



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DO FRUTO DE AÇAÍ (*EUTERPE OLERACEA MART.*)
POR MEIO DA OBTENÇÃO SUSTENTÁVEL DE NANOCELULOSE

LARISSA HERTER CENTENO

PROF. DR. JORGE ALBERTO VIEIRA COSTA
Orientador

RIO GRANDE, RS

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DO FRUTO DE AÇAÍ (*EUTERPE OLERACEA MART.*)
POR MEIO DA OBTENÇÃO SUSTENTÁVEL DE CELULOSE

LARISSA HERTER CENTENO

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do título de mestre em
Engenharia e Ciência de
Alimentos.

PROF. DR. JORGE ALBERTO VIEIRA COSTA
Orientador

RIO GRANDE, RS

2021

Ficha Catalográfica

C397v Centeno, Larissa Herter.
Valorização de resíduo do fruto de açaí (*euterpe oleracea mart.*)
por meio da obtenção sustentável de nanocelulose / Larissa Herter
Centeno. – 2021.
112 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande –
FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de
Alimentos, Rio Grande/RS, 2021.
Orientador: Dr. Jorge Alberto Vieira Costa.

1. Polímeros Naturais 2. Celulose 3. Carócio de Açaí
4. Nanocelulose I. Costa, Jorge Alberto Vieira II. Título.

CDU 661.728.7

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

APROVAÇÃO

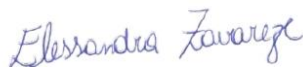
Dissertação defendida por Larissa Herter Centeno, com orientação do Prof. Dr. Jorge Alberto Vieira Costa, aprovada em 04 de março de 2021, pela Comissão Examinadora constituída pelos membros:



Prof. Dr. Jorge Alberto Vieira Costa – FURG



Profa. Dra. Michele Greque de Moraes - FURG



Profa. Dra. Elessandra da Rosa Zavareze - UFPEL

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pelo dom da minha vida e por todas as graças imerecidas depositadas em meu caminho, sem as quais certamente não estaria alcançando o objetivo de ser Mestre. Como humana e pequena que sou, sei que só pela Tua graça e providência pude permanecer forte diante dos momentos de dificuldade.

Agradeço aos meus pais Cilon e Naura Centeno e à minha irmã Cláudia Neves, por terem me dado a melhor formação que estava ao seu alcance. Não esquecerei jamais os momentos em que vocês abriram mão de si para dar espaço aos meus sonhos. Hoje, reconheço que em muitos momentos fui ausente em detrimento da busca pela minha formação profissional, e espero que a minha vida e os meus atos justifiquem os sacrifícios que fizeram por mim.

Ao amor da minha vida, Matheus Teixeira. De todas as gratidões que tenho por ti, a maior se deve às vezes em que acreditaste mais em mim do que eu mesma poderia crer. Em todos os momentos, te mantivesses firme ao meu lado relembrando a minha capacidade de sobrepor todos as dificuldades. Te agradeço e espero que para sempre possamos permanecer e frutificar. Muito do que sou, devo a ti. Te amo.

Ao meu orientador, professor Jorge Costa, e à professora Michele Morais. Além da relevância como pesquisadores, os admiro de modo especial pelo esforço constante em tornar o ambiente universitário mais inclusivo e justo e por lutar, incansavelmente, pela ciência brasileira. Neste período, no qual enfrentamos um triste momento de pandemia do Covid-19, agradeço por permitirem que meu trabalho fosse viabilizado priorizando, acima de tudo, o meu bem-estar e segurança.

Aos colegas Graziella Bruni, Jean Oliveira e Francine Tavares, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFPEL, que de forma generosa me proporcionaram toda a ajuda possível com as técnicas utilizadas neste trabalho. Obrigada por tudo, este trabalho tem um pouquinho de cada um de vocês.

À Universidade Federal do Rio Grande, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, representada por excelentes servidores professores e técnicos administrativos, que primam pela formação de excelência dos seus mestrandos e doutorandos.

À todas as demais pessoas que de alguma forma contribuíram para que o meu trabalho fosse possível, devo a minha gratidão.

