

USO DE FIBRAS AMAZÔNICAS COMO FONTE DE EXTRAÇÃO DE NANOCELULOSE

USE OF AMAZON FIBERS AS SOURCE FOR NANOCELLULOSE EXTRACTION

EL USO DE FIBRAS AMAZÓNICAS COMO FUENTE DE EXTRACCIÓN DE NANOCELULOSA

Claudia Muniz da Cunha

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Amazonas (UFAM). E-mail: claudiaengenharia2@gmail.com |
[Orcid.org/0009-0005-0350-2764](https://orcid.org/0009-0005-0350-2764)

Gabrielle Machado dos Santos

Doutora em Engenharia e Ciência de Materiais pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais (PPG EnCiMat) da Universidade de São Paulo (FZEA- USP). E-mail: gabrielle_santos@usp.br |
[Orcid.org/0000-0002-1142-7398](https://orcid.org/0000-0002-1142-7398)

Gabriel Messias Medeiros de Melo

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Amazonas (UFAM). E-mail: gabriel.medeiros13@gmail.com |
[Orcid.org/0000-0001-5459-7453](https://orcid.org/0000-0001-5459-7453)

Hannah Alagoas Litaiff

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Amazonas (UFAM). E-mail: hannahlitaiff@gmail.com | [Orcid.org/0000-0002-0852-7988](https://orcid.org/0000-0002-0852-7988)

Sérgio Duvoisin Júnior

Professor do Departamento de Engenharia Química na Universidade Estadual do Amazonas (UEA). E-mail: duvoisin66@hotmail.com |
[Orcid.org/0000-0003-2577-7898](https://orcid.org/0000-0003-2577-7898)

Virginia Mansanares Giacon

Professora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). E-mail: giacon@ufam.edu.br | [Orcid.org/0000-0003-3628-7317](https://orcid.org/0000-0003-3628-7317)

RESUMO:

A nanocelulose é um material renovável e biodegradável obtido de fontes naturais, como fibras lignocelulósicas, que pode ser aplicado no desenvolvimento de novos materiais, como aditivos, embalagens biodegradáveis e criogéis. Nesse contexto, entende-se que a região amazônica possui inúmeras espécies vegetais que poderiam ser utilizadas como fonte para extração de nanocelulose. Dentre essas espécies, destacam-se as fibras de juta (*Corchorus capsularis*) e malva (*Urena lobata*). Assim, o presente trabalho tem como objetivo extrair e caracterizar a nanocelulose dessas duas fibras mistas. O isolamento da nanocelulose foi realizado por via química, através de hidrólise ácida com ácido sulfúrico. As caracterizações foram realizadas na nanocelulose extraída, utilizando técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A ausência de grupos funcionais relacionados à hemicelulose e à lignina no espectro de FTIR das fibras branqueadas e da nanocelulose, bem como a ausência de eventos relacionados à sua degradação nas curvas TGA da nanocelulose, sugere que os procedimentos químicos foram eficazes na remoção desses componentes não-celulósicos. Os espectros do difratograma de Raios-X confirmam a presença de celulose I. A nanocelulose apresenta Índice de Cristalinidade (Ic) de aproximadamente 67,03%, sendo este similar aos valores encontrados na literatura científica para outras fibras lignocelulósicas. É importante notar que os parâmetros do método de extração podem afetar substancialmente as condições e propriedades do material obtido. As micrografias da nanocelulose liofilizada mostram uma estrutura similar à morfologia de criogéis.

PALAVRAS-CHAVE: Extração por hidrólise ácida. Fibras lignocelulósicas. Caracterização.

ABSTRACT:

Nanocellulose is a renewable and biodegradable material obtained from natural sources, such as lignocellulosic fibers, which can be applied in the development of numerous new materials, such as additives, biodegradable packaging and cryogels. In this context, it is understood that the Amazon region has numerous plant species that could be utilized as a source for nanocellulose extraction. Among these species, jute (*Corchorus capsularis*) and malva (*Urena lobata*) fibers stand out. Thus, the present work aims to extract and characterize nanocellulose from these two mixed fibers. The nanocellulose isolation was carried out chemically through acid hydrolysis with sulfuric acid. Characterizations were performed on the extracted nanocellulose including Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The absence of functional groups related to hemicellulose and lignin in the FTIR spectrum of bleached fibers and nanocellulose, as well as the absence of events related to its degradation in the TGA curves of nanocellulose, suggests that the chemical procedures were effective in the removal of these non-cellulosic components. XRD patterns confirm the presence of cellulose I. The nanocellulose displays a Crystallinity Index (CrI) of approximately 67.03%, which aligns with values reported in scientific literature for other lignocellulosic fibers. It is important to note that extraction method parameters can substantially impact

the conditions and properties of the obtained material. SEM imaging of lyophilized nanocellulose reveals a structure reminiscent of cryogel morphology.

KEYWORDS: *Acid hydrolysis extraction. Lignocellulosic fibers. Characterization.*

RESUMEN

*La nanocelulosa es un material renovable y biodegradable obtenido de fuentes naturales, como las fibras lignocelulósicas, que puede aplicarse en el desarrollo de numerosos materiales nuevos como aditivos, envases biodegradables y criogeles. En este contexto, se entiende que la región amazónica posee numerosas especies vegetales que podrían ser utilizadas como fuente para la extracción de nanocelulosa. Entre estas especies se destacan las fibras de yute (*Corchorus capsularis*) y malva (*Urena lobata*). Por tanto, el presente trabajo tiene como objetivo extraer y caracterizar la nanocelulosa a partir de estas dos fibras mixtas. El aislamiento de la nanocelulosa se realizó químicamente mediante hidrólisis ácida con ácido sulfúrico. Se llevaron a cabo caracterizaciones de la nanocelulosa extraída, incluyendo la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), el análisis termogravimétrico (TGA), la difracción de rayos X (XRD) y la microscopía electrónica de barrido (SEM). La ausencia de componentes no celulósicos relacionados con hemicelulosa y lignina en el espectro FTIR de fibras blanqueadas y nanocelulosa, así como la ausencia de eventos relacionados con su degradación en las curvas TGA de nanocelulosa, sugiere que los procedimientos químicos fueron efectivos para eliminar estos grupos no funcionales. Los difractogramas XRD confirman la presencia de celulosa I. La nanocelulosa tiene un índice de cristalinidad (CrI) de aproximadamente 67,03%, de acuerdo con los valores informados en la literatura científica para otras fibras lignocelulósicas. Es importante señalar que los parámetros del método de extracción pueden impactar sustancialmente las condiciones y propiedades del material obtenido. La imagen SEM de nanocelulosa liofilizada revela una estructura que se asemeja a la morfología del criogel.*

