

# NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DE FIBRAS DE CURAUÁ

Ana Carolina Corrêa<sup>1,2</sup>, Eliangela M. Teixeira<sup>2</sup>, José M. Marconcini<sup>2</sup>, Luiz A. Pessan<sup>1</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – São Carlos – SP

<sup>2\*</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária - São Carlos – SP- mattoso@cnpdia.embrapa.br

O curauá é uma planta da região amazônica cujas folhas são utilizadas há vários séculos pelos índios da região para confecção de redes, cordas, fios de pesca, etc., devido à sua alta resistência. Atualmente, vem crescendo o interesse nessas fibras pela indústria, principalmente têxtil e automobilística para preparação de compósitos poliméricos, visto que suas propriedades podem ser comparadas à compósitos com fibras de vidro. Neste trabalho, obteve-se nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá submetidas a tratamento alcalino com solução de NaOH 5%. As nanofibras, obtidas em suspensão aquosa, foram caracterizadas morfológicamente por MET e MFA, e se mostraram com formato acicular e razão de aspecto (L/D) de aproximadamente 14. A suspensão foi seca por liofilização, em estufa a vácuo e em estufa de circulação de ar, e as nanofibras secas foram caracterizadas por difração de raios-X, apresentando altos índices de cristalinidade, e por termogravimetria (TG), onde se observou que as nanofibras são menos estáveis termicamente que a fibra tratada, mas chega a valores próximos aos da fibra original, dependendo da secagem da suspensão de nanofibras.

**Palavras-chave:** *Curauá, celulose, nanofibras.*

## *Cellulose nanofibers from Curaua fibers*

Curauá is a plant from Amazon region whose leaves were used by the indians of the region to make nets, ropes, fishing wires, etc., due to their high mechanical resistance. Nowadays, some industries, mainly textile and automobile, have increased their interest on these fibers to prepare polymer composites, because their properties could be compared to composites with glass fibers. In this work, cellulose nanofibers were obtained from curaua fibers, which were submitted to alkaline treatment with a solution of NaOH 5%. Nanofibers, in watery suspension, were characterized morphologically by TEM and AFM, and they show needle like format and the ratio L/D of 14. The suspension was dried by freeze dried process, in vacuum and air circulation oven, and these nanofibers were analyzed by x-ray diffraction, presenting high crystalline index, and by termogravimetric analysis (TGA), which showed that nanofibers have poorer thermal stability than the treated fiber, but they can reach values next to the ones of the original fibers, depending on the drying process of the suspension.

**Keywords:** *Curaua, cellulose, nanofibers.*

## **Introdução**

Curauá (*Ananás erectifolius*) é uma planta da região amazônica. Suas folhas são rígidas, eretas e com faces planas, podendo chegar a 1,5 m de comprimento e 5 cm de largura<sup>[1-3]</sup>. As fibras são extraídas das folhas e são relativamente macias e com elevada resistência mecânica. As fibras de Curauá eram utilizadas pelos índios da região amazônica para fazer redes de dormir, cordas e linhas de pesca<sup>[1-4]</sup>. Atualmente vem crescendo o interesse da indústria, principalmente a automobilística, em compósitos poliméricos com fibras de curauá, visto que para algumas matrizes, a incorporação dessas fibras melhora as propriedades dos compósitos, podendo ser comparados à compósitos com fibras de vidro.

Celulose é o componente orgânico mais abundante na terra, sendo um polissacarídeo de fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de

glicose eterificadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, conhecidas como celobiose, que contém seis grupos hidroxila estabelecendo interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos<sup>[5-6]</sup>. Além disso, essas ligações podem melhorar a interação entre polímero e fibra em compósitos poliméricos<sup>[5]</sup>.

A destruição das regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas de celulose se dá por hidrólise ácida sob condições controladas, pois a cinética da hidrólise da região amorfa é mais rápida do que da região cristalina, em virtude da maior permeabilidade da região amorfa, mantendo os cristalitos de celulose intactos, resultando numa hidrólise seletiva das fibrilas de celulose, levando à formação dos nanocristais de celulose, geralmente em suspensões coloidais.<sup>[5]</sup>

Neste trabalho, o objetivo foi a obtenção de nanofibras de celulose a partir do Curauá, pois ainda não foram encontradas na literatura referências que descrevessem tal processo nem caracterizações das nanofibras obtidas.

