

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

Daniel Tavares de Farias

**EFEITO DA HIDRÓLISE ÁCIDA EM PROPRIEDADES DE NANOCELULOSE
VEGETAL**

Santa Maria, RS
2022

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Farias, Daniel Tavares

EFEITO DA HIDRÓLISE ÁCIDA em PROPRIEDADES DE
NANOCELULOSE VEGETAL / Daniel Tavares de Farias. - 2022.
f.; 30cm

Orientadora: Cristiane Pedrazzi

Coorientador: Darci Alberto Gatto

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Florestal, RS, 2022

1. Nanocristais de celulose 2. Nanofibrilas de celulose

3. Ácido Sulfúrico 4. Acacia mearsii 5. Euterpe oleracea

I. Pedrazzi, Cristiane, II. Gatto, Darci Alberto, III.

Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, DANIEL TAVARES DE FARIAS, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Daniel Tavares de Farias

**EFEITO DAS CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA NAS PROPRIEDADES DE
NANOCELULOSE VEGETAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Florestal**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cristiane Pedrazzi

Santa Maria, RS
2022

Daniel Tavares de Farias

**EFEITO DAS CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA NAS PROPRIEDADES DE
NANOCELULOSE VEGETAL**

Dissertação apresentada ao do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Florestal**.

Aprovada em 30 de setembro de 2022.

Cristiane Pedrazzi, Dr.^a (UFSM)
(Presidente/Orientadora)

Claudia Marcia Gomes, Dr.^a (UFRB)

Rafael de Avila Delucis, Dr. (UFPel)

Santa Maria, RS
2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por estar sempre ao meu lado, me guiando e permitindo que eu permaneça firme com meus valores e proposto de vida.

À minha mãe, Beatriz, por ser minha maior fonte de inspiração, porto seguro, e pelo amor incondicional.

Ao meu namorado, Marcelo, que acompanhou meu trabalho nesta etapa da minha carreira acadêmica, por ter sido paciente e contribuído para fazer dos meus dias mais felizes.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo auxílio concedido.

À Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Prof.^a Dr.^a Cristiane Pedrazzi, minha orientadora, pelo trabalho de orientação, ensinamentos, amizade e confiança em mim depositada.

Ao meu coorientador, o Prof. Dr. Darci Alberto Gatto, pela coorientação, confiança e apoio na realização etapas essencialmente importantes desse trabalho.

Ao Prof.^o Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori, por gentilmente, ter nos cedido seu tempo durante várias semanas para auxiliar no desenvolvimento das tecnologias aplicadas no presente trabalho, pela confiança no meu trabalho e amizade. Agradeço a sua equipe de alunos e professores que me receberam e contribuíram para o meu engrandecimento profissional enquanto estive na UFPR sob supervisionamento do Prof. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori.

Ao Prof. Dr. Félix Alexandre Antunes Soares, do Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular (CCNE/UFSM), a Prof.^a Dr.^a Cristiane de Bona da Silva do Departamento de Farmácia Industrial (CCS/FSM), ao Prof. Dr. Marcos Antonio Pinto Martins, do Departamento de Química (CCNE/UFSM), ao Prof. Dr. Renius Mello do Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos (CCR/UFSM), ao Prof. Dr. Thiago Augusto de Lima Burgo e Prof. Dr. Lúcio Dornéles do Departamento de Física (CCNE/UFSM), e a todos os alunos de graduação, pós-graduação e técnicos que de algum modo contribuíram de algum modo para que este trabalho fosse possível. A todos vocês, meu muito obrigado.

Obrigado.

“O correr da vida embrulha tudo, a vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem.”
(ROSA, 1956, p. 318).

RESUMO

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA NAS PROPRIEDADES DE NANOCELULOSE VEGETAL

AUTOR: Daniel Tavares de Farias
ORIENTADORA: Cristiane Pedrazzi
COORIENTADOR: Darci Alberto Gatto

Nanofibrilas de celulose (CNF) e nanocristais de celulose (CNC), são dois tipos de nanocelulose, que apresentam características morfológicas, estruturais e de superfície que permitem a aplicação em setores industriais e biomédicos para o desenvolvimento de produtos verdes, com alto valor agregado, baixo impacto ambiental, e podem ser extraídas de fontes recursos abundantes e renováveis como resíduos agroindustriais e recursos florestais. As CNFs são extraídas de celulose vegetal, geralmente por métodos mecânicos, químicos ou a combinação de destes para obter CNFs com diâmetro menor que 100 nm, e comprimento de vários micrometros. Os CNCs são isolados a partir da hidrólise ácida das fibras de celulose usando ácido mineral concentrado. O ácido sulfúrico é o mais empregado para realizar a hidrólise ácida, por quebrar preferencialmente as cadeias de celulose das regiões amorfas das cadeias de celulose, liberando CNC com elevada cristalinidade, e estabilidade coloidal em meio aquoso. O presente estudo teve como objetivo geral, obter nanocelulose de fontes de celulose vegetal, e verificar o efeito dos parâmetros de hidrólise no rendimento e propriedades das nanoceluloses, e está estruturado em 2 artigos. No Artigo 1, a polpa kraft deslignificada de madeira de *Acacia mearnsii* foi hidrolisada com diferentes concentrações de ácido sulfúrico com o objetivo de verificar o efeito da concentração ácida no rendimento e propriedades dos nanocristais de celulose. O Artigo 2 teve como objetivo, individualizar nanofibrilas de celulose do resíduo de açaí aplicando a hidrólise ácida por ácido sulfúrico com diferentes tempos de hidrólise como pré-tratamento da nanofibrilação em processador ultrassônico de sonda. Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que é possível obter elevados rendimentos e nanoceluloses com elevada cristalinidade, estabilidade em meio aquoso, e alta estabilidade térmica empregando o método de hidrólise ácida para obter CNC da polpa celulósica kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* no Artigo 1. E aplicando a hidrólise ácida como pré-tratamento para nanofibrilação ultrassônica para obter nanofibrilas de celulose do resíduo de açaí deslignificado no Artigo 2. Nos dois artigos verificou-se que a variação dos parâmetros de

hidrólise foi responsável por alterações no rendimento e propriedades morfológicas, térmicas e estruturais das nanoceluloses.

Palavras-Chave: Nanocristais de celulose. Nanofibrilas de celulose. Ácido Sulfúrico. *Acacia mearsii*. *Euterpe oleracea*.

ABSTRACT

EFFECT OF ACID HYDROLYSIS CONDITIONS ON PLANT NANOCELLULOSE PROPERTIES

AUTHOR: Daniel Tavares de Farias

ADVISOR: Cristiane Pedrazzi

CO-ADVISOR: Darci Alberto Gatto

Cellulose nanofibrils (CNF) and cellulose nanocrystals (CNC) are two types of nanocellulose that have morphological, structural and surface characteristics that allow them to be applied in the industrial and biomedical sectors for the development of green products with high added value and low environmental impact, and can be extracted from abundant and renewable resources such as agro-industrial waste and forestry resources. CNCs are extracted from plant cellulose, usually by mechanical or chemical methods or a combination of these to obtain CNCs with a diameter of less than 100 nm and a length of several micrometers. CNCs are isolated from the acid hydrolysis of cellulose fibers using concentrated mineral acid. Sulphuric acid is the most commonly used acid hydrolysis acid because it preferentially breaks the cellulose chains from the amorphous regions of the cellulose chains, releasing CNCs with high crystallinity and colloidal stability in aqueous media. The general aim of this study was to obtain nanocellulose from vegetable cellulose sources and to check the effect of hydrolysis parameters on the yield and properties of nanocellulose. In Article 1, delignified kraft pulp from *Acacia mearnsii* wood was hydrolyzed with different concentrations of sulfuric acid in order to verify the effect of acid concentration on the yield and properties of cellulose nanocrystals. Article 2 aimed to individualize cellulose nanofibrils from açai waste by applying acid hydrolysis using sulphuric acid with different hydrolysis times as a pre-treatment for nanofibrillation in an ultrasonic probe processor. The results obtained in this study showed that it is possible to obtain high yields and nanocellulose with high crystallinity, stability in aqueous media, and high thermal stability by using the acid hydrolysis method to obtain CNC from the delignified kraft cellulosic pulp of *Acacia mearnsii* in Article 1. And applying acid hydrolysis as a pre-treatment for ultrasonic nanofibrillation to obtain cellulose nanofibrils from delignified açai residue in Article 2. In both articles, it was found that varying the hydrolysis parameters was responsible for changes in the yield and morphological, thermal and structural properties of the nanocellulose.

Keywords: Cellulose nanocrystals. Cellulose nanofibrils. Sulphuric acid. *Acacia mearnsii*. *Euterpe olerace*.

LISTAS DE TABELAS

INTRODUÇÃO

Tabela 1 - Matérias-primas usadas pela comunidade científica como fontes de material lignocelulósico.....22

ARTIGO 1

Artigo 1: Tabela 1 - Valores médios de potencial zeta e distribuição do tamanho das nanopartículas por dispersão dinâmica de luz dos nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58).....37

Artigo 1: Tabela 2 - Valores percentuais do índice de cristalinidade das polpas PKAM e PWAM e dos nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58)39

ARTIGO 2

Artigo 2: Tabela 1 - Condições de hidrólise ácida da celulose isolada dos resíduos *Euterpe oleracea* Mart54

Artigo 2: Tabela 2 - Composição química do resíduo de *E. oleracea* in natura (EOR) e das fibras de celulose isoladas pelo tratamento de deslignificação (EOW).....57

Artigo 2: Tabela 3 - Potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz de nanofibrilas de celulose de *E. oleracea* obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30), 45 min (CNF45) e 60 min (CNF60) seguido de nanofibrilação ultrassônica65

LISTAS DE FIGURAS

INTRODUÇÃO

Figura 1 - Representação dos monômeros de glicose unidos por ligações covalentes para formar uma unidade de β -(1,4)-d-glicose.....	18
Figura 2 - Principais monossacarídeos que compõem as hemiceluloses.....	19
Figura 3 - Representação das principais unidades aromáticas encontradas na lignina	20

ARTIGO 1

Artigo 1: Figura 1 - Espectro FTIR da polpa kraft marrom de <i>Acacia mearnsii</i> (PKAM), polpa kraft deslignificada de <i>Acacia mearnsii</i> (PWAM), e nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58).....	35
Artigo 1: Figura 2 - Rendimento médio do processo de isolamento dos nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58) a partir da polpa kraft deslignificada de <i>Acacia mearnsii</i> ..	36
Figura 3 - Padrão DRX da polpa kraft marrom de <i>Acacia mearnsii</i> (PKAM), polpa kraft deslignificada de <i>Acacia mearnsii</i> (PWAM), e nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58).....	38
Artigo 1: Figura 4 - Perda de massa (%) e curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) da polpa kraft marrom de <i>Acacia mearnsii</i> (PKAM), polpa kraft deslignificada de <i>Acacia mearnsii</i> (PWAM), e nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58)	40
Artigo 1: Figura 5 - Nanocristais de celulose isolados polpa kraft deslignificada de <i>Acacia mearnsii</i> por hidrólise com ácido sulfúrico a 50%, 45 °C e 60 min de reação	42
Artigo 1: Figura 6 - Nanocristais de celulose isolados polpa kraft deslignificada de <i>Acacia mearnsii</i> por hidrólise com ácido sulfúrico a 52%, 45 °C e 60 min de reação	43
Artigo 1: Figura 7 - Nanocristais de celulose isolados polpa kraft deslignificada de <i>Acacia mearnsii</i> por hidrólise com ácido sulfúrico a 54%, 45 °C e 60 min de reação	43
Artigo 1: Figura 8 - Nanocristais de celulose isolados polpa kraft de deslignificada <i>Acacia mearnsii</i> por hidrólise com ácido sulfúrico a 56%, 45 °C e 60 min de reação	44
Artigo 1: Figura 9 - Nanocristais de celulose isolados polpa kraft deslignificada de <i>Acacia mearnsii</i> por hidrólise com ácido sulfúrico a 54%, 45 °C e 60 min de reação	44

ARTIGO 2

Artigo 2: Figura 1 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das (A) fibras do resíduo in natura de <i>Euterpe oleracea</i> ; (B) tegumento; e (C) fibras e tegumento.....	59
Artigo 2: Figura 2 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das (A e C) fibras do resíduo de <i>Euterpe oleracea</i> ; e (B) tegumento; após o tratamento alcalino com NaOH	60
Artigo 2: Figura 3 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das (A e C) fibras do resíduo de <i>Euterpe oleracea</i> ; e b) tegumento; após o tratamento alcalino com NaOH seguido do tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado.....	61
Artigo 2: Figura 4 - Rendimento da nanofibrilação ultrassônica das fibras de celulose de <i>E. oleracea</i> quimicamente tratadas com ácido sulfúrico na concentração de 60%, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30), 45 min (CNF45) e 60 min (CNF60)	62
Artigo 2: Figura 5 - Espectro FTIR do resíduo in natura de <i>Euterpe oleracea</i> (EOR), após o tratamento alcalino com NaOH (EONaOH) e seguido do tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado (EOW).....	63
Artigo 2: Figura 6 - Espectro FTIR das nanofibrilas de celulose de <i>Euterpe oleracea</i> obtidas pelo tratamento com ácido sulfúrico na concentração de 60%, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF-30), 45 min (CNF-45) e 60 min (CNF-60) seguida de nanofibrilação ultrassônica	64
Artigo 2: Figura 7 - Difratoogramas e índice de cristalinidade (I_c) resíduo in natura de <i>Euterpe oleracea</i> (EOR), após o tratamento alcalino com NaOH (EONaOH) e seguido do tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado (EOW).....	66
Artigo 2: Figura 8 - Difratoogramas e índice de cristalinidade (I_c) nanofibrilas de celulose de <i>E. oleracea</i> obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30), 45 min (CNF45) e 60 min (CNF60) seguido de nanofibrilação ultrassônica	67
Artigo 2: Figura 9 - Análise termogravimétrica do resíduo in natura de <i>Euterpe oleracea</i> (EOR), após o tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado (EOW), e de nanofibrilas de celulose de obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30), 45 min (CNF45) e 60 min (CNF60) seguido de nanofibrilação ultrassônica	68
Artigo 2: Figura 10 - Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) do resíduo in natura de <i>Euterpe oleracea</i> (EOR), após o tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado (EOW), e de nanofibrilas de celulose de obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30), 45 min (CNF45) e 60 min (CNF60) seguido de nanofibrilação ultrassônica.....	69

Artigo 2: Figura 11 - Microscopia eletrônica de transmissão de nanofibrilas de celulose de <i>Euterpe oleracea</i> obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30) seguida de nanofibrilação ultrassônica	70
Artigo 2: Figura 12 - Microscopia eletrônica de transmissão de nanofibrilas de celulose de <i>Euterpe oleracea</i> obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 45 min (CNF45) seguido de nanofibrilação ultrassônica	70
Artigo 2: Figura 13 - Microscopia eletrônica de transmissão de nanofibrilas de celulose de <i>Euterpe oleracea</i> obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 60 min (CNF60) seguido de nanofibrilação ultrassônica	71

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	15
2 ARTIGO 1 - ISOLAMENTO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE POLPA KRAFT DE MADEIRA DE <i>Acacia mearnsii</i>	28
2.1 INTRODUÇÃO.....	30
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
2.2.1 Materiais	31
2.2.2 Deslignificação da polpa kraft MARROM DE MADEIRA de <i>Acacia mearnsii</i> (PKAM).....	31
2.2.3 Isolamento dos CNC de PWAM	32
2.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.2.5 Potencial Zeta e DLS	33
2.2.6 Difração de raios-X (XDR)	33
2.2.7 Análise termogravimétrica (TGA).....	33
2.2.8 Análise morfológica	33
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
2.3.1 Composição química das polpas PKAM e PKWM e CNC.....	34
2.3.2 Rendimento do processo de isolamento dos CNC.....	35
2.3.3 Potencial Zeta e Espalhamento dinâmico de Luz (DLS).....	36
2.3.4 Análise de dispersão de luz dinâmica (DLS).....	37
2.3.5 Cristalinidade.....	38
2.3.6 Estabilidade Térmica	40
2.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	41
2.4 CONCLUSÃO.....	45
2.5 REFERÊNCIAS	45
3 ARTIGO 2 - OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE RESÍDUO DE <i>Euterpe oleracea</i> POR HIDRÓLISE ÁCIDA E PROCESSAMENTO ULTRASSÔNICO	49
3.1 INTRODUÇÃO.....	51
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.2.1 Materiais	53
3.2.2 Isolamento das fibras de celulose do resíduo in natura de <i>E. oleracea</i> (OER).....	53
3.2.3 Nanofibrilação ultrassônica da celulose de EOW tratada com ácido sulfúrico	54
3.2.4 Composição química do EOR e EOW	55
3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	55
3.2.6 Potencial Zeta e Espalhamento dinâmico de Luz (DLS).....	56
3.2.7 Difração de raios-X (XDR)	56
3.2.8 Análise termogravimétrica (TGA).....	56
3.2.9 Análise morfológica	57
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.3.1 Composição química e isolamento das fibras de celulose do resíduo <i>E. oleracea</i> (OER).....	57
3.3.2 Propriedades morfológicas das fibras do EOR nos diferentes estágios de pré-tratamento.....	58
3.3.4 Rendimento da nanofibrilação ultrassônica da celulose de EOW tratada com ácido sulfúrico	61
3.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	62
3.3.6 Potencial Zeta e Espalhamento dinâmico de Luz (DLS).....	64
3.3.7 Difração de raios-X (DRX)	65
3.3.8 Análise termogravimétrica (TGA).....	67
3.3.9 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	69
3.4 CONCLUSÃO.....	71
3.5 REFERÊNCIAS	72
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
5 REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO GERAL

A natureza sempre foi explorada substancialmente para atender as demandas do mundo civilizado, e até o início do século XX os recursos florestais madeireiros, entre outros, também de composição orgânica, serviram para obtenção de materiais lignocelulósicos, que foi a principal fonte de matéria-prima empregada para obtenção de energia e em diversos setores industriais e biomédicos do mundo moderno (WYK, 2001).

O descobrimento do potencial dos recursos fósseis fez com que a humanidade fizesse uso dos petroquímicos como uma das principais fontes de matéria-prima para o suprimento da crescente demanda por produtos e serviços, que aumentou no mesmo ritmo do crescimento demográfico que se deu majoritariamente em direção aos centros urbanos, fazendo com que os materiais lignocelulósicos fossem substituídos antes da primeira metade do século XX pelos produtos à base de recursos fósseis de origem exclusivamente sedimentar (EI-HOSHOUDY et al., 2017).

A facilidade de processamento e os inúmeros produtos e co-produtos obtidos pelas refinarias de petróleo (principal recurso fóssil), aliados a quantidade desse óleo disponível nos reservatórios naturais foram os principais fatores responsáveis pela substituição iminente dos recursos de origem vegetal no início do século XX, por essa nova matriz composta por hidrocarbonetos, colocando os petroquímicos em posição de destaque na economia global (WYK, 2001).

Em 1973 a economia mundial foi ameaçada, quando a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) decidiu interromper as exportações de petróleo para os Estados Unidos e seus países aliados da Europa Ocidental, por questões de conflito de interesses (CABRERA, 2014). Nessa época, enquanto os países do Oriente se beneficiavam com alta disponibilidade de petróleo, os países afetados pela crise do petróleo direcionaram seus esforços para o desenvolvimento de novas tecnologias para aumentar a eficiência da extração do óleo com vistas a saírem da crise econômica e energética ocasionada pela redução da disponibilidade desse recurso.

Os EUA e a Europa investiram também no uso de novas fontes para atender as demandas dos setores energético e industrial, e colocaram em circulação no mercado o bioetanol e o biodiesel, dois biocombustíveis de fácil processamento, com matéria-prima em abundância e sustentáveis, a fim de amortecer a crescente demanda por combustíveis de origem fóssil – a gasolina (LEE; GLAUBER; SUMNER, 1994; RAGAUSKAS et al., 2006).

Além desses dois biocombustíveis, foram surgindo com o passar das décadas outros bioprodutos, entre esses estão: polietileno biodegradável, insumos agrícolas, lubrificantes, resinas, ceras, látex, tintas, fármacos, papel, embalagens para alimentos, entre outros para aplicações industriais e como candidatos a substituintes de produtos à base de petróleo, em resposta aos avanços das técnicas de biotecnologia, interesse de países com fontes abundantes de biomassa e também, reduzir os danos que o petróleo e suas indústrias associadas causam ao meio ambiente (MOBIN; CHOWDHURY; ALAM, 2018; WYK, 2001).

Porém, os danos ambientais causados pelo uso dos combustíveis fósseis receberam maior atenção apenas no final do século XX, quando a população mundial quadruplicou, e em consonância com o padrão de vida desenvolvido fizeram o consumo de energia aumentar a níveis insustentáveis, e à medida que mais observações eram realizadas, os danos causados pela exploração e uso dos recursos fósseis ficaram mais evidentes, e o desenvolvimento de bioprodutos ganhou um novo impulso (RAGAUSKAS et al., 2006).

Nas duas últimas décadas do século XX, os países predominantemente agrários aumentaram consideravelmente sua produção, e a agricultura deixou de atender as demandas apenas do setor alimentício para fornecer também produtos para as indústrias de insumos industriais. Nesse período diversas agências americanas de agricultura registraram taxas de crescimento muito mais aceleradas que os demais setores econômicos devido a crescente procura por produtos de origem vegetal, ambientalmente corretos e sustentáveis (LEE; GIAUBER; SUMNER, 1994).

Em linhas gerais, esse contexto histórico faz um breve resumo de como os conflitos geopolíticos, e as flutuações de oferta e demanda dos recursos fósseis afetam diretamente o mercado de bioprodutos. Porém, esse não é o único problema que a biotecnologia enfrenta para entregar bioprodutos ao mercado atual, reque-se também, conformidade com rigorosos protocolos que norteiam os processos produtivos, e as qualidades do produto a ser entregue.

A natureza dos componentes fundamentais desses bioprodutos e as técnicas empregadas para obtenção, representam uma alternativa eficiente para amortizar os danos ambientais causados pelo consumo dos petroquímicos ao longo dos anos. Esses bioprodutos são resultado de processos de vias limpas, suas cadeias produtivas normalmente liberam menos carbono para atmosfera quando comparados com seus produtos análogos de origem fóssil, são biodegradáveis, sua matéria-prima é de baixo custo e altamente abundante e seus produtos são nomeadamente sustentáveis (OKONKO et al., 2009).

O uso desses bioprodutos se tornou uma preocupação a nível global e com isso muitos países incluíram em suas constituições, leis que consideram a importância de tecnologias cada

vez mais ecológicas, geralmente denominadas de tecnologias verdes, para garantir o desenvolvimento econômico, sustentável e amigável com as questões ambientais, com o propósito de garantir que as gerações atuais e futuras possam usufruir de um ambiente seguro e ecologicamente equilibrado (CORUJO et al., 2016).

Mas para que essa meta seja alcançada e novas fontes de matéria-prima possam dar origem a bioprodutos e estes possam substituir alguns produtos derivados de combustíveis fósseis, Smith et al. (1987) explicam que seus substituintes devem emanar de matérias-primas que atendam alguns critérios essenciais: em larga escala, preços competitivos, e serem totalmente sustentáveis.

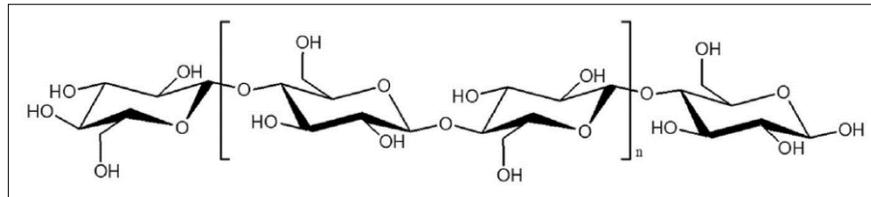
E nesse cenário a biotecnologia ambiental suscita o desfecho de alguns dos problemas supracitados, conferindo ao agronegócio novas atribuições, que passaria a atender além das demandas tradicionais do setor alimentício, o fornecimento de matéria-prima para o desenvolvimento de bioprodutos (LEE; GIAUBER; SUMNER, 1994).

Contudo, para o atendimento dos critérios essenciais citados por Smith et al (1987), o carboidrato, principal componente presente no material lignocelulósico, pode abranger essas necessidades por ser considerado a macromolécula de origem vegetal de maior agregação de qualidades necessárias para o desenvolvimento de bioprodutos. Essa macromolécula é formada por várias unidades repetitivas (polímeros) de outras moléculas menores, que podem ser classificadas de acordo com o tamanho e forma de organização em monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos.