Palabras clave: *Extracción por hidrólisis ácida. Fibras lignocelulósicas. Caracterización*

INTRODUÇÃO

A fim de minimizar o esgotamento dos recursos não renováveis, muitos pesquisadores têm motivado o uso de polímeros de fontes naturais (Kim et al., 2015). A celulose é um dos polímeros naturais mais abundantes e conhecidos devido às suas propriedades, alta disponibilidade e ampla gama de aplicações (Ummartyotin; Manuspiya, 2015). Além disso, a celulose pode ser usada para a extração de nanocelulose, que oferece novas características em comparação com a celulose convencional (Dhali et al., 2021). A nanocelulose pode ser aplicada em diferentes setores, incluindo a indústria alimentícia, têxtil, biomédica, civil, eletrônica, etc., bem como pode ser usado como reforço ou aditivo natural em compósitos poliméricos, etc. (Thomas et al., 2020).

As fibras lignocelulósicas, tais como o cânhamo, o algodão, o sisal, etc., são fontes de celulose comumente exploradas (Deepa et al., 2015). Elas consistem principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (Pereira et al., 2015) e suas

microfibrilas são ricas em regiões cristalinas que são adequadas para a extração de nanocelulose (Ludueña et al., 2013).

Na região amazônica, inúmeras espécies de plantas podem ser reaproveitadas como fontes para a extração de nanocelulose (Lima et al., 2022; Mathias et al., 2022; Cunha et al., 2021). Dois exemplos dessas espécies são as fibras de juta (*Corchorus capsularis* L.) e de malva (*Urena lobata* L.)

Nas comunidades ribeirinhas da Amazônia, as fibras de juta e malva são comumente cultivadas e misturadas na forma cardada para usos diversos, como artesanato e fabricação de sacolas de tecido. No entanto, a produção das fibras na região tem diminuído nos últimos anos (Samanta; Mukhopadhyay, 2020; Brito et al., 2018; Araújo; Pereira, 2017). Nesse sentido, a utilização destas fibras mistas para a extração de nanocelulose poderia promover um aumento da sua produção e valor comercial.

Ambas as fibras possuem um teor considerável de celulose (49% e 41%, respectivamente), o que as torna candidatas promissoras como fonte de extração de nanomateriais (Mathias et al., 2022).

O processo de extração pode ser realizado através de diferentes métodos, seja de natureza química, física ou biológica, tais como eletrofiação, hidrólise enzimática, sonicação, ultrassom, etc. O método escolhido influencia nas características da nanocelulose resultante, tais como a composição química, o índice de cristalinidade e a quantidade de matéria-prima utilizada no processo de extração. Além disso, as propriedades finais da nanocelulose podem sofrer variação de acordo com o método de extração (Tan; Chou, 2020; Panthong et al., 2018).

Um dos principais métodos de extração consiste na extração via química através de hidrólise ácida. A principal vantagem deste método reside na sua capacidade de degradar as regiões não-celulósicas da fibra, deixando a porção cristalina isolada para a extração da nanocelulose (Wulandari et al., 2016; Islam et al., 2014).

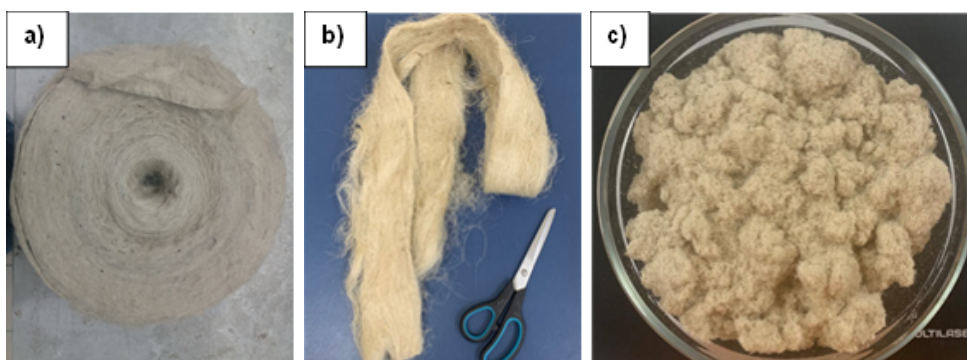
Em virtude disso, o objetivo deste trabalho consiste na extração e caracterização de nanocelulose utilizando com fonte duas espécies de fibras vegetais amazônicas: a fibra da juta (*Corchorus capsularis*) e malva (*Urena lobata*). Para isso, o isolamento foi realizado via hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico. O material extraído foi caracterizado visando avaliar sua qualidade para potencial aplicação em diferentes áreas industriais, como na produção de criogéis, bem como para avaliar a eficácia do método de extração para essa fonte lignocelulósica.

METODOLOGIA

MATERIAIS

As fibras mistas de juta e malva (Figura 1a) foram fornecidas pela *Castanhal Companhia Têxtil*. As fibras foram cortadas em comprimentos de 4 cm com o auxílio de uma tesoura (Figura 1b) e posteriormente peneiradas em uma malha de 270 mesh (0,053 mm) com o auxílio de um moinho de facas (Figura 1c). O material resultante foi lavado com água quente a 70° C e seco em temperatura ambiente para os procedimentos subsequentes (Wulandari *et al.*, 2016).

Figura 1 – Fibras Mistas: (a) na forma cardada; (b) cortada com tesoura; (c) moída no moinho de facas.



Fonte: Elaborado pelos autores (2024)

PREPARAÇÃO DA NANOCELULOSE

Os reagentes utilizados para este trabalho foram: ácido acético glacial P.A. (CH_3COOH - Nuclear), cloreto de sódio 80% (NaClO_2 - Sigma-aldrich), acetona P.A. ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ - CRQ produtos químicos), micropérolas de hidróxido de sódio 20% (NaOH - Anidrol) e ácido sulfúrico 40% (H_2SO_4 - Nuclear).

Inicialmente, o material foi conduzido ao processo de branqueamento, que é um pré-tratamento aplicado para a remoção de componentes não-celulósicos da fibra, como a lignina e a hemicelulose, conforme descrito na literatura (Fonseca *et al.*, 2019; Kalia; Kaith; Kaur, 2009).

Nesse processo, 30 g do material foram imersos em 2000 mL de água destilada. Posteriormente, foram adicionados 10 mL de CH_3COOH e 25 g de NaClO_2 , e a solução foi agitada a 70 °C por 1 h. Todo esse processo foi repetido 4 vezes. Finalmente, a solução foi filtrada e lavada com 100 mL de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ e água destilada, respectivamente (Fonseca *et al.*, 2019; Kalia; Kaith; Kaur, 2009).