## **Experimental**

### *Tratamento Químico das Fibras de Curauá*

As fibras de curauá fornecidas pela Embrapa Amazônia Ocidental (Belém-PA), foram moídas em um moinho de facas (Solab) até obterem um tamanho médio de 2 mm. As fibras foram secas em estufa de circulação de ar a 100 °C por 24 h e pesadas. Preparou-se uma solução aquosa de NaOH 5% (peso), aqueceu-a até aproximadamente 80 °C e adicionou-se as fibras na proporção de 1 g fibra : 20 mL solução. Deixou-se o sistema sob agitação mecânica por 1 h. Em seguida as fibras foram filtradas e lavadas com água destilada até pH neutro e foram secas em estufa de circulação de ar à 50 °C por 24 h até peso constante.

### *Determinação do teor de lignina, hemicelulose e celulose*

As fibras de curauá original, e tratadas com solução de NaOH 5% foram analisadas para determinação do teor de lignina, hemicelulose e celulose. O teor de lignina foi determinado segundo a norma TAPPI T13M-54. O teor de holocelulose (hemicelulose +  $\alpha$ -celulose) foi determinado segundo a norma TAPPI T19-54. Esses procedimentos pode ser melhor descritos por Trindade et al, 2005.<sup>[8]</sup>

### *Obtenção das nanofibras de curauá: hidrólise ácida*

A extração das fibras de curauá pré-tratadas quimicamente foi feita por hidrólise ácida, utilizando-se ácido sulfúrico 60% (v/v) a 60 °C por 45 min sob agitação mecânica vigorosa. A

suspensão foi submetida a centrifugações sucessivas, até o sobrenadante ficar turvo, formando uma suspensão, que foi levada à diálise até atingir a neutralidade<sup>[13]</sup>.

O rendimento foi determinado por diferença de massa após a secagem de uma alíquota de 10 mL da suspensão. Uma porção da suspensão foi reservada às caracterizações morfológicas (microscopia) e o restante foi seco por liofilização, em estufas a vácuo e de circulação de ar.

### *Análises Morfológicas*

#### *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

As nanofibras de Curauá foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai™ G2 F20, no modo STEM, em campo claro. As amostras foram preparadas a partir da suspensão de nanofibras neutra, diluída e submetida ao ultrasonificador (Branson 450) por 2 min. Uma gota desta suspensão foi depositada sobre um grid de cobre com filme de Formvar (400 mesh – Ted Pella) e deixada secar por 24 h. Após este período, o grid foi imerso em uma solução 1,5% de acetato de uranila e deixou-os secando no dessecador por 48 h.

#### *Microscopia de Força Atômica (MFA)*

As medidas de MFA foram realizadas no microscópio Dimension V (Veeco). As imagens foram obtidas no modo “tapping” a 1 Hz, usando agulhas de Si com raio de curvatura de 15 nm e ângulo de inclinação de 12° (valores nominais). Uma alíquota da suspensão diluída e sonificada por 5 minutos, foi espalhada em um substrato de vidro óptico pré-lavado com solução piranha, e seco a 50 °C por 20 min.

#### *Cristalinidade (Difração de Raios X - DRX)*

Os difratogramas de raios x das fibras e nanofibras de Curauá, foram obtidos pelo difratômetro Rigaku, operando com 50 kV, 100 mA e radiação de CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25 °C) e com ângulos  $2\theta$  entre 5 e 40° (2°·min<sup>-1</sup>). Os índices de cristalinidade das fibras e nanofibras ( $I_c$ ) foram calculados utilizando-se a equação 1.

$$I_c = \left(1 - \frac{I_{fa}}{I_{fc}}\right) \times 100\% \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $I_{fa}$  corresponde à altura referente à fase amorfa ( $2\theta \sim 18^\circ$ ) e  $I_{fc}$  corresponde à altura referente à fase cristalina ( $2\theta \sim 22^\circ$ ) em relação à linha base.

### *Análise Termogravimétrica (TG)*

A estabilidade térmica das fibras e nanofibras de Curauá foram avaliadas por termogravimetria, utilizando-se um equipamento da TA Instruments (TGA Q500 V6.3 build 189). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C, à uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera de ar sintético (60 ml.min<sup>-1</sup>). A temperatura inicial de degradação térmica ou “onset” foi determinada na curva TG, 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**

A composição dos principais constituintes da fibra de curauá antes e após o tratamento com NaOH 5% é mostrada na tabela 1. Após o tratamento com solução de NaOH e, comparando-se com a fibra original, nota-se o aumento do conteúdo de celulose e diminuição dos demais, indicando que o tratamento realizado disponibiliza mais celulose para a obtenção de nanofibras.