Os polissacarídeos são formados pela união de vários monossacarídeos, ou dissacarídeos, podendo conter de centenas a milhares de moléculas simples de monossacarídeos, formando moléculas de cadeias longas, entre elas a celulose, amido, glicogênio entre outras. Sendo a primeira delas, o principal componente da parede celular das células vegetais, e por esse motivo pode ser considerado o polímero natural mais abundante na natureza (ČOLIĆ et al., 2020).

A celulose é composta por uma estrutura hierárquica complexa, se origina da condensação de dois monômeros simples de fórmula geral $(C_6H_{10}O_6)_n$ (glicose) em que, n representa o número de vezes que o monômero se repete para formar a estrutura desse polissacarídeo. A Figura 1 apresenta como ocorre sua formação.

Figura 1 - Representação dos monômeros de glicose unidos por ligações covalentes para formar uma unidade de β -(1,4)-d-glicose



Fonte: Adaptada de Kabier et al 2018.

As hidroxilas livres nas extremidades dos glícídeos exercem a força de atração necessária para que ocorra a liberação do hidrogênio do grupo OH ligado ao primeiro carbono de uma das moléculas de glicose, enquanto a glicose adjacente perde completamente o grupo OH ligado ao carbono quaternário, ocasionando a liberação de uma molécula de água. Para que as moléculas atinjam a estabilidade das suas camadas de valência, uma ligação do tipo β é estabelecida entre o oxigênio do carbono 1 e o carbono 4 da molécula adjacente. A essa ligação entre as duas moléculas é dado o nome de ligação glicosídica, que forma a celobiose como mostra a Figura 1.

A presença de grupos hidroxilas livres nas moléculas de celobiose permite que os átomos de hidrogênio interajam entre seus iguais da mesma molécula e entre os hidrogênios das hidroxilas livres das moléculas vizinhas formando pontes de hidrogênio, essas são chamadas ligações intra e intermoleculares respectivamente. Ainda é sabido que, além das pontes de hidrogênio as forças de Van der Waals atuam para a formação de blocos macromoleculares, sou seja, longas cadeias de várias moléculas de celobiose (THOMAS et al., 2020).

A organização desses dissacarídeos para formar macromoléculas é fundamental para compreensão das características da celulose que se deseja obter. No processo de formação das fibras, as moléculas de celobiose se ligam umas às outras obedecendo uma configuração organizacional específica, isso provém as fibras vegetais qualidades excepcionais de resistência mecânica, biocompatibilidade além de serem de natureza renovável.

Onde essa organização ocorre de modo corretamente, é dado o nome de região cristalina. Quando isso não ocorre, as moléculas de celobiose ficam dispostas aleatoriamente no meio, formando as regiões amorfas, dissemelhantes as características das regiões cristalinas.

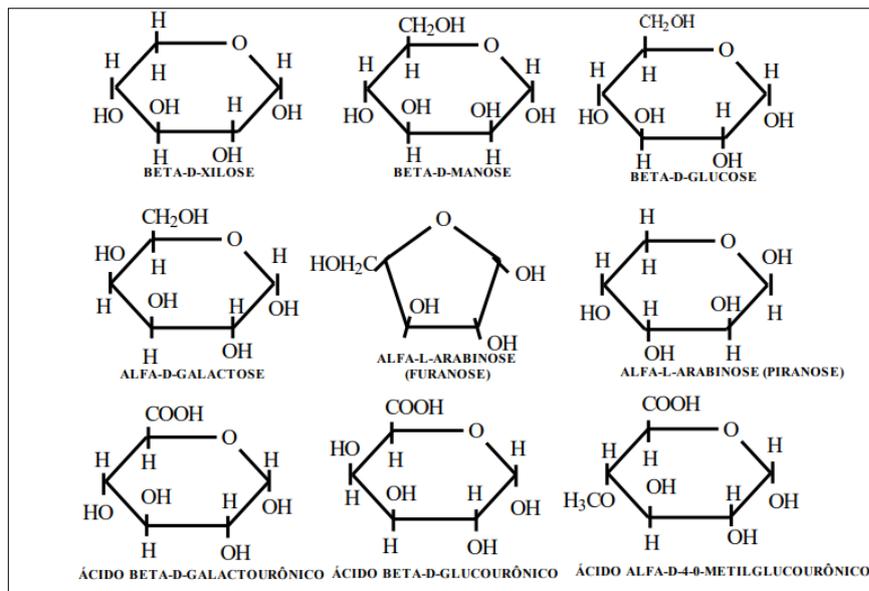
A relação entre a proporção de regiões cristalinas e amorfas determina o grau de cristalinidade e as características da fibra vegetal (CALDEIRA, 2013). A composição de regiões cristalinas e amorfas, formam as micelas de celulose que ao se unirem formam as

microfibrilas de celulose, principal componente da parede celular vegetal (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

Além das microfibrilas de celulose a parede celular vegetal é composta também por componentes não celulósicos. Entre estes, existe um grupo de heteropolímeros de peso molecular inferior da celulose, que recebem o nome de polioses ou hemiceluloses (FARINAS, 2011).

Diferente da celulose, as hemiceluloses são sintetizadas a partir vários monômeros, normalmente pentoses ou hexoses como mostra a Figura 2. Esse polímero está estruturado por açúcares nucleotídeos ativados que estão unidos por ligações mistas que formam cadeias curtas e ramificadas (PAULY et al., 2014).

Figura 2 - Principais monossacarídeos que compõem as hemiceluloses



Fonte: Adaptado de Klock et al, (2005).

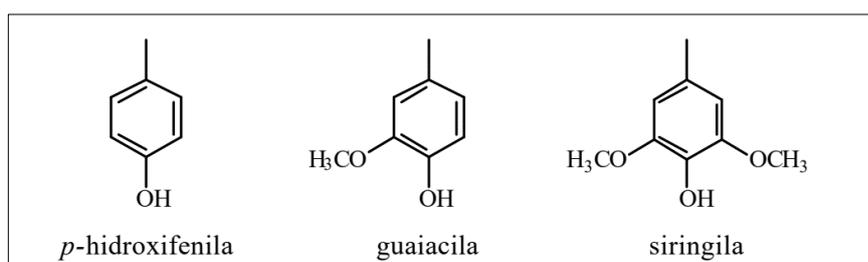
As hemiceluloses podem conter proporções variadas de xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico. Em espécies madeiras de fibra curta, as xiloses de fórmula geral (C₅H₁₀O₅) representam o principal monômero capaz de formar macromoléculas para compor as hemiceluloses. A ligação entre várias unidades de xilose dão origem ao homopolímero majoritário das polioses, a xilana (KLOCK et al., 2005).

Sua importância dar-se em razão também, de representarem cerca de 20 a 30% da matriz lignocelulósica, agregando ainda na síntese, desenvolvimento e fortalecimento de tecidos de suporte de carga para o vegetal (PAULY et al., 2014).

A lignina é o componente matricial da parede celular vegetal, responsável pela rigidez e ligação entre as células, tornando a matriz lignocelulósica resistente às forças mecânicas (TUZZIN et al., 2016). Segundo Filho dos Santos (2011), o papel da lignina na biossíntese do material lignocelulósico foi descoberta muito tempo depois da primeira vez que foi descrita, quando em 1917 o químico sueco Peter Klason propôs que várias unidades aromáticas do álcool coniferílico unidas por ligações do tipo éter estruturariam a lignina.

O mesmo autor afirma que, estudos realizados nos anos de 1940 baseados em reações clássicas da química orgânica, permitiram chegar-se à conclusão de que, a lignina era constituída de unidades fenilpropanóides unidas por ligações éter e carbono-carbono. A representação das principais unidades aromáticas que compõem o polímero lignina pode ser verificado na Figura 3.

Figura 3 - Representação das principais unidades aromáticas encontradas na lignina



Fonte: Adaptado de Filho dos Santos (2001).

O domínio de ligações éteres sob as carbono-carbono entre as unidades fenilpropanóides da lignina, são elementares para o desenvolvimento de um arranjo tridimensional que confere a esse polímero sua característica amorfa, que penetra entre as fibras de celulose e hemicelulose, unindo todos os componentes da matriz, e ainda fornecendo resistência mecânica e impermeabilidade à estrutura vegetal, além de prover resistência contra ataques microbianos e estresse oxidativo (FILHO DOS SANTOS, 2001).

Dessa maneira, o material lignocelulósico pode ser caracterizado como um composto natural que compreende uma complexa estrutura hierárquica, composta por três biopolímeros fundamentais, em maior proporção a celulose, hemicelulose em quantidade reduzida, e a lignina. Porém a presença proporcional desses biopolímeros nos recursos de origem vegetal é um assunto complexo e depende de fatores intrínsecos do material de origem, como a espécie vegetal em questão, idade ou fatores genéticos, e/ou pode estar associada à distribuição geográfica desse recurso e suas condições de sítio.

A origem dessa fonte de matéria-prima, sempre foi o ponto chave para sua ampla gama de aplicações, tendo em vista a alta disponibilidade ao redor do mundo. O termo material lignocelulósico não se refere apenas a biomassa gerada pelos cultivos agrícolas e florestais, ou recursos disponíveis nas florestas naturais manejadas, mais também a porção biodegradável dos resíduos sólidos urbanos, que representa cerca de 70% do volume total de resíduos (WYK, 2001).

Os resíduos que emanam da produção de cultivos agrícolas e florestais, quase sempre apontados como resíduos com auto potencial de impacto ambiental, possuem gerenciamento dificultado pelo enorme volume que comumente representam. A atenção direcionada às pesquisas comprometidas com o desenvolvimento de produtos ambientalmente amigáveis, sobretudo aqueles que provém da porção biodegradável dos resíduos sólidos urbanos e agroindustriais tem mostrado bons resultados para a proposta de desenvolvimento sustentável.

Evidências disso posto, podem ser verificadas em artigos que datam décadas do século anterior até os dias atuais, abordando os principais encontros para seu uso no segundo setor econômico do sistema capitalista. É importante ressaltar que, o interesse na bioconversão de lignocelulósicos em produtos de potencial energético é consideravelmente mais expressivo que, para o desenvolvimento de bens com maior valor agregado, como dispositivos biomédicos, co-produtos para indústria moveleira, automotiva, indústria química e etc.

A ênfase na obtenção de bioprodutos para atender demandas energéticas como a fabricação de biocombustíveis por exemplo, é resultado também, do interesse dos países envolvidos no Acordo de Paris (TREUSCH et al., 2017).

De acordo com um documento publicado pela ONU em dezembro de 2015, que especifica a proposta do presidente da na vigésima primeira sessão da conferência das partes, em Paris, reconhecido os problemas oriundos da queima de combustíveis fósseis, e os efeitos deletérios ao meio ambiente em detrimento da emissão de gases gerados por essa queima, requer das nações envolvidas no tratado, adoção de práticas que assegurem o cumprimento de ações que viabilizem exponencialmente a redução de emissões desses gases (FCCC, 2015).

Muito antes do acordo de Paris, até os dias atuais muitas pesquisas revelaram que a procedência do material lignocelulósico é uma variável diretamente ligada as propriedades do produto final, formando caminhos que levam as nações a investirem no desenvolvimento de tecnologias pontualmente estruturadas no tipo de recurso disponível.

Um estudo publicado pelo periódico oficial da Sociedade Internacional de Biotecnologia e Biotecnologia Agrícola (ISBAB) realizado por Mulyaningtyas e Sediawan (2019), mostrou que, os frutos vazios de dendê – resíduo gerado pela exploração do óleo de palma, principal

commoditie da Indonésia e Malásia, de descarte altamente problemático, após pré-tratamento com NaOH a 1% e temperatura constante de 170 °C seguido de hidrólise enzimática, apresenta ótimos rendimentos de açúcares com elevados rendimentos energéticos.

É possível encontrar vasta literatura que, ambiciosamente emprega os materiais lignocelulósicos como objeto de pesquisa de áreas comprometidas com o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis de geração de energia. Os modelos de conversão de biomassa vegetal em energia são os mais diversos, e podem ser aplicados como vias alternativas para a redução de problemas ambientais causados principalmente pelo descarte problemático de alguns resíduos gerados por agroindústrias em todo o mundo.

As fontes de material lignocelulósico aplicados para a conversão de energia são ocasionalmente provenientes de resíduos gerados pela agroindústria, como mostra a Tabela 1. Todavia, matérias-primas como madeira, resíduos de serraria e até mesmo materiais já processados como o papel são considerados potencialmente utilitários para os fins anteriormente discutidos.

Tabela 1 - Matérias-primas usadas pela comunidade científica como fontes de material lignocelulósico

Procedência	Espécie vegetal	Estrutura vegetal	Bioproduto	Referência
A	Sorgo	Caule	Biocombustível	Mirfakhar et al. 2020
A	Arroz	Casca/palha	Biofilme	Gupta et al. 2020
A	Arroz	Casca/palha	Biogás	Ai et al. 2020
A	Trigo	Palha	Hidrogel	Yanga et al. 2020
AB	Bétula	Polpa de madeira macia	Microfibras de carbono mesoporoso	Wang et al. 2020
B	Açaí	Epicarpo/mesocarpo	Painéis	Pereira. 2019
C	Curauá	Folhas	Autopeças	Zah et al. 2006

Fonte: Autor.

Legenda: A representa material lignocelulósico proveniente de plantios comerciais; B áreas naturais manejadas; C Resíduos sólidos municipais ou agroindustriais.

Apesar da variedade de bioprodutos oriundos do processamento de lignocelulósicos observados na Tabela 1, é inegável que os resultados de busca por esse tema se afunilem em pesquisas justificadas no aumento da necessidade de ampliação das fontes de energia limpa. Isso ocorre devido, além de outros interesses, as avaliações das informações de base científica sobre os riscos de catástrofes ambientais associadas as mudanças climáticas fornecidas regularmente pela *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC).

A IPCC lançou em 2001 um relatório intitulado “*Climate change 2001: mitigation: contribution of Working Group III to the third assessment report of the Intergovernmental*

Panel on Climate Change”. Entre as importantes contribuições do documento, a projeção de cenários globais mediante avaliação sistemática das mudanças climáticas da Terra, pressupõem que o século XXI seja marcado por uma mudança na matriz energética em ambos os hemisférios. A mudança implica num “mix de energias e novas fontes de fontes de energia”, entre elas o material lignocelulósico.

No entanto há um desafio, para tornar o uso de lignocelulósicos uma atividade economicamente viável, ambientalmente amigável e socialmente justa, de forma que impulse os diferentes setores da economia, é necessário o desenvolvimento de bioprodutos com elevado valor agregado e integralmente em acordo com as políticas intergovernamentais de desenvolvimento sustentável.

A nanotecnologia foi uma das alternativas mais empregadas por pesquisas desenvolvidas em todo o globo, para superar esse desafio. A nanotecnologia é o ramo da ciência que se destina estudar os materiais em suas dimensões atômicas ou moleculares, numa faixa de 1 a 100 nm, em que, tais partículas obtidas das técnicas empregadas apresentam propriedades diferentes de seu mesmo material em escala macro (FOLADORI, 2016).

Segundo VVAA (2014) citado por Foladori, a nanotecnologia é a mais nova Revolução Industrial. Que diferentemente das demais revoluções tecnológicas que ocorreram anteriormente, as quais tinham como cerne do desenvolvimento a energia (Revolução Industrial, invenção da eletricidade, no motor de combustão interna), o processamento e transmissão de informações (TIC – tecnologias de informação e comunicação), ou os seres vivos (biotecnologia), as nanotecnologias surgem como um conjunto de técnicas que transcendem os limites de aplicações e áreas a serem aplicadas, haja vista que os materiais em escala nanométrica apresentam qualidades melhoradas de seus derivados.

O mesmo autor, explica também como a iniciativa dos Estados Unidos em anunciar o Programa Nacional de Nanotecnologia dos EUA em 2000, serviu como forte influência para que outros países também adotassem a nanotecnologia como uma área científico-tecnológica essencial para o desenvolvimento econômico das nações. Por tratar-se de uma ciência que atravessa todos os setores que demandam algum tipo de material.

No Brasil, essa revolução tecnológica não demorou a chegar, em 2001 o Ministério da Ciência e da Tecnologia realizou sua primeira ação em busca de acompanhar o desenvolvimento de países que, após o anúncio dos EUA, também investiram no desenvolvimento de nanotecnologias, partindo da criação do Plano Nacional de Nanotecnologia (INVERNIZZI; KORBES; FUCK, 2012).

Atualmente, o interesse em fomentar o desenvolvimento de pesquisas aprimoradas em sustentabilidade e energias renováveis aumentou. E a nanotecnologia tem se mostrado promissora na transformação de matéria-prima lignocelulósica em bioprodutos renováveis com alto valor agregado (DOMINGUES; MANOELA; REIS, 2014).

O uso da nanotecnologia para transformação de matérias-primas de origem vegetal tem ganhado forte entusiasmo por parte de pesquisadores e indústrias, por possibilitar a obtenção de bioprodutos com propriedades melhoradas e ambientalmente amigáveis.

Entre essas matérias-primas, a nanocelulose é de maior abundância, e maior destaque pela concessão de suas qualidades excepcionais transferidas a outra que, tem em sua composição esse tipo de nanopartícula, como agente de reforço ou preenchimento seja em uma matriz polimérica natural ou artificial.

A nanocelulose é uma substância particulada, leve, altamente resistente, que pode ser isolada de diversas fontes, plantas, algas, fungos e algumas bactérias (ZINGE; KANDASUBRAMANIA, 2020; MISHRA et al., 2018). Nanocelulose é o termo empregado para três grupos de nanoceluloses que se distinguem pela fonte e morfologia.

A nanocelulose bacteriana (NCB) é produzida por vários gêneros de bactérias gram-negativas, e pode ser obtida por processos de fermentação que geram uma nanocelulose com elevada pureza, na forma de microfibrilas com diâmetro de 20 a 100 nm (KARL et al., 2020; JEREMIC et al., 2019).

A celulose nanofibrilada, ou também conhecida como nanofibrilas de celulose (CNF), oriunda de fontes vegetais como madeira, resíduos agroindustriais, entre outras fontes de fibras vegetais, pode obtida por tratamentos mecânicos (homogeneização, moagem e fresagem), tratamentos químicos (oxidação por N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), ou pela combinação destes, resultando na formação de nanofibrilas de celulose com dimensões entre 5 e 60 nm de diâmetro e alguns micrômetros de comprimento (PATIÑO-MASÓ et al., 2019; THOMAS et al., 2019; XIE et al., 2018; ZHAO et al., 2017).

Nanocristais de celulose, cristais de nanocelulose, *Nanowhiskers* são sinônimos para a classe de celulose nanocristalina (CNC). A CNC também é derivada de fibras vegetais, comumente obtida da combinação de pré-tratamentos físicos e químicos seguido de uma intensa hidrólise ácida, sendo o ácido sulfúrico o mais empregado. A morfologia desse tipo de nanocelulose compreende CNC com diâmetro entre 4 e 60nm, e comprimento entre 10 e 100nm, essa propriedade morfométrica é diretamente dependente da fonte vegetal e condições de hidrólise (KUMAR et al., 2014; ROSA et al., 2010; ZHAO et al., 2017).

A nanocelulose foi o nanomaterial ambientalmente amigável que mais recebeu atenção dos pesquisadores e indústrias em todo o mundo nas últimas décadas, e isso se reflete no número de artigos e patentes nacionais e internacionais que podem ser consultadas no site da Elsevier. É notável o grande interesse que tem sido direcionado a criação de procedimentos para obtenção da nanocelulose, principalmente de materiais lignocelulósicos, assim como os diferentes produtos que se originam das nanoceluloses resultantes desses processos.

Esse material possui além das propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade, resistência mecânica, e não toxicidade da celulose nativa, qualidades que são reflexos da nanoescala de pelo menos uma das dimensões das partículas (LUO et al., 2019).

Porém, nas propriedades das nanoceluloses estão diretamente relacionadas as técnicas de isolamento empregadas sob as fibras lignocelulósicas. Um método muito amplamente utilizado é de hidrólise ácida, que consiste em submeter fibras de celulose a um ácido forte, sob condições adequadas para a hidrólise das cadeias de celulose que com constituem as zonas amorfas da fibra de celulose, preservando as regiões cristalinas da celulose.

Esse método foi usado para isolar nanoceluloses de matérias-primas como algodão, avicel, polpa de madeira, palha de arroz, sisal e do pseudo-caule da bananeira (ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2007; MORÁN et al., 2008; PELISSARI; SOBRAL; SEO et al., 2018 XIARAN et al., 2020;). Para todos esses trabalhos o ácido sulfúrico foi utilizado como agente hidrolisante das cadeias amorfas de celulose, em condições de específicas de concentração e volume fibra/ácido, e temperatura.

As nanoceluloses obtidas em cada um desses trabalhos apresentaram características distintas quanto a morfologia, física, química e biológica, a determinação das características que as distinguem umas das outras é de fundamental importância serem conhecidas, pois são essas que determinam em que aplicação a nanocelulose de uma dada fonte vegetal apresentará melhor performance.

A morfologia do material é frequentemente observada em microscópio eletrônico de varredura, a estrutura química por espectroscopia infravermelha de transformação de Fourier, e difração de raios-X para avaliar o índice de cristalinidade.

É interessante observar que, cada pesquisa realizada com a finalidade obter nanocelulose de fibras lignocelulósicas revela um pouco do potencial agroflorestal de cada região. Theivasanthi et al. (2018) conseguiram isolar nanocelulose com índice de cristalinidade de 91% usando a técnica de hidrólise ácida com H_2SO_4 em fibras de algodão produzidos na Nigéria. De acordo com um ranking disponível no site da ABRAPA (Associação Brasileira dos

Produtores de Algodão), o referido país está na 16ª posição em uma lista com 67 países produtores de algodão.

Essa mesma coincidência ocorre em outros trabalhos. A República Popular da China é atualmente o maior produtor de arroz do mundo. Os resíduos culturais do arroz chinês, com granulometrias distinguidas pelas classes de pequenas, médias e longas cascas de arroz foram submetidos a hidrólise ácida em condições de H₂SO₄ 62,2%, 123,35 min e temperatura constante de 45 °C, e os resultados indicaram que as cascas de arroz longas geram nanoceluloses com melhor estabilidade térmica, elevada cristalinidade e maior resistência (RASHID; DUTTA, 2020).

Cada região do globo está investindo na produção de nanocelulose a partir das fontes de fibras vegetais com maior disponibilidade local. Outro exemplo é o caso dos pesquisadores chefiados pelo professor Sheltami da Universidade Kebangsaan Malásia, que usaram as técnicas de hidrólise ácida para obter CNC das folhas de uma planta típica da Malásia, a *Pandanus tectorius* (KARGARZADEH et al., 2012).

O Brasil é destaque internacional pelas suas áreas de florestas produtivas. De acordo com o relatório anual disponibilizado pela Indústria Brasileira de Árvores, em 2016, o país ocupou a primeira colocação do ranking global de produtividade florestal, com participação expressiva dos plantios de eucaliptos e pinus. Além dessas, outras espécies florestais são produzidas no Brasil.

A acácia é a espécie florestal com maior volume de hectares plantados depois das áreas povoadas com eucaliptos, pinus e seringueira. As condições edafoclimáticas da região Sul do Brasil favorecem o desenvolvimento pleno da acácia e do pinus, por este motivo são amplamente produzidas e comercializadas nesta região.

Essas duas fontes de fibras lignocelulósicas são abundantes, apresentam baixos custos de aquisição, e emanam de processos ambientalmente amigáveis. Assim, a indústria florestal brasileira é fundamental para o desenvolvimento de nanotecnologias no Brasil, pois é responsável por atender as demandas do mercado, que aspira por fontes lignocelulósicas de maior homogeneidade das características e abundantemente disponíveis (SMITH et al., 1987). Favorecem que sejam usadas como fonte de matéria-prima para obtenção de materiais com alto valor agregado, como nanoceluloses.

Os danos ambientais e o esgotamento dos recursos fósseis são usados frequentemente como assertivas para justificar o interesse em refinar as tecnologias de nanocelulose, apresentando a celulose em escala nanométrica como possível substituinte de polímeros a base de petróleo (NIINIVAARA; CRANSTON, 2020; ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020).

A nanocelulose é um material excepcionalmente funcional e suas aplicações transitam em áreas inimagináveis, podendo substituir o uso de petroquímicos que, naturalmente estão presentes em todas as fases da vida humana. Seus usos ainda estão sendo explorados e pesquisas já revelam o potencial para aplicações em filmes, revestimentos, embalagens de alimentos, aplicações biomédicas, hidrogéis, tratamento de águas residuais, entre outras (LOPEZ-POLO et al., 2020; LASRADO; AHANKARI, 2020; CURVELLO; RAGHUWANSHI; GARNIER, 2019; BALEA et al., 2019; KUMAR et al., 2019).