Posteriormente, para remover quaisquer resíduos ácidos derivados do processo de branqueamento, o material foi imerso numa solução de NaOH a 2% e agitado a 80 °C durante 40 minutos. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com água destilada. Todo este processo foi repetido 3 vezes. Finalmente, o material foi lavado com água destilada até o pH atingir 7,0 (César *et al.*, 2015).

Em seguida, o material foi hidrolisado com ácido sulfúrico a 40% (m/m) (1:20 g/mL) a 50 °C durante 60 minutos sob agitação constante. Em seguida, a suspensão resultante foi arrefecida num banho de gelo e subsequentemente centrifugada oito vezes com água destilada a 10 °C (Centrifuga Q222t216) durante 5 minutos cada, com o objetivo de remover o excesso de ácido.

O precipitado foi então dialisado com água destilada para remover os grupos sulfato não-reativos, os sais e os açúcares solúveis até se atingir um pH neutro (7 dias). Posteriormente, a suspensão resultante do processo de diálise foi dispersa utilizando uma ponta de sonicador (Sonics, VCX 750) durante 30 minutos. Finalmente, a suspensão aquosa foi liofilizada utilizando um liofilizador (LL Científica 6 kg) (César *et al.*, 2015; Bondeson; Mathew; Oksman, 2006; Dong; Revol; Gray, 1998).

INFRATERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise FTIR foi aplicada para caracterizar a estrutura química das fibras mistas (*in natura* e branqueadas) e da nanocelulose. O objetivo foi identificar os grupos funcionais de cada amostra e avaliar as modificações causadas pelos processos de branqueamento e hidrólise ácida. As medições foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IR Affinity-1S com um prisma de Reflectância Total Atenuada (ATR) revestido a diamante na gama de 500 - 4000 cm⁻¹, totalizando 70 varrimentos com uma resolução de 1 cm⁻¹.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

O comportamento térmico das fibras mistas e da nanocelulose foi caracterizado através da análise de termogravimetria (TG). As medições foram efetuadas utilizando um instrumento DSC-TGA simultâneo (TA Instruments Q600 SDT). A temperatura para os testes variou de 25 °C a 650 °C (para nanocelulose) e 800 °C (para fibras *in natura* e branqueadas) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os testes foram realizados sob atmosfera de nitrogênio (30 mL/min).

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A influência dos processos de branqueamento e hidrólise ácida na cristalinidade das fibras mistas e da nanocelulose obtida foi avaliada através da difração de Raios-X (DRX). As medidas de difratometria de Raios-X foram realizadas com o objetivo de identificar o percentual de cristalinidade do material obtido e avaliar o desempenho do pré-tratamento. Foi utilizado um difratômetro (Shimadzu XRD-700) para as medições de DRX das fibras mistas (fibras *in natura* e branqueadas) e da nanocelulose. As amostras foram digitalizadas em intervalos de 2θ variando de 5° a 100° a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$.

O índice de cristalinidade (I_c) das fibras e da nanocelulose foi determinado pelo método de Seagal (Romruen *et al.*, 2022; Seagal *et al.*, 1959):

$$I_c = \frac{I(002) - I(\text{am})}{I(002)} \times 100$$

Onde $I_{(002)}$ é a leitura do contador no pico de intensidade em um ângulo de 2θ próximo a 26° relacionado à representação das regiões cristalinas nas fibras e $I_{(\text{am})}$ é a leitura do contador no pico de intensidade em um ângulo de 2θ próximo a 18° relacionado ao material não cristalino nas fibras lignocelulósicas.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

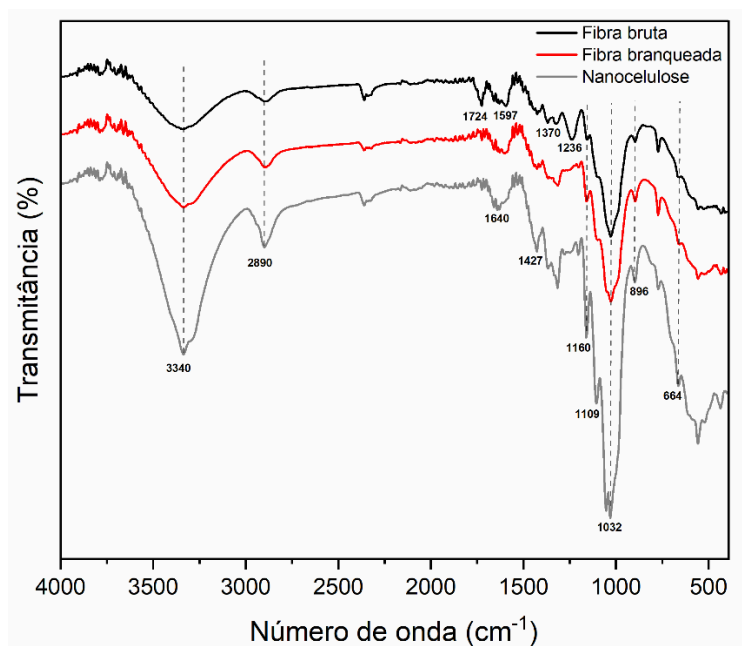
A fim de analisar a morfologia superficial das fibras mistas (*in natura* e branqueadas) e da nanocelulose liofilizada, a análise por MEV foi realizada em um instrumento de Microscópio Eletrônico de Varredura (Jeol JSM IT500-HR).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

FTIR

Os espectros FTIR das fibras mistas (*in natura* e branqueadas) e da nanocelulose são apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Espectros de FTIR das fibras mistas (*in natura* e branqueadas) e da nanocelulose.



Fonte: Elaborado pelos autores (2024)

Para os materiais lignocelulósicos, os grupos funcionais que contêm oxigênio estão normalmente relacionados com os seus três principais constituintes (celulose, hemicelulose e lignina). A presença de ligações de hidrogênio intramoleculares de estiramento O-H é observada a 3340 cm^{-1} . As bandas espectrais em torno de $3175\text{--}3490\text{ cm}^{-1}$ são características da celulose-I (Kumar *et al.*, 2014).

Uma vibração de estiramento C-H de CH_2 alifático em celulose e vibrações de estiramento de simetria e assimetria em celulose (Dhali *et al.*, 2021) são observadas a 2890 cm^{-1} .