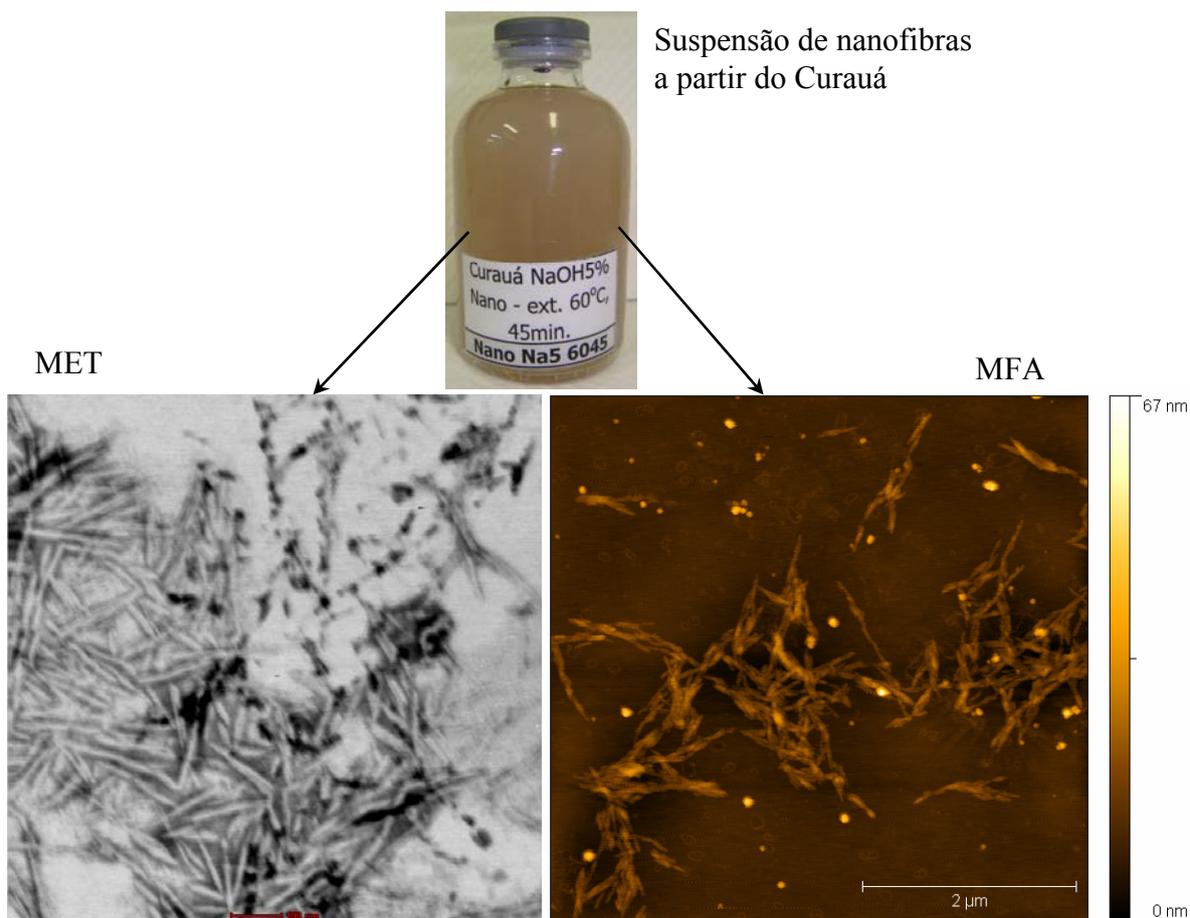
**Tabela 1:** Teores de celulose, lignina e hemicelulose da fibra de curauá tratada e não tratada com NaOH5%

<i>Amostra</i>	<i>Celulose (%)</i>	<i>Hemicelulose (%)</i>	<i>Lignina (%)</i>
Fibra original	70,25	18,31	9,28
Fibra trat. NaOH 5%	83,09	8,13	8,85

A suspensão de nanofibras obtida apresentou-se estável, ou seja, não decantou nem apresentou precipitados, como mostra a figura 1 e com rendimento de 69%.