Como relatado anteriormente, as características das nanoceluloses determinam a melhor aplicação. Uma comparação simples entre as aplicações dadas as NCB e as NFC e CNC, torna isso ainda mais evidente. Enquanto a NFC e a CNC são maioria no desenvolvimento de materiais para o setor industrial, a NCB destinou-se para o desenvolvimento de nanodispositivos biomédicos, engenharia de tecidos e administração de fármacos (CHA et al., 2019). Isso se deve a maior pureza e elevada cristalinidade da NCB produzida por biossíntese bacteriana.

Basu, Stromme e Ferraz, (2018) usaram nanocelulose de madeira de folhosa para produzir hidrogéis reticulados com íons de cobre. Foi comprovada a eficiência desses hidrogéis, em impedir crescimento de *S. epidermidis* e bacteriostáticos para *P. aeruginosa*. Ambos os tipos de hidrogéis provaram ser impermeáveis às bactérias, funcionando como uma barreira física que protege o hospedeiro contra patógenos. Outros trabalhos com essa mesma abordagem evidenciam a eficiência da nanocelulose provenientes de espécies de florestais para aplicações na área de biomédica (JACK et al., 2017; LUO et al., 2019 MALINEN et al., 2014).

O presente estudo teve como objetivo geral, obter nanocelulose de fontes de celulose vegetal, e verificar o efeito dos parâmetros de hidrólise no rendimento e propriedades das nanoceluloses. A hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico foi empregada como método para obter nanocelulose de duas fontes de celulose vegetal, e o estudo está estruturado em dois artigos. No Artigo 1, a polpa kraft marrom de madeira de *Acacia mearsii* foi hidrolisada com diferentes concentrações de ácido sulfúrico para verificar o efeito da concentração ácida no rendimento do processo de hidrólise e propriedades químicas, morfológicas, térmicas e estruturais dos nanocristais de celulose. O Artigo 2 teve como objetivo individualizar nanofibrilas de celulose do resíduo de açai (*Euterpe oleracea*) aplicando a hidrólise ácida por ácido sulfúrico como pré-tratamento da nanofibrilação em processador ultrassônico de sonda. As nanofibrilas de celulose obtidas foram caracterizadas quanto as suas propriedades químicas, morfológicas, térmicas e estruturais.

2 ARTIGO 1 - ISOLAMENTO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE POLPA KRAFT DE MADEIRA DE *Acacia mearnsii*

Resumo: Nanocristais de celulose (CNC) recebem grande atenção por suas propriedades físicas, ópticas, alta área de superfície, elevada resistência à tração, rigidez (módulo de Young até 140 GPa) e facilidade para modificação de superfície. No entanto, controlar as propriedades dos CNC ainda é um desafio, dada a grande variedade de fontes de celulose e a complexidade para encontrar condições de processamento adequadas. No presente estudo, CNC foram eficientemente isolados de polpa kraft marrom de madeira de *Acacia mearnsii* (PKAM) via hidrólise ácida. Inicialmente, a PKAM foi deslignificada pelo tratamento com clorito de sódio acidificado, e a polpa kraft de *Acacia mearnsii* deslignificada (PWAM) obtida, foi então submetida a hidrólise ácida com ácido sulfúrico com concentração de 50 a 58% 45 °C por 60min, e o hidrolisado foi sonificado em processador ultrassônico por 30 min. Para verificar o efeito da concentração ácida no rendimento e propriedades dos CNC, a composição química foi investigada pela espectroscopia infravermelha de transformação de Fourier (FTIR), a cristalinidade pela difração de raios-X (DRX), potencial zeta determinado em equipamento Zetasizer ZS, estabilidade térmica pela análise termogravimétrica (TGA), e a morfologia foi investigada pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A otimização do processo de isolamento demonstrou que o rendimento máximo de 41,95% pode ser obtido quando a PWAM foi hidrolisada com ácido sulfúrico na concentração de 54%. Na faixa de concentração de ácido sulfúrico de 54% a 58% foi possível isolar CNC com índice de cristalinidade entre 71,66% e 81,76%, com início da degradação térmica em 240 °C, potencial zeta de -47,87 a 57,23 mV, e morfologia semelhante a hastes, com comprimento e largura entre 181,70 nm e 260,24 nm e 10,36 nm e 11,06 nm, respectivamente. A concentração de ácido sulfúrico foi um parâmetro que teve efeito significativo no rendimento da hidrólise ácida, sendo possível isolar CNC com dimensões variáveis, elevada estabilidade térmica, elevado índice de cristalinidade e grande estabilidade coloidal em meio aquoso ajustando a concentração de ácido sulfúrico nas condições de processamento investigadas neste estudo.

Palavras-chave: Hidrólise ácida. Ácido sulfúrico. Nanocristais de celulose.

Abstract: Cellulose nanocrystals (CNC) have received a lot of attention for their physical and optical properties, high surface area, high tensile strength, rigidity (Young's modulus up to 140 GPa) and ease of surface modification. However, controlling the properties of CNCs is still a challenge, given the wide variety of cellulose sources and the complexity of finding suitable processing conditions. In the present study, CNCs were efficiently isolated from *Acacia mearsii* brown wood kraft pulp (PKAM) via acid hydrolysis. Initially, PKAM was delignified by treatment with acidified sodium chlorite, and the delignified *Acacia mearsii* kraft pulp (PWAM) obtained was then subjected to acid hydrolysis with sulphuric acid at a concentration of 50 to 58% 45 °C for 60 min, and the hydrolysate was sonified in an ultrasonic processor for 30 min. To check the effect of acid concentration on the yield and properties of the CNCs, the chemical composition was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), crystallinity by X-ray diffraction (XRD), zeta potential determined in Zetasizer ZS equipment, thermal stability by thermogravimetric analysis (TGA), and morphology was investigated by transmission electron microscopy (TEM). Optimisation of the isolation process showed that the maximum yield of 41.95% could be obtained when PWAM was hydrolysed with sulphuric acid at a concentration of 54%. In the sulphuric acid concentration range of 54% to 58%, it was possible to isolate CNC with a crystallinity index of between 71.66% and 81.76%, with thermal degradation starting at 240 °C, zeta potential of -47.87 to 57.23 mV, and morphology similar to rods, with length and width between 181.70 nm and 260.24 nm and 10.36 nm and 11.06 nm, respectively. The concentration of sulphuric acid was a parameter that had a significant effect on the yield of acid hydrolysis, and it was possible to isolate CNCs with variable dimensions, high thermal stability, a high crystallinity index and great colloidal stability in aqueous media by adjusting the concentration of sulphuric acid under the processing conditions investigated in this study.

Keywords: Acid hydrolysis. Sulphuric acid. Cellulose nanocrystals.

2.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, uma crescente atenção foi direcionada aos materiais ecológicos e ambientalmente amigáveis devido à pressão ambiental causada pelo uso de polímeros sintéticos que podem permanecer centenas de anos no meio ambiente. Isso resultou numa demanda global prioritária para acelerar a transição para o uso de matérias-primas de fontes sustentáveis. Neste contexto, a biomassa lignocelulósica vem se destacando como uma fonte de polímeros biodegradável, renovável, disponível em abundância na natureza e de baixo custo.

Nanocristais de celulose (CNC), extraídos das fibras de celulose que compõem a biomassa lignocelulósica, ganhou merecido destaque como biopolímero natural por reunir boas propriedades ópticas, baixa expansão térmica, elevada resistência, superfície de fácil modificação química, biocompatível e renovável (RANA et al., 2021), adequada para síntese de produtos verdes em uma variedade de campos, como a indústria de embalagens, papel, área biomédica, emulsões alimentares, cosméticos e materiais cimentícios (DHALI et al., 2021). O valor de mercado global de nanocelulose, incluindo nanocristais de celulose (CNC) e nanofibrilas de celulose (CNF), deve chegar a um montante de US \$ 2,712 bilhões até 2025, com taxa de crescimento anual de 18,80% ao ano entre 2018 e 2025 (YU et al., 2021).

O método típico de isolamento de CNC é a hidrólise das fibras de celulose por ácido mineral forte, mais comumente o H_2SO_4 , HCL (YU et al., 2013), H_3PO_4 (VANDERFLEET; OSORIO; CRANSTON, 2018), HBr (SADEGHIFAR et al., 2011), HNO_3 (SHARMA et al., 2017), e misturas binárias como HCl/ HNO_3 (CHENG et al., 2017), $H_2SO_4/H_2C_2O_4$ (Xie et al., 2019), H_2SO_4/CH_3COOH (WANG et al., 2020), $H_2SO_4/HCOOH$ (Wang et al., 2021) também são reportadas como eficientes no isolamento de CNC. Com destaque para o ácido sulfúrico, por obter suspensões de nanocristais com elevada estabilidade eletroscópica, devido as cargas negativas dos grupos éster sulfato que se ligam as -OH à medida que os CNC são formados a partir da hidrólise seletiva das regiões amorfas das microfibrilas de celulose (AGUAYO et al., 2020).

O desempenho dos CNC como material de reforço em filmes nanocompósitos com propriedades de barreira aprimorada (CAO et al., 2021), estabilizador de emulsões pickering (OYEOKA et al., 2021), agente de reforço em hidrogéis para engenharia de tecidos (CATORI et al., 2021), compósitos e espumas para automotivo, aeroespacial e construção civil (NELSON et al., 2016) entre outras aplicações avançadas, está diretamente relacionado as propriedades estruturais, química de superfície, morfologia e cristalinidade dos CNC, e estas são inerentes às fonte de celulose e do método de isolamento dos nanocristais.

Por este motivo, o isolamento eficiente de CNC com propriedades desejadas ao uso final tem sido um desafio, dada a abundante diversidade de biomassa lignocelulósica, e a necessidade de formular os parâmetros ideais de processamento. Uma fonte de biomassa lignocelulósica que ainda não foi investigada para a obtenção de CNC é do gênero *Acacia*, que ocupa a quarta posição no ranking de árvores plantadas no Brasil, com cerca de 160 mil hectares de plantios comerciais que se concentram principalmente na região Sul do país (MOMOLLI; SCHUMACHER, 2019), sendo uma importante fonte de madeira para geração de energia, polpa celulósica e papel e tanino.

Diante desse cenário, o presente trabalho investigou o efeito da concentração do ácido sulfúrico durante a hidrólise da polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* nas propriedades químicas, estruturais, morfológicas e térmicas dos CNC isolados.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 MATERIAIS

Foi utilizada polpa kraft marrom de madeira de *Acacia mearnsii* (PKAM) de número kappa=11,1 produzida no Laboratório de Química da Madeira da Universidade Federal de Santa Maria (LAQUIM/UFSM) (GIESBRECHT et al., 2022). Os reagentes químicos empregados no experimento foram: clorito de sódio (80% Sigma Aldrich), acetato de sódio P.A (Synth), ácido acético glacial P.A (Synth), e ácido sulfúrico (95,0 – 98,0% P.A Vetec)

2.2.2 DESLIGNIFICAÇÃO DA POLPA KRAFT MARROM DE MADEIRA DE *Acacia mearnsii* (PKAM)

A deslignificação da PKAM foi realizada conforme descrito por Wise et al. (1946). Uma amostra de 25g absolutamente seca de PKAM foi transferida para um erlenmeyer contendo 3,5 g clorito de sódio, 3,5 g de acetato de sódio, 25 gotas de ácido acético glacial e 400 mL de água destilada. A mistura foi mantida em banho-maria à 80 °C por 1h e agitada manualmente em intervalos de 10 min. Decorrido o tempo de reação, o material foi lavado com água corrente em excesso para remover os produtos químicos não reagidos, e seco ao ar por 12 horas. Esse processo foi repetido duas vezes até que elevada brancura do material fosse alcançada, indicando a remoção dos componentes não celulósicos, e a polpa deslignificada foi identificada como PWAM.

2.2.3 ISOLAMENTO DOS CNC DE PWAM

Os CNC foram isolados da PWAM pelo método clássico de hidrólise com ácido sulfúrico descrito por Aguayo et al. (2020), modificado. A hidrólise foi conduzida com ácido sulfúrico em concentrações de: 50%, 52%, 54%, 56% e 58%, utilizando 200 mL do ácido para cada 10g de PWAM, sob agitação mecânica vigorosa e constante, durante 1h em banho-maria à 45°C. Concluído o tempo de reação, a hidrólise foi interrompida adicionando-se um volume de água destilada gelada equivalente a 8 vezes o volume de ácido utilizado na reação.

Depois de arrefecida, a solução foi centrifugada a 10 °C e 15.000 rpm, em seguida o sobrenadante foi removido e o sedimento foi diluído com água destilada. Este procedimento foi repetido por 4 (quatro) vezes, a fim de se obter uma suspensão turva contendo CNC. A suspensão de CNC foi dialisada (membrana de celulose; 10.000 Da) contra água destilada por 6 dias, até o pH do meio aquoso atingir a neutralidade, para a remoção do ácido livre e em seguida sonificada em processador ultrasônico de sonda a 30% de amplitude por 30 min, em banho de gelo.

As suspensões de CNC resultantes da hidrólise com ácido sulfúrico nas concentrações de 50%, 52%, 54%, 56% e 58% foram nomeadas CNC-50, CNC-52, CNC-54, CNC-56 e CNC-58, respectivamente. A determinação do rendimento do processo de hidrólise por ácido sulfúrico, foi determinado por gravimetria, coletando-se uma alíquota de cada suspensão de CNC, que foi posteriormente seca em estufa a 60 °C por 24 horas. O rendimento percentual foi calculado através da razão percentual entre CNC seca e massa inicial de PWAM. A análise foi realizada em 3 repetições e os resultados foram submetidos a análise de variância, e as médias comparadas posteriormente pelo teste LSD de Fisher ($p < 0,05$).

2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite detectar a frequência de ligações químicas, permitindo identificar a composição química das polpas celulósicas (PKAM, PWAM) e dos nanocristais de celulose extraídos sob as diferentes condições. Foi utilizado o equipamento FTIR Prestige, da marca Shimadzu, pelo método de transmitância direta utilizando a técnica de pastilhas de KBr, com varredura de 45 scans na faixa de leitura de 400 a 4500 cm^{-1} .

2.2.5 POTENCIAL ZETA E DLS

O potencial zeta e o DLS dos CNC foram determinados por mobilidade eletroforética em equipamento Zetasizer ZS (Malvern Instruments, Malvern, UK). As suspensões de CNC na concentração de 0,005% em água ultrapura foram sonicadas em processador ultrasonico de sonda a 750 W de potência, 30% de amplitude, por 5 min, em banho de gelo e mantidas em repouso por 48 h antes de serem analisadas. Cada análise foi realizada com três repetições e os resultados foram submetidos a análise de variância, e as médias comparadas posteriormente pelo teste LSD de Fisher ($p < 0,05$).

2.2.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XDR)

A estrutura cristalina das polpas PKAM e PWAM, e dos CNC foi investigada em um difratômetro de raios-X modelo Miniflex 300 (Rigaku). Os difractogramas foram obtidos em temperatura ambiente sob radiação de Cu K α ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA e modo Step, com scan speed de 0,5 s e scan step de $0,03^\circ$ em faixa angular de 5 a 100° (2θ). Os índices de cristalinidade (I_c) de todas as amostras foram calculados por deconvolução dos picos observados nos difratogramas, tomando-se uma função de distribuição gaussiana como formato dos picos amorfos ($2\theta \sim 12^\circ$ - 18°) e cristalinos ($2\theta \sim 20^\circ$ - 24°). As áreas sob os picos cristalinos e amorfos foram estimadas após a correção da linha base utilizando o software OriginLab, e os I_c foram calculados pela Equação 1, como descrita por Xing et al. (2018).

$$\text{Equação 1. } I_c (\%) = \left(\frac{\text{Área cristalina}}{\text{Área cristalina} + \text{Área amorfa}} \right) \times 100$$

2.2.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica das polpas PKAM e PWAM, e dos CNC foi investigada no equipamento TGA-1000 marca Navas Instrument. Uma amostra de 50 mg por amostra liofilizada, foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, e em ambiente de gás Nitrogênio na vazão de 1 L/min.

2.2.8 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A morfologia dos CNC foi observada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Dispersões aquosas de CNC a 0,005% foram gotejadas em grids de microscópio eletrônico de transmissão revestidas de carbono, contrastadas com acetato de uranila a 2% secas por 24 horas, e analisadas utilizando o Microscópio eletrônico de transmissão Joel -JEM 1200EX-II operando

a uma tensão de 80 kV. Imagens representativas obtidas em modo de campo claro foram selecionadas para medir o comprimento e largura de 100 CNC de cada amostra pela análise de imagem digital do software Image-J. Os resultados foram submetidos a análise de variância, e as médias comparadas posteriormente pelo teste LSD de Fisher ($p < 0,05$).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS POLPAS PKAM E PKWM E CNC

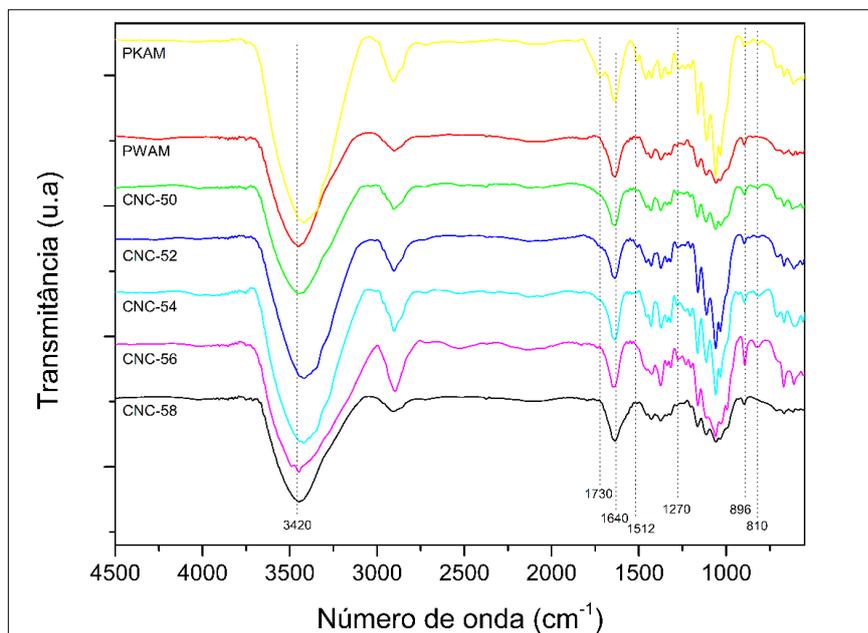
Os espectros FTIR das polpas PKAM e PKWM, e das CNC (Figura 1) foram usados para investigar seus grupos funcionais, visando examinar as mudanças na sua composição química ocorridas após a deslignificação e o isolamento dos CNC.

Os espectros FTIR de todas as polpas e CNC apresentaram picos característicos de absorção de celulose pura como era esperado. Os picos em 896 cm^{-1} e 3420 cm^{-1} presentes em todos os espectros podem ser atribuído à estrutura típica da celulose, e ocorrem respectivamente devido às ligações β -glicosídicas do anel de glicose e ao alongamento dos grupos hidroxilas da celulose, e os picos em 1640 cm^{-1} são associados a água adsorvida (LAMAMING et al., 2015; MORADBAK et al., 2018).

Devido a estrutura lignocelulósica da PKAM, grupos funcionais característicos de hemiceluloses e lignina foram verificados na curva PKAM. As bandas em 1730 cm^{-1} e 1512 cm^{-1} são características do alongamento da ligação C=O em grupos carbonila, éster e acetil no componente xilose da hemicelulose e lignina, e grupos aromáticos de lignina, respectivamente (HENRIQUE et al., 2013). O desaparecimento desses picos na curva PWAM é a principal diferença entre as curvas FTIR PKAM e PWAM, indicando que o processo de deslignificação foi eficiente para remoção dos componentes não celulósicos da PKAM.

As vibrações de grupos OH e CH em 3420 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} foram observadas em todas as curvas FTIR dos CNC, indicando a presença de grupos funcionais típicos de celulose de madeira (TIAN et al., 2016). As bandas em 1640 e 896 cm^{-1} são características típicas do alongamento C – O e C – H de ligações glicosídicas em celulose (WANG et al., 2017) e foram observadas em todas as curvas FTIR dos CNC.

Artigo 1: Figura 1 - Espectro FTIR da polpa kraft marrom de *Acacia mearnsii* (PKAM), polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* (PWAM), e nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58)



Fonte: Autor.

A principal diferença entre os espectros dos CNC pode ser observada no pico 810 cm^{-1} presente apenas no espectro CNC-56, que ocorre como resultado da esterificação dos grupos hidroxila superficiais da celulose, com íons sulfato durante a hidrólise do ácido sulfúrico (LIM et al., 2021). A ausência desse pico nos espectros CNC-50, CNC-52, CNC-54 e CNC-58 pode ter ocorrido devido ao baixo teor de sulfato incapaz de ser detectado pela FTIR.

2.3.2 RENDIMENTO DO PROCESSO DE ISOLAMENTO DOS CNC

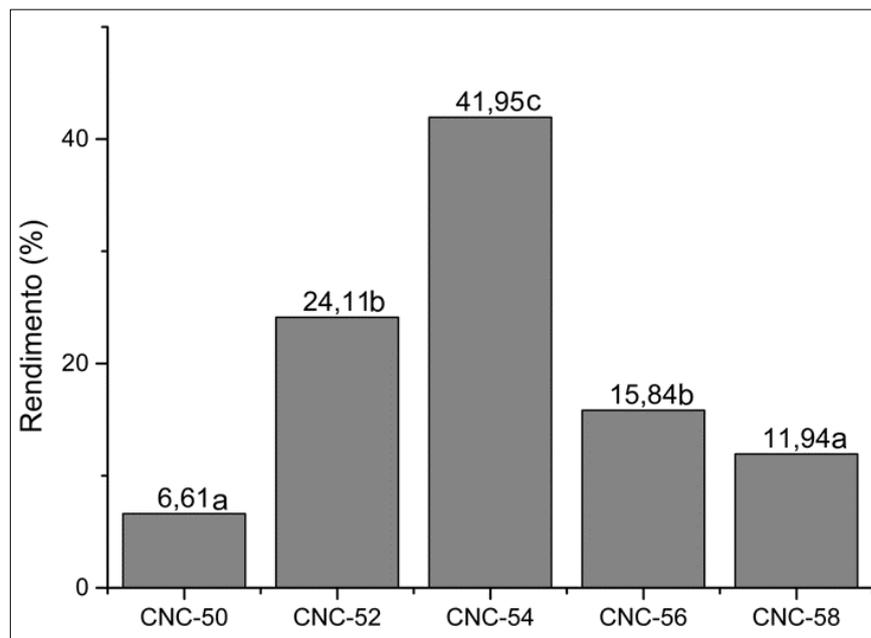
Os valores de rendimento do isolamento de CNC com diferentes concentrações de ácido sulfúrico são apresentados na Figura 2. O aumento da concentração ácida da hidrólise de 50 para 54% resultou em aumento do rendimento do processo de 6,61% para 41,95%, com uma subsequente queda do rendimento para 11,94%, com o aumento da concentração ácida da hidrólise para 58%.

Claramente o H_2SO_4 em uma faixa de contração de 50 a 52% foi incapaz de hidrolisar a celulose e valores de rendimento médio de 6,61% e 24,11% foram verificados para CNC-50 e CNC-52, respectivamente. Quando a concentração ácida foi aumentada para 54%, rendimento de 41,91% foi alcançado (CNC-54), entretanto, o aumento da concentração ácida acima de 54%, intensificou a despolimerização das cadeias de celulose que foram rapidamente

hidrolisadas, resultando uma pequena quantidade de nanocristais em CNC-56 (15,84%) e CNC-58 (11,94%).

Essas mudanças no rendimento percentual de CNC conforme variação da concentração ácida, sugerem que o H_2SO_4 à 54% é a melhor condição para se obter elevados rendimentos de CNC de *A. mearnsii* em temperatura moderada de 45 °C. A concentração ácida tem forte efeito no rendimento de CNC isolados a partir da hidrólise de ácido sulfúrico, e pequenos ajustes na concentração do ácido sulfúrico podem maximizar o rendimento e reduzir custo do processo (FERREIRA et al., 2018; KUMAR et al., 2014; KHOO et al., 2018; WANG et al., 2020).

Artigo 1: Figura 2 - Rendimento médio do processo de isolamento dos nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58) a partir da polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii*



Fonte: Autor.

