

## SENSOR DE METANOL OBTIDO A PARTIR DO TALO DA BANANA

BRUNO DA SILVERA NOREMBERG<sup>1</sup>; RICARDO MARQUES E SILVA<sup>2</sup>; OSCAR PANIZ<sup>3</sup>; GUILHERME MARON<sup>4</sup>; JOSÉ HENRIQUE ALANO<sup>5</sup>; NEFTALI LENIN VILLAREAL CARREÑO<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [bnoreMBERG@gmail.com](mailto:bnoreMBERG@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [ricardomarqueseng@globomail.com](mailto:ricardomarqueseng@globomail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [oscar.paniz@hotmail.com](mailto:oscar.paniz@hotmail.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – [g\\_maron@hotmail.com](mailto:g_maron@hotmail.com)

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas – [henrique.al@gmail.com](mailto:henrique.al@gmail.com)

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas – [nlv.carreno@gmail.com](mailto:nlv.carreno@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

Talvez, o maior desafio que precisaremos enfrentar em um futuro próximo seja a progressiva escassez de recursos naturais aliada com a crescente demanda por novas tecnologias. Assim, uma possível alternativa venha ser o desenvolvimento de matérias primas renováveis e de preferência abundantes. Alguns estudos têm explorado, principalmente, o desenvolvimento nos processos de obtenção, modificação e novas aplicações para diferentes tipos de celulose, que se enquadra nos requisitos citados. Baseado nestas constatações, o presente trabalho visa a obtenção de um material compósito a base de celulose extraída do talo da casca da banana com nanotubos de carbono funcionalizados por meio da inserção de grupamentos funcionais (R-OH, R-COOH), que permitirão uma interação química com a celulose. Este compósito será então aplicado como sensor para metanol.

### 2. METODOLOGIA

Para obter as fibras de celulose, os talos das cascas de banana foram cortados e colocados em uma autoclave vertical (Phoenix, modelo AV-18) durante 2h a 127°C com uma pressão constante de 1,5kgf/cm<sup>2</sup> (Beltran, 2014). Na sequência, foi realizado um processo de deslignificação e branqueamento nas fibras resultantes utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,8M na proporção de 1:20m/v por 90min a 120°C. Após, as fibras resultantes foram imersas em uma solução 0,2M de hipoclorito de sódio (NaClO<sub>2</sub>) (1:20m/v) com pH 4, alcançado por meio da adição de ácido acético, durante 2h a 75°C. Por fim, uma reação com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 3M (1:10m/v) que foi realizada por 150min em pH 11, alcançado com adição de NaOH 1,8M (ROBLES *et al.*, 2015).

A fim de melhorar a dispersão e compatibilizar quimicamente os nanotubos com a celulose, um processo de funcionalização foi utilizado. Para isso, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) foram atacados por uma mistura (3:1) de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) por 2 horas em ultrassom de banho a temperatura ambiente (~24°C). Posteriormente os nanotubos foram neutralizados usando hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH) e lavados com água destilizada (GOYANES *et al.*, 2007)

Através de uma metodologia de hidrólise ácida de celulose e testando diferentes porcentagens de massa de NTCPM funcionalizados, foram obtidos 4 compósitos: celulose/NTCPM (0, 3, 5 e 10% NTCPM). Desta reação, espera-se um acoplamento químico entre os grupamentos R-OH disponíveis na celulose com os grupamentos R-OH (por meio de ligação de hidrogênio) ou R-COOH (por

meio de esterificação) dos NTCPM (TANG *et al.*, 2013). Assim, a obtenção do compósito foi baseada em 4 etapas: (1) Foi preparada uma dispersão de concentração 2mg/mL com os NTCPM, onde, 200mg de NTCPM foram dispersos em 100mL de água destilada. Esta dispersão foi realizada por meio de ultrassom (frequência nominal de 20kHz com potência de 500W) a 25°C durante 30min; (2) 4 alíquotas desta dispersão, 0, 5, 25 e 50mL, foram adicionadas em diferentes frascos aos quais também se adicionou 1g de celulose, 10mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10,2M e água destilada até se completar 60mL de volume total. Após, os frascos foram mantidos sob agitação durante 4h a 80°C; (3) Os frascos foram deixados em banho ultrassônico a 75°C durante 4h; (4) Por fim, as soluções foram centrifugadas e os precipitados lavados até que os sobrenadantes atingissem pH 7. Com estes precipitados, foram feitas soluções de 25g/L, com água destilada, dos compósitos de celulose com 0%, 1%, 5% e 10% de NTCPM.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio dos difratogramas obtidos por difração de raios-x (Figura 1.a), podemos avaliar uma significativa mudança de cristalinidade nos compósitos hidrolisados quando comparados com a celulose. Os difratogramas apresentam os três picos característicos da celulose, 14,82 $\theta$  que corresponde ao plano (101), 16,2 $\theta$  correspondentes a (101) e 22,4 $\theta$  correspondente ao (002), sendo esses característicos de celulose tipo I (HUANG, Z. *et al.*, 2012). Por meio de espectroscopia de infravermelho (Figura 1.b), observa-se que a celulose não foi quimicamente afetada pelo processo ácido da hidrólise, uma vez que todos os picos característicos deste material ainda estão presentes. As transmitâncias observadas nos espectros a 3335 cm<sup>-1</sup>, 2895 cm<sup>-1</sup>, 1427 cm<sup>-1</sup>, 1317 cm<sup>-1</sup> e 897 cm<sup>-1</sup> confirmam que a celulose obtida do talo da banana é de tipo I (TANG *et al.*, 2013).