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.”

Marie Skłodowska-Curie

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Composição química de algumas fibras vegetais.....	28
--	----

CAPÍTULO III

ARTIGO I

Tabela 1 - Produção de nanocristais e nanofibras de celulose a partir de resíduos agroindustriais	
--	--

.....	53
-------	----

ARTIGO II

Tabela 1 - Temperatura inicial, final e de máxima degradação para: caroço de açaí (a), caroço de açaí após tratamento alcalino (b), celulose de caroço de açaí (c), <i>nanowhiskers</i> (d) e nanocristais de celulose (e).....	83
--	----

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

Figura 1 - Monômero de glicose.	28
Figura 2 - Estruturas precursoras da lignina.	29
Figura 3 - Ligações intramoleculares e intermoleculares na estrutura da celulose.	30
Figura 4 - Processos de modificação do polimorfismo da celulose.	32
Figura 5 - Ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas da celulose I (a) e II (b).	32
Figura 6 - Padrões de difração dos diferentes polimorfos da celulose.	33

CAPÍTULO III

ARTIGO I

Figura 1 - Caroco de açaí.	51
Figura 2 - Morfologias de nanocristais de celulose, respectivamente: bastão, agulha, nanowhiskers e esferas.	54

ARTIGO II

Figura 1 - Etapas do processo de purificação da celulose a partir do caroco de açaí moído e seco.	73
Figura 2 - Micrografias de: Caroco de açaí (a,b,c); Caroco de açaí tratado com NaOH (d,e,f); Celulose de caroco de açaí (g,h,i). Magnificações: 30x, 500x e 3000x.	75
Figura 3 - Nanocelulose de caroco de açaí, sendo: (a) produto da hidrólise ácida e (b) produto da hidrólise enzimática.	75
Figura 4 - Morfologia de <i>Nanowhiskers</i> (a,b) e nanofibras (c, d) de celulose obtidos por, respectivamente, hidrólise ácida e enzimática da celulose de caroco de açaí, visualizadas por MET.	77
Figura 5 - Imagens obtidas por MET para: (a) Nanofibras de celulose obtidas por hidrólise enzimática da celulose de caroco de açaí e (b) distribuição de diâmetros das nanofibras.	77
Figura 6 - Espectros de FTIR de: (a) caroco de açaí, (b) caroco de açaí tratado com NaOH e (c) celulose de caroco de açaí.	78
Figura 7 - Espectros de FTIR de: (a) caroco de açaí, (b) caroco de açaí tratado com NaOH e (c) celulose de caroco de açaí, com aproximação na região de <i>fingerprint</i> (1700-700 cm ⁻¹) ..	79
Figura 8 - Espectros de FTIR de: (d) <i>nanowhiskers</i> de celulose e (b) nanofibras de celulose.	80
Figura 9 - Espectros de FTIR de: (d) <i>nanowhiskers</i> de celulose e (b) nanofibras de celulose, com aproximação na região de <i>fingerprint</i> (1700-700 cm ⁻¹).	80
Figura 10 - Difratoogramas de raios-X: (a) caroco de açaí, (b) caroco de açaí tratado com NaOH, (c) celulose de caroco de açaí, (d) <i>nanowhiskers</i> de celulose e (e) nanofibras de celulose.	81
Figura 11 - Análise termogravimétrica: (a) caroco de açaí, (b) caroco de açaí tratado com NaOH, (c) celulose de caroco de açaí, (d) <i>nanowhiskers</i> de celulose e (e) nanofibras de celulose.	82