Uma banda de 1724 cm^{-1} é observada no espectro da fibra *in natura*, relacionada com ligações C=O elevadas na estrutura da hemicelulose ou ligações éster da lignina (Kim *et al.*, 2016; César *et al.*, 2015).

Observa-se uma banda espectral de 1640 cm^{-1} no espectro da nanocelulose, que está relacionada com as vibrações de flexão de ligações nos grupos hidroxila. O aparecimento desta banda resulta da absorção característica da água pelas moléculas de celulose (Rana *et al.*, 2023).

Um C=C conjugado de um anel aromático na lignina (Kim *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2014; Morán *et al.*, 2008) está presente no espectro da fibra *in natura* em 1597 cm^{-1} . Além disso, o espectro da fibra *in natura* mostra uma banda de 1370 cm^{-1} , que representa uma flexão fenólica OH (Mathias *et al.*, 2022).

Uma banda de 1427 cm^{-1} , relacionada à alta quantidade de conteúdo de celulose-I [25], e uma banda de 1109 cm^{-1} , relacionada à ligação C-OH na estrutura da celulose (Oh *et al.*, 2005), são observadas no espectro da nanocelulose.

Uma banda de 1236 cm^{-1} é observada no espectro da fibra *in natura*, associada à ligação C-O-éster (grupo acetil) (Kim *et al.*, 2016) e ao anel aromático da estrutura da lignina (Kumar *et al.*, 2014).

O alongamento do anel C-O-C das ligações β -glicosídicas do grupo éter na celulose (Dhali *et al.*, 2021) é observado a 1160 cm^{-1} .

A presença de uma banda espectral de 1032 cm^{-1} é um pico de absorção típico da celulose, relacionado com vibrações de estiramento C-O (Rana *et al.*, 2023).

Nota-se uma banda espectral em torno de 896 cm^{-1} , que é uma banda característica de celulose, associada ao estiramento C-O (Dhali *et al.*, 2021).

A presença de uma banda de 664 cm^{-1} no espectro da nanocelulose representa a vibração de flexão de ligação fora do plano do grupo OH ligado a H intermolecular (Dhali *et al.*, 2021).

A transmitância nos picos em 3340 cm^{-1} , 2890 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 896 cm^{-1} e 664 cm^{-1} para o espectro da nanocelulose foi modificada em comparação com a fibra *in natura*, o que pode ser justificado pela remoção da hemicelulose e da lignina, permitindo sua proeminência, pois são bandas relacionadas à celulose.

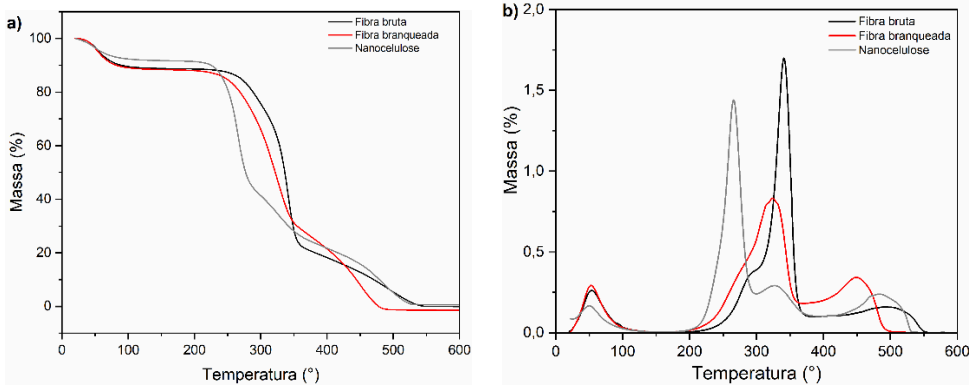
As bandas espectrais em 1640 cm^{-1} , 1427 cm^{-1} e 1109 cm^{-1} aparecem no espectro da nanocelulose, e esses picos estão associados à estrutura da celulose. Em contrapartida, as bandas a 1724 cm^{-1} , 1597 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e 1236 cm^{-1} estão ausentes no espectro das fibras branqueadas e da nanocelulose. Estes picos estão associados a materiais não celulósicos na fibra, como a lignina e a hemicelulose.

Essas observações sugerem que a nanocelulose foi obtida com sucesso após os processos de branqueamento e hidrólise ácida, como evidenciado pelas bandas espectrais relacionadas à celulose no espectro da nanocelulose. Além disso, esses procedimentos foram eficientes na remoção de componentes não celulósicos, como indicado pela ausência de bandas espectrais associadas a materiais não celulósicos na nanocelulose.

TGA/DTG

A Figura 3 mostra as curvas TG (Figura 3a) e DTG (Figura 3b) para análise termogravimétrica das fibras mistas (*in natura* e branqueadas) e da nanocelulose.

Figura 3 – Curvas termogravimétricas: (a) TG, (b) DTG.



Fonte: Elaborado pelos autores (2024)

Conforme relatado na literatura científica, os eventos observados nas curvas de decomposição de materiais lignocelulósicos estão geralmente relacionados à perda de água e à decomposição de seus principais componentes: hemicelulose, celulose e lignina (Monteiro *et al.*, 2012).

A Tabela 1 apresenta a temperatura de pico de degradação relacionada a cada componente das fibras.

Tabela 1 – Temperaturas de pico relacionadas aos eventos de degradação observados para as curvas termogravimétricas das fibras mistas e da nanocelulose.

| Material | Água (°C) | Hemicelulose (°C) | Celulose (°C) | Lignina (°C) |
|------------------------|-----------|-------------------|----------------|--------------|
| Fibra <i>in natura</i> | 52,51 | 283,92 | 340,64 | 494,91 |
| Fibra branqueada | 51,00 | - | 336,10 | 497,93 |
| Nanocelulose | 48,59 | - | 264,31- 324,52 | - |

Fonte: Elaborado pelos autores (2024)

A temperatura de pico de degradação relacionada à perda de água e à degradação da hemicelulose, celulose e lignina nas fibras mistas *in natura* apresentam valores semelhantes aos encontrados na literatura científica para outras fibras lignocelulósicas (Shen *et al.*, 2022; Rangasamy *et al.*, 2021).

Esse achado é consistente com os resultados de FTIR, pois alguns grupos funcionais encontrados no espectro da fibra *in natura* (relacionados à hemicelulose e à lignina) desapareceram nos espectros da fibra branqueada e da nanocelulose. A ausência de degradação da hemicelulose após o processo de branqueamento sugere que o pré-tratamento alinhado com a lavagem com NaOH foi eficaz para a remoção do polímero (Kalia; Kaith; Kaur, 2009). É entendido que o tratamento alcalino, mesmo em baixas concentrações, possa efetivamente remover o conteúdo de hemicelulose das fibras.