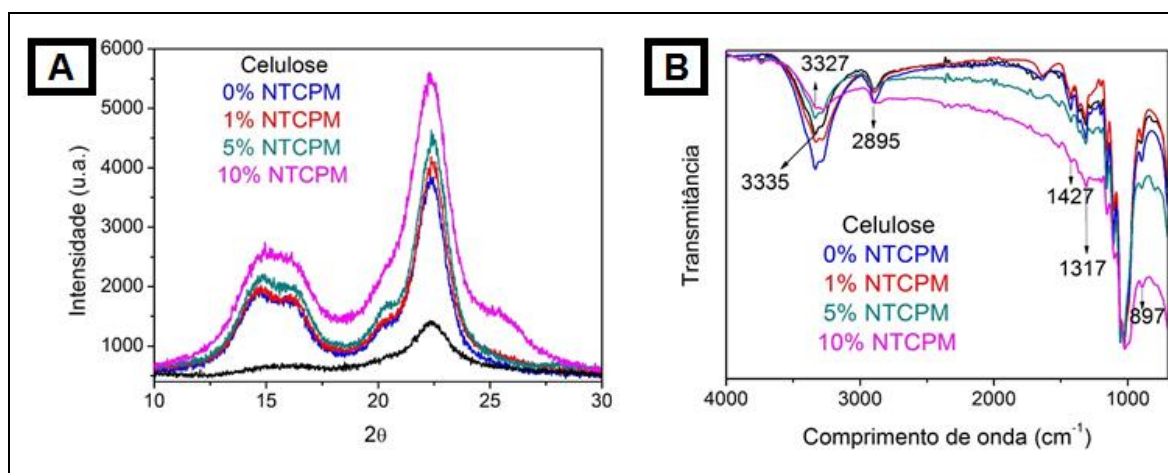


Figura 1 – (a) Difratogramas de raio-x obtidos para os diferentes compósitos; (b) Espectros de infravermelho obtidos para os diferentes compósitos.

A Figura 2 exibe uma imagem representativa do compósito 5% NTCPM e mostra a boa adesão dos nanotubos à superfície de celulose, uma vez que não são visualizados nanotubos livres. Assim, sugere-se que uma boa interação foi alcançada por meio da reação proposta, fato este, que se confirma quando analisados os resultados de espectroscopia de infravermelho (Figura 1.b), onde sugere-se uma ligação de hidrogênio entre celulose e nanotubos.

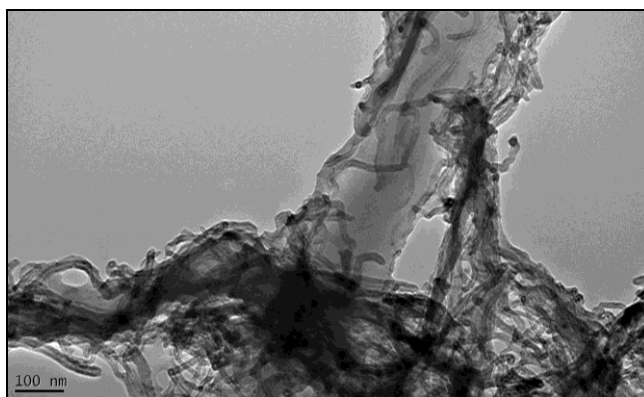


Figura 2 – Microscopia eletrônica de transmissão do compósito com 5% de nanotubos.

Os testes do material como sensor de metanol foram realizadas em um aparato experimental e os resultados são mostrados na Figura 3. Quando comparamos as respostas da Figura 3a, onde o ensaio foi conduzido a 40°C, com a resposta da Figura 3b, onde a temperatura foi de 60°C, nota-se que para a mesma fração molar de metanol (metanol + N<sub>2</sub>) de 0,121 utilizada em ambos os testes, a temperatura é um fator determinante. Testado a 40°C, temos uma resposta mais lenta, pois em baixas temperaturas temos uma menor e mais lenta absorção e dessorção de metanol, como esperado termodinamicamente. O tempo necessário para a corrente elétrica voltar ao valor inicial foi relativamente longo devido a utilização de uma elevada fração molar de metanol nestes testes. No entanto, não deve ser excluído o efeito de uma lenta cinética de dessorção de metanol, uma vez que os compósitos contem nanotubos funcionalizados e estes apresentam carboxilas (R-COOH), que é um sistema polar que possui boa afinidade com álcoois (R-OH) e água. Apesar disto, os resultados aqui obtidos mostram-se semelhantes aos apresentados por diversos autores, onde foram utilizados dispositivos baseados em nanotubos de carbono e óxidos de grafeno que possuem um comportamento semiconductor do tipo p (BASU; BHATTACHARYYA, 2012; HAN, J.W. *et al.*, 2012; LU, G.; OCOLA; CHEN, J., 2009; ZAHAB *et al.*, 2000)