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	15
RESUMO.....	17
ABSTRACT	19
1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL.....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
 CAPÍTULO II.....	 25
3 REVISÃO DA LITERATURA	27
3.1 FIBRAS VEGETAIS.....	27
3.2 PROPRIEDADES DA CELULOSE	30
3.2.1 Estrutura molecular e solubilidade.....	30
3.2.2 Estrutura cristalina e os polimorfos de celulose	31
3.3 OBTENÇÃO SUSTENTÁVEL DE CELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA	34
3.3.1 Cereais	34
3.3.2 Bagaço da cana-de-açúcar	35
3.3.3 Cascas e sementes de frutos e hortaliças	36
 CAPÍTULO III	 39
4 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	41
 ARTIGO I: CELULOSE E NANOCELULOSE SUSTENTÁVEL A PARTIR DE RESÍDUOS DO AÇAÍ DA FLORESTA AMAZÔNICA.....	 43
RESUMO.....	45
1 INTRODUÇÃO	45
2 O POLÍMERO DE CELULOSE	47
3 OBTENÇÃO SUSTENTÁVEL DE CELULOSE NA AGROBIODIVERSIDADE	48
3.1 OBTENÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DO CAROÇO DE AÇAÍ	49
4 NANOTECNOLOGIA E AS PERSPECTIVAS PARA MATERIAIS À BASE DE CELULOSE	52
4.1 NANOCRISTAIS DE CELULOSE	52
4.2 NANOFIBRAS DE CELULOSE.....	55
5 CONCLUSÃO.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
 ARTIGO II:PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DO CAROÇO DE AÇAÍ: AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE HIDRÓLISE ÁCIDA E ENZIMÁTICA	 65
RESUMO.....	67
1 INTRODUÇÃO	67
2 MATERIAL E MÉTODOS	69
2.1 MATERIAL	69
2.2 MÉTODOS.....	69
2.2.1 Preparo do material	69
2.2.2 Isolamento da celulose de caroço de açaí.....	69
2.2.3 Produção da nanocelulose por hidrólise ácida.....	70

2.2.4 Produção da nanocelulose por hidrólise enzimática.....	70
2.2.5 Caracterizações	70
2.2.5.2 Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	71
2.2.5.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	71
2.2.5.4 Análise de espectrometria de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)...	71
2.2.5.5 Difração de Raios-X.....	71
2.2.5.6 Análises Térmicas	72
2.2.5.7 Rendimento da extração.....	72
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
3.1 OBTENÇÃO DA CELULOSE A PARTIR DO CAROÇO DE AÇAÍ.....	72
3.2 OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE POR MÉTODOS DE HIDRÓLISE ÁCIDA E ENZIMÁTICA.....	74
3.4 IDENTIFICAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS DO CAROÇO DE AÇAÍ, CELULOSE E NANOCELULOSE POR FTIR	78
3.5 ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO CAROÇO DE AÇAÍ, CELULOSE E NANOCELULOSE.....	80
3.6 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO CAROÇO DE AÇAÍ, CELULOSE E NANOCELULOSE	82
4 CONCLUSÃO	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
 CAPÍTULO IV.....	 89
5 CONCLUSÃO GERAL.....	91
 CAPÍTULO V	 93
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
7 RESÍDUOS GERADOS E DESTINO	95
 CAPÍTULO VI.....	 97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

CAPÍTULO I

RESUMO

Resíduos agroindustriais vêm sendo reportados como forma sustentável de extração de polímeros naturais. A celulose, polímero natural mais abundante do planeta, pode ser extraída de fibras vegetais como resíduos de cereais, do bagaço de cana-de-açúcar, e de cascas e sementes de frutos e hortaliças. Com a nanotecnologia, a obtenção de nanoestruturas poliméricas a partir de polímeros naturais é uma estratégia promissora para obter materiais competitivos com os plásticos petroquímicos em termos de desempenho e custo de produção. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi extrair celulose a partir do resíduo do fruto açaí e, a partir deste produto, obter a nanocelulose. O caroço de açaí foi tratado quimicamente com hidróxido de sódio (deslignificação), seguido de peróxido de hidrogênio em meio alcalino (branqueamento). A hidrólise ácida da celulose foi realizada utilizando ácido sulfúrico 30 % (v/v), a 50 °C por 24 h. A hidrólise enzimática ocorreu com a aplicação da enzima celulase de *Trichoderma reesei* a 37 °C, por 72 h. Em todas as etapas do processo, os materiais foram caracterizados quanto a morfologia (microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão), quanto à presença de grupos funcionais (espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier), padrões de difração (difração de Raios-X) e degradação térmica (análise termogravimétrica). As micrografias, a mudança nos padrões de difração, o desaparecimento das bandas características de hemiceluloses e lignina no espectro de FTIR e a mudança no perfil de degradação térmica permitem confirmar a purificação da celulose a partir do caroço de açaí, com rendimento global médio de 12 %. A nanocelulose foi obtida em ambos os processos de hidrólise, apresentando morfologia característica de *nanowhiskers* de celulose, por meio do processo da hidrólise ácida, e de nanofibras de celulose ($d = 149 \pm 17$ nm), por meio de hidrólise enzimática. Tanto os *nanowhiskers* quanto as nanofibras apresentaram menor perda de massa nas curvas de degradação térmica quando comparados à celulose, demonstrando maior estabilidade térmica frente à celulose purificada. Este trabalho demonstrou a viabilidade da valorização do resíduo do processamento da polpa de açaí através da extração sustentável da celulose. Além disso, as nanoestruturas obtidas podem ser utilizadas como um polímero natural em alternativa ao uso dos plásticos petroquímicos.