A nanocelulose apresenta quatro eventos diferentes: o primeiro, a 48,59°, está relacionado à perda de água. O segundo e terceiro eventos, respectivamente a 264 °C e 324 °C, estão relacionados com a degradação da celulose. O evento final foi observado até 425 °C que pode estar relacionado com material residual, como a formação de cinzas (Almashhadani *et al.*, 2022).

Entretanto, observa-se uma redução da temperatura de pico para degradação da celulose em fibras branqueadas e nanocelulose, o que pode ter ocorrido devido aos parâmetros da hidrólise ácida, como concentração do ácido, tempo e temperatura (Monteiro *et al.*, 2012).

Além disso, outros trabalhos na literatura científica apresentaram degradação da celulose em temperaturas mais elevadas, o que pode estar relacionado à transformação da celulose-I em celulose-II (Almashhadani *et al.*, 2022; Gabriel *et al.*, 2022; Kamaruddin *et al.*, 2022; Romruen *et al.*, 2022). No entanto, isso não foi observado neste estudo. Além disso, não foram observados grupos funcionais relacionados à estrutura da celulose-II nos espectros de FTIR.

Esta observação pode estar relacionada com o método de extração e isolamento utilizado. Alguns trabalhos realizaram a mercerização antes do processo de branqueamento, com concentrações de NaOH em torno de 10%, considerando que este processo está associado à transformação da estrutura da celulose quando aplicado a fibras lignocelulósicas (Kamaruddin *et al.*, 2022; French, 2014).

A Tabela 2 apresenta o percentual de perda de peso associado a cada evento de degradação observado nas curvas presentes na figura 1, os quais são referentes aos componentes majoritários dos materiais: água, hemicelulose, celulose e lignina.

Tabela 2 – Perdas de massa relacionadas aos eventos de degradação observados para as curvas termogravimétricas das fibras mistas e da nanocelulose.

| Material | Água (%) | Hemicelulose (%) | Celulose (%) | Lignina (%) |
|------------------|-----------------|-------------------------|---------------------|--------------------|
| Fibra in natura | 10,82 | 16,46 | 52,73 | 14,79 |
| Fibra branqueada | 8,97 | - | 71,86 | 18,07 |
| Nanocelulose | 7,69 | - | 69,67 | - |

Fonte: Elaborado pelos autores (2024)

Observou-se que a perda de água diminuiu com o pré-tratamento, indicando que esses processos removeram com sucesso os grupos hidroxila da fibra (French, 2014). A lavagem com NaOH pode ter influenciado essa ausência.

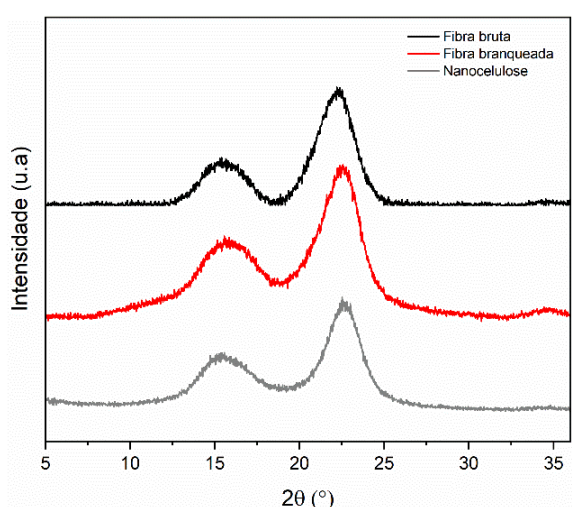
Tratamentos alcalinos, mesmo em baixas concentrações, podem ser aplicados para reduzir o caráter hidrofílico das fibras vegetais (French, 2014; Kalia; Kaith; Kaur,

2009). Também não foi observada perda de hemicelulose para a fibra mercerizada e nanocelulose, devido à sua completa remoção, o que corrobora com a discussão da Figura 1.

DRX

Os padrões de DRX das fibras mistas (*in natura* e branqueadas) e da nanocelulose são apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Difratoograma de Raios-X das fibras mistas (*in natura* e branqueadas) e da nanocelulose.



Fonte: Elaborado pelos autores (2024)

Como mostra a Figura 4, as fibras *in natura*, branqueadas e mercerizadas exibiram picos de difração, respectivamente, em torno de $2\theta = 15,5^\circ$ e $22,5^\circ$. Estes picos podem estar relacionados, respectivamente, com os planos (110) e (002), o que indica a presença de celulose I_β e celulose I (Almashhadani *et al.*, 2022; Gabriel *et al.*, 2022; Kasyapi; Chaudhary; Bhowmick, 2013; Monteiro *et al.*, 2012). Para as fibras branqueadas, observa-se uma maior intensidade dos picos de celulose e uma ligeira curvatura em torno de $2\theta = 34^\circ$ associada ao plano (004), o que também indica presença de celulose I (César *et al.*, 2015; Oh *et al.*, 2005).

Essas diferenças entre as fibras *in natura* e branqueadas podem ser explicadas pela eliminação de uma quantidade significativa de componentes não celulósicos da fibra após o pré-tratamento, como a hemicelulose e a lignina, o que também reduz as regiões não cristalinas no material (Gabriel *et al.*, 2022; Kalia; Kaith; Kaur, 2009). Além disso, a nanocelulose apresentou uma redução do halo amorfo em comparação com a fibra *in natura*, sugerindo um maior índice de cristalinidade (Gabriel *et al.*, 2022).

No entanto, notou-se também que a ligeira curvatura em torno de $2\theta = 34^\circ$ (celulose I) estava ausente para a nanocelulose. Esta observação pode sugerir que a concentração de ácido sulfúrico durante a hidrólise ácida pode ter sido ligeiramente prejudicial para a estrutura cristalina da celulose. Entende-se que uma maior concentração de ácido pode levar à degradação do material obtido (César *et al.*, 2015). Alguns trabalhos observaram este pico nos seus padrões de DRX utilizando diferentes concentrações de ácido, tempo de agitação e temperatura (Dube, 2022; Gabriel *et al.*, 2022; Hemmati *et al.*, 2018; César *et al.*, 2015).

A tabela 3 mostra o índice cristalino (Ic) para fibras mistas (*in natura* e branqueadas) e nanocelulose.