Legenda: Valores seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente ($p < 0,05$) pelo teste Fisher.

2.3.3 POTENCIAL ZETA E ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)

As medidas de potencial zeta são frequentemente realizadas para determinar a estabilidade coloidal de partículas suspensas em sistemas diluídos. Valores absolutos de potencial zeta acima de 30 mV, indicam que as interações eletrostáticas que ocorrem naquele sistema são capazes de manter as suspensões estáveis por longos períodos.

No entanto, quando as medidas de potencial zeta são inferiores a 30 mV, as partículas tendem a flocular e agregar devido à baixa repulsão eletrostática entre partículas. Os valores

médios de potencial zeta dos CNC isolados da PWAM com diferentes concentrações de ácido podem ser observados na Tabela 1.

Artigo 1: Tabela 1 - Valores médios de potencial zeta e distribuição do tamanho das nanopartículas por dispersão dinâmica de luz dos nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58)

	Potencial Zeta (mV)	DLS (nm)
CNC-50	-20,47 a	417,60 A
CNC-52	-44,63 b	139,73 B
CNC-54	-47,87 c	98,56 C
CNC-56	-57,23 d	137,10 D
CNC-58	-49,30 d	145,53 E

Fonte: Autor.

Legenda: DLS: Dispersão dinâmica de luz; Valores seguidos de letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher.

Os valores médios absolutos de potencial zeta para os CNC-50, CNC-52, CNC-54, CNC-56 e CNC-58 foram respectivamente 20,47, 44,63, 47,87, 57,23 e 49,30 mV. A concentração de H_2SO_4 usada para hidrolisar as fibras de celulose da polpa de *A. mearnsii* afetou significativamente os valores de potencial zeta dos CNC isolados. Os valores médios de potencial zeta aumentaram gradualmente conforme a concentração de H_2SO_4 usada para hidrolisar as fibras de celulose aumentou. Estes resultados mostram que é possível modular os valores de potencial zeta, para obter nanocristais de celulose com valores de carga superficial de íons sulfato desejáveis para aplicações específicas.

2.3.4 ANÁLISE DE DISPERSÃO DE LUZ DINÂMICA (DLS)

A análise de dispersão de luz dinâmica (DLS), é usada para determinar o diâmetro hidrodinâmico equivalente dos CNC, a partir das medições do coeficiente de difusão de partículas teoricamente esféricas, que se movem em movimento browniano (SOUZA et al., 2019). A hidrólise de ácido sulfúrico em diferentes concentrações produziu nanopartículas com valores de diâmetro médio equivalente com tamanhos diferentes, e podem ser verificados na Tabela 1.

Considerando as concentrações de ácido sulfúrico estudadas neste estudo, verificou-se que a concentração do ácido teve efeito significativo nos valores de DLS. O diâmetro médio das CNCs variou de 98,56 nm (CNC-54) até 417,60 nm (CNC-50). Os nanocristais CNC-52,

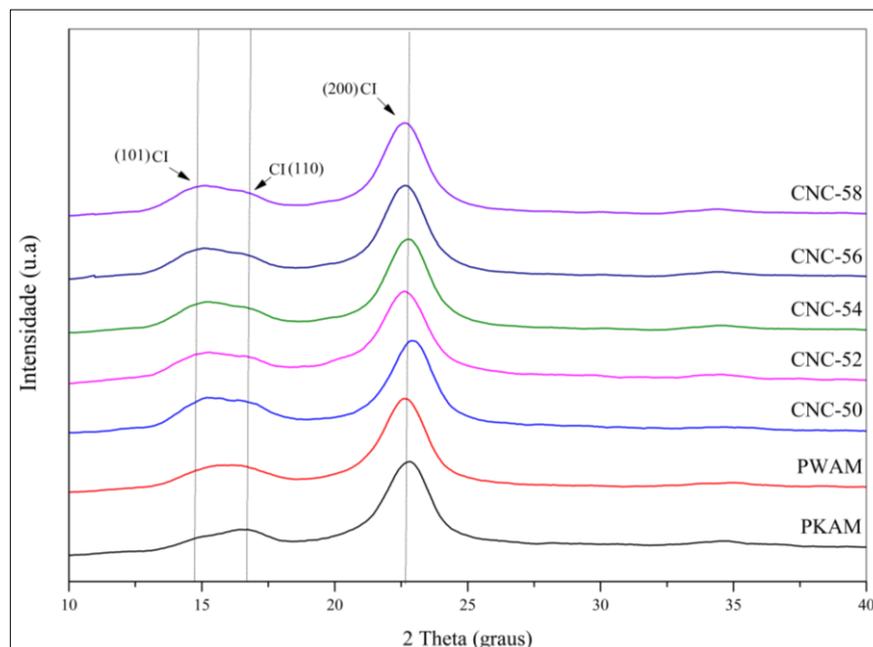
CNC-56 e CNC-58 apresentaram diâmetros médios de 139,73 nm, 137,10 nm e 145,53 nm, respectivamente.

A hidrólise ácida aplicada a PWAM nas condições experimentais estudadas, não ocorreu de forma homogênea, o que pode ser explicado pelas diferentes concentrações ácidas utilizadas, e a quantidade de finos gerada pelos sucessivos tratamentos de deslignificação aplicados à matéria-prima, causando diferentes níveis de acessibilidade do ácido ao interior da fibra de celulose.

2.3.5 CRISTALINIDADE

A cristalinidade da PKAM, PWAM e CNC foi investigada pela técnica de difração de raios-X, os difratogramas estão apresentados na Figura 3. Os difratogramas revelaram picos típicos da celulose em sua forma alomórfica tipo I, em $2\theta = 14,5^\circ$, $16,8^\circ$ e $22,6^\circ$ e referem-se aos planos cristalinos (101), (110) e (200) respectivamente, que compõem predominantemente a estrutura celulósica de plantas com crescimento secundário.

Figura 3 - Padrão DRX da polpa kraft marrom de *Acacia mearnsii* (PKAM), polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* (PWAM), e nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58)



Fonte: Autor.

Após a hidrólise ácida da PKWM, os mesmos picos de difração de raios-X foram registrados para os difratogramas CNC-50, CNC-52, CNC-54, CNC-56 e CNC-58. Isso indica

a presença predominante da celulose I β . Esses planos cristalográficos também foram observados em polpa deslignificada de *A. mangium* e seus nanocristais isolados por hidrólise com ácido sulfúrico (JASMANI; ADNAN, 2017). Assim como nos CNC isolados de algodão por hidrólise de ácido sulfúrico, clorídrico e ácido fosfórico (MAHMUD et al., 2019). Os índices de cristalinidade (*I_c*) calculados a partir dos difratogramas apresentados na Tabela 2, indicam que os sucessivos tratamentos químicos aplicados ao substrato de celulose induziram o aumento da cristalinidade.

O tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado elevou o *I_c* da polpa de 33,22% (PKAM) para 37,42% (PWAM). Isso pode estar associado a remoção de compostos não celulósicos, como hemicelulose e lignina. Esses resultados corroboram com os achados discutidos na sessão anterior, em que, as bandas características de hemicelulose e lignina presentes na PKAM sumiram no espectro FTIR da PWAM, confirmando a eficiência da deslignificação na obtenção de uma polpa celulósica com elevada pureza, e como conseguinte o aumento da cristalinidade devido a remoção desses componentes amorfos.

Artigo 1: Tabela 2 - Valores percentuais do índice de cristalinidade das polpas PKAM e PWAM e dos nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58)

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
PKAM	33,22
PWAM	37,42
CNC-50	48,28
CNC-52	62,93
CNC-54	71,66
CNC-56	76,80
CNC-58	81,76

Fonte: Autor.

Quando o tratamento ácido foi empregado utilizando H₂SO₄ a 50% houve um aumento de 29,02% na cristalinidade em comparação com PWAM, e CNC com *I_c* de 48,28% (CNC-50) foi obtida. Com a variação da concentração de H₂SO₄ para 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58) foi possível verificar um aumento do *I_c* de 62,93%, 71,66%, 76,80% e 81,76% para as respectivas concentrações do ácido. O aumento do *I_c* em 69,34% dos CNC-58 em relação aos CNC-50 se deve a maior agressividade do tratamento, que foi capaz de quebrar as ligações intramoleculares e intermoleculares das regiões amorfas da celulose, liberando os nanocristais de celulose individualizados.

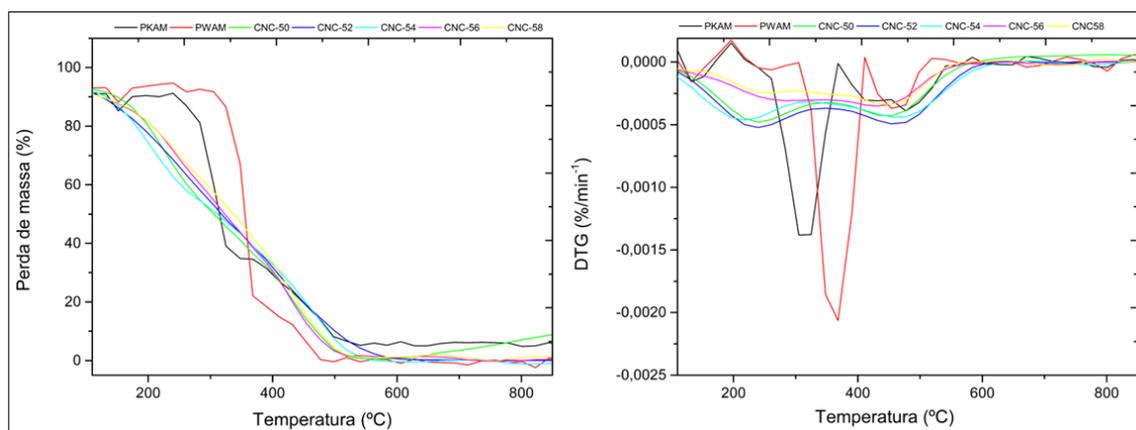
2.3.6 ESTABILIDADE TÉRMICA

A estabilidade térmica da PKAM, PWAM e CNC em função da temperatura foram investigados pela análise termogravimétrica (TGA) e pelas curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) apresentadas na Figura 4.

Observou-se perda inicial de massa de cerca de 7% nas curvas de perda de massa PKAM e PWAM na mesma faixa de temperatura 109 °C, e corresponde a evaporação da umidade, e podem ser visualizadas com mais precisão nas curvas DTG. Um novo pico acentuado foi verificado em 305 °C na curva de perda massa da PKAM, que se deve a presença das hemiceluloses. Essa baixa estabilidade térmica, e degradação precoce se deve aos grupos acetil que compõem a hemicelulose (MORÁN et al., 2008).

Após o tratamento de deslignificação a temperatura de degradação aumentou para 368°C como pode ser observado na DTG da PWAM. Esse aumento acentuado da temperatura de degradação ocorreu devido a remoção da hemicelulose e lignina pela deslignificação, e a presença do pico se deve a pirólise da celulose (KARGARZADEH et al., 2012). Os perfis termogravimétricos obtidos de todas as amostras de CNC apresentaram dois estágios de degradação que podem ser observados nas curvas de perda de massa e DTG da Figura 4.

Artigo 1: Figura 4 - Perda de massa (%) e curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) da polpa kraft marrom de *Acacia mearnsii* (PKAM), polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* (PWAM), e nanocristais de celulose isolados por hidrólise de ácido sulfúrico a 50% (CNC-50), 52% (CNC-52), 54% (CNC-54), 56% (CNC-56) e 58% (CNC-58)



Fonte: Autor.

O primeiro estágio de degradação é verificado entre 220 °C e 240 °C. Nessa faixa de temperatura ocorre a primeira perda de massa significativa para as amostras de CNC, e uma notável diminuição da temperatura de degradação da celulose pode ser observada em relação a curva DTG da PWAM. Esse comportamento de degradação térmica em torno de 230 °C

também foi verificado para CNC isolados por hidrólise com ácido sulfúrico da polpa kraft deslignificada de eucalipto (AGUAYO et al., 2020).

O segundo estágio de degradação dos CNC foi observado entre 430 e 450 °C. Nenhuma variação expressiva foi verificada ao comparar as curvas termogramétricas, sugerindo que a hidrólise ácida conduzida a 45 °C, tempo de reação de 60 min e H₂SO₄ (50-58%) não teve efeitos notáveis na estabilidade térmica dos CNC isolados de *A. mearnsii*.

Além disso, a temperatura de degradação dos CNC do presente estudo, foi superior em relação aos CNC isolados da polpa celulósica branqueada das espécies *E. benthamii*, *E. globulus*, *E. smithii*, e um híbrido de *E. nitens* × *E. globulus* que ocorreu de 300 a 400 °C (GIL-CASTELL et al., 2020), e CNC extraídos de misturas polpa kraft branqueada de eucalipto (*Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*) que foi verificado na faixa de temperatura de 230-385 °C (AGUAYO et al., 2020).

2.3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

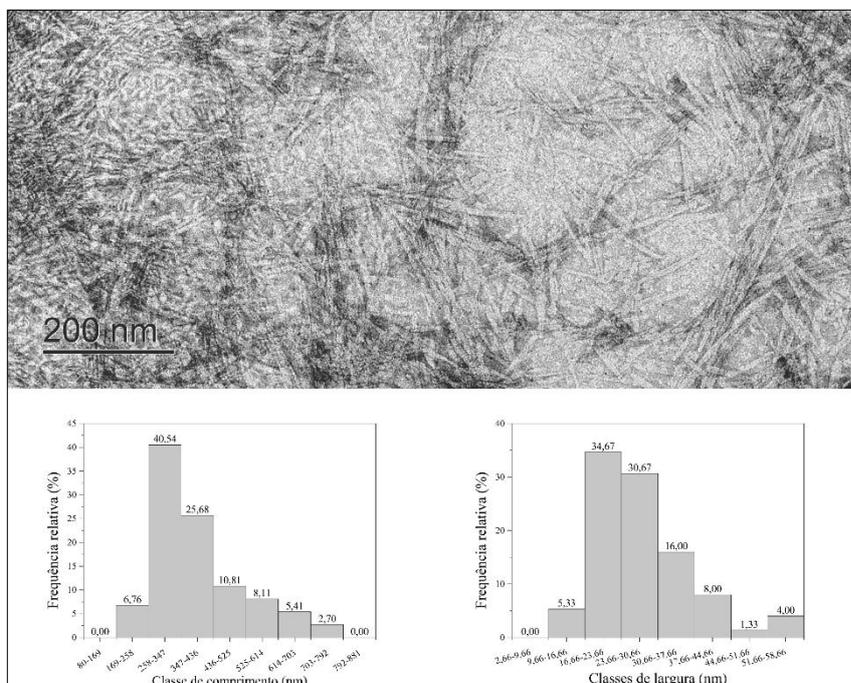
Os resultados da microscopia eletrônica de transmissão, mostram que a morfologia dos nanocristais de celulose é semelhante a hastes ou agulhas, típica de nanocristais de celulose extraídos por hidrólise com ácido sulfúrico (BRITO et al., 2012). Para o comprimento médio dos nanocristais de celulose CNC50, CNC52, CNC54, CNC56 e CNC58 foi observado valores médios de 398,83 nm, 280,5 nm, 260,24 nm, 236,48 nm e 181,70 nm, respectivamente, e largura 27,82 nm, 20,54 nm, 11,06 nm, 10,76 nm e 10,36 nm.

Para avaliar o efeito da concentração ácida nas dimensões dos nanocristais, os valores de comprimento e largura dos CNC foram comparados estatisticamente ($p < 0,05$) entre si. Deste modo, observou-se diferença significativa entre as amostras de nanocristais, exceto quando comparados os valores de comprimento de CNC52 com CNC54. Em relação aos valores de largura, a maioria das combinações apresentaram diferença ao nível de significância de 5%, e apenas a comparação entre CNC56 com CNC58, CNC54 com CNC56 e CNC52 com CNC58 não apresentaram diferença significativa.

Comparando os micrografos das Figuras 5, 6, 7, 8 e 9 observa-se que as medidas de comprimento dos CNC50 e CNC52 estão distribuídos em valores maiores que 258 nm, indicando a presença na nanocristais longos e largos, em razão das medidas de largura acima de 9,66 nm. Enquanto, o comprimento dos nanocristais CNC54, CNC56 e CNC58 estão concentrados nas classes 258-347 nm, 169-258nm e 80-169 169-258 respectivamente, e largura entre 2,66 e 16,66 nm.

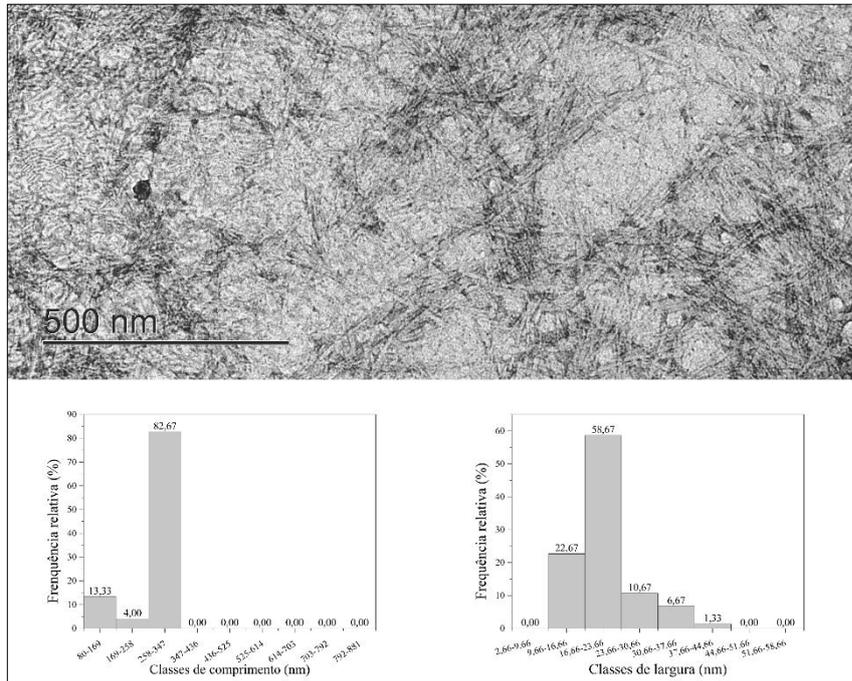
A hidrólise com ácido de sulfúrico nas concentrações acima de 54% isolou nanocristais de celulose com comprimento e largura menores quando comparados com os nanocristais isolados com ácido nas concentrações de 50 e 52%. Essas diferenças nas dimensões indicam que nas reações de hidrólise realizada com ácido sulfúrico nas concentrações 50% e 52% a despolimerização da celulose foi insuficiente, originando nanocristais longos e menos homogêneos que os nanocristais obtidos em concentrações superiores. Chen et al., (2015) observaram que em baixas concentrações de ácido sulfúrico (<56%) as partículas de nanocelulose isoladas da polpa kraft branqueada de madeira de eucalipto eram semelhantes a fibrilas, e o aumento da concentração ácida gerou CNC curtos devido a despolimerização da celulose influenciada pela severidade da hidrólise ácida.

Artigo 1: Figura 5 - Nanocristais de celulose isolados polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* por hidrólise com ácido sulfúrico a 50%, 45 °C e 60 min de reação



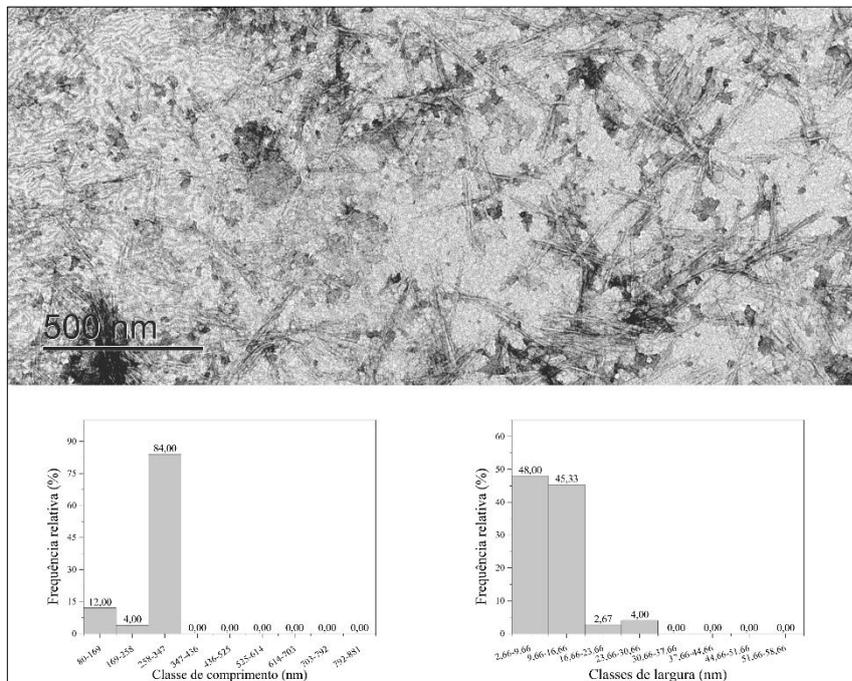
Fonte: Autor.

Artigo 1: Figura 6 - Nanocristais de celulose isolados polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* por hidrólise com ácido sulfúrico a 52%, 45 °C e 60 min de reação



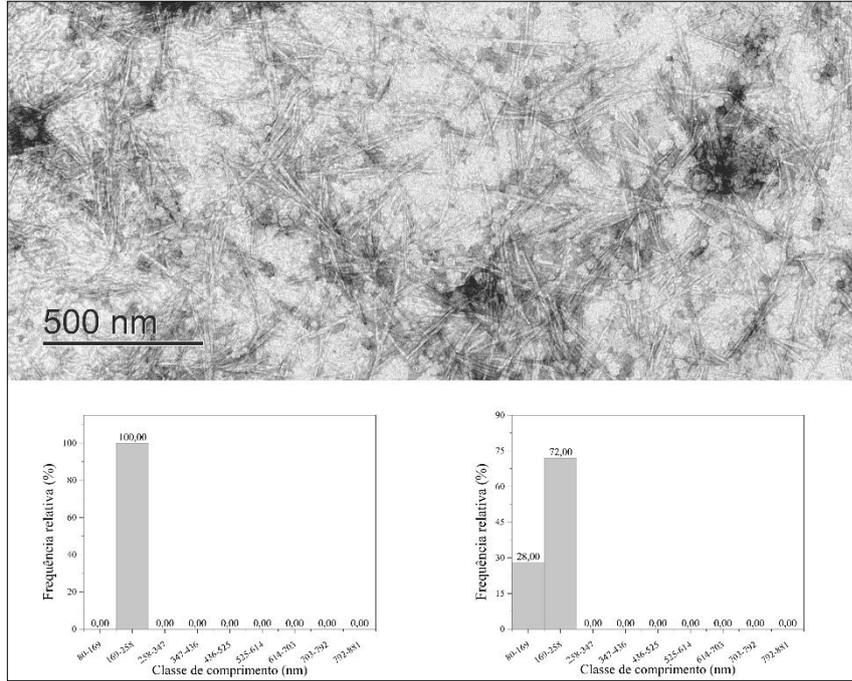
Fonte: Autor.

Artigo 1: Figura 7 - Nanocristais de celulose isolados polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* por hidrólise com ácido sulfúrico a 54%, 45 °C e 60 min de reação



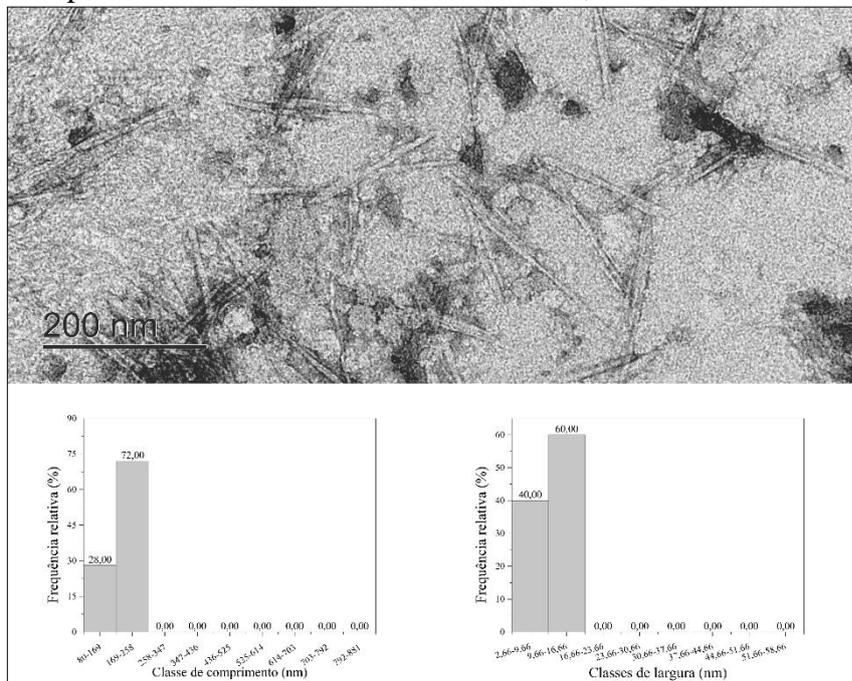
Fonte: Autor.