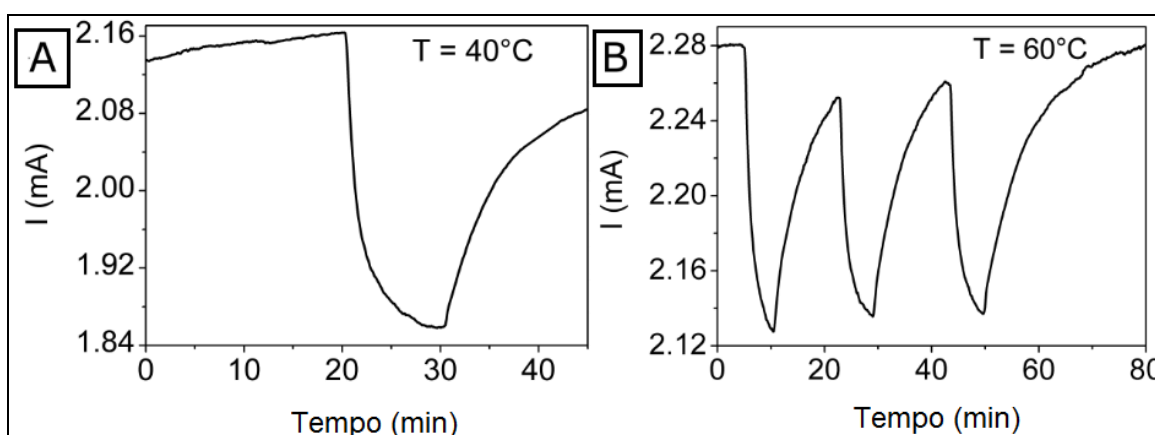


Figura 3 – Respostas para metanol fração molar de metanol de 0,121 (a) a 40°C; (b) 60°C.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi relatado a obtenção, caracterização e aplicação de um compósito a base de celulose com nanotubos de carbono funcionalizados. A fonte de matéria prima alternativa proposta, talo da banana, mostrou-se viável a extração de celulose. A transformação deste resíduo em compósito foi monitorada por difração de raios-x, mostrando que o processo de hidrólise aumenta a cristalinidade da celulose. Por meio das técnicas realizadas, foi determinado que a celulose é do tipo I e que a hidrólise ácida não compromete quimicamente a celulose. Foi observado também uma interação química entre as fases dos compósitos, reforçada pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, que mostrou a forte interação existente entre celulose e nanotubos. Quanto a aplicação em sensor de metanol, com os resultados preliminarmente obtidos, nota-se que o material apresenta uma resposta sensora característica, o que viabiliza um estudo mais aprofundado variando temperaturas, concentrações de metanol e de nanotubos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BASU, A.; BHATTACHARYYA, P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. **Sensors and actuators, b: chemical**, v. 173, p. 1–21, 2012,

BELTRAN, J.E.R. **Análise do uso de fibras obtidas de talos de cascas de bananas na produção de placas termo isolantes**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

GOYANES, S. *et al.* Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. **Diamond and related materials**, v. 16, n. 2, p. 412–417, 2007

HAN, J.-W. *et al.* A carbon nanotube based humidity sensor on cellulose paper. **Journal of physical chemistry c**, v. 116, n. 41, p. 22094–22097, 2012.

HUANG, Z. *et al.* Direct production of cellulose laurate by mechanical activation-strengthened solid phase synthesis. **Bioresource technology**, v. 118, p. 624–627, 2012.

LU, G.; OCOLA, L. E.; CHEN, J. Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets. **Applied physics letters**, v. 94, n. 8, p. 8–11, 2009

ROBLES, E.; LABIDI, J.; SERRANO, L. Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly ( lactic acid ) to conform new composites. **Industrial crops and products**, v. 71, p. 44–53, 2015

TANG, L. *et al.* Ultrasonication-assisted manufacture of cellulose nanocrystals esterified with acetic acid. **Bioresource technology**, v. 127, p. 100–105, 2013.

ZAHAB, A. *et al.* Water-vapor effect on the electrical conductivity of a single-walled carbon nanotube mat. **Physical review b**, v. 62, n. 15, p. 10000–10003, 2000