Tabela 3 – Índice cristalino (Ic) calculado a partir do difratogramas das fibras mistas e da nanocelulose.

| Material | Índice Cristalino (%) |
|-------------------------------|-----------------------|
| Fibra <i>in natura</i> | 44,12 |
| Fibra branqueada | 53,76 |
| Nanocelulose | 67,03 |

Fonte: Elaborado pelos autores (2024)

O Ic das fibras *in natura* corrobora com os valores do teor de alfacelulose dessas fibras relatados em outro estudo (Mathias *et al.*, 2022). O Ic das fibras aumentou após o processo de branqueamento, o que é consistente com os padrões observados na Figura 3. Esse aumento no Ic é devido à remoção de regiões não cristalinas da fibra. Além disso, a nanocelulose apresentou o maior Ic, sugerindo que o processo de hidrólise ácida foi eficiente para o isolamento do material. Esta conclusão é apoiada pela presença de novos grupos funcionais relacionados com a celulose no espectro FTIR da nanocelulose, que estavam ausentes no espectro das fibras *in natura*. O índice de cristalinidade relativamente alto sugere que essas fibras são uma fonte viável de celulose.

Por outro lado, o Ic da nanocelulose relatado neste trabalho foi semelhante ou relativamente inferior ao encontrado em outros estudos com as mesmas fibras (Mathias *et al.*, 2022; Shen *et al.*, 2022; Correa; Valera, 2019). Essa variação pode estar relacionada a alguns fatores, como a composição química do material lignocelulósico e o tipo de método de extração da nanocelulose, bem como as condições da fibra de origem (Tan; Chou, 2020). Os parâmetros relacionados à hidrólise ácida, como concentração do ácido, tempo e temperatura, também podem ter

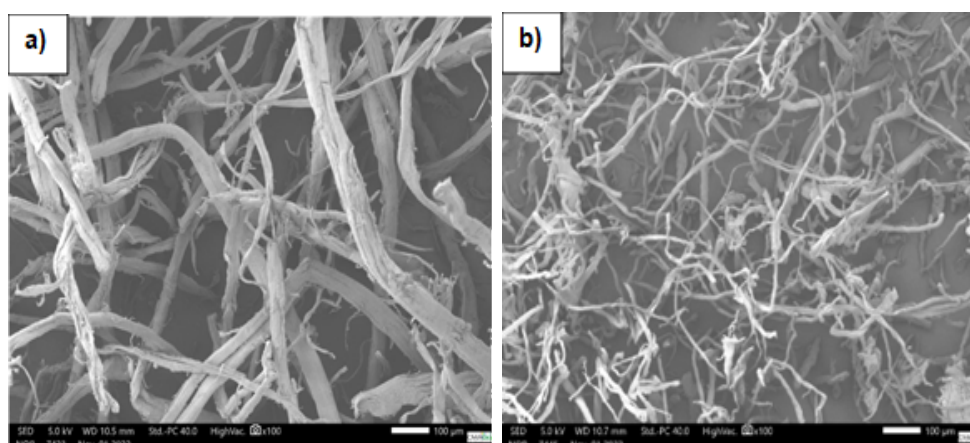
influenciado a cristalinidade do material (Almashhadani *et al.*, 2022; Leong *et al.*, 2022).

Além disso, a aplicação de pré-tratamentos, como a mercerização, poderia ter favorecido uma remoção mais eficiente dos componentes não-celulósicos presentes no interior da fibra durante o processo de branqueamento (Lima *et al.*, 2022). Esse pré-tratamento também poderia ter proporcionado um acesso mais amplo às regiões cristalinas da fibra, resultando, consequentemente, em uma nanocelulose com maior índice de cristalinidade (Ic).

MEV

As micrografias da superfície de fibras mistas (*in natura* e branqueadas) são mostradas na Figura 5.

Figura 5 – Micrografias das superfícies: (a) fibras mistas, (b) fibras branqueadas.



Fonte: Elaborado pelos autores (2024)

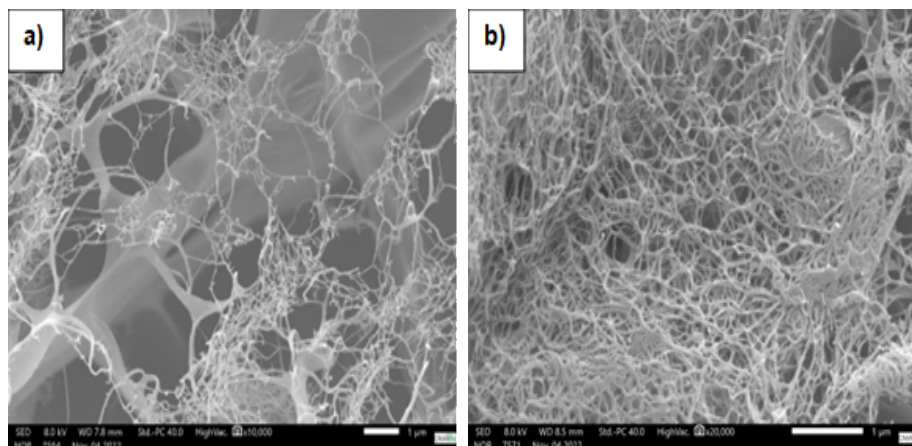
O processo de branqueamento (Figura 5b) leva a modificações na morfologia da superfície quando comparado com a fibra *in natura* (Figura 5a). O pré-tratamento resultou na desfibrilação e dispersão das fibras (Correa; Valera, 2019).

As micrografias da superfície da nanocelulose liofilizada são mostradas na Figura 6.

Estas indicam a presença de estruturas de rede finas, porosas e semelhantes a teias de aranha (Nemoto; Saito; Isogai, 2015). Isso é comumente encontrado em dispersões (nanocelulose + fase líquida) que resultam em criogéis após a liofilização (Ferreira *et al.*, 2021; Buchtová *et al.*, 2019; Ganesan *et al.*, 2016). Durante o processo de liofilização com água, formam-se cristais de gelo, que distorcem a geometria da rede (Buchtová *et al.*, 2019). Algumas pesquisas indicam que o processo de secagem

influencia o tipo de dispersão final formada, afetando assim a morfologia final (Ferreira *et al.*, 2021; Buchtová *et al.*, 2019; Ganesan *et al.*, 2016).

Figura 6 – (a) e (b) Micrografias das superfícies da nanocelulose liofilizada.



Fonte: Elaborado pelos autores (2024)

Estas observações sugerem que a nanocelulose obtida neste trabalho tem potencial para ser utilizada na fabricação de criogéis, que são normalmente obtidos através de processos de liofilização e podem ser aplicados em diferentes domínios, como a biomedicina (Tyshkunova; Poshina; Skorik, 2022).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados, pode-se considerar que o método utilizado para a obtenção da nanocelulose foi eficiente, pois as técnicas de caracterização corroboram os dados apresentados na literatura.