Palavras-chave: Polímeros naturais. Celulose. Caroço de açaí. Nanocelulose.

ABSTRACT

VALORIZATION OF AÇAÍ FRUIT WASTE (*EUTERPE OLERACEA MART.*) BY SUSTAINABLE OBTAINING OF NANOCELLULOSE

Agroindustrial waste has been reported as a sustainable way of extracting natural polymers. Cellulose is the most abundant natural polymer in nature and can be extracted from plant fibers such as cereal residues, sugarcane bagasse and husks and seeds of fruits and vegetables. Nanotechnology allows obtaining of polymeric nanostructures from natural polymers. Therefore, it is a promising strategy to obtain competitive materials with petrochemical plastics in terms of performance and production cost. Thus, this study's objective was to extract cellulose from the residue of the açai fruit and, from this product, obtain the nanocellulose. Açai seeds were chemically treated with sodium hydroxide (delignification), followed by hydrogen peroxide in an alkaline medium (bleaching). Acid hydrolysis of cellulose was performed, using sulfuric acid 30% (v/v), at 50 °C for 24 h. Enzymatic hydrolysis occurred with the application of cellulase from *Trichoderma reesei* at 37 °C, for 72 h. At all stages of the process, the materials were characterized for morphology (scanning electron microscopy and transmission electron microscopy), presence of functional groups (Fourier transform infrared spectroscopy), diffraction patterns (X-ray diffraction), and thermal degradation (thermogravimetric analysis). Modifications of the micrographs, diffraction patterns, characteristic bands of hemicelluloses and lignin in the FTIR spectrum, and the thermal degradation profile confirm cellulose's purification from the açai seeds, with a yield of 12 %. Nanocellulose obtained presented a morphology of cellulose nanowhiskers (acid hydrolysis) and cellulose nanofibers ($d = 149 \pm 17$ nm) through enzymatic hydrolysis. Nanowhiskers and nanofibers showed less weight loss in the thermal degradation curves than purified cellulose. Thus, nanowhiskers showed greater thermal stability. This work demonstrated an alternative to the residue's valuation from açai pulp processing. The nanostructures obtained can be used as a natural polymer as an alternative for petrochemical plastics.

Keywords: Natural polymers. Cellulose. Açai seed. Nanocellulose.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da indústria petroquímica, ocorrido após a II Guerra Mundial, estabeleceu o uso dos polímeros sintéticos em todo o mundo. Esses materiais são utilizados como insumos para embalagens, fertilizantes, fibras, tintas, corantes, elastômeros, adesivos, solventes, tensoativos, detergentes, pesticidas, explosivos e produtos farmacêuticos. Os polímeros de origem petroquímica têm substituído produtos naturais como a madeira, papel e borracha, devido a sua funcionalidade, baixo custo e facilidade de processamento (LACERDA et al., 2019; TORRES, 1997).

