradável. A estrutura química desse polissacarídeo o difere de muitos polímeros sintéticos em virtude de seu caráter hidrofílico, estereoregularidade, polifuncionalidade e alta rigidez da cadeia[3]. Essas características, associadas a sua versatilidade e baixo custo, conferem à celulose um potencial imenso para uso em indústria e como material de partida na preparação de novos materiais, incluindo os *nanoestruturados*.

Devido à complexidade morfológica de suas regiões cristalinas, e da presença de ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares, a celulose não é solúvel em solventes convencionais [2]. No entanto, o sistema de solvente não derivatizante, dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl), desenvolvido inicialmente por McCormick[4], mostra um enorme potencial para a dissolução da celulose e para a preparação de uma ampla variedade de derivados, sendo utilizado em larga escala até os dias de hoje [2, 5, 6]. A vantagem desse sistema de solvente se deve ao fato de ser incolor e não degradar a celulose no processo de dissolução [7].

Com o objetivo de fornecer certas propriedades não usuais aos polímeros de celulose e derivados, a síntese de nanopartículas inorgânicas e sua incorporação em matriz celulósica tem despertado grande interesse, devido às propriedades sinérgicas e híbridas derivadas dos componentes individuais. Esse novo tipo de material híbrido não somente exibe excelentes propriedades estruturais e funcionais, como também representa um novo conceito de material, com vantagens como biocompatibilidade e biodegradabilidade. [8]

Recentemente, nanopartículas à base de óxidos de ferro têm sido utilizadas na preparação de filmes funcionalizados através da combinação dessas partículas com o polímero natural, produzindo filmes nanocompósitos com propriedades magnéticas [8, 9, 10]. A magnetita (Fe_3O_4), um importante membro de materiais semi-metálicos, tem sido amplamente utilizada em aplicações industriais e biomédicas em escala nanométrica devido às suas excelentes propriedades magnéticas, como superparamagnetismo à temperatura ambiente, alta estabilidade química, baixa toxicidade em relação às nanopartículas metálicas e à sua excepcional biocompatibilidade [10], visto que tais nanopartículas podem ser recobertas com distintas moléculas e funcionalizadas para as mais diversas aplicações [11].

Filmes compósitos à base de celulose magnética, os quais exibem propriedades inerentes à fibra de celulose e também às nanopartículas magnéticas inseridas na matriz celulósica, são de interesse particular, uma vez que apresentam potenciais aplicações, incluindo, armazenamento de informação, impressão magnetográfica, blindagem eletromagnética, em papel de segurança e em filtragem magnética [12].

O presente estudo visou a preparação de materiais híbridos compostos de celulose e nanopartículas de magnetita e se encontra ainda em andamento. O que será apresentado a seguir corresponde ao conjunto de resultados obtidos até o momento.

Parte Experimental

Materiais: A polpa celulósica de sisal utilizada nesse estudo foi gentilmente cedida por Lwarcel Celulose Ltda. (Lencóis Paulista, SP), onde a fibra lignocelulósica de sisal foi submetida à polpação do tipo Kraft e branqueamento do tipo ECF (Elemental Chlorine Free), visando à eliminação de lignina, resultando na polpa usada no presente estudo

Pré-tratamento das fibras de sisal: A polpa celulósica foi previamente submetida ao processo de mercerização, o qual consistiu em suspender a polpa em solução de NaOH 20%, sob condições descritas em estudos anteriores [2,6].

Caracterizações dos materiais:

- **Polpas de celulose mercerizadas:** foram caracterizadas quanto ao teor de umidade [13], teor de cinzas [14], teor de alfa-celulose [15], cristalinidade por Difractometria de Raios X (DRX)[16] e morfologia da superfície das fibras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)[6]
- **Filmes e filmes compósitos:** foram caracterizados por DRX[16], MEV-EDX[8], análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)[2], Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) [8] e por Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)[10].