Os espectros de FTIR das fibras branqueadas e da nanocelulose sugerem que a hemicelulose e a lignina foram removidas com os procedimentos químicos, pois seus grupos funcionais característicos estão ausentes. Além disso, a ausência de eventos relacionados à degradação desses materiais nas curvas de TGA da nanocelulose também corrobora essa afirmação.

O Ic obtido para a nanocelulose foi equivalente a 67,03%, valor semelhante ao encontrado para a nanocelulose extraída de outras fibras lignocelulósicas. Isso sugere que essas fibras são uma fonte viável de celulose.

No entanto, a presença de celulose I foi observada através dos padrões de DRX, mas o pico associado à celulose-II estava ausente, o que foi inesperado após os procedimentos químicos. Entende-se que os parâmetros do método de extração podem ter uma influência significativa nas condições e propriedades do material obtido.

De acordo com as micrografias da nanocelulose liofilizada, notou-se a presença de estruturas de rede similares a teias de aranha. Isso é característico de dispersões (nanocelulose + fase líquida) que resultam em criogéis após a liofilização.

Por fim, pode-se afirmar que essas fibras mistas podem ser aplicadas como fonte de extração de nanocelulose, que pode ser destinada a diversas aplicações, desde cargas naturais em compósitos poliméricos (devido ao seu índice de cristalinidade relativamente alto) até materiais porosos leves à base de nanocelulose, como os criogéis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) e à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro. Os autores também agradecem à Companhia Têxtil de Castanhal pela doação das fibras. Por fim, os autores agradecem ao Centro de Análises do Instituto Federal do Amazonas (IFAM), Centro de Análises Químicas (CAQ/UEA), Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Laboratório Yvonne Mascarenhas (LabYM/UFAM), Centro Multiusuário de Análise de Fenômenos Biomédicos (CMABio/UEA) e à Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação (PROPESP), pela disponibilização das instalações laboratoriais para a realização dos experimentos.

Referências Bibliográficas

- ALMASHHADANI, A. Q.; LEH, C. P.; CHAN, S.-Y.; LEE, C. Y.; GOH, C. F. Nanocrystalline cellulose isolation via acid hydrolysis from non-woody biomass: Importance of hydrolysis parameters. **Carbohydrate Polymers**. v. 286 (119285), 2022.
- ARAÚJO, K. S.; PEREIRA, H. S. Políticas públicas e as fibras naturais: a experiência recente da cadeia produtiva da malva e juta amazônica. **Revista de Ciências Agrárias**. v. 60(1), p. 60–69, 2017.
- BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**. London, v. 13(2), p. 171–180, 2006.
- BRITO, A.C.; CASTRO, A.P.; FRAXE, T.J.P.; RAMOS, A.S. Um olhar sistêmico sobre a sustentabilidade da produção de malva em comunidade de várzea no Amazonas. **Terceira Margem Amazônia**. v. 3 (10), 2018.
- BUCHTOVÁ, N.; PRADILLE, C.; BOUVARD, J.-L.; BUDTOVA, T. Mechanical properties of cellulose aerogels and cryogels. **Soft Matter**. v. 15(39), p. 7901–7908, 2019.
- CÉSAR, N. R.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; BOTARO, V. R.; MENEZES, A. J. Cellulose nanocrystals from natural fiber of the macrophyte *Typha domingensis*: extraction and characterization. **Cellulose**. London, v. 22(1), p. 449–460, 2015.

CORREIA, C. A.; VALERA, T. S. Cellulose nanocrystals and jute fiber-reinforced natural rubber composites: Cure characteristics and mechanical properties. **Materials Research**. v. 22(supl 1), 2019.

CUNHA, J.; DE OLIVEIRA NETO, H. E.; GIACON, V. M.; MANZATO, L.; DA SILVA, C. G. Study on mechanical and thermal properties of Amazon fibers on the polymeric biocomposites: Malva and tucum. **Fibers and Polymers**. v. 22(11), p. 3203–3211, 2021.

DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CORDEIRO, N.; MOZETIC, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; FARIA, M.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. **Cellulose**. London, v. 22(2), p. 1075–1090, 2015.

DHALI, K.; DAVER, F.; CASS, P.; ADHIKARI, B. Isolation and characterization of cellulose nanomaterials from jute bast fibers. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 9(6), n. 106447, 2021.

DHALI, K.; GHASEMLOU, M.; DAVER, F.; CASS, P.; ADHIKARI, B. A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. **The Science of the Total Environment**. v. 775(145871), 2021.

DONG, X.M.; REVOL, J.; GRAY, D.G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**. London, v. 5, p. 19-32, 1998.

DUBE, A. M. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Ensete ventricosum* pseudo-stem fiber using acid hydrolysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**. 2022.

FERREIRA, E. S.; REZENDE, C. A.; CRANSTON, E. D. Fundamentals of cellulose lightweight materials: bio-based assemblies with tailored properties. **Green Chemistry: An International Journal and Green Chemistry Resource: GC**. v. 23(10), p. 3542–3568, 2021.

FONSECA, A. DE S.; PANTHAPULAKKAL, S.; KONAR, S. K.; SAIN, M.; BUFALINOF, L.; RAABE, J.; MIRANDA, I. P. DE A.; MARTINS, M. A.; TONOLI, G. H. D. Improving cellulose nanofibrillation of non-wood fiber using alkaline and bleaching pre-treatments. **Industrial Crops and Products**. v. 131, p. 203–212, 2019.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**. London, v. 21(2), p. 885–896, 2014.

GABRIEL, T.; BELETE, A.; HAUSE, G.; NEUBERT, R. H. H.; GEBRE-MARIAM, T. Is mercerization the only factor for (partial) polymorphic transition of cellulose I to cellulose II in cellulose nanocrystals? **Cellulose Chemistry and Technology**. v. 56(5–6), p. 495–507, 2022.

GANESAN, K.; DENNSTEDT, A.; BAROWSKI, A.; RATKE, L. Design of aerogels, cryogels and xerogels of cellulose with hierarchical porous structures. **Materials & Design**. v. 92, p. 345–355, 2016.

HEMMATI, F.; JAFARI, S. M.; KASHANINEJAD, M.; BARANI MOTLAGH, M. Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals derived from walnut shell agricultural residues. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 120(Pt A), p. 1216–1224, 2018.