Artigo 1: Figura 8 - Nanocristais de celulose isolados polpa kraft de deslignificada *Acacia mearnsii* por hidrólise com ácido sulfúrico a 56%, 45 °C e 60 min de reação



Fonte: Autor.

Artigo 1: Figura 9 - Nanocristais de celulose isolados polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* por hidrólise com ácido sulfúrico a 54%, 45 °C e 60 min de reação



Fonte: Autor.

2.4 CONCLUSÃO

A concentração de ácido sulfúrico tem efeito significativo no rendimento da hidrólise ácida. Foi possível isolar CNC com dimensões variáveis, elevada estabilidade térmica, elevado índice de cristalinidade e grande estabilidade coloidal em meio aquoso ajustando a concentração de ácido sulfúrico entre 54 e 58% temperatura de 45 °C e tempo de reação de 60 min.

O rendimento máximo de 41,95% pode ser alcançado ajustando a concentração do ácido sulfúrico para 54%, temperatura de 45 °C e tempo de reação de 60 min. Nestas condições, as CNC apresentam índice de cristalinidade de 71,66%, potencial zeta de 47,87 mV e diâmetro hidrodinâmico de 98,56 nm.

2.5 REFERÊNCIAS

- Aguayo, M. G., Fernández-Pérez, A., Oviedo, C., Reyes, G., & Reyes-Contreras, P. (2020). Relationship between structural characteristics of cellulose nanocrystals obtained from kraft pulp. *Nanomaterials*, 10(9), 1775.
- Aguayo, M. G., Fernández-Pérez, A., Oviedo, C., Reyes, G., & Reyes-Contreras, P. (2020). Relationship between structural characteristics of cellulose nanocrystals obtained from kraft pulp. *Nanomaterials*, 10(9), 1775. DOI: 10.3390/nano10091775
- BECK-CANDANEDO, STEPHANIE; ROMAN, MAREN; GRAY, DEREK G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, 2005. DOI: 10.1021/bm049300p
- Cao, X., Wang, Y., Chen, H., Hu, J., & Cui, L. (2021). Preparation of different morphologies cellulose nanocrystals from waste cotton fibers and its effect on PLLA/PDLA composites films. *Composites Part B: Engineering*, 217, 108934.
- Catori, D. M., Fragal, E. H., Messias, I., Garcia, F. P., Nakamura, C. V., & Rubira, A. F. (2021). Development of composite hydrogel based on hydroxyapatite mineralization over pectin reinforced with cellulose nanocrystal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 167, 726-735.
- Chen, L., Wang, Q., Hirth, K., Baez, C., Agarwal, U. P., & Zhu, J. Y. (2015). Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis. *Cellulose*, 22(3), 1753-1762.
- Cheng, M., Qin, Z., Chen, Y., Hu, S., Ren, Z., & Zhu, M. (2017). Efficient extraction of cellulose nanocrystals through hydrochloric acid hydrolysis catalyzed by inorganic chlorides under hydrothermal conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 4656-4664.
- Cheng, M., Qin, Z., Chen, Y., Liu, J., & Ren, Z. (2017). Facile one-step extraction and oxidative carboxylation of cellulose nanocrystals through hydrothermal reaction by using mixed inorganic acids. *Cellulose*, 24(8), 3243-3254.
- DHALI, K.; GHASEMLOU, M.; DAVER, F.; CASS, P.; ADHIKARI, B. A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. *Science of the Total Environment*, v. 775, p. 145871, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145871
- DONG, Shuping; BORTNER, Michael J.; ROMAN, Maren. Analysis of the sulfuric acid hydrolysis of wood pulp for cellulose nanocrystal production: a central composite design study. *Industrial Crops and Products*, v. 93, p. 76-87, 2016.
- Ferreira, F. V., Mariano, M., Rabelo, S. C., Gouveia, R. F., & Lona, L. M. F. (2018). Isolation and surface modification of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse waste: from a micro- to a nano-scale view. *Applied surface science*, 436, 1113-1122.

- Giesbrecht, B. M., Coldebella, R., Gentil, M., Nunes, G. R. S., Finger, M. R., Jardim, J., ... & Cardoso, G. V. (2022). Performance da madeira de *Acacia mearnsii* De Wild para polpação kraft. *Ciência Florestal*, 32(1), 266-286.
- Gil-Castell, O., Reyes-Contreras, P., Barra, P. A., Teixeira Mendonça, R., Carrillo-Varela, I., Badía, J. D., ... & Ribes-Greus, A. (2022). The Role of Eucalyptus Species on the Structural and Thermal Performance of Cellulose Nanocrystals (CNCs) Isolated by Acid Hydrolysis. *Polymers*, 14(3), 423.
- Henrique, M. A., Silvério, H. A., Neto, W. P. F., & Pasquini, D. (2013). Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *Journal of environmental management*, 121, 202-209.
- Jasmani, L., & Adnan, S. (2017). Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose from *Acacia mangium* and its reinforcement potential. *Carbohydrate polymers*, 161, 166-171.
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S. Y., & Sheltami, R. M. (2012). Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*, 19(3), 855-866.
- Khoo, R. Z., Chow, W. S., & Ismail, H. (2018). Sugarcane bagasse fiber and its cellulose nanocrystals for polymer reinforcement and heavy metal adsorbent: a review. *Cellulose*, 25(8), 4303-4330.
- Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., & Bhardwaj, N. K. (2014). Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *Journal of materials physics and chemistry*, 2(1), 1-8.
- Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., & Bhardwaj, N. K. (2014). Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *Journal of materials physics and chemistry*, 2(1), 1-8.
- Lamaming, J., Hashim, R., Sulaiman, O., Leh, C. P., Sugimoto, T., & Nordin, N. A. (2015). Cellulose nanocrystals isolated from oil palm trunk. *Carbohydrate Polymers*, 127, 202-208.
- Lim, W. L., Gunny, A. A. N., Kasim, F. H., Gopinath, S. C., Kamaludin, N. H. I., & Arbain, D. (2021). Cellulose nanocrystals from bleached rice straw pulp: acidic deep eutectic solvent versus sulphuric acid hydrolyses. *Cellulose*, 28(10), 6183-6199.
- Wang, Z., Yao, Z., Zhou, J., & Zhang, Y. (2017). Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate polymers*, 157, 945-952.
- Mahmud, M. M., Perveen, A., Jahan, R. A., Matin, M. A., Wong, S. Y., Li, X., & Arafat, M. T. (2019). Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium. *International journal of biological macromolecules*, 130, 969-976.
- Markets and Markets. Markets and Markets, 2020. Nanocellulose Market by Type (MFC & NFC, CNC/NCC, and Others), Application (Pulp&paper, composites, biomedical & pharmaceutical, electronics & sensors, and others), Region (Europe, North America, APAC, and Rest of World) - Global Forecast to 2025. Disponível em: <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/nano-cellulose-market-56392090.html>>
- MOMOLLI, Dione Richer.; SCHUMACHER, Mauro Valdir. Sustentabilidade de povoamentos de *Acacia mearnsii* De Wild. em diferentes idades: uma revisão da ciclagem de nutrientes. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, v. 6, n. 12, p. 263-272, 2019.
- Moradbak, A., Tahir, P. M., Mohamed, A. Z., Abdi, M. M., Razalli, R. L., & Halis, R. (2018). Isolation of cellulose nanocrystals from *Gigantochloa scortechinii* ASAM pulp. *European Journal of Wood and Wood Products*, 76(3), 1021-1027.
- Moradbak, A., Tahir, P. M., Mohamed, A. Z., Abdi, M. M., Razalli, R. L., & Halis, R. (2018). Isolation of cellulose nanocrystals from *Gigantochloa scortechinii* ASAM pulp. *European Journal of Wood and Wood Products*, 76(3), 1021-1027.

- Morán, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., & Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15(1), 149-159.
- Nelson, K., Retsina, T., Iakovlev, M., van Heiningen, A., Deng, Y., Shatkin, J. A., & Mulyadi, A. (2016). American process: production of low cost nanocellulose for renewable, advanced materials applications. In *Materials research for manufacturing* (pp. 267-302).
- Oyeoka, H. C., Ewulonu, C. M., Nwuzor, I. C., Obele, C. M., & Nwabanne, J. T. (2021). Packaging and degradability properties of polyvinyl alcohol/gelatin nanocomposite films filled water hyacinth cellulose nanocrystals. *Journal of Bioresources and Bioproducts*.
- Park, N. M., Choi, S., Oh, J. E., & Hwang, D. Y. (2019). Facile extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate polymers*, 223, 115114.
- Tian, C., Yi, J., Wu, Y., Wu, Q., Qing, Y., & Wang, L. (2016). Preparation of highly charged cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with strong acid hydrolysis pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 136, 485-492.
- Pereira, P. H. F., Júnior, H. L. O., Coutinho, L. V., Duchemin, B., & Cioffi, M. O. H. (2020). Obtaining cellulose nanocrystals from pineapple crown fibers by free-chlorite hydrolysis with sulfuric acid: physical, chemical and structural characterization. *Cellulose*, 27(10), 5745-5756.
- Listyanda, R. F., Wildan, M. W., & Ilman, M. N. (2020). Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extracted from ramie fibers by sulfuric acid hydrolysis. *Heliyon*, 6(11), e05486.
- RANA, Ashvinder Kumar; FROLLINI, Elisabete; THAKUR, Vijay Kumar. Cellulose nanocrystals: Pretreatments, preparation strategies, and surface functionalization. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 182, p. 1554-1581, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.119.
- RAYMOND, S.; KVICK, Å.; CHANZY, H. The structure of cellulose II: A revisit. *Macromolecules*, 1995, 28.24: 8422-8425.
- Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, S. P., Brougham, D. F., & Argyropoulos, D. S. (2011). Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. *Journal of materials science*, 46(22), 7344-7355. DOI: doi.org/10.1007/s10853-011-5696-0.
- Santos, R. M., Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, 50, 707-714.
- Sharma, P. R., Joshi, R., Sharma, S. K., & Hsiao, B. S. (2017). A simple approach to prepare carboxycellulose nanofibers from untreated biomass. *Biomacromolecules*, 18(8), 2333-2342.
- Souza, A. G., Rocha, D. B., Kano, F. S., & dos Santos Rosa, D. (2019). Valorization of industrial paper waste by isolating cellulose nanostructures with different pretreatment methods. *Resources, Conservation and Recycling*, 143, 133-142.
- Vanderfleet, Oriana M.; Osorio, Daniel A.; Cranston, Emily D. Optimization of cellulose nanocrystal length and surface charge density through phosphoric acid hydrolysis. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* v. 376, n. 2112, p. 20170041, 2018. DOI: 10.1098/rsta.2017.0041
- Wang, H., Du, H., Liu, K., Liu, H., Xu, T., Zhang, S., ... & Si, C. (2021). Sustainable preparation of bifunctional cellulose nanocrystals via mixed H₂SO₄/formic acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 266, 118107. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118107
- Wang, H., Xie, H., Du, H., Wang, X., Liu, W., Duan, Y., ... & Si, C. (2020). Highly efficient preparation of functional and thermostable cellulose nanocrystals via H₂SO₄ intensified acetic acid hydrolysis. *Carbohydrate polymers*, 239, 116233. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116233
- Xie, H., Zou, Z., Du, H., Zhang, X., Wang, X., Yang, X., ... & Si, C. (2019). Preparation of thermally stable and surface-functionalized cellulose nanocrystals via mixed H₂SO₄/Oxalic acid hydrolysis. *Carbohydrate polymers*, 223, 115116. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115116

- Xing, L., Gu, J., Zhang, W., Tu, D., & Hu, C. (2018). Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I. *Carbohydrate polymers*, 192, 184-192.
- XING, LIDA.; GU, JIN.; ZHANG, WEIWEI.; TU, DENGYUN.; HU, CHUANSHUANG. Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I. *Carbohydrate polymers*, v. 192, p. 184-192, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.03.042
- Yu, H.; Qin, Z.; Liang, B.; Liu, N.; Zhou, Z.; Chen, L. Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, 1,12, 3938-3944. DOI: 10.1039 / C3TA01150J
- Yu, S., Sun, J., Shi, Y., Wang, Q., Wu, J., & Liu, J. (2020). Nanocellulose from various biomass wastes: Its preparation and potential usages towards the high value-added products. *Environmental Science and Ecotechnology*, 100077. DOI: 10.1016/j.ese.2020.100077

3 ARTIGO 2 - OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE RESÍDUO DE *Euterpe oleracea* POR HIDRÓLISE ÁCIDA E PROCESSAMENTO ULTRASSÔNICO

Resumo: A grande quantidade de resíduos gerados com a exploração do açaí (*Euterpe oleracea*) pelo setor agroindustrial na Amazônia, quando não gerenciados corretamente, podem se tornar uma ameaça ao meio ambiente devido acúmulo generalizado em ambientes terrestres e aquáticos. O aproveitamento desses resíduos como matérias-primas para obtenção de nanofibrilas de celulose (CNF) poderia evitar o uso de recursos não renováveis e substituir os polímeros a base de petróleo. As CNFs são normalmente obtidas por processos mecânicos que demandam grandes quantidades de energia, o que representa uma desvantagem dessa rota de processamento. No presente estudo, o resíduo de açaí foi purificado pelo tratamento alcalino com NaOH e clorito de sódio acidificado para remover os componentes não celulósicos, e as fibras de celulose resultantes foram usadas como matéria-prima para obter CNFs por um processo de duas etapas, no qual as fibras de celulose foram hidrolisadas com ácido sulfúrico como método de pré-tratamento para o processamento ultrassônico subsequente. As CNFs obtidas, resultaram em larguras entre 9,14 nm e 7,22 nm, índice de cristalinidade 75,78%, alta estabilidade térmica, com início da degradação térmica em torno de 228 °C, e potencial zeta até 43,97 m/V. Os resultados indicaram que a partir da hidrólise da celulose por ácido sulfúrico como pré-tratamento para o processamento ultrassônico subsequente foi possível obter CNFs com resíduos de açaí que podem ser empregadas na produção de produtos verdes nanoestruturados a base de CNF.

Palavras-chave: Nanofibrilas de celulose. Resíduos de açaí. Hidrólise Ácida pré-tratamento.

Abstract: The large amount of waste generated by the exploitation of açai (*Euterpe oleracea*) by the agro-industrial sector in the Amazon, when not managed correctly, can become a threat to the environment due to widespread accumulation in terrestrial and aquatic environments. Utilising this waste as raw material to obtain cellulose nanofibrils (CNF) could avoid the use of non-renewable resources and replace petroleum-based polymers. CNFs are usually obtained by mechanical processes that require large amounts of energy, which is a disadvantage of this processing route. In the present study, the açai residue was purified by alkaline treatment with NaOH and acidified sodium chlorite to remove the non-cellulosic components, and the resulting cellulose fibres were used as a raw material to obtain CNFs by a two-step process in which the cellulose fibres were hydrolysed with sulphuric acid as a pre-treatment method for subsequent ultrasonic processing. The CNFs obtained had widths of between 9.14 nm and 7.22 nm, a crystallinity index of 75.78%, high thermal stability, with the onset of thermal degradation at around 228 °C, and a zeta potential of up to 43.97 m/V. The results indicated that from the hydrolysis of cellulose by sulphuric acid as a pre-treatment for subsequent ultrasonic processing, it was possible to obtain CNFs from açai residues that can be used in the production of nanostructured green products based on CNFs.

Keywords: Cellulose nanofibrils. Açai waste. Acid hydrolysis pre-treatment.

3.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos usados nas indústrias globais atualmente, são em maioria, de origem fóssil não renovável, amplamente aplicados na produção de uma gama de produtos que fazem parte da vida cotidiana das pessoas (GOWTHAMAN et al., 2021). O uso desses polímeros sintéticos como matéria-prima, torna seus produtos derivados incompatíveis com a maioria dos sistemas de reciclagem, causando sérios problemas ambientais, associados principalmente ao acúmulo generalizado de detritos em ambientes terrestres e aquáticos, além de problemas relacionados a manufatura desses produtos, que afeta diretamente nas mudanças climáticas globais (DHALI et al., 2021).

Para resolver esses problemas, pesquisadores e indústrias iniciaram um processo de transição de materiais poliméricos de origem petrolífera para o uso de matérias-primas sustentáveis, ambientalmente corretas e economicamente viáveis, acelerando as pesquisas e incentivando a busca por matérias-primas potenciais (KUMAR; THAKUR, 2017). Nesse sentido, os materiais a base de celulose podem desempenhar um papel proeminente na busca por materiais alternativos, devido as características da celulose, como a renovabilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, baixo custo e amplamente disponível em vários tipos de biomassa lignocelulósica como resíduos florestais e agrícolas (KLEMM et al., 2011).

A celulose é o principal biopolímero constituinte da parede celular vegetal (30 a 50%), coexistindo com a hemicelulose (19 a 45%), e a lignina (15 a 35%), constituindo uma complexa matriz de biopolímeros, em diferentes proporções dependendo da fonte lignocelulósica (MOOD et al., 2013). Está presente na biomassa na forma de fibrilas elementares, e é composta pelo homopolímero de cadeia linear anidro-D-glicose ligadas por ligações β -1,4, e cada monômero contém em sua estrutura três grupos hidroxílicos reativos, que formam fortes ligações de hidrogênio intramoleculares, entre átomos da mesma cadeia, e intermoleculares, entre átomos das cadeias adjacentes (PHANTHONG et al., 2018).

A presença das fortes ligações de hidrogênio altamente ordenadas (domínios cristalinos), confere a natureza cristalina da celulose, rigidez e insolubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos, enquanto as regiões menos ordenadas (domínios amorfos), com fracas ligações de hidrogênio que proporcionam hidrofiliabilidade, flexibilidade e acessibilidade (KLEMM et al., 2011).

As nanofibrilas de celulose (CNF) apresentam domínios cristalinos e amorfos formadas de cadeias de celulose longas e flexíveis, emaranhadas, com diâmetro inferior a 100 nm e vários micrômetros de comprimento, baixa densidade (cerca de 1,6 g/cm³), módulo de elasticidade em torno de 220 GPa, alta resistência a tração de até 10 GPa, transparência e superfície reativa

disponível para funcionalização (PHANTHONG et al., 2018). As CNFs são geralmente obtidas por métodos mecânicos como homogeneização de alta pressão (PANYASIRI et al., 2018), microfluidização (Taheri; Samyn, 2016), extrusão (BAATI; MAGNIN; BOUFI, 2017), explosão de vapor (DEEPA et al., 2011), contra colisão aquosa (KONDO et al., 2014), processamento ultrassônico (CHEN et al., 2011) entre outros.

As CNFs obtidas por processos de nanofibrilação e desintegração mecânica, apresentam elevada viscosidade devido ao aumento da área superficial específica e grande número de grupos hidroxílicos disponíveis para modificação química. No entanto, os elevados custos de energia e os problemas causados pelo entupimento dos equipamentos representam uma desvantagem para obtenção de CNFs por essa rota de processamento (CHIRAYIL; THOMAS, 2014).

Inúmeros métodos de pré-tratamento conseguiram reduzir com eficiência o consumo de energia e facilitaram nanofibrilação com métodos de pré-tratamento de hidrólise enzimática (PÄÄKKÖ et al., 2007), oxidação mediada por TEMPO (SAITO et al., 2006), carboximetilação (WAGBERG et al., 2008), oxidação por gás ozônio (TABAR et al., 2017), hidrólise por ácido sulfúrico (CHEN et al., 2011), etc. Todos estes pré-tratamentos enfraquecem as ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, diminuindo o consumo de energia no processamento subsequente, e adicionalmente, modifica a química de superfície das CNFs, fornece funcionalidades específicas e permite novas aplicações devido as melhorias na compatibilidade com outros polímeros.

O processamento ultrassônico é uma técnica de nanofibrilação frequentemente utilizada para obter nanofibrilas de celulose. As ondas produzidas pelo ultrassom ocorrem na faixa de 10 kHz a 20 kHz a partir da conversão de energia mecânica ou elétrica em energia acústica de alta frequência e gera o fenômeno de cavitação, que consiste na formação expansão e implosão de bolhas microscópicas quando as moléculas de um líquido absorvem energia ultrassônica (WANG; CHENG, 2009). A energia fornecida por este fenômeno físico, está dentro da escala de energia das ligações de hidrogênio que são decotadas gradualmente com aplicação do ultrassom para individualizar fibras celulósicas na escala de micrômetros em nanofibrilas (CHEN et al., 2011).

No Brasil, o gênero *Euterpe* spp. é extensivamente explorado em sistemas de manejo de açaiçais nativos e cultivados, dentro de uma cadeia produtiva constituída de uma sucessão de processos extrativistas, beneficiamento, transformação e comercialização de produtos alimentícios de alto valor agregado, no mercado nacional e internacional, e devido o valor

terapêutico e nutricional desses produtos, tendências de aumento crescente para esse mercado são constatadas (OLIVEIRA; MELO, 2022).

Essa crescente demanda tem contribuído para o desenvolvimento social e econômico da região amazônica, onde o setor agroindustrial tem se tornado cada vez mais pungente devido a exploração do açaí. Por conseguinte, 93.521 toneladas de resíduos de açaí composta principalmente do caroço rico em celulose (53,2 %), hemicelulose (12,6 %) e lignina (22,3 %), é gerada anualmente após o beneficiamento do fruto, e a maior parte desses resíduos é descartada em ambientes inadequados, modificando a paisagem natural e contribuindo para o entupimento de córregos, esgotos e igarapés (BENTES, 2017).

Como mencionado anteriormente, as nanofibrilas de celulose podem ser extraídas de diferentes fontes de celulose, por métodos mecânicos, químicos, ou métodos combinados de pré-tratamento químico seguido de nanofibrilação mecânica. No entanto, ainda não há nenhum trabalho que mencione a hidrólise por ácido sulfúrico e processamento ultrassônico como métodos combinados para obter nanofibrilas de celulose a partir dos resíduos de açaí. Em virtude disso, o objetivo do presente trabalho foi: 1) individualizar as nanofibrilas de celulose do resíduo de açaí, pela nanofibrilação ultrassônica da celulose quimicamente tratada com ácido sulfúrico, e 2) avaliar o efeito do tempo da reação de hidrólise ácida nas características das nanofibrilas de celulose.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 MATERIAIS

O resíduo (caroços e fibras) de açaí (*Euterpe oleracea* Mart) foi adquirido no mercado local da cidade de Castanhal, Pará, Brasil, e transportados em embalagens plásticas de polietileno ao Laboratório de Química da Madeira da Universidade Federal de Santa Maria (LAQUIM/UFSM). O hidróxido de sódio (NaOH P.A, 100%, Synth), Clorito de sódio (NaClO₂, 80% Sigma Aldrich), ácido acético glacial (CH₃COOH P.A, 100%, Sigma Aldrich), acetato de sódio P.A (Synth), e ácido sulfúrico (95,0 – 98,0% P.A Vetec), foram usados como recebidos.

3.2.2 ISOLAMENTO DAS FIBRAS DE CELULOSE DO RESÍDUO IN NATURA DE *E. oleracea* (OER)

O resíduo in natura de *Euterpe oleracea* (EOR) foi triturado em moinho de facas tipo Willey e classificado em peneiras de 40 e 60 mesh. 100 g do resíduo retido na peneira de 60 mesh foi embebido em 1000 mL de água destilada e cozinhado por 1 hora para remover os

componentes solúveis em água. O cozimento foi repetido 5 vezes, e ao final do último cozimento o resíduo foi lavado em água corrente, filtrado, seco em estufa de secagem com circulação de ar a 60 °C por 48 horas e identificado como resíduo de *E. oleracea* em água (EOH₂O).

Após a secagem foi realizado um tratamento alcalino que consistiu em aplicar 1000 mL de NaOH a 1,0 M por duas 2 horas em banho-maria a 80 °C, sob agitação manual em intervalos de 10 min. Depois de tratada, a amostra foi lavada em água corrente, filtrada e seca em estufa de secagem de ar circulante a 60 °C por 24 horas e a amostra resultante foi identificada como EONaOH. Depois de seca, a amostra EONaOH foi submetida ao tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado, conforme descrito por Wise et al. (1946) com pequenas modificações.

