

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio  
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis  
Wilson Tadeu Lopes da Silva  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária  
São Carlos, SP  
2009

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,  
Dr. João de Mendonça Naime,  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane  
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho  
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2009): tiragem 200

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.  
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

---

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao  
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, 2009.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique  
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

---

© Embrapa 2009



---

## NANOFIBRAS DE OBTIDAS DIRETAMENTE DA FIBRA DE CURAUÁ VIA HIDRÓLISE ÁCIDA

---

Ana Carolina Corrêa<sup>1,2</sup>, Eliangela de Moraes Teixeira<sup>2</sup>, Luiz Antonio Pessan<sup>1</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>PPG-CEM – Depto. Eng. de Materiais - UFSCar, 13560-905, São Carlos-SP

<sup>2</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970 - São Carlos-SP \*mattoso@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

---

### Resumo

O curauá é uma planta da região amazônica cujas fibras vêm sendo utilizadas pela indústria na preparação de compósitos poliméricos, devido às melhorias nas propriedades do polímero. Neste trabalho, a partir de fibras de curauá, sem qualquer tratamento prévio, obtiveram-se nanofibras de celulose em suspensões aquosas, que foram caracterizadas morfológicamente por MET e MFA, e se mostraram com formato acicular. As suspensões foram secas por liofilização e caracterizadas por DRX, apresentando altos índices de cristalinidade, e por TG, onde se observou nanofibras com menor estabilidade térmica que a fibra original para nanofibras extraídas via H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e maior para aquelas extraídas com mistura de ácidos e HCl.

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

---

### Introdução

---

Curauá (*Ananas 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 (SILVA, 2008; FROLLINI, 2000; PÄÄKO, 2007 ; TOMCZAK, 2007). Atualmente vem crescendo o interesse da indústria, em compósitos poliméricos com fibras de curauá, visto que para algumas matrizes, a incorporação dessas fibras melhora as propriedades dos compósitos a níveis de compósitos com fibras de vidro.

Nanofibras de celulose podem ser obtidas por hidrólise ácida, onde as regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas são solubilizadas, mas mantém os cristalitos intactos, resultando numa hidrólise

seletiva, levando à formação de cristais de celulose nanométricos, geralmente em suspensões coloidais (SILVA, 2009).

Neste trabalho, o objetivo foi a obtenção de nanofibras de celulose a partir do Curauá, sem a realização de pré-tratamentos químicos na fibra, e caracterizações morfológicas, térmicas e físicas das nanofibras, seja a partir de suspensões aquosas ou das nanofibras já secas.

### Materiais e métodos

---

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. A extração das fibras de curauá foi feita por hidrólise ácida, utilizando-se três tipos de ácidos, ácido sulfúrico 60% (v/v), ácido clorídrico 37,5% (v/v) e uma mistura H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HCl (1:1 mol). As



extrações foram feitas a 45°C por 75 min sob agitação mecânica vigorosa. As suspensões foram submetidas a centrifugações sucessivas, e levadas à diálise até atingirem a neutralidade. 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 para as caracterizações morfológicas e o restante foi seco por liofilização.

As nanofibras de foram analisadas em um microscópio eletrônico Tecnai™ G2 F20, no modo STEM, em campo claro. As amostras foram preparadas a partir das suspensões diluídas e sonicadas (Branson 450) por 2 min e em seguida depositada sobre um grid (400 mesh), e imerso em uma solução 1,5% de acetato de uranila. A MFA foi realizada no microscópio Dimension V (Veeco). As imagens foram obtidas no modo "tapping" a 1 Hz, (agulhas de Si, raio 15 nm e ângulo de 12°, nominal). Uma alíquota da suspensão, diluída e sonicada por 5 minutos, foi espalhada em um substrato de vidro óptico e seca por 24h.

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  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Os ensaios foram realizados a 25°C e com ângulos  $2\theta$  entre 5 e 40° ( $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ). Os índices de cristalinidade das fibras e nanofibras ( $I_c$ ) foram calculados utilizando-se a equação  $I_c = [1 - (I_a/I_c)] \times 100$ , onde  $I_a$  é a altura referente à fase amorfa ( $2\theta \sim 18^\circ$ ) e  $I_c$  corresponde à altura referente à fase cristalina ( $2\theta \sim 22^\circ$ ) em relação à linha base. A estabilidade térmica foi avaliada por um equipamento da TA Instruments (TGA Q500 V6.3 build 189), sob as condições:  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , ar sintético,  $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## Resultados e discussão

A suspensão de nanofibras obtida a partir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou-se estável, ou seja, não decantou nem apresentou precipitados, como mostra a Figura 1a e com rendimento de 30%. Já as suspensões de nanofibras obtidas a partir da mistura de ácidos e por HCl apresentaram decantação das nanofibras, maior para as de HCl que para a mistura. A suspensão de nanofibras obtida com mistura de ácidos apresentou um rendimento de 96% (Fig. 1b) e a obtida com HCl 95% (Fig. 1c), rendimentos muito superiores aos encontrados na literatura.