ISLAM, M. T.; ALAM, M. M.; PATRUCCO, A.; MONTARSOLO, A.; ZOCCOLA, M. Preparation of nanocellulose: A review. **AATCC Journal of Research**. v. 1(5), p. 17–23, 2014.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review. **Polymer Engineering & Science**. v. 49 (7), p. 1253–1272, 2009.

KAMARUDDIN, Z. H.; JUMAIDIN, R.; ILYAS, R. A.; SELAMAT, M. Z.; ALAMJURI, R. H.; YUSOF, F. A. M. Influence of alkali treatment on the mechanical, thermal, water absorption, and biodegradation properties of *Cymbopogon citratus* fiber-reinforced, thermoplastic cassava starch-palm wax composites. **Polymers**. v. 14(14), 2022.

KASYAPI, N.; CHAUDHARY, V.; BHOWMICK, A. K. Bionanowhiskers from jute: preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**. v. 92(2), p. 1116–1123, 2013.

KIM, D.; LEE B.; KOO, D.H.; KANG, P.; JEUN, J. Preparation of nanocellulose from a kenaf core using E-beam irradiation and acid hydrolysis. **Cellulose**. London, v. 23, p. 3039–3049, 2016.

KIM, J.-H.; SHIM, B. S.; KIM, H. S.; LEE, Y.-J.; MIN, S.-K.; JANG, D.; ABAS, Z.; KIM, J. Review of nanocellulose for sustainable future materials. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**. v. 2(2), p. 197–213, 2015.

KUMAR, A.; SINGH NEGI, Y.; CHOUDHARY, V.; KANT BHARDWAJ, N. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. **Journal of materials physics and chemistry**. v. 2(1), p. 1–8, 2020.

LEONG, S. L.; TIONG, S. I. X.; SIVA, S. P.; AHAMED, F.; CHAN, C.-H.; LEE, C. L.; CHEW, I. M. L.; HO, Y. K. Morphological control of cellulose nanocrystals via sulfuric acid hydrolysis based on sustainability considerations: An overview of the governing factors and potential challenges. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 10(4), n. 108145, 2022.

LIMA, T. E. S.; DE AZEVEDO, A. R. G.; MARVILA, M. T.; CANDIDO, V. S.; FEDIUK, R.; MONTEIRO, S. N. Potential of using Amazon natural fibers to reinforce cementitious composites: A review. **Polymers**. v.14(3), n. 647, 2022.

LUDUEÑA, L. N.; VECCHIO, A.; STEFANI, P. M.; ALVAREZ, V. A. Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts. **Fibers and Polymers**. v. 14(7), p. 1118–1127, 2013.

MATHIAS, S. L.; DE ASSUMPÇÃO PEREIRA-DA-SILVA, M.; DE ALMEIDA LUCAS, A.; DE MENEZES, A. J. Potential application of cellulose nanocrystals obtained from cultivated fibers in Amazon forest. **Industrial Crops and Products**. v. 187(115426), 2022.

MONTEIRO, S. N.; CALADO, V.; RODRIGUEZ, R. J. S.; MARGEM, F. M. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. **Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing**. v. 557, p. 17–28, 2012.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**. London, v. 15(1), p. 149–159, 2008.

NEMOTO, J.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Simple freeze-drying procedure for producing nanocellulose aerogel-containing, high-performance air filters. **ACS Applied Materials & Interfaces**. v. 7(35), p. 19809–19815, 2015.

OH, S. Y.; YOO, D. I.; SHIN, Y.; SEO, G. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. **Carbohydrate Research**. v. 340(3), p. 417–428, 2005.

PHANTHONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; HAO, X.; XU, G.; ABUDULA, A., & GUAN, G. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**. v. 1(1), p. 32–43, 2018.

PEREIRA, P. H. F.; ROSA, M. DE F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K. C. C. DE C.; MILANESE, A. C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**. v. 25(1), p. 9–22, 2015.

RANA, M. S.; RAHIM, M. A.; MOSHARRAF, M. P.; TIPU, M. F. K.; CHOWDHURY, J. A.; HAQUE, M. R.; KABIR, S.; AMRAN, M. S.; CHOWDHURY, A. A. Morphological, spectroscopic and thermal analysis of cellulose nanocrystals extracted from waste jute fiber by acid hydrolysis. **Polymers**. v. 15(6), 2023.

RANGASAMY, G.; MANI, S.; SENATHIPATHYGOUNDAR KOLANDAVELU, S. K.; ALSOUFI, M. S.; MAHMOUD IBRAHIM, A. M.; MUTHUSAMY, S.; PANCHAL, H.; SADASIVUNI, K. K.; ELSHEIKH, A. H. An extensive analysis of mechanical, thermal and physical properties of jute fiber composites with different fiber orientations. **Case Studies in Thermal Engineering**. v. 28 (101612), 2021.

ROMRUEN, O.; KAEWPRACHU, P.; KARBOWIAK, T.; RAWDKUEN, S. Isolation and characterization cellulose nanosphere from different agricultural by-products. **Polymers**. v. 14(13), n. 2534, 2022.

SAMANTA, A.K.; MUKHOPADHYAY, A.; GHOSH, S.K. Processing of jute fibres and its applications, In: KOZŁOWSKI, R. M.; MACKIEWICZ-TALARCZYK, M. (Eds.), **HANDBOOK OF NATURAL FIBRES**. Woodhead Publishing, p. 49-120. 2020.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E., JR; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**. v. 29(10), p. 786–794, 1959.

SHEN, P.; TANG, Q.; CHEN, X.; LI, Z. Nanocrystalline cellulose extracted from bast fibers: Preparation, characterization, and application. **Carbohydrate Polymers**. v. 290 (119462), 2022.

TAN, V. Y.; CHOU, P. M. Effectiveness of using different mechanical methods for extraction of nanocellulose from kapok husk. In: **13TH INTERNATIONAL ENGINEERING RESEARCH CONFERENCE (13TH EURECA 2019)**; 2020.

THOMAS, P.; DUOLIKUN, T.; RUMJIT, N. P.; MOOSAVI, S.; LAI, C. W.; BIN JOHAN, M. R.; FEN, L. B. Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**. v. 110 (103884), 2020.

TYSHKUNOVA, I. V.; POSHINA, D. N.; SKORIK, Y. A. Cellulose cryogels as promising materials for biomedical applications. **International Journal of Molecular Sciences**. v. 23(4), n. 2037, 2022.

UMMARTYOTIN, S.; MANUSPIYA, H. A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 41, p. 402–412, 2015.

WULANDARI, W. T.; ROCHLIADI, A.; ARCANA, I. M. Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse. **IOP conference series: Materials science and engineering**. v. 107, n. 012045, 2016.