Síntese das nanopartículas de magnetita: Foram sintetizadas segundo método poliol modificado. Em um sistema de refluxo, sob atmosfera N_2 e agitação magnética foram colocados acetilacetato de ferro(III), 1,2-hexadecanodiol, benziléter, ácido oléico e oleilamina. O sistema foi aquecido inicialmente a $100^\circ C$ e após solubilização dos reagentes, a temperatura foi elevada a $200^\circ C$ permanecendo por 2 h, sendo então aquecido até refluxo ($\sim 300^\circ C$) por 1 h. Após o resfriamento, as partículas foram lavadas com uma mistura de hexano e etanol e armazenadas em hexano [17].

Preparação do filme de celulose e dos filmes nanocompósitos de celulose e magnetita: A polpa celulósica mercerizada foi solubilizada no sistema de solvente dimetilacetamida (DMAc) e cloreto de lítio (LiCl) (5%, m/m). A polpa celulósica e o LiCl foram colocados num sistema sob agitação e vácuo submetido a $110^\circ C$ por 1 h. Após, o sistema foi aquecido até refluxo ($\sim 160^\circ C$) sendo adicionado a dispersão de magnetita em DMAc em diferentes concentrações (FCFe1, $7,6 \times 10^{-3} \text{ g.mL}^{-1}$ e FCFe2, $1,4 \times 10^{-3} \text{ g.mL}^{-1}$). Como amostra controle foi preparado um filme sem magnetita (FC). O vácuo foi interrompido e sob atmosfera N_2 o sistema permaneceu nessa temperatura por 1,5 h e sob agitação a solução foi resfriada até $36^\circ C$ [2]. Após a solubilização, os filmes foram depositados em placas de petri e deixados em repouso até total deposição, sendo então lavados com água destilada até eliminação do solvente. As lavagens foram acompanhadas por medidas de condutividade e foram interrompidas quando a condutividade se mostrou igual à da água de partida, indicando total eliminação de LiCl. Por fim, os filmes foram secos em estufa com circulação de ar a $42^\circ C$ por 3 dias, seguida pela secagem em estufa a vácuo por 4h a $60^\circ C$.

Resultados e Discussão

A polpa celulósica mercerizada apresentou um alto teor de α -celulose, o que corresponde à celulose pura contida na amostra ($90,5 \pm 0,2$), devido à eliminação de hemicelulose durante a mercerização e baixos teores de umidade ($2,4 \pm 0,5$) e cinzas ($0,35 \pm 0,04$). A diminuição da cristalinidade da amostra para 54% em relação àquela não mercerizada (68%) foi um fator facilitador na dissolução da celulose no sistema de solvente utilizado (DMAc/LiCl). Nas imagens de MEV da polpa de celulose mercerizada foi observado que os feixes de fibras de celulose encontram-se mais separados (Fig. 1A), comparativamente à fibra não tratada (imagem não mostrada), o que facilita o acesso do solvente à sua estrutura interna. Uma comparação entre as micrografias, Fig. 1C à Fig. 1H, permitiu observar que a morfologia dos filmes FC, FCFe1 e FCFe2 são similares, ou seja, a introdução de nanopartículas de magnetita na matriz celulósica, nas duas diferentes concentrações testadas, não provocou mudança na estrutura fibrosa de FC.