A morfologia das nanofibras de curauá (Figura 1) pôde ser observada usando MET e MFA. Através destas imagens foi possível observar nanofibras individuais revelando a forma agulhada das mesmas. Determinaram-se seus respectivos parâmetros geométricos de comprimento (L) e diâmetro (D) médio através de várias medidas utilizando-se o programa “Image Pro-Plus”. Avaliando-se a imagem de MET os valores médios encontrados para estes parâmetros foram: L = 112 ± 31 nm e D = 8 ± 2 nm, obtendo-se o valor médio de 14 para a razão de aspecto (L/D). A forma e dimensões das nanofibras de curauá são muito similares às reportadas para nanofibras de algodão<sup>[8]</sup>.

As imagens de MFA também mostram as nanofibras de curauá, entretanto com um estado de agregação maior o que dificulta a determinação exata das dimensões. Os valores médios obtidos para diâmetro foram 40 ± 7 nm, e para comprimento 232 ± 70 nm, os quais foram bem maiores que os valores obtidos por MET. Dessa forma, pode-se afirmar que a técnica de microscopia por AFM fornece uma boa resolução das imagens, mas há uma sobre estimativa dos valores de diâmetro e comprimento, devido a efeitos de alargamento da agulha sobre a amostra<sup>[6]</sup>.



**Figura 1:** Nanofibras de curauá: suspensão aquosa e imagens por MET (escala 100nm) e MFA.

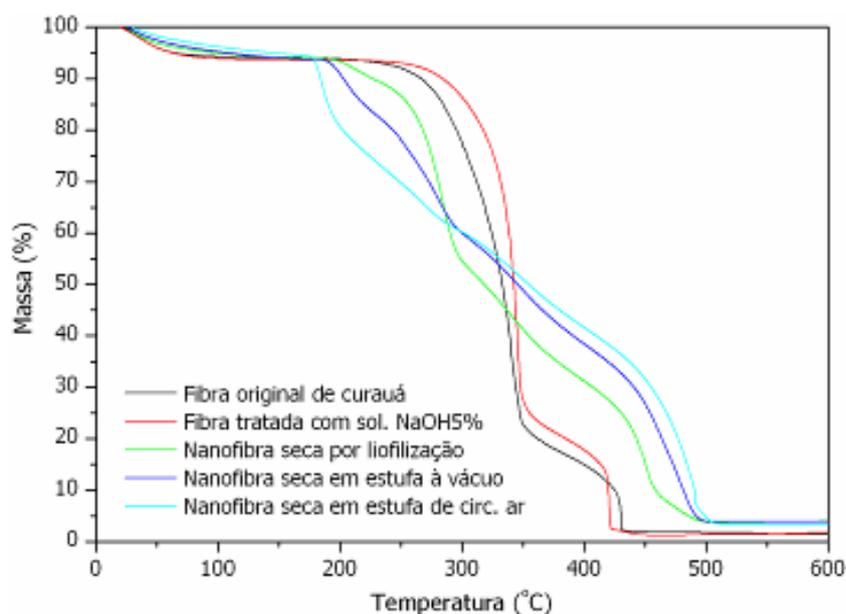
Em relação ao tipo de secagem empregado, a Figura 2 mostra o aspecto das nanofibras em dois tipos de secagem: por liofilização e em estufa com circulação de ar, respectivamente.



**Figura 2:** Nanofibras de curauá secas: (a) por liofilização; (b) em estufa com circulação de ar.

As nanofibras secas em estufa a vácuo apresentaram-se com um aspecto muito parecido com o da secagem em estufa de circulação de ar (Figura 2b), por isso não são apresentadas aqui. Como se observa através da Figura 2a, as nanofibras secas por liofilização apresentam-se na forma pulverizada sendo mais soltas e finas em relação aos demais tipos de secagem adotados. Neste último caso, houve a formação de placas de nanocelulose (filmes) extremamente frágeis e quebradiças (Figura 2b). Avaliando-se as propriedades das nanofibras em relação aos diferentes tipos de secagem constatou-se que tanto as nanofibras secas por liofilização quanto as secas em estufa a vácuo ou de circulação de ar puderam ser re-dispersas em água, desde que submetidas à sonificação em altas potências.

A Figura 3 mostra o perfil de decomposição térmica das fibras e nanofibras de Curauá pela análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético.



**Figura 3:** Curvas TG da fibra de curauá antes e após tratamento com NaOH 5% e das nanofibras submetidas aos diferentes tipos de secagem. Razão de aquecimento:  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera: ar sintético; fluxo:  $60\text{ mL min}^{-1}$ .