Em resumo, 50 g de EONaOH foi tratada em uma mistura de 600 mL de água destilada, 7,5 g de clorito de sódio, 7,5 g de acetato de sódio e 50 gotas de ácido acético glacial, a 80 °C por 90 min para remover a lignina. Esse processo foi repetido 3 vezes até que a amostra ficasse visualmente na cor branca. Após a série de tratamentos químicos, as amostras foram lavadas abundantemente com água destilada para remover produtos químicos não reagidos, e amostra resultante foi identificada como resíduo de *Euterpe oleracea* deslignificado (EOW).

3.2.3 NANOFIBRILAÇÃO ULTRASSÔNICA DA CELULOSE DE EOW TRATADA COM ÁCIDO SULFÚRICO

A celulose isolada do resíduo de açaí pelo tratamento de deslignificação (EOW) foi depositada em becker de forma alta, e submetida a hidrólise por ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado a 60%, em diferentes tempos de reação conforme descrito na Tabela 1, em banho-maria a 45°C sob constante agitação mecânica e razão de celulose para ácido sulfúrico de 1:10 (m/V).

Artigo 2: Tabela 1 - Condições de hidrólise ácida da celulose isolada dos resíduos *Euterpe oleracea* Mart

Tratamento	Tempo de reação (min)	Concentração H ₂ SO ₄ (%)
CNF-30	30	60
CNF-45	45	60
CNF-60	60	60

Fonte: Autor

O tratamento de hidrólise ácida foi interrompido retirando o becker do banho-maria e resfriando a reação adicionando água destilada gelada equivalente a 4 vezes o volume inicial da reação, e transferindo o becker para um banho de gelo. Depois que a reação foi arrefecida, o hidrolisado foi centrifugado 4 vezes por 15 min a 15.000 rpm e 10 °C, descartando o sobrenadante e diluindo o precipitado em água destilada, para remover o excesso de ácido.

O precipitado coletado na última centrifugação de cada tratamento, foi dialisado contra água destilada em membrana de diálise de celulose (peso molecular 10.000 Da) até que o pH 6 do meio aquoso permanecesse constante. As suspensões resultantes dos tratamentos CNF-30, CNF-45 e CNF-60 foram liofilizadas e suspensas em água Milli-Q na concentração de 2,25%. Para verificar o efeito dos tratamentos de hidrólise ácida na nanofibrilação ultrassônica como método de pré-tratamento da celulose do resíduo de açaí, todos os parâmetros do processo de ultrasonicação foram padronizados.

A nanofibrilação ultrassônica foi realizada em becker forma baixa de 150 mL, em processador ultrassônico (modelo VCX 750 Watt), operando na frequência de 25 kHz com potência de saída de 750 W no modo contínuo por 30 min, e equipado com uma sonda de liga de titânio cilíndrica de 15 mm, centralizada e a 3,5 cm do fundo do becker. A nanofibrilação ultrassônica foi realizada em banho de gelo durante todo o tempo de processamento para evitar o superaquecimento da amostra.

O rendimento percentual foi calculado através da razão entre CNF após a nanofibrilação ultrassônica seca e a massa inicial de EOW usada em cada tratamento. A análise foi realizada em 3 repetições e os resultados foram submetidos a análise de variância, e as médias comparadas posteriormente pelo teste LSD de Fisher ($p < 0,05$).

3.2.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO EOR E EOW

A composição química do resíduo in natura de *E. oleracea* (EOR) e as fibras celulose isoladas pelo tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado, foi determinada pelas normas TAPPI T211 om-93 (Teor de cinzas), T264 om-88 (Extrativos totais), T222 om-98 (Lignina Klason), T19 m-54 (Holocelulose), T203 cm-99 (Alfa-celulose).

3.2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As amostras de EOH₂O, EONaOH, EOW, CNF-30, CNF-45 e CNF-60 secas, foram submetidas a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em equipamento FTIR Prestige Shimadzu, pelo método de transmitância direta em pastilhas de

KBr, com varredura de 45 scans na faixa de leitura de 400 a 4500 cm^{-1} do comprimento de onda, para investigar as mudanças químicas ocorridas ao longo dos tratamentos.

3.2.6 POTENCIAL ZETA E ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)

O potencial zeta e o DLS das CNF foram determinados por mobilidade eletroforética em equipamento Zetasizer ZS (Malvern Instruments, Malvern, UK). Amostras foram preparadas diluindo a CNF em água ultrapura utilizando o processador ultrassônico de sonda com 30% de amplitude por 5 min, e operando no modo contínuo. A concentração final das amostras 0,005% com pH 6 foram analisadas 72 horas após a diluição no processador ultrassônico. Cada análise foi realizada com três repetições e os resultados foram submetidos a análise de variância, e as médias comparadas posteriormente pelo teste LSD de Fisher ($p < 0,05$).

3.2.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XDR)

A estrutura cristalina das amostras de EOR, EONaOH, EOW, CNF-30, CNF-45 e CNF-60 secas, foi investigada em um difratômetro de raios-X modelo Miniflex 300 (Rigaku). Os difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente sob radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA e modo Step, com scan speed de 0,5 s e scan step de $0,03^\circ$ em faixa angular de 5 a 100° (2θ).

Os índices de cristalinidade (I_c) de todas as amostras foram calculados por deconvolução dos picos observados nos difratogramas, tomando-se uma função de distribuição gaussiana como formato dos picos amorfos ($2\theta \sim 12^\circ\text{-}18^\circ$) e cristalinos ($2\theta \sim 20^\circ\text{-}24^\circ$). As áreas sob os picos cristalinos e amorfos foram estimadas após a correção da linha base utilizando o software OriginLab, e os I_c foram calculados pela Equação 1, como descrita por Xing et al. (2018).

$$\text{Equação 1. } I_c (\%) = \left(\frac{\text{Área cristalina}}{\text{Área cristalina} + \text{Área amorfa}} \right) \times 100$$

3.2.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica das amostras de EOR, EONaOH, EOW, CNF-30, CNF-45 e CNF-60 secas foi investigada no equipamento TGA-1000 marca Navas Instrument. Uma amostra de 50 mg de cada amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, e em ambiente de gás Nitrogênio na vazão de 1 L/min.

3.2.9 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A morfologia das CNFs foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Dispersões aquosas de CNF a 0,005% foram gotejadas em grids de microscópio eletrônico de transmissão revestidas de carbono, contrastadas com acetato de uranila a 2% secas por 24 horas, e analisadas utilizando o Microscópio eletrônico de transmissão Joel -JEM 1200EX-II operando a uma tensão de 80 kV.

Imagens representativas obtidas em modo de campo claro, foram selecionadas para medir o comprimento e largura de 100 CNF de cada amostra pela análise de imagem digital do software Image-J. Os resultados foram submetidos a análise de variância, e as médias comparadas posteriormente pelo teste LSD de Fisher ($p < 0,05$).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ISOLAMENTO DAS FIBRAS DE CELULOSE DO RESÍDUO *E. oleracea* (OER)

A composição química do resíduo de *E. oleracea* in natura (EOR) e das fibras de celulose isoladas pelo tratamento de deslignificação é apresentada na Tabela 2.

Artigo 2: Tabela 2 - Composição química do resíduo de *E. oleracea* in natura (EOR) e das fibras de celulose isoladas pelo tratamento de deslignificação (EOW)

Amostra	α -celulose (%)	Lignina (%)	Hemiceluloses (%)	Extrativos Totais (%)	Cinzas (%)
EOR	29,70	25,16	32,09	11,86	1,45
EOW	90,05	1,89	3,76	0,20	0,95

Fonte: Autor.

O teor de α -celulose representa no EOR um total de 29,70%, enquanto os componentes não celulósicos, como lignina, hemiceluloses, extrativos totais e cinzas, representam respectivamente 25,16%, 32,09%, 11,86% e 1,45%. Valores na ordem 36,13%, 47,92%, 16,64% e 1,57% para celulose, lignina, extrativos totais e cinzas respectivamente, foram observados para o mesmo tipo de resíduo em estudo realizado por Barbosa et al. (2019).

O EOR é composto majoritariamente por componentes não celulósicos, mas quando o pré-tratamento alcalino com NaOH seguido por deslignificação com clorito de sódio acidificado foi aplicado ao EOR, o teor de α -celulose aumentou para 90,05%, enquanto a lignina, hemiceluloses, extrativos totais e cinzas reduziram para 1,89%, 3,76%, 0,20% e 0,95%, respectivamente como pode ser observado na composição química da amostra EOW (Tabela 2).

O pré-tratamento alcalino com NaOH seguido de deslignificação com clorito de sódio acidificado também foi aplicado a outros resíduos agroindustriais como o resíduo de casca de arroz para remover componentes não celulósicos antes de outras etapas do processo de extração da nanocelulose, e foi verificado que o pré-tratamento aumentou o conteúdo de celulose de 35% para 96% (JOHAR et al., 2012).

O mesmo pré-tratamento foi aplicado a fibras de madeira, bambu, e palha de trigo, antes da extração da nanocelulose, e em todos os materiais, o teor de alfa celulose aumentou mais de 30% após o pré-tratamento (CHEN et al., 2011). Avaliar a composição química da biomassa lignocelulósica proveniente de resíduos agroindustriais antes e após o pré-tratamento, é necessário para definir os procedimentos a serem adotados para extração subsequente da nanocelulose.

No presente estudo, o pré-tratamento da biomassa de *E. oleracea* reduziu substancialmente os componentes não celulósicos como lignina, hemiceluloses, extrativos totais e cinzas. Além disso, o rendimento do processo de isolamento das fibras de celulose do resíduo in natura de *E. oleracea* foi considerado satisfatório, e o valor médio na ordem de 43,89% foi verificado ao final do tratamento de deslignificação.

3.3.2 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DAS FIBRAS DO EOR NOS DIFERENTES ESTÁGIOS DE PRÉ-TRATAMENTO

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no resíduo (caroços + fibra) in natura de *E. oleracea* (EOR), após o tratamento alcalino com NaOH (EONaOH) e nas fibras de celulose isoladas pelo tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado (EOW) para verificar as mudanças morfológicas ocorridas na superfície das amostras.

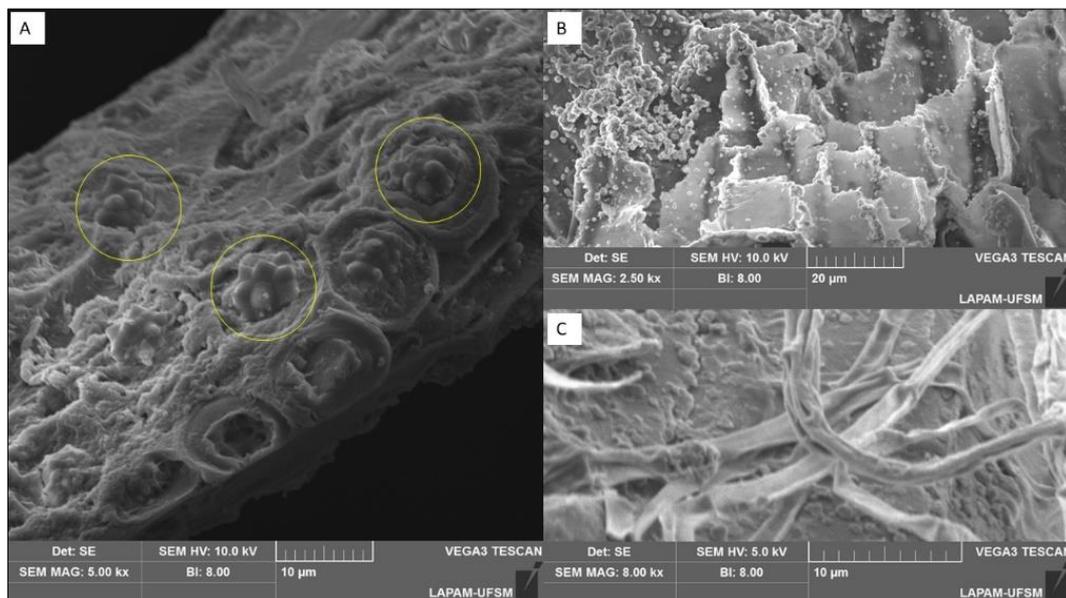
As micrografias representativas do EOR estão representadas na Figura 1. Na Figura 1A, B e C é possível observar a estrutura natural do resíduo, que consiste em uma estrutura amorfa, irregular, com cavidades porosas que formam o tegumento dos caroços de açaí e feixes de fibras compactas. A superfície da estrutura da fibra é áspera e apresenta substâncias encrustadas ao longo da estrutura fibrilar. Características semelhantes foram observadas em resíduo de *E. oleracea* e fibra de coco, e foram associadas a presença de compostos de baixo peso molecular como ceras, pectinas e substâncias extraíveis em solventes polares (AZEVEDO et al., 2021; SENGUPTA; BASU, 2016).

É possível observar ainda, a presença de células cheias (cavidades globulares fechadas) por estruturas em formato de roseta, típico da morfologia de sílica presente em fibras naturais, e estão identificadas por círculos amarelos no micrografo 1A. A presença expressiva de sílica

também foi observada na forma de pontuações espalhadas na superfície porosa do tegumento do caroço de *E. oleracea*, como pode ser observado no micrografo 1B. As mesmas características foram observadas Mesquita et al., (2018) e Sousa et al., (2021) em resíduo de *E. oleracea*.

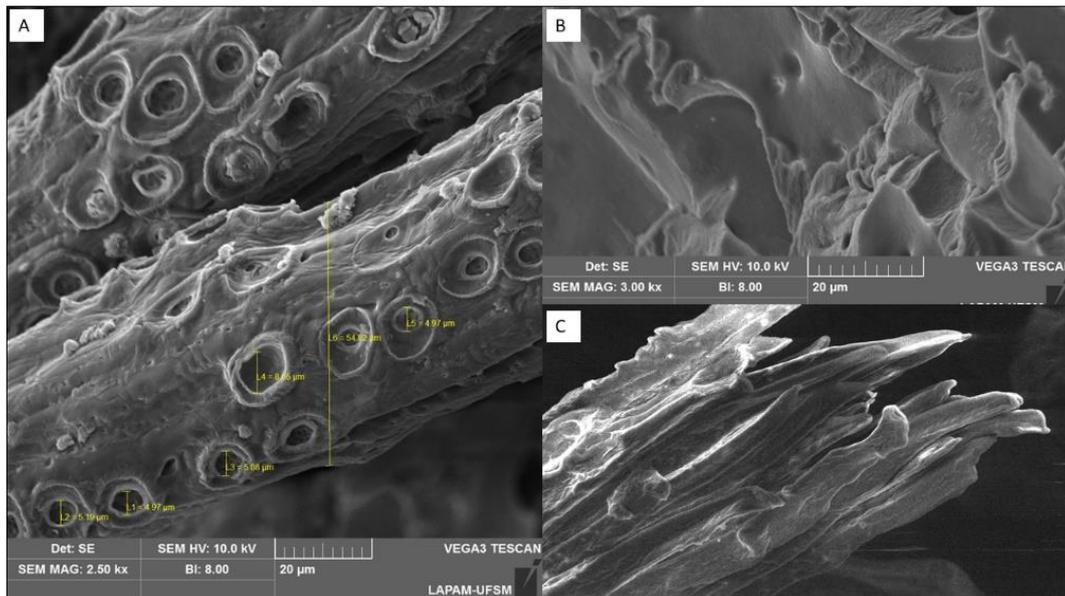
As micrografias obtidas pela MEV para o resíduo de *E. oleracea* após o tratamento alcalino com NaOH mostraram que a maior parte das cavidades globulares estavam vazias e a superfície das fibras estava visualmente mais lisa, indicando a remoção parcial das substâncias impregnadas na superfície das fibras (Figura 2A).

Artigo 2: Figura 1 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das (A) fibras do resíduo in natura de *Euterpe oleracea*; (B) tegumento; e (C) fibras e tegumento



Fonte: Autor.

Artigo 2: Figura 2 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das (A e C) fibras do resíduo de *Euterpe oleracea*; e (B) tegumento; após o tratamento alcalino com NaOH



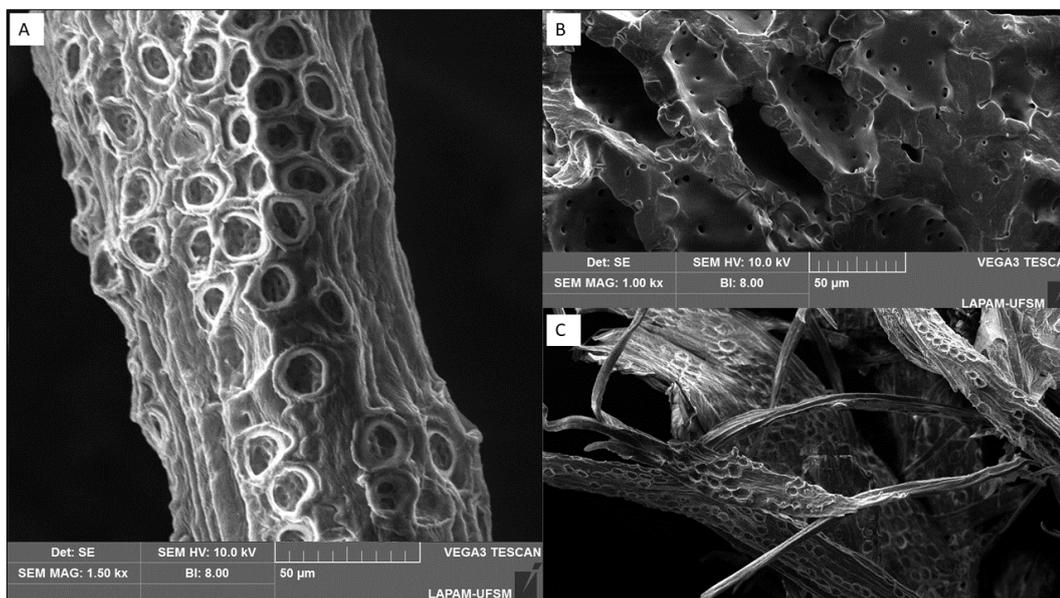
Fonte: Autor.

Como parte do resíduo in natura era composto por caroços, o tegumento apresentado na micrografia 2B tornou-se liso e as pontuações de sílica observadas na micrografia da Figura 1B desapareceram após o tratamento alcalino. A alcalinização também promoveu a desfibrilação inicial de alguns feixes de fibras, implicando no aumento da área de contato entre fibra e solução, como resultado da remoção substancial das hemiceluloses.

O tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado foi aplicado para romper a estrutura recalcitrante da lignina e removê-la do resíduo de *E. oleracea*, e por conseguinte o aumento da eficiência das etapas de processamento subsequente. No micrografo A, B e C da Figura 3 é apresentada a estrutura das fibras e tegumento que compõem o resíduo após o tratamento com clorito de sódio acidificado.

É possível observar a superfície da fibra áspera, com células globulares vazias, ausência das partículas de sílica ou ceras, pectinas e substâncias que pudessem estar impregnadas. No micrografo B da Figura 3 é possível observar que a superfície do tegumento se tornou lisa e porosa como resultado do tratamento de deslignificação que removeu com eficiência a sílica e substâncias impregnadas na superfície. A remoção dos componentes não celulósicos como hemiceluloses, lignina, e substâncias impregnadas na superfície das fibras e tegumento do resíduo promoveu também a desfibrilação de feixes de fibras como pode ser observado no micrografo C da Figura 3.

Artigo 2: Figura 3 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das (A e C) fibras do resíduo de *Euterpe oleracea*; e b) tegumento; após o tratamento alcalino com NaOH seguido do tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado



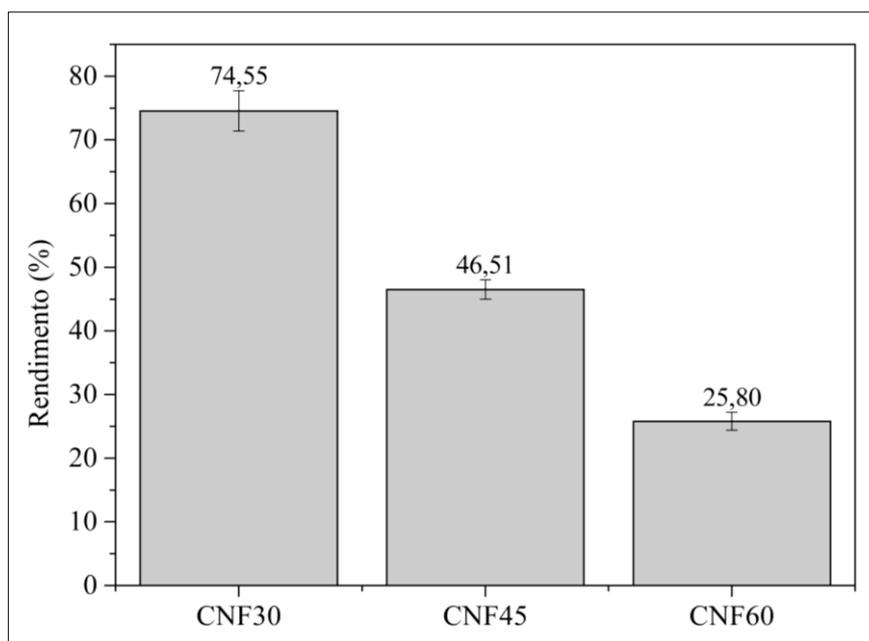
Fonte: Autor.

3.3.4 RENDIMENTO DA NANOFIBRILAÇÃO ULTRASSÔNICA DA CELULOSE DE EOW TRATADA COM ÁCIDO SULFÚRICO

O tempo de hidrólise ácida foi assumido como fonte de variação para verificar seu efeito no rendimento de nanofibrilação ultrassônica das fibras de celulose de *E. oleracea*. O rendimento diminuiu significativamente com o aumento do tempo de hidrólise ácida (Figura 4). Quando as fibras de celulose isoladas pelo tratamento de deslignificação (EOW) foram previamente hidrolisadas com solução de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C por 30 min, o rendimento do processo de nanofibrilação ultrassônica foi 74,55%.

Com o aumento do tempo de hidrólise ácida em 15 min (CNF30), o rendimento da nanofibrilação ultrassônica diminuiu significativamente para 46,51%, como apresentado na Figura 4. Quando o tempo de hidrólise ácida foi prolongado para 60 min, o rendimento continuou diminuindo e o valor de 25,80% foi observado para CNF60.

Artigo 2: Figura 4 - Rendimento da nanofibrilação ultrassônica das fibras de celulose de *E. oleracea* quimicamente tratadas com ácido sulfúrico na concentração de 60%, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30), 45 min (CNF45) e 60 min (CNF60)



Fonte: Autor.

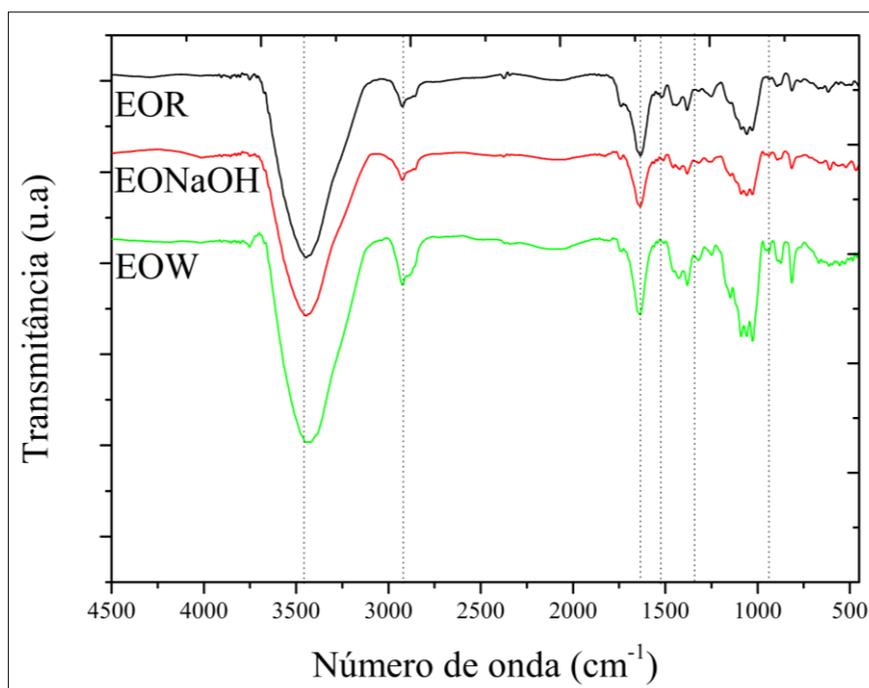
A diminuição do rendimento da nanofibrilação ultrassônica com o aumento do tempo de reação de hidrólise ácida, também foi observada quando fibras de celulose de capim-jardim foram hidrolisadas com ácido sulfúrico na etapa de pré-tratamento, e o rendimento máximo de 87% foi obtido quando as condições de pré-tratamento de hidrólise ácida foram ajustadas para tempo de reação de 20 min, ácido sulfúrico na concentração 5% e temperatura de reação de 25°C (ALANAZI, 2021).