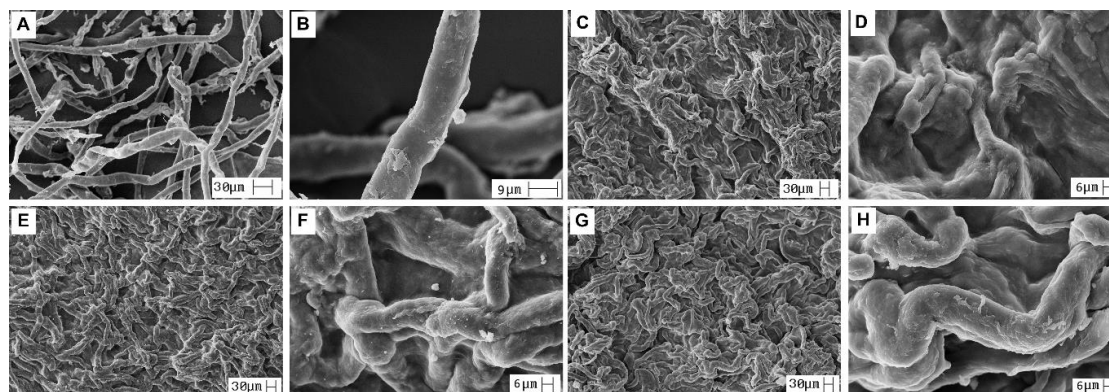


Figura 1. Fotomicrografias da polpa de celulose de sisal mercerizada (A, B); do FC (C, D); do FCFe1 (E, F) e do FCFe2 (G, H) (**FC** = filme de celulose pura; **FCFe1** = filme celulose com $7,6 \times 10^{-4}$ g.mL⁻¹ de Fe₃O₄ e **FCFe2** = filme celulose com $1,4 \times 10^{-3}$ g.mL⁻¹ de Fe₃O₄).

As análises por EDX dos filmes FCFe1 (Fig. 2A) e FCFe2 (Fig. 2B) comprovaram a presença do elemento ferro proveniente da magnetita. Demais elementos traços (como Al e Si) corresponderam a impurezas contidas na própria polpa celulósica (Fig. 2C) e são provavelmente oriundos dos processos industriais de polpação e branqueamento, aos quais a polpa foi submetida antes do seu uso em laboratório de pesquisa.

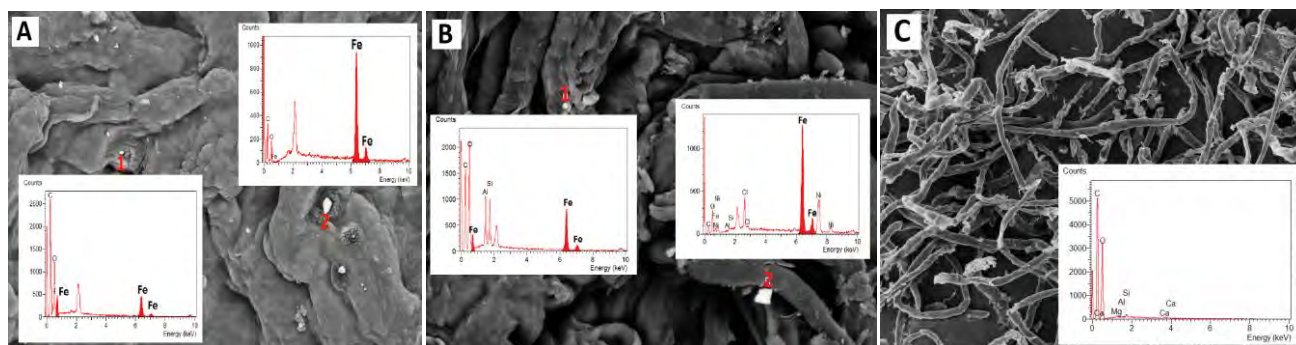


Figura 2. Espectros de EDX em pontos específicos (1 e 2) dos filmes FCFe1 (A) e FCFe2 (B) e da polpa celulósica de partida, análise feita em vários pontos (C) (**FCFe1** = filme celulose com $7,6 \times 10^{-4}$ g.mL⁻¹ de Fe₃O₄ e **FCFe2** = filme celulose com $1,4 \times 10^{-3}$ g.mL⁻¹ de Fe₃O₄).

As imagens por MET do FCFe2 mostraram que as nanopartículas de magnetita estão distribuídas de forma não homogênea na matriz (Fig. 3A) e apresentam um formato esférico irregular com um tamanho médio de 5nm (Fig. 3B). As análises correspondentes aos filmes FC e FCFe1 estão em andamento.