Na curva TG para a fibra tratada com NaOH 5%, podem ser observados três eventos de perda de massa: o primeiro, em aproximadamente  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , correspondendo a uma queda de aproximadamente 5% em massa e, é relativo à evaporação da água e de alguns componentes de baixo peso molecular das fibras<sup>[1-4]</sup>. Na faixa de temperatura entre  $80$  e  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a fibra se mantém estável. Entre  $250$  e  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ocorre o segundo evento de perda de massa, onde se observa uma queda significativa da porcentagem de massa, provavelmente devido à degradação majoritária de celulose visto que grande parte da hemicelulose e lignina presentes na fibras original, foram removidas pelo tratamento alcalino (Tabela 1)<sup>[7]</sup>. Acima de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ocorre o terceiro evento de perda de massa, que pode ser atribuído à degradação da lignina residual e à oxidação e quebra do resíduo

da degradação da celulose em produtos de baixo peso molecular. Em relação à fibra original, pode-se verificar o aumento da estabilidade térmica da fibra após o tratamento com NaOH 5% o qual direciona à obtenção de celulose pura, mais resistente termicamente.

O comportamento de estabilidade térmica das nanofibras pode ser observado na Figura 3, e ocorrem praticamente os mesmos decaimentos de massa que para a fibra original tratada. Em aproximadamente 50 °C, ocorre um primeiro evento de perda de massa de até 5%, devido à evaporação da água adsorvida pelas nanofibras. Entre 50 e 180 °C, todas as nanofibras se mantêm estáveis, havendo uma perda intensa de massa, a partir de 180 °C para a nanofibra seca em estufa de circulação de ar, e próximo dos 200 °C para as demais, mostrando que o processo de secagem interfere na estabilidade térmica das nanofibras, sendo a liofilização o menos agressivo às nanofibras. Mas, de modo geral, a incorporação de grupos sulfatos nos cristais de celulose diminui a estabilidade térmica da celulose como observado para as nanofibras. A literatura revela que os grupos sulfatos introduzidos na superfície das nanofibras após a hidrólise, exercem efeito catalítico nas reações de degradação térmica da celulose. 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<sup>[9]</sup>.

A Tabela 2 apresenta os dados de temperatura de onset de degradação térmica da fibra original e tratada e das nanofibras de curauá.

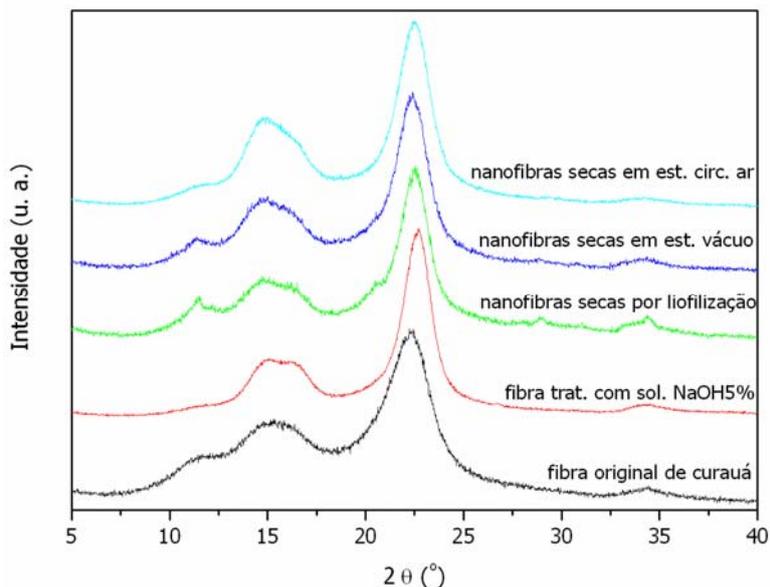
**Tabela 2:** Temperatura de “onset” de degradação térmica ( $T_{onset}$ ) obtidas por TG em atmosfera de ar sintético e Índice de Cristalinidade ( $I_c$ ) determinados por difração de raios x da fibra de curauá original, fibra tratada com NaOH 5% e nanofibras submetidas a diferentes tipos de secagem

<i>Amostra</i>	<i>T<sub>onset</sub> (°C)</i>	<i>I<sub>c</sub> (%)</i>
Fibra original	207,0	73
Fibra trat. NaOH 5%	284,1	89
Nanofibra seca por Liofilização	197,3	86
Nanofibra seca em Est. Vácuo	192,5	85
Nanofibra seca em Est. Cir. ar	179,0	86

O índice de cristalinidade das nanofibras foi avaliado por DRX. Sabe-se que, o processo de obtenção de nanoestruturas de celulose via hidrólise ácida resulta em materiais de alta cristalinidade<sup>[10]</sup>. A Figura 3 mostra o perfil dos difratogramas de DRX da fibra tratada com NaOH e das nanofibras secas nas já referidas condições.