Fibras de celulose isoladas de talos de algodão também foram hidrolisadas com ácido sulfúrico na concentração de 64%, a 45 °C por 50 min e após o tratamento ultrassônico a 60% de amplitude durante 20 min rendimento de 45% foi alcançado.

3.3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A composição química do resíduo in natura de *E. oleracea* (EOR), após o tratamento alcalino com NaOH (EONaOH), e das fibras de celulose isoladas pelo tratamento de deslignificação (EOW) foram analisadas por meio dos espectros obtidos pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Figura 5).

Artigo 2: Figura 5 - Espectro FTIR do resíduo in natura de *Euterpe oleracea* (EOR), após o tratamento alcalino com NaOH (EONaOH) e seguido do tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado (EOW)



Fonte: Autor.

A presença das bandas vibracionais em 3458 cm⁻¹ e 2940 cm⁻¹ em todos os espectros da Figura 5 é atribuída ao estiramento das ligações dos grupos –OH, e ao estiramento assimétrico da ligação C–H respectivamente, ambos característicos da celulose presente em todas as amostras analisadas, enquanto a banda observada próximo a 895 cm⁻¹ é atribuída as ligações glicosídicas entre as unidades de glicose da celulose (TERINTE et al., 2011), e em 1640 cm⁻¹ referem-se as vibrações da ligação O–H da água absorvida pela celulose (KUMAR; CHOUDHARY; BHARDWAJ, 2014).

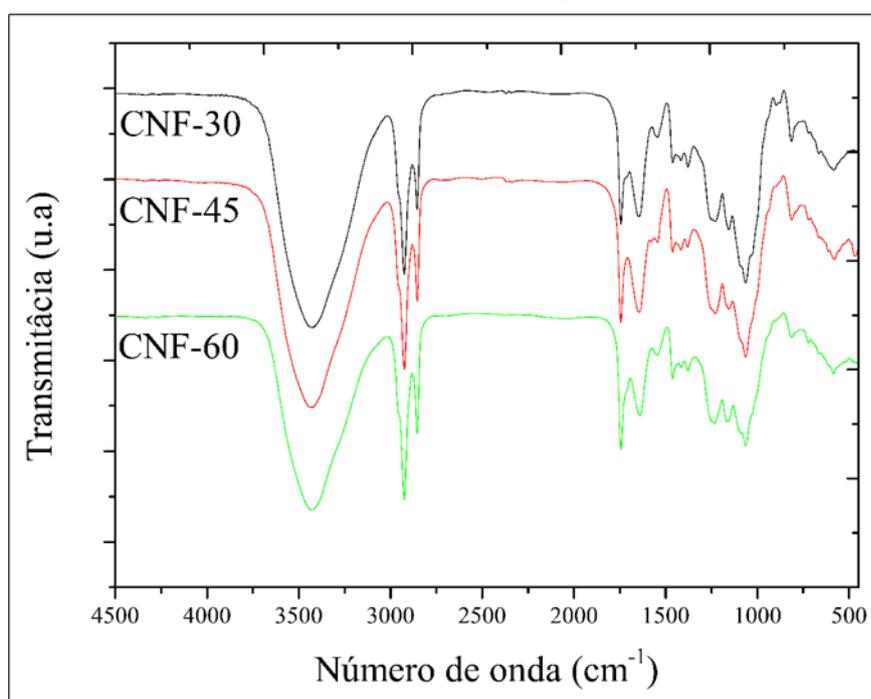
As bandas em 1750 cm⁻¹ e 1249 cm⁻¹ estão relacionadas a ligações C=C e C–O–C de grupos funcionais de lignina e hemicelulose que ocorreram nos espectros FTIR do resíduo in natura como era esperado para fibras lignocelulósicas, assim como no espectro EONaOH e EOW devido a presença da lignina residual, após a deslignificação (MORÁN et al., 2008).

Ao comparar os espectros EOR, EONaOH e EOW observa-se que não houve mudanças em relação aos grupos funcionais característicos de celulose, hemicelulose e lignina, e corrobora com os resultados da análise quantitativa de composição química apresentada na Tabela 2.

Os espectros das nanofibrilas estão apresentados na Figura 6. Na região de 3430 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} em todos os espectros, observa-se o estiramento das ligações dos grupos $-\text{OH}$, e o estiramento assimétrico da ligação $\text{C}-\text{H}$ (TERINTE et al., 2011). As bandas em 1170 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} que ocorrem nos espectros FTIR de todas as amostras estão no modo vibracional de ligações β -glicosídicas devido a celulose que é o principal componente de todas as amostras (CHEN et al., 2011).

Bandas vibracionais bem definidas e de intensidade semelhantes na região 1250 cm^{-1} e 823 cm^{-1} observadas em todos os espectros da Figura 6, corresponde a vibração assimétrica da ligação $\text{S}=\text{O}$, indicam a esterificação de grupos sulfato devido hidrólise da celulose pelo ácido sulfúrico, como já foi relatado anteriormente (WEI et al., 2014; SHAO et al., 2008).

Artigo 2: Figura 6 - Espectro FTIR das nanofibrilas de celulose de *Euterpe oleracea* obtidas pelo tratamento com ácido sulfúrico na concentração de 60%, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempo de reação de 30 min (CNF-30), 45 min (CNF-45) e 60 min (CNF-60) seguida de nanofibrilação ultrassônica



Fonte: Autor.

3.3.6 POTENCIAL ZETA E ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)

O potencial zeta das nanofibrilas obtidas a partir da hidrólise ácida da celulose de *E. oleracea* com ácido sulfúrico a 60% de concentração, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempo de reação de 30 min (CNF30), 45 min (CNF45) e 60 min (CNF60) estão apresentados na Tabela 3. Valores de potencial zeta acima de $|25|$ são indicativos de que as suspensões de nanocelulose apresentam grande estabilidade e tendem a não flocular (ZHOU et al., 2012).

Os valores de potencial zeta observados para CNF30, CNF45 e CNF60 foram na ordem de 43,97%, 40,73% e 42,53%, respectivamente, revelando que as suspensões de nanocelulose apresentam grande estabilidade coloidal, possivelmente devido à presença das cargas negativas dos grupos sulfatos que foram enxertados na superfície das nanofibrilas pela reação de hidrólise ácida.

A técnica de espalhamento de luz dinâmico usada para determinar o diâmetro hidrodinâmico equivalente de nanoceluloses (SOUZA et al., 2019), revelou que as suspensões CNF30, CNF45 e CNF60 são compostas por partículas com diâmetro hidrodinâmico de 255,13 nm, 279,86, 261,33 nm, respectivamente.

Artigo 2: Tabela 3 - Potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz de nanofibrilas de celulose de *E. oleracea* obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30), 45 min (CNF45) e 60 min (CNF60) seguido de nanofibrilação ultrassônica

	Potencial Zeta (mV)	DLS (nm)
CNF30	-43,97 A	255,13 A
CNF45	-40,73 A	279,86 B
CNF60	-42,53 A	261,33 A

Fonte: Autor.

Legenda: DLS: Dispersão dinâmica de luz; Valores seguidos de letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente ($p < 0,05$) pelo teste de Fisher.

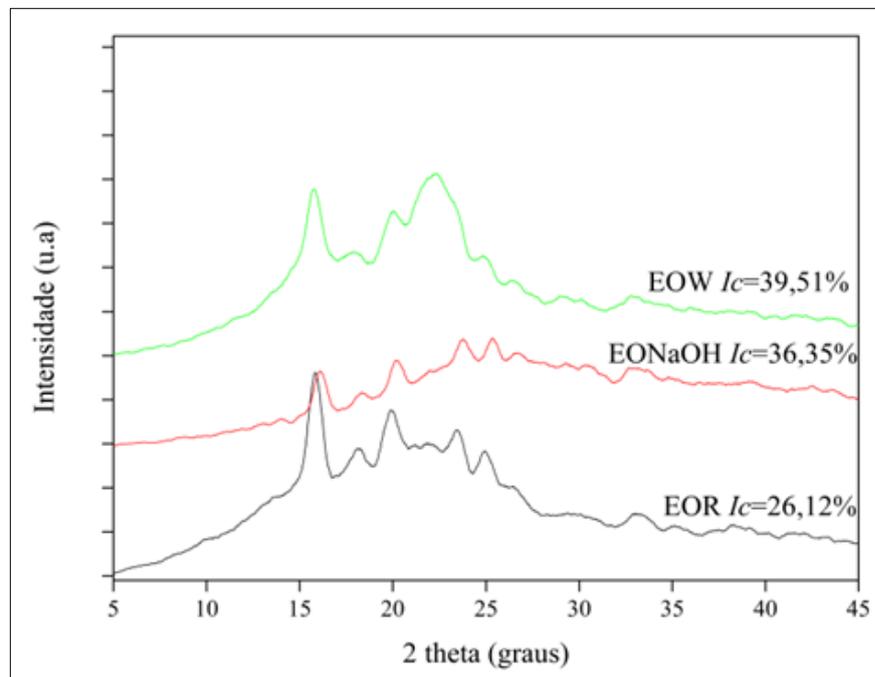
3.3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi realizada para verificar a eficiência dos tratamentos químicos na remoção dos componentes amorfos que compõem o EOR, assim como o pré-tratamento de hidrólise ácida seguida de nanofibrilação ultrassônica, pela avaliação dos planos cristalográficos observados nos difratogramas e determinação do índice de cristalinidade.

Picos característicos da celulose tipo I foram observados em $2\theta=15^\circ$, $2\theta=22^\circ$ e $2\theta=23,7^\circ$ nos difratogramas EOR, EONaOH e EOW apresentados na Figura 7 (GARVEY; PARKER; SIMON, 2005). O pico em torno de $2\theta=18^\circ$ observado nos difratogramas EOR, EONaOH e EOW, indica a presença de celulose amorfa tipo I. No difratograma do resíduo in natura (EOR) o pico é acentuado e bem definido, devido a presença de componentes amorfos como hemiceluloses e lignina. Com os tratamentos alcalino com NaOH (EONaOH) e de deslignificação com clorito de sódio acidificado (EOW) aplicados para remover as hemiceluloses e lignina, o pico se tornou menos acentuado e a intensidade diminuiu visualmente.

Essa alteração pode ser observada também no índice de cristalinidade (I_c) na ordem de 26,12% calculado a partir do difratograma do resíduo in natura (EOR) que aumentou 51,28% após os tratamentos com NaOH e clorito de sódio acidificado, sendo verificado I_c na ordem de 39,51% para amostra EOW. O aumento no I_c pode ser explicado também pelo aumento percentual da α -celulose (Tabela 2) após os tratamentos químicos aplicados para remover os componentes não celulósicos do resíduo in natura.

Artigo 2: Figura 7 - Difratogramas e índice de cristalinidade (I_c) resíduo in natura de *Euterpe oleracea* (EOR), após o tratamento alcalino com NaOH (EONaOH) e seguido do tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado (EOW)



Fonte: Autor.

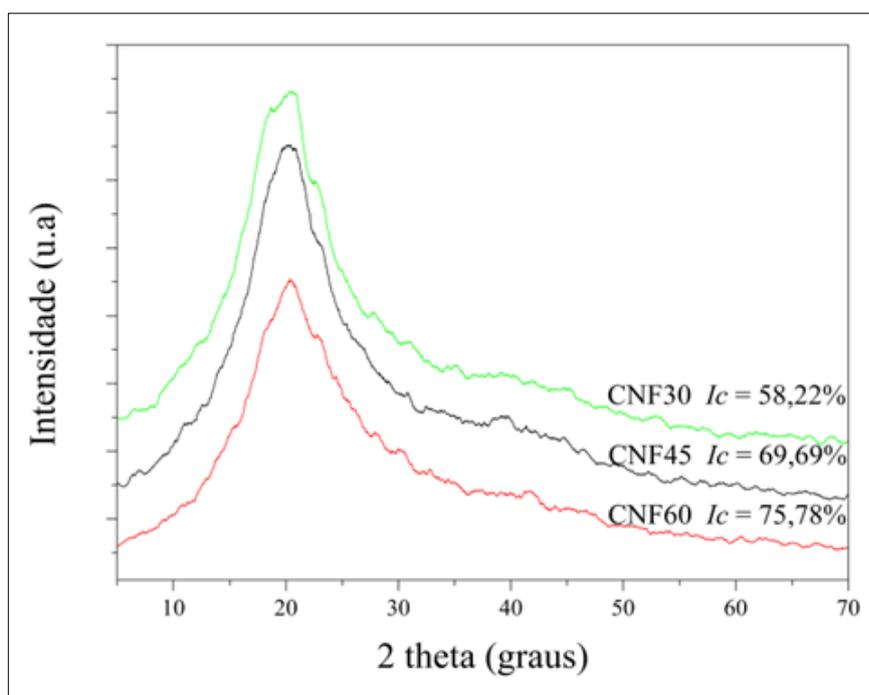
O índice de cristalinidade das amostras após a nanofibrilação ultrassônica das fibras de celulose hidrolisadas com ácido sulfúrico também foi determinado pela análise de difração de raios-X, e os difratogramas das amostras CNF30, CNF45 e CNF60 e seus respectivos índices de cristalinidade estão apresentados na Figura 8.

Observa-se nos difratogramas apresentados na Figura 8, que picos nos planos cristalográficos característicos da celulose amorfa que estavam presentes nos difratogramas apresentados na Figura 7, desapareceram após a hidrólise ácida seguida nanofibrilação ultrassônica, e os difratogramas das amostras CNF30, CNF45 e CNF60 apresentaram apenas picos característicos de celulose tipo I, indicando que a estrutura cristalina da celulose não foi alterada pela hidrólise ácida e pelo tratamento ultrassônico. O índice de cristalinidade calculado

para as amostras CNF30, CNF45 e CNF60 foi 58,22%, 69,69% e 75,78%, respectivamente, pode ser observado na Figura 8.

Observa-se que o aumento de 15 min no tempo de hidrólise ácida das fibras celulose pelo ácido sulfúrico, tem efeito expressivo no percentual de celulose cristalina das nanofibrilas, e o pré-tratamento de hidrólise ácida com ácido sulfúrico na concentração de 60%, a 45 °C por 60 min antes do processamento ultrassônico aumenta o índice de cristalinidade das nanofibrilas em cerca de 91% em relação as fibras de celulose do resíduo de *E. oleracea* - isoladas pelo tratamento com clorito de sódio acidificado (EOW).

Artigo 2: Figura 8 - Difrátogramas e índice de cristalinidade (I_c) nanofibrilas de celulose de *E. oleracea* obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30), 45 min (CNF45) e 60 min (CNF60) seguido de nanofibrilação ultrassônica



Fonte: Autor.

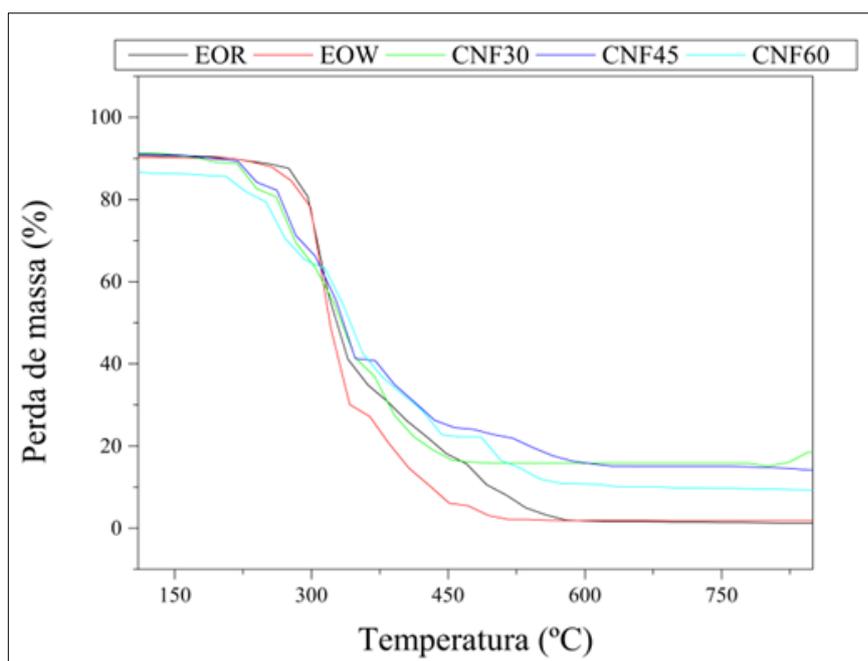
3.3.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica do resíduo in natura de *E. oleracea*, das fibras celulose isoladas pelo tratamento de deslignificação e nanofibrilas de celulose foi avaliada pela análise termogravimétrica (TGA) e pelas curvas termogravimétricas diferenciais (DTG), como pode ser observado na Figura 9 e 10, respectivamente. O primeiro evento de perda de massa entre 6 e 8%, observado em todas as curvas termogravimétricas ocorreu na faixa de temperatura entre 50 e 108 °C devido a evaporação da água.

Nas curvas TGA das amostras EOR e EOW, o segundo evento foi observado na faixa de temperatura entre 167 e 319 °C, onde foi verificada perda de massa em torno de 43% para curva TGA EOR, que está relacionada a evaporação de compostos químicos voláteis e hemiceluloses que são componentes reativos e que degradam nessa faixa de temperatura.

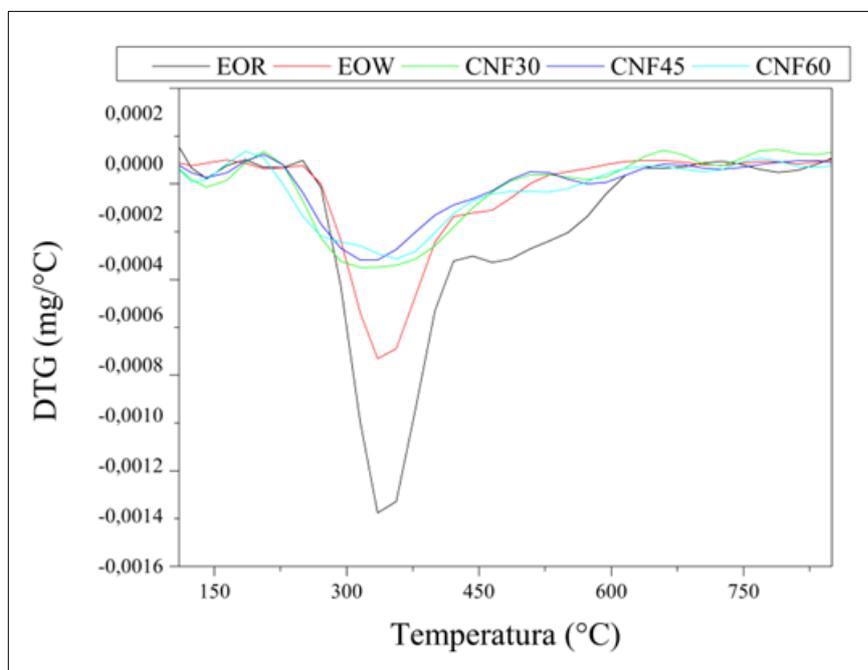
Para a curva TGA EOW a perda de massa em 51% está associada a decomposição da hemicelulose que permaneceu na amostra após os tratamentos aplicados para remover os componentes não celulósicos do resíduo, e o início da degradação térmica da celulose. O terceiro evento observado nas curvas TGA EOR e EOW que ocorre acima dos 465 °C é associado a decomposição lenta da lignina até os 600 °C.

Artigo 2: Figura 9 - Análise termogravimétrica do resíduo in natura de *Euterpe oleracea* (EOR), após o tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado (EOW), e de nanofibrilas de celulose de obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30), 45 min (CNF45) e 60 min (CNF60) seguido de nanofibrilação ultrassônica



Fonte: Autor.

Artigo 2: Figura 10 - Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) do resíduo in natura de *Euterpe oleracea* (EOR), após o tratamento de deslignificação com clorito de sódio acidificado (EOW), e de nanofibrilas de celulose obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30), 45 min (CNF45) e 60 min (CNF60) seguido de nanofibrilação ultrassônica



Fonte: Autor.

As curvas termogravimétricas das nanofibrilas CNF30, CNF45 e CNF60 apresentaram dois eventos de perda de massa como pode ser observado nas Figuras 9 e 10. No primeiro evento, é observado perda de massa de 11% na faixa de temperatura entre 106 e 189 °C, enquanto o segundo evento é observado entre 228 °C e 450 °C com perda de massa de 77%. Esses resultados indicam que o tempo de hidrólise ácida não afetou a estabilidade térmica das nanofibrilas.

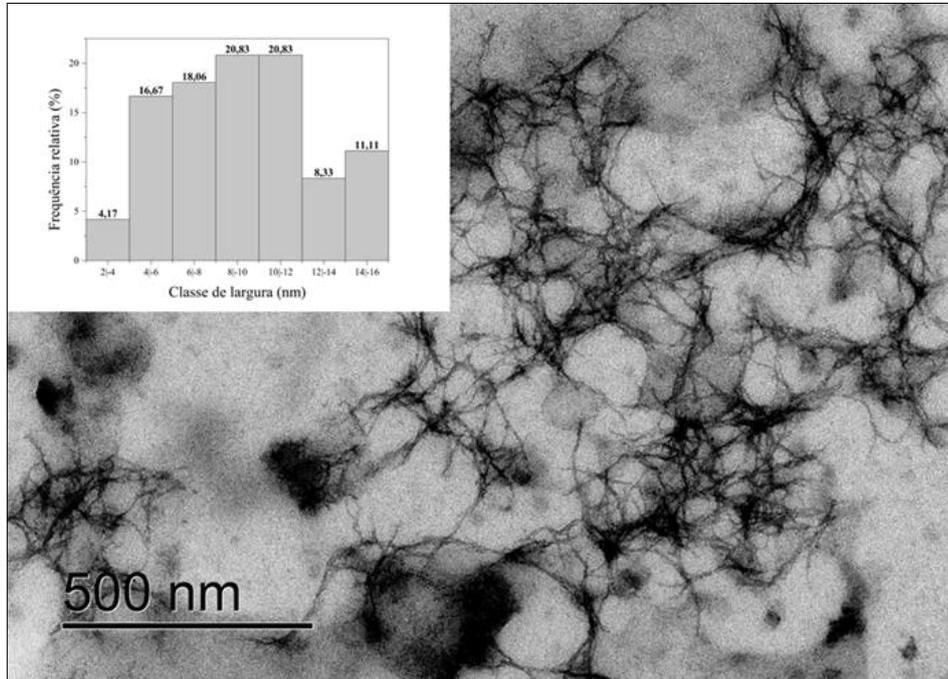
3.3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A morfologia fibrosa nanodimensional da nanocelulose obtida das fibras de celulose do resíduo de *E. oleracea* pela hidrólise ácida seguida de nanofibrilação ultrassônica foi analisada pelas imagens TEM apresentadas nas Figuras 11, 12 e 13. As nanofibrilas CNF30 apresentaram largura média de 9,14 nm, estatisticamente maior que a largura verificada nas nanofibrilas CNF45 e CNF60 que apresentaram valores médios de 7,63 nm e 7,22 nm, respectivamente.