Com o crescimento populacional e tecnológico, a produção global de produtos à base de plásticos petroquímicos aumentou em 500% nos últimos 30 anos. Além disso, espera-se que essa produção atinja cerca de 850 milhões de toneladas por ano em 2050 (HUNT et al., 2015). No entanto, o descarte destes materiais na natureza é responsável por cerca de 10% do total de resíduos gerados no mundo e compreende de 60 a 90% do lixo descartado nos oceanos (PELLIS et al., 2021).

Como forma de promover uma economia mais sustentável, estudos envolvendo a biotecnologia e a indústria química permitiram o desenvolvimento de materiais poliméricos com base em matérias-primas renováveis (PELLIS et al., 2021). Entretanto, estes produtos ainda não são capazes de superar os plásticos petroquímicos em questões de desempenho do material e custo de processamento (CRUZ, 2018). Sendo assim, pesquisas envolvendo o aprimoramento das propriedades físico-químicas destes materiais devem ser incentivadas, a fim de que se tornem cada vez mais competitivos.

A celulose, polímero natural mais abundante do planeta, é um dos polímeros naturais mais pesquisados para substituição dos plásticos de origem petroquímica. O baixo custo de obtenção, associado à sua baixa densidade, abrasividade, combustibilidade e toxicidade tornam o seu uso atrativo em detrimento de outros polímeros. No entanto, algumas desvantagens importantes como baixa adesão interfacial e alta absorção de água dificultam a fabricação em larga escala de compósitos reforçados com fibra de celulose. Desta forma, os estudos mais recentes vêm priorizando a extração da nanocelulose a partir das fibras celulósicas e a sua aplicação no desenvolvimento de bionanocompósitos. Em comparação à celulose, os materiais nanocelulósicos são mais leves, com alta área superficial e possuem maior resistência e rigidez (SHARMA et al., 2018).

O Laboratório de Engenharia Bioquímica, coordenado pelo Prof. Dr. Jorge Alberto Vieira Costa e localizado na Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal

do Rio Grande, vêm buscando valorizar a cadeia nacional de produção do açaí, fruto nativo da região norte do Brasil. Nesta região, há diversas comunidades economicamente dependentes da produção extrativa deste fruto. Com este propósito, estudos recentes deste grupo de pesquisa avaliaram métodos de secagem da polpa do açaí, visando a manutenção dos seus compostos bioativos e a extensão do *shelf life* do produto (LUCAS; ZAMBIAZI; COSTA, 2018). Além disso, substâncias bioativas extraídas do açaí vem sendo aplicadas na formulação de sensores de pH para embalagens inteligentes (SILVA et al., 2019).

Um dos principais problemas ambientais e sanitários na região está associado à cadeia produtiva do açaí. Não há sistema de coleta estabelecido para o descarte do elevado número de toneladas de caroço do fruto. Portanto, é essencial estudar as suas aplicações como forma de minimizar o impacto ambiental da sua disposição no meio ambiente. Neste contexto, a extração de celulose é uma alternativa promissora para aproveitamento do caroço de açaí, que ainda não foi explorada na literatura.

Considerando a necessidade de viabilizar o uso de fontes sustentáveis para a produção de celulose, a hipótese do presente estudo é de que a celulose pode ser extraída do caroço de açaí e, a partir desta, a nanocelulose pode ser obtida por tratamentos com hidrólise ácida e/ou enzimática.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo foi extrair celulose a partir do resíduo do fruto açaí para obtenção de nanocelulose.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair a celulose a partir do caroço de açaí utilizando tratamento químico;
- Obter a nanocelulose por meio de processos de hidrólise ácida e enzimática na celulose de caroço de açaí;
- Caracterizar os produtos obtidos quando à morfologia, composição química, padrões de cristalinidade e propriedades térmicas.