Pode-se observar o perfil típico de celulose tipo I para a fibra de curauá original e tratada com NaOH 5% e um aumento considerável da cristalinidade (ver Tabela 2) devido à remoção dos componentes amorfos (hemicelulose e lignina). Para as nanofibras, também não houve mudança no

perfil de difração em relação à fibra de curauá tratada, se tratando, portanto de nanocristais de celulose de mesma estrutura cristalina da fibra original (celulose I).<sup>[13]</sup>



**Figura 4:** Difratogramas de Raios-x das fibras e nanofibras de curauá

Com relação às nanofibras, esperava-se um aumento no índice de cristalinidade relativo à fibra tratada, visto que a hidrólise ácida tende a remover a porção amorfa das fibrilas não acessadas pelo tratamento alcalino. Entretanto, como mostrado na Tabela 2, pode-se notar que há uma pequena diminuição do índice de cristalinidade das nanofibras comparadas à fibra tratada. Este resultado pode estar indicando, que, apesar da obtenção das nanofibras de curauá, as condições de extração utilizadas (60 °C, 45 min) pode estar ocasionando, em um certo nível, a degradação das cadeias de celulose visto que os diferentes procedimentos de secagem não interferiram na cristalinidade final das nanofibras.

### **Conclusões**

Foi possível a obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá, por hidrólise ácida, obtendo-se nanoestruturas agulhadas cujas dimensões médias foram da ordem de  $112 \pm 31$  nm de comprimento e  $8 \pm 2$  nm de diâmetro. As mesmas apresentaram alto grau de cristalinidade em relação à fibra original de curauá, entretanto, menor estabilidade térmica do que a fibra tratada com solução NaOH 5%. Os processos de secagem tiveram influência principalmente na estabilidade térmica final das nanofibras: a liofilização revelou ser o mais adequado para a secagem, pois gera nanofibras de maior estabilidade térmica do que as secas em estufa a vácuo e/ou estufa com circulação de ar. Entretanto, é um processo lento e requer equipamentos de alta capacidade de volume.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas concedidas, à FINEP e à Embrapa pelo apoio financeiro, à Dra. Alexandra Manzoli pelas imagens em MFA e ao Prof. Dr. Alberto M. Jorge Jr. pelas imagens em MET.

## **Referências Bibliográficas**

1. R. V. Silva; E. M. F. Aquino, *J. Reinforced Plastics and Composites*, 27, 1, 2008.
2. E. Frollini; A. L. Leão; L. H. C. Mattoso, *Natural Polymers and Agrofibers Composites*, São Carlos-SP-Brazil, 2000.
3. M. Pääko et al., *Biomacromolecules*, 8, 1934-1941, 2007.
4. F. Tomczak; K. G. Satyanarayana; T. H. D. Sydenstricker, *Composites – Part A*, 38, 2227-2236, 2007.
5. R. Silva; S. K. Haraguchi; E. C. Muniz e A. F. Rubira, *Quim. Nova*, 32, 3, 661-671, 2009.
6. I. A. T. Razera, “*Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de matriz fenólica e lignofenólica*”. Tese de Doutorado, IQSC-USP – São Carlos-SP, 2006.
7. M. Roman; W. T. Winter, *Biomacromolecules*, 5, 1671-1677, 2004.
8. W. G. Trindade; W. Hoareau; J. D. Megiatto; I. A. T. Razera; A. Castellan and E. Frollini, *Biomacromolecules*, 6, 2485-2496, 2005.
9. S. N. Monteiro; R. C. M. P. Aquino; F. P. D. Lopes; E. A. Carvalho; J. R. M. d’Almeida, *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, 197-203, 2006.
10. X. M. Dong; J-F. Revol and D. G. Gray, *Cellulose*, 5, 19-32, 1998.
11. M. Roman and W. T. Winter, *Biomacromolecules*, 5, 1671-1677, 2004.
12. A. Dufresne, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 322-330, 2006.
13. R. Li; J. Fei; Y. Cai; Y. Li; J. Feng and J. Yao, *Carbohydrate Polymers*, 76, 94-99, 2009.