Aproximadamente 80% das nanofibrilas analisadas em todas as amostras estão distribuídas nas classes de largura entre 4 e 10 nm. Entretanto, as suspensões de nanocelulose CNF45 e CNF60 são compostas majoritariamente por nanofibrilas com largura na faixa de 2 a

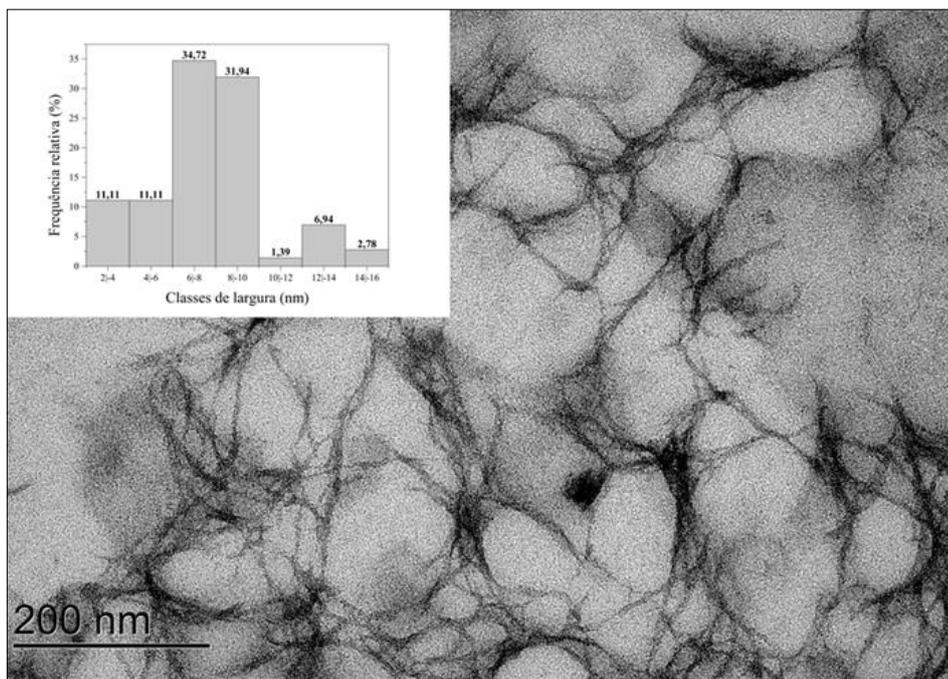
8 nm, resultado da despolimerização bem-sucedida da celulose, e comprovando a eficácia da reação de hidrólise ácida e nanofibrilação ultrassônica na obtenção de nanofibrilas de celulose.

Artigo 2: Figura 11 - Microscopia eletrônica de transmissão de nanofibrilas de celulose de *Euterpe oleracea* obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 30 min (CNF30) seguida de nanofibrilação ultrassônica



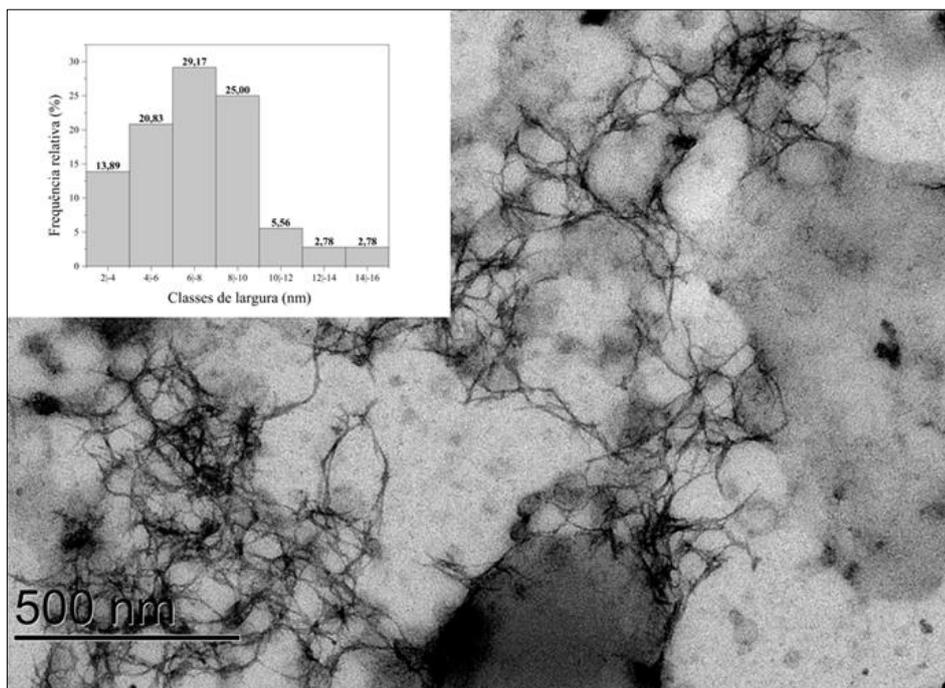
Fonte: Autor.

Artigo 2: Figura 12 - Microscopia eletrônica de transmissão de nanofibrilas de celulose de *Euterpe oleracea* obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 45 min (CNF45) seguido de nanofibrilação ultrassônica



Fonte: Autor.

Artigo 2: Figura 13 - Microscopia eletrônica de transmissão de nanofibrilas de celulose de *Euterpe oleracea* obtidas por hidrólise de ácido sulfúrico a 60% de concentração, 45 °C e tempo de reação de 60 min (CNF60) seguido de nanofibrilação ultrassônica



Fonte: Autor.

3.4 CONCLUSÃO

Fibras de celulose altamente puras foram obtidas do resíduo in natura de *Euterpe Oleracea*, aplicando tratamento alcalino de NaOH e clorito de sódio acidificado para remover componentes não celulósicos como hemiceluloses e lignina. As fibras de celulose altamente puras foram submetidas ao pré-tratamento de hidrólise ácida com ácido sulfúrico e nanofibrilação ultrassônica de alta intensidade, e os resultados de microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X, e potencial zeta demonstraram que é possível obter nanofibrilas de celulose com largura média entre 7,22 nm e 9,14 nm, índice de cristalinidade maior que 75%, e elevada estabilidade coloidal, e rendimento máximo de processamento de 74,55%.

O efeito do tempo de hidrólise ácida, foi observado no rendimento e largura das nanofibrilas de celulose, que tendem a diminuir com o aumento o tempo de reação de hidrólise ácida, enquanto o índice de cristalinidade aumenta conforme o tempo de reação é aumentado.

3.5 REFERÊNCIAS

- GAN, P. G. et al. Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 137, n. 11, p. 48544, 2020.
- BISMARCK, ALEXANDER; MISHRA, SUPRIYA; LAMPKE, THOMAS. Plant fibers as reinforcement for green composites. In: *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC Press, 2005. p. 52-128.
- ARVEY, C. J.; PARKER, I. H.; SIMON, G. P. On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 206, n. 15, p. 1568–1575, 5 ago. 2005.
- Wei, B., Xu, X., Jin, Z., & Tian, Y. (2014). Surface chemical compositions and dispersity of starch nanocrystals formed by sulfuric and hydrochloric acid hydrolysis. *PloS one*, 9(2), e86024.
- Shao, M. W., Lu, L., Wang, H., Wang, S., Zhang, M. L., & Lee, S. T. (2008). An ultrasensitive method: surface-enhanced Raman scattering of Ag nanoparticles from β -silver vanadate and copper. *Chemical Communications*, (20), 2310-2312.
- Morán, J. I.; Alvarez, V. A.; Cyras, V. P.; Vázquez, A.; *Cellulose* 2008, 15, 149.
- Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., & Bhardwaj, N. K. (2014). Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *Journal of materials physics and chemistry*, 2(1), 1-8.
- Terinte, N.; Ibbett, R. & Schuster, K. C.: *Lenzinger Berichte*, 89, 118, 2011
- S. Sengupta, G. Basu. Properties of Coconut Fiber. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, 2016, Pages 263-281.
- Mesquita, A., Barrero, N. G., Fiorelli, J., Christoforo, A. L., De Faria, L. J. G., & Lahr, F. A. R. (2018). Eco-particleboard manufactured from chemically treated fibrous vascular tissue of acai (*Euterpe oleracea* Mart.) Fruit: A new alternative for the particleboard industry with its potential application in civil construction and furniture. *Industrial Crops and Products*, 112, 644-651.
- Azevedo, A. R., Marvila, M. T., Tayeh, B. A., Cecchin, D., Pereira, A. C., & Monteiro, S. N. (2021). Technological performance of açai natural fibre reinforced cement-based mortars. *Journal of Building Engineering*, 33, 101675.
- Sousa, J. L., Guerreiro, L. H. H., Bernar, L. P., da Silva Ribeiro, H. J., Lopes, R., Santos, M. C., ... & Machado, N. T. (2021). Análise da composição química do Bio-Óleo produzido via pirólise de sementes de Açai (*Euterpe Oleracea*, Mart). *Brazilian Journal of Development*, 7(2), 15549-15565.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M., & Chen, P. (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 18(2), 433-442.
- Oliveira Moraes, P. M., & Mello, D. (2022). Políticas Públicas na cadeia produtiva do açai: segurança e soberania alimentar na Amazônia e a agenda 2030. *Research, Society and Development*, 11(10), e453111032850-e453111032850.
- COMEX do Brasil. No Pará, produção de açai deve ter mais assistência técnica e investimentos, informa o Mapa. 2017.
- Wang, S., & Cheng, Q. (2009). A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. *Journal of applied polymer science*, 113(2), 1270-1275.
- Tabar, I. B., Zhang, X., Youngblood, J. P., & Mosier, N. S. (2017). Production of cellulose nanofibers using phenolic enhanced surface oxidation. *Carbohydrate polymers*, 174, 120-127.
- Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindström, T., Ankerfors, M., & Axnäs, K. (2008). The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir*, 24(3), 784-795.

- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Vignon, M., & Isogai, A. (2006). Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7(6), 1687-1691.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., ... & Lindström, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934-1941.
- Chirayil, C. J., Mathew, L., & Thomas, S. (2014). REVIEW OF RECENT RESEARCH IN NANO CELLULOSE PREPARATION FROM DIFFERENT LIGNOCELLULOSIC FIBERS. *Reviews on advanced materials science*, 37.
- Johar, N., Ahmad, I., and Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Ind. Crops Prod.* 37, 93–99. doi: 10.1016/j.indcrop.2011.12.016
- Baati, R., Magnin, A., & Boufi, S. (2017). High solid content production of nanofibrillar cellulose via continuous extrusion. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(3), 2350-2359.
- W. Chen, H. Yu, Y. Liu, P. Chen, M. Zhang, Y. Hai. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments *Carbohydr Polym*, 83 (2011), pp. 1804-1811
- T. Kondo, R. Kose, H. Naito, W. Kasai Contra-colisão aquosa usando jatos de água emparelhados como um novo meio de preparar bio-nanofibras *Carbohydr Polym*, 112 (2014), pp. 284-290
- B. Deepa, E. Abraham, B.M. Cherian, A. Bismarck, J.J. Blaker, L.A. Pothan, et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam Explosion *Bioresour Technol*, 102 (2011), pp. 1988-1997
- Taheri, H., & Samyn, P. (2016). Effect of homogenization (microfluidization) process parameters in mechanical production of micro-and nanofibrillated cellulose on its rheological and morphological properties. *Cellulose*, 23(2), 1221-1238.
- Panyasiri, P., Yingkamhaeng, N., Lam, N. T., & Sukyai, P. (2018). Extraction of cellulose nanofibrils from amylase-treated cassava bagasse using high-pressure homogenization. *Cellulose*, 25(3), 1757-1768.
- Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., & Guan, G. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 32-43.
- Lee, H. V., Hamid, S. B. A., & Zain, S. K. (2014). Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014.
- P. Kumar Gupta, S. Sai Raghunath, D. Venkatesh Prasanna, P. Venkat, V. Shree, C. Chithananthan, S. Choudhary, K. Surender, K. Geetha An update on overview of cellulose, its structure and applications *Cellulose*, IntechOpen (2019),
- Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., & Guan, G. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 32-43.
- Mood, S. H., Golfeshan, A. H., Tabatabaei, M., Jouzani, G. S., Najafi, G. H., Gholami, M., & Ardjmand, M. (2013). Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 77-93.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466.
- Kumar, S., Thakur, K., 2017. Classificação, produção e suas aplicações alimentares potenciais. *J. Hill Agric.*8, 118-129.

Dhali, K., Ghasemlou, M., Daver, F., Cass, P., & Adhikari, B. (2021). A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. *Science of the Total Environment*, 775, 145871.

Gowthaman, N. S. K., Lim, H. N., Sreeraj, T. R., Amalraj, A., & Gopi, S. (2021). Advantages of biopolymers over synthetic polymers: social, economic, and environmental aspects. In *Biopolymers and their Industrial Applications* (pp. 351-372). Elsevier.

Brito, B. S., Pereira, F. V., Putaux, J. L., & Jean, B. (2012). Preparação, morfologia e estrutura de nanocristais de celulose a partir de fibras de bambu. *Celulose*, 19(5), 1527-1536.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo foi estruturado em dois artigos. No artigo 1, concentrações de ácido sulfúrico entre 50% e 58%, temperatura de reação de 45 °C e tempo de reação de 60 min foram os parâmetros empregados para hidrolisar polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii*. Os resultados observados permitiram concluir que, para obter rendimento máximo de 41,95%, os parâmetros adequados para hidrolisar a polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* seriam ácido sulfúrico na concentração de 54%, 45 °C e tempo de reação de 60 min. Os efeitos da variação na concentração de ácido sulfúrico foram observadas também no potencial zeta e cristalinidade, que aumentaram quando concentrações ácidas acima de 54% foram empregadas. Alterações significativas também foram observadas para estas condições de hidrólise, quanto a morfologia dos CNCs em que foi observado nanocristais com dimensões de comprimento e largura menores.

No artigo 2, o resíduo in natura de *Euterpe oleracea* foi deslignificado e submetido a hidrólise por ácido sulfúrico na concentração de 60%, 45 °C e tempo de reação entre 30 e 60 minutos, como método de pré-tratamento para nanofibrilação ultrassônica subsequente. Foi verificado que o tempo de hidrólise é um parâmetro que influencia o rendimento e características das nanofibrilas de celulose. O tempo de hidrólise acima de 30 minutos produziu nanofibrilas mais homogêneas e com diâmetro menor e índice de cristalinidade e potencial zeta mais elevados.

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que é possível obter tipos de nanocelulose de diferentes recursos florestais e agroindustriais, a saber, polpa kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* e resíduo de *Euterpe oleracea* deslignificado, empregando o método de hidrólise ácida para obter nanocristais da polpa celulósica kraft deslignificada de *Acacia mearnsii* no Artigo 1. E usando a hidrólise ácida como pré-tratamento para nanofibrilação ultrassônica para obter nanofibrilas do resíduo de *Euterpe oleracea* deslignificado no Artigo 2. Nos dois artigos verificou-se que a variação dos parâmetros de hidrólise foi responsável por alterações no rendimento e propriedades das nanoceluloses.

5 REFERÊNCIAS

- BASU, A., et al. Ion-crosslinked wood-derived nanocellulose hydrogels with tunable antibacterial properties: Candidate materials for advanced wound care applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 345–350, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.10.085
- CABRERA, A. A. World Economic History 1950–1990. **Economía Informa**, México. v. 385, p. 70-83. DOI: 10.1016/S0185-0849(14)70420-7
- ČOLIĆ, M.; TOMIĆ, S.; BEKIĆ, M. Immunological aspects of nanocellulose. **Immunology letters**, v. 222, p. 80-89, 2020.
- Curvello, R V.S.; RAGHUWANSHI, G. GARNIER. Engineering nanocellulose hydrogels for biomedical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 267, p. 47–61, 2019. DOI: 10.1016/j.cis.2019.03.002
- DOMINGUES, R. M.; MANOELA, E. G.; REIS, R. L. The potential of Cellulose Nanocrystals in Tissue Engineering strategies. **Biomacromolecules**. v. 14, n. 7, p. 2327-2346. 2014. DOI.org/10.1021/bm500524s
- SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Química Nova.**, v. 24, n. 4, pp. 480-490, 2001. DOI: 10.1590/S0100-40422001000400009
- ELAZZOUZI-HAFRAOUI, S.; et al. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 1, 57-65, 2008.
- El-HOSHOUDY, A. N.; et al. Hydrophobically associated polymers for wettability alteration and enhanced oil recovery – Article review. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, p. 757-762, 2017. DOI: 10.1016/j.ejpe.2016.10.0081110-0621
- VILARINHO, F.; SANCHES, A. S.; VAZ, M. F.; FARINHA, J. P. Nanocellulose in green food packaging. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 58, p. 1526-1537, 2018. DOI: 10.1080/10408398.2016.1270254
- FCCC. Framework Convention on Climate Change. **Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session, held in Paris from 30 November to 13 December 2015**. United Nations. 2016.
- FOLADORI, G. Políticas públicas en nanotecnología en América Latina. **Problemas Del Desarrollo**, v. 47, n. 186, p. 59-81. 2016. DOI: 10.1016/j.rpd.2016.03.002
- GHOSH, S. C.; MILITZ, H.; MAI, C. Decay resistance of treated wood with functionalised commercial silicones. **BioResources**, v. 3, n. 4, p. 1303-1314, 2008.
- GIBRIL, M.; TESFANYE, T.; STHOLE, B.; LEKHA, P.; RAMJUGERNATH, D. Optimisation and enhancement of crystalline nanocellulose production by ultrasonic pretreatment of dissolving wood pulp fibres. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 52, n. 9-10, p. 711-727, 2018.
- IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório**, 2017.
- INVERNIZZI, N.; KORBES, C.; FUCK, M. P. Política de nanotecnología en Brasil: a 10 años de las primeras redes. *Perspectivas sobre el desarrollo de las nanotecnologías en América Latina, México, Miguel Ángel Porrúa*, p. 55-84, 2012.
- JACK, A. A., et al. The interaction of wood nanocellulose dressings and the wound pathogen *P. aeruginosa*. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1955-1962, 2017. doi:10.1016/j.carbpol.2016.11.080
- JEREMIC, S.; et al. Production of bacterial nanocellulose (BNC) and its application as a solid support in transition metal catalysed cross-coupling reactions. **Int J Biol Macromol.**, n. 129, p. 351-360, 2019. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.01.154
- KARGARZADEH, H.; AHMAD, I.; ABDULLAH, I.; DUFRESNE, A.; ZAINUDIN, S. Y.; SHELAMI, R. M. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 855-866, 2012.

- KARL, B; et al. (2020). Development and Characterization of Bacterial Nanocellulose Loaded with *Boswellia Serrata* Extract Containing Nanoemulsions as Natural Dressing for Skin Diseases. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 587, p. 119635, 2020.
- KLOCK, U.; et al. *Química da Madeira*. 3. ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005. 86 p. Apostila.
- KUMAR, A.; NEGI, Y. S.; CHOUDHARY, V.; BHARDWAJ, N. K. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. **Journal of Materials Physics and Chemistry**, v. 1, p.1-8, 2014.
- KUMAR, R. S.; KUMARI, B.; RAI, R.; KUMAR, G. Effect of nano-cellulosic fiber on mechanical and barrier properties of polylactic acid (PLA) green nanocomposite film, **Materials Research Express**, v. 6, p. 125108. DOI: 10.1088/2053-1591/ab5755.
- LASRADO, D., AHANKARI, S., KAR, K. Nanocellulose-based polymer composites for energy applications—A review. **J Appl Polym Sci**, n. 137, p. 48959, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.48959>.
- LEE, H.; GLAUBER, J. W.; SUMNER, D. A. "Increased Industrial Uses Of Agricultural Commodities Policy, Trade And Ethanol". **Contemporary Economic Policy, Western Economic Association International**. v. 12, n. 3, p. 22 -32, 1994. DOI: 10.1111/j.1465-7287.1994.tb00431.x
- LOPEZ-POLO, J. A. et al, Humectability and physical properties of hydroxypropyl methylcellulose coatings with liposomecellulose nanofibers: Food application, **Carbohydrate Polymers**, v. 231, p. 115702, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115702.
- LUO, H.; CHA, R.; LI, J., HAO, W., ZHANG, Y., ZHOU, F. Advances in tissue engineering of nanocellulose-based scaffolds: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 224, p. 115144, 2019. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.115144
- MALINEN, M.; et al. Differentiation of liver progenitor cell line to functional organotypic cultures in 3D nanofibrillar cellulose and hyaluronan-gelatin hydrogels. **Biomaterials**, v. 35, n. 19, p. 5110-5121, 2014.
- METZ, Bert et al. (Ed.). **Climate change 2001: mitigation: contribution of Working Group III to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge University Press, 2001.
- MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 949-978, 2018. DOI:10.1016/j.jscs.2018.02.005
- MOBIN, S. M. A.; CHOWDHURY, H.; ALAM, F. Commercially importante bioproducts from microalgae and their current applications – A reviw. **Energy Procedida**, v. 160, p. 752-760, 2018. DOI: 10.1016/j.egypro.2019.02.183
- MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose** v. 15, p. 149-159. DOI: 10.1007/s10570-007-9145-9
- MULYANINGTYAS, A.; SEDIAWAN, W. B. Effect of combined pretreatment of lignocellulose and the kinetics of its subsequent bioconversion by *Aspergillus niger*. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 21, p. 101292, 2019. DOI:10.1016/j.bcab.2019.101292.
- NIINIVAARA, E.; CRANSTON, E. D. Bottom-up Assembly of Nanocellulose Structures. **Carbohydrate Polymers**, v. 245, p. 116664, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116664
- OKONKO, I. O.; EGWAME, R. A.; OGUNNUSI, T. A.; OGUNJOBI, A. A.; ADEJOJE, O. D.; FAJOBI, E. A. Biofuels production as a means of ensuring global energy security and sustainable development – An overview. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 8, n. 7, p. 472-485. 2009.

- PATÍÑO-MASÓ, J.; et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers: a potential bio-based superabsorbent for diaper production. **Nanomaterials**, n. 9, v. 9, p.1271, 2019.
- PAULY, M.; GILLE, S.; LIU, L.; MANSOORI.; SOUZA, SCHULTINK, A.; XIONG, G. Hemicellulose biosynthesis. **Planta**, v. 238, p. 627-642, 2013. DOI 10.1007/s00425-013-1921-1
- PELISSARI, F. M.; AMARAL, S. P. J.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose** 21, 417-432. doi: 10.1007/s10570-013-0138-6
- PEREIRA, M. C. M. **Desenvolvimento de painéis sanduíche com núcleo leve com caroço de açaí e laminados reforçados com fibras de juta**. 2019. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.
- RAGAUSKAS, A. J.; et al. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. **Science**, v. 31, p. 484-489. 2006. DOI: 10.1126/science.1114736.
- RASHID, S.; DUTTA, H. Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks. **Industrial Crops and Products**, v. 154, p. 112627, 2020. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112627
- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behaviour. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 83-92, 2010.
- TAIB, M. N. A. M.; WAGEEH, A.; YEHYE.; JULKAPLI, N. A. M. Cellulose as reinforcent in nitrile butabuene rubber composites. **Cellulose Chemistry Technology**, v. 54, n. 1 - 2, p. 11-25, 2020.
- THEIVASANTHI, T.; CHRISTMA, F. A.; TOYIN, A. J.; GOPINATH, S. C.; RAVICHANDRAN, R. Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose. **International journal of biological macromolecules**, v. 109, p. 832-836, 2018.
- THOMAS, P.; DUOLIKUN, T.; RUMJIT, N. P.; MOOSAVI, S.; LAI, C. W.; JOHAN, M. R. B.; FEN, L. B. Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 110, p. 103884, 2020.
- TREUSCH K.; RITZBERGER J.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M. Diesel production from lignocellulosic feed: the bioCRACK process. **Royal Society Open science**. p. 4171122, 2017. DOI.org/10.1098/rsos.171122
- TUZZIN, G.; GODINHO, M.; DETTMER, A.; ZATTERA, A. J. Nanofibrillated cellulose from tobacco industry wastes. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, p. 69-77, 2016.
- Wang, L.; Borghei, M.; Ishfaq, A.; Lahtinen, P.; Há, M.; Papageorgiou, A. C.; Rojas, J. O. Mesoporous Carbon Microfibers for Electroactive Materials Derived from Lignocellulose Nanofibrils. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 23, n. 8, p. 8549-8561, 2020. DOI: 10.1021 / accsuschemeng.0c00764
- WYK, J. P. H. Biotechnology and the utilization of biowaste as a resource for bioproduct development. **Trends in Biotechnology**. v. 19, n. 5, 2001. DOI: 10.1016/S0167-7799(01)01601-8
- MIAIO, X.; LIN, J.; BIAN, F. Utilization of discarded crop straw to produce cellulose nanofibrils and their assemblies. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, n. 1, p. 26-36, 2020. DOI: 10.1016/j.jobab.2020.03.003
- XIE, H.; DU, H.; YANG, X.; SI, C. Recent Strategies in Preparation of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Derived from Raw Cellulose Materials. **International Journal of Polymer Science**, v. 2018, p 7923068–25. DOI:10.1155/2018/7923068
- Zhao, Y.; Moser, C.; Lindström, M. E.; Henriksson, G.; Li, J. Cellulose Nanofibers from Softwood, Hardwood, and Tunicate: Preparation–Structure–Film Performance Interrelation.

ACS Applied Materials & Interfaces, v. 9, n. 15, p. 13508–13519, 2017. DOI:10.1021/acsami.7b01738.
ZINGE, C.; KANDASUBRAMANIAN, B. Nanocellulose based biodegradable polymers. **European Polymer Journal**, v. 133, p. 109758, 2020. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020.109758