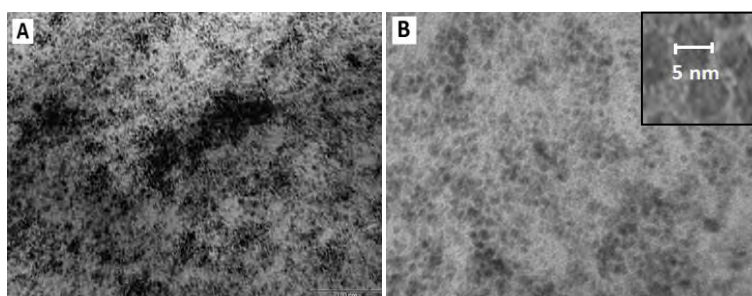


Figura 3. Imagens por MET do filme FCFe2 suportado em rede de carbono cru (**FCFe2** = filme celulose com $1,4 \times 10^{-3}$ g.mL⁻¹ de Fe₃O₄).

No difratograma de raios X para o FC (Fig. 4B) foram observados os planos em 21° (110) e em 22°(200) em 2θ correspondentes à estrutura da celulose II da polpa celulósica mercerizada (Fig. 4A)[3]. Os planos em 30° (220), 35,6° (311) e em 43,5° (400) em 2θ são característicos das partículas de magnetita e foram observados em FCFe2 (Fig. 4C). As análises correspondentes ao filme FCFe1 estão em andamento.

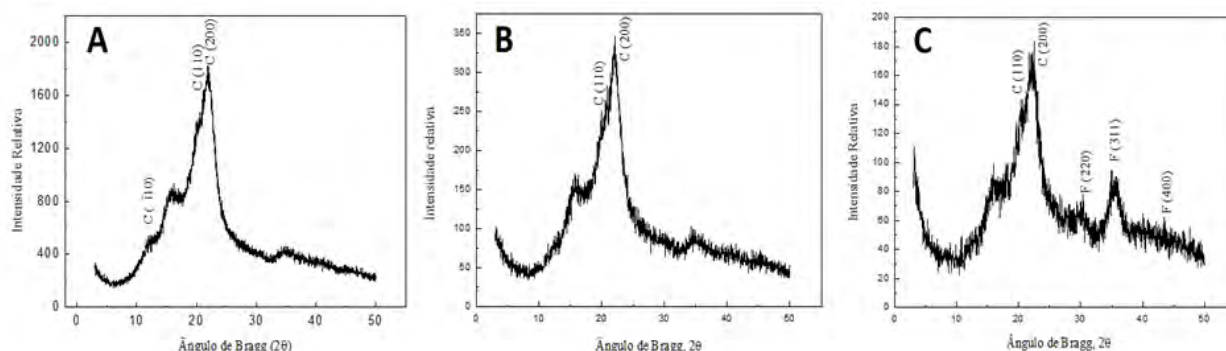


Figura 4. Difratogramas de raios X para amostras (A) polpa celulósica mercerizada; (B) FC e (C) FCFe2 (**FC**= filme de celulose pura e **FCFe2** = filme celulose com $1,4 \times 10^{-3}$ g.mL⁻¹ de Fe₃O₄).

A introdução de nanopartículas de magnetita na matriz celulósica nas concentrações realizadas nesse estudo, correspondente ao FCFel e FCFe2, não tiveram efeito significativo sobre o módulo de armazenamento do filme, comparativamente a FC (filme de referência), sendo o módulo de armazenamento dos filmes FCFel e FCFe2 a temperatura ambiente (2090 e 1890 MPa, respectivamente) muito próximo àquele obtido para o filme FC (1972 MPa) na mesma temperatura (Fig. 5). O comportamento diferenciado para FCFel acima de 150°C será ainda investigado.

A Figura 6 mostra as curvas de magnetização dos filmes obtidas por VSM.

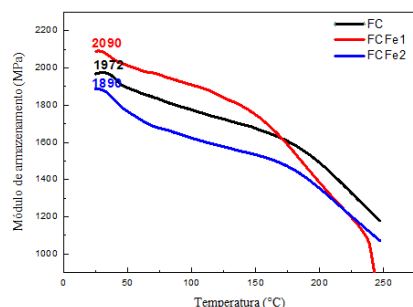


Figura 5. Curvas DMTA dos filmes de FC, FCFel e FCFe2 (frequência 1Hz, razão de aquecimento 3°C.min⁻¹, amplitude 15 mm e pré-carga de 0,25 N).