A morfologia das nanofibras de curauá (Fig. 2) pôde ser observada usando MET e MFA, onde nota-se algumas nanofibras individualizadas, revelando o formato agulhado 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:  $L = 80 \pm 30 \text{ nm}$  e  $D = 6 \pm 2 \text{ nm}$ ,

obtendo-se o valor médio de 13 para a razão de aspecto (L/D). Avaliando-se as imagens de MFA, nota-se um estado de agregação maior o que dificulta a determinação exata das dimensões. Os valores médios obtidos para diâmetro foram  $30 \pm 9 \text{ nm}$ , e para comprimento  $216 \pm 74 \text{ nm}$ , os quais foram bem maiores que os valores obtidos por MET. Dessa forma, pode-se afirmar que a técnica de microscopia por MFA 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.

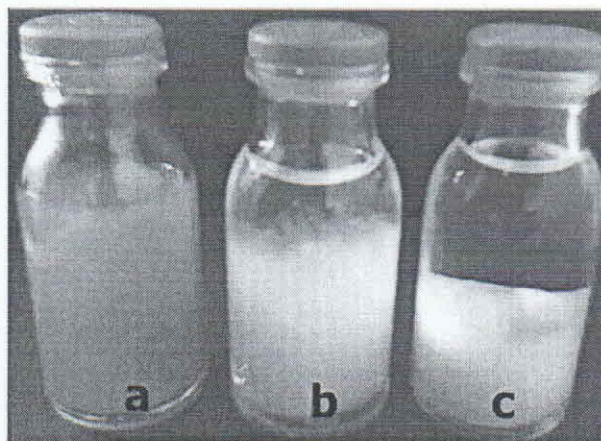


Fig. 1. Nanofibras de curauá: suspensões aquosas (a) extração com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (b) extração com mistura de ácidos e (c) extração com HCl

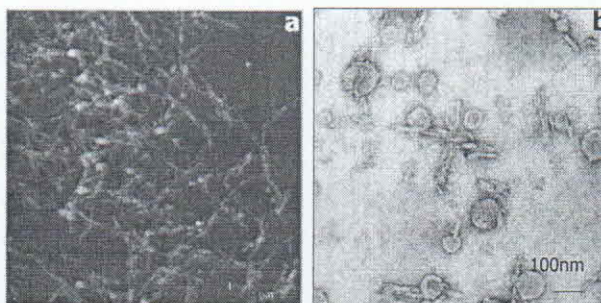
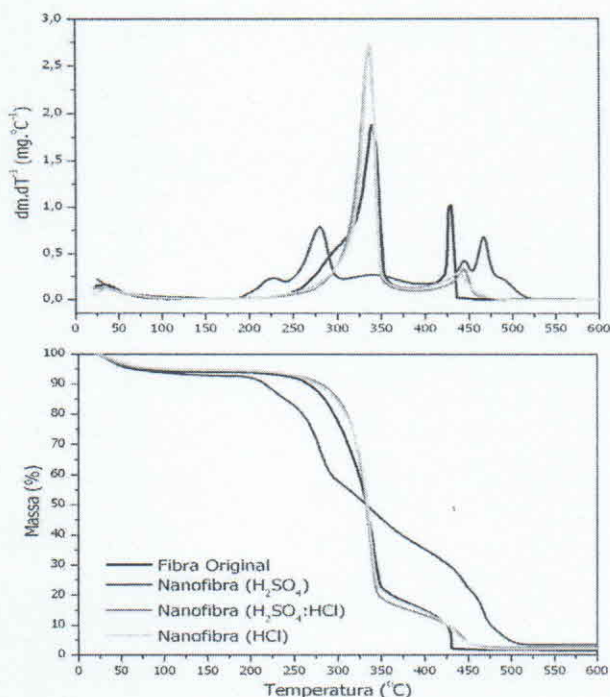


Fig. 2. Imagens obtidas por MFA e MET das nanofibras de curauá extraídas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Avaliando-se as propriedades das nanofibras secas, pode-se observar na Figura 3 o perfil de decomposição térmica das fibras e nanofibras de curauá pela análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético. Na curva TG para a fibra, podem ser observados três eventos de perda de massa: o primeiro, próximo a  $80^\circ\text{C}$ , há uma perda de massa de aproximadamente 5%, relativo à evaporação da água e de componentes de baixo peso molecular das fibras (LEÃO, 2000; TRINDADE, 2005). Entre  $80$  e  $240^\circ\text{C}$ , a fibra se mantém estável e entre  $250$  e  $350^\circ\text{C}$ , ocorre o segundo evento de perda de massa, provavelmente devido à degradação majoritária de celulose. Acima de  $350^\circ\text{C}$ , ocorre o terceiro evento de perda de massa, atribuído à degradação da lignina,



oxidação e quebra do resíduo da degradação da celulose em produtos de baixo peso molecular.