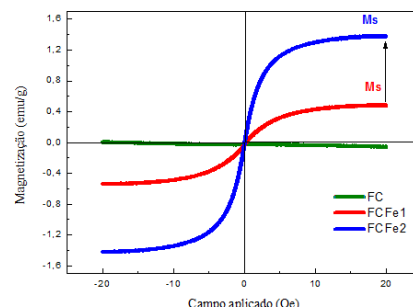


Figura 6. Curvas de magnetização dos filmes FC, FCFel e FCFe2 medidas a 298 K.

Pode-se observar (Figura 6) o comportamento diamagnético do FC e superparamagnético dos filmes compósitos FCFel e FCFe2, caracterizado pela ausência de histerese e coercividade, ou seja, os filmes de celulose magnética se desmagnetizam quando o campo magnético aplicado tende a zero. Quando a concentração de nanopartículas magnéticas na matriz celulósica foi aumentada, a magnetização saturada (M_s) sofreu um aumento de 35% (Fig. 6).

Conclusão

A metodologia aplicada no presente estudo para incorporação de nanopartículas de magnetita na matriz celulósica mostrou-se eficiente, visto que a incorporação pode ser verificada por DRX, EDX e MET. A introdução das nanopartículas não teve efeito negativo sobre o módulo de armazenamento dos filmes de celulose, o que consiste em bom indicador. O comportamento superparamagnético característico das nanopartículas de magnetita nos materiais híbridos foi confirmado, com uma boa magnetização saturada no filme FCFe2 (1,4 emu.g⁻¹). A sequência deste estudo está sendo planejada a partir destes resultados iniciais, buscando-se a obtenção de filmes com maior teor de magnetita, assim como distribuição mais homogênea das nanopartículas no material.

Agradecimentos

Os autores são gratos a CAPES pela bolsa de Mestrado concedida a D.M.F. e de Doutorado a D.A.M., ao CNPq pelo apoio financeiro e bolsa de produtividade em Pesquisa concedida a E. F., assim como à FAPESP, pelo apoio financeiro.

Referências

1. G.Brito; P. Agrawal; E. Araújo *Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)*, 2011, 6.2, 127-139
2. D. L. Morgado; E. Frollini *Polímeros*, 2011, 21(2), 111-117
3. D. Klemm; B. Philipp; T. Heinze; U. Heinze; W. Wagenkecht *Fundamentals and Analytical Methods*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 44, 3358-3393
4. C. L. McCormick; P. A. Callais; B. H. Hutchinsom Jr *Macromolecules*, 1985, 18 (2), 2394- 2401
5. L. A. Ramos; D. L. Morgado; O. A. El Seoud; V. C D'Silva; E. Frollini *Cellulose*, 2011, 18, 385-392
6. B. A. P. Ass; N. Belgacem; E. Frollini *Carbohydrate Polymers*, 2006, 63,19
7. T. Heinze; T. Liebert *Progress in Polymer Science*, 2001, 26, 1689-1762
8. S. Liu; J. Zhou; L. Zhang *Springer Science*, 2011, 18, 663-673
9. N. E. Kotelnokova; A. M. Mikhailidi *Cellulose Chem. Technol.*, 2011, 45 (9-10), 585-592
10. H. Zhang; J. Y. Zheng *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125, 3770-3777
11. An-Hui Lu, E. L. Salabas, and FerdiSchut *Angewandte Chemie*, 2007, 46, 1222 – 1244
12. Wei-Bing Wu; Y. Jing; Mu-Rong Gong; Xion-Fran Zhou; Hong-Qi Dai *BioResources*, 2011, 6(3), 3396
13. Preparation of wood for chemical analysis: T264 cm-97. Atlanta, 1998/1999
14. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C: T 211 om-97. Atlanta, 1998/1999
15. B. L. Browning *New York: Interscience*, v.2, 499, 1967
16. G. Buschle-Diller; S. H. Zeronian *Journal Applied Polymer Science*, 1992, 45, 967-979
17. S. Sun; H. Zeng *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 8204-8205