**Fig. 3.** Curvas TG da fibra de curauá e das nanofibras obtidas por diferentes hidrólises. 10°C min<sup>-1</sup>, ar sintético 60mL min<sup>-1</sup>.

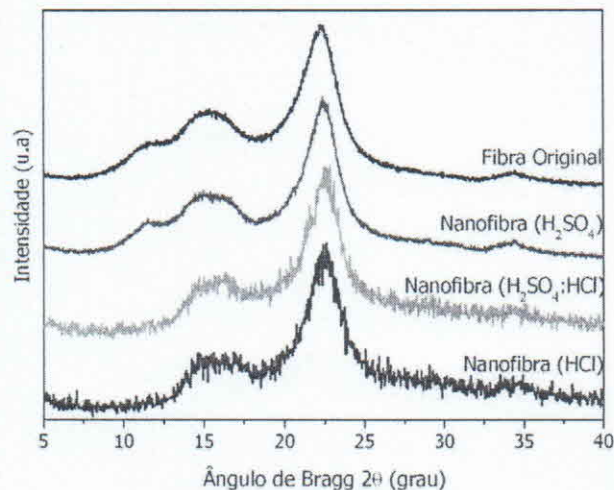
No comportamento de estabilidade térmica das nanofibras, ocorrem praticamente os mesmos decaimentos de massa que para a fibra original, mas a partir de 180°C, há uma queda intensa de massa para a nanofibra extraída com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e próximo dos 280°C para as demais, mostrando que os grupos sulfatos presentes na superfície das nanofibras extraídas com este ácido catalisa a degradação termo-oxidativa, ou seja, contribui para que esta se inicie antes das nanofibras extraídas com HCl e mistura de ácidos. A Tabela 1 apresenta os dados de temperatura de onset de degradação térmica da fibra original e tratada e das nanofibras de curauá.

**Tabela 1.** Temperatura de “onset” de degradação térmica (T<sub>onset</sub>) por TG em atmosfera de ar sintético e Índice de Cristalinidade (I<sub>c</sub>) por difração de raios x da fibra de curauá original e nanofibras

Amostra	T <sub>onset</sub> (°C)	I <sub>c</sub> (%)
Fibra original	207	73
Nanofibra (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	206	79
Nanofibra (mist. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :HCl)	307	79
Nanofibra (HCl)	308	77

O índice de cristalinidade das fibras e 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 (DONG et al., 1998). E como pode

ser observado na Tabela 1, houve um aumento no índice de cristalinidade relativo à fibra original, visto que a hidrólise ácida tende a remover a porção amorfa das fibrilas. A Figura 4 mostra o perfil dos difratogramas de DRX das fibras e nanofibras obtidas nas referidas condições.



**Fig. 4.** Difratogramas de Raios-x das fibras e nanofibras de curauá

Pode-se observar o perfil típico de celulose tipo I para a fibra de curauá original e para as nanofibras, se tratando, portanto de nanocristais de celulose de mesma estrutura cristalina que a fibra original. (LI et al., 2009).

## Conclusões

Foi possível a obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá sem pré-tratamentos antes da extração via hidrólise ácida, obtendo-se nanoestruturas agulhadas, com alto grau de cristalinidade em relação à fibra original de curauá e excelente estabilidade térmica, para nanofibras extraídas com HCl e mistura de ácidos.

## Agradecimentos

CNPq, FINEP/MCT, Embrapa Amazônia Ocidental e CNPDIA.

## Referências

LEÃO, A. L.; CARASCHI, J. C.; TAN, I. H. Curaua fiber: A tropical natural fibers from amazon potencial and applications in composites. In: FROLLINI, E.; LEÃO, A. L.; MATTOSO, L. H.C. **Natural Polymers and Agrofibers Based Composites**. São Carlos: IQSCUSP/UNESP/Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2000. p. 257-272.

- SILVA, R. V.; AQUINO, E. M. F. Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Westport, v. 27, n. 1, p. 103-112, 2008.
- PÄÄKO, M. et al. [Fibers]. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, p. 1934-1941, 2007.
- TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curaua fibers. **Composites – Part A**, Kidlington, v. 38, p. 2227-2236, 2007.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C. E RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de... **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- DONG; X. M.; REVOL, J-F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose **Cellulose**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. p. 19-32, 1998.
- TRINDADE, W. G.; HOAREAU, W.; MEGIATTO, J. D.; RAZERA, I. A. T.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface grafted furfuryl alcohol sugarcane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, p. 2485-2496, 2005.
- Li, R.; Fei, J.; Cai, Y.; Li, Y.; Feng, J.; Yao, J. [Fibers]. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 76, p. 94-99, 2009.