CAPÍTULO II

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 FIBRAS VEGETAIS

No geral, as fibras são classificadas como naturais (algodão, linho, seda, etc.) ou artificiais (modal, *Lyocell*, viscose, *nylon*, etc.). As fibras naturais são categorizadas como fibras animais, minerais e vegetais. As fibras vegetais são classificadas em liberianas (linho, cânhamo, juta, rami), foliares (abacaxi, sisal), sementes (fibra de coco, algodão, sumaúma), palha (arroz, trigo), capim (bagaço, bambu) e fibras de madeira (madeira macia, madeira de lei) (RAMAMOORTHY; SKRIFVAR; PERSSON, 2015). As fibras vegetais são compostas principalmente por celulose, hemiceluloses e lignina (Tabela 1). Embora as três classes de compostos estejam presentes, a proporção de cada uma é variável de acordo com a idade do vegetal, espécie e parte da planta (BHATTACHARYYA; SUBASINGHE; KIM, 2015; RAMAMOORTHY; SKRIFVAR; PERSSON, 2015).

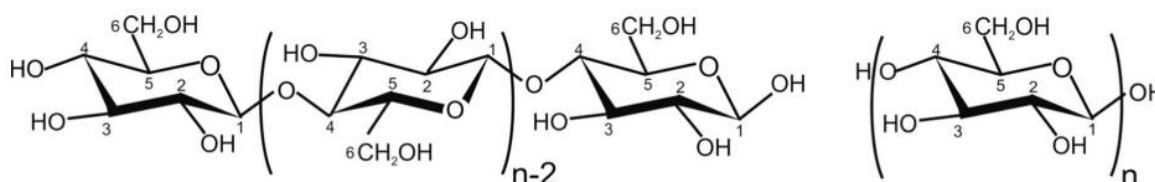
A celulose foi descoberta em 1838 pelo químico francês Anselme Payen, que descreveu um sólido fibroso resistente à ácidos, amônia, água, álcool e éter. Embora somente em 1839 este composto tenha sido denominado “celulose”, desde a utilização do papiro (folhas da espécie *Cyperus papyrus* confeccionadas e utilizadas pelos egípcios para a escrita) os materiais a base deste polímero faziam parte do cotidiano do homem, na forma de madeira algodão ou demais fibras vegetais (KLEMM et al., 2005).

Este polímero é classificado como polissacarídeo de ramificação linear de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, composto por unidades de β -D-glicose ($C_6H_{10}O_5$). A reação entre o aldeído do carbono 1 com a hidroxila do carbono 5 da estrutura da celulose forma um hemiacetal intramolecular, a D-glicopiranoose, que devido à presença do carbono assimétrico na posição 1 assume duas conformações: α e β . Entre estas estruturas cíclicas ocorre uma reação de condensação entre os carbonos 1 e 4, formando a ligação glicosídica $\beta(1\rightarrow4)$, que dá início à polimerização da glicose até formação da celulose. O grau de polimerização do polímero depende do vegetal e/ou da parte da planta que está sendo avaliada, podendo atingir 20000 (FRENCH, 2017; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018;). A unidade de repetição do polímero celulose está representada na Figura 1.

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais comumente encontrado da natureza. As hemiceluloses apresentam cadeia ramificada que incluem pentoses, hexoses e ácidos urônicos, e têm como função conferir estabilidade e flexibilidade à fibra vegetal. Os principais compostos desta classe são: β -D-xilose, β -L-arabinose (pentoses); β -D-glicose, β -D-manose e β -D-galactose (hexoses); e ácidos α -D-glucurônico, α -D-4-O-metilgalacturônico

e α -D-galacturônico (ácidos urônicos). Açúcares como a-L-ramnose e a-L-fucose também podem estar presentes entre as hemiceluloses. Nestes açúcares, os grupos hidroxila podem ser parcialmente substituídos por grupos acetil (GÍRIO et al., 2010; SAHA, 2003; SIQUEIRA, 2015).

Figura 1 - Monômero de glicose.



Fonte: adaptado de French (2017).

Tabela 1 - Composição química de algumas fibras vegetais.

Fibra vegetal	Composição (%)			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Compostos extrativos*
Abacá	56-63	20-25	7-9	3
Banana	60-65	19	5-10	4,6
Bagaço de cana-de-açúcar	40	30	20	10
Coco	32-43	10-20	43-49	4
Espigas de milho	45	35	15	5
Talos de milho	35	25	35	5
Algodão	95	2	1	0,4
Madeira dura	43-47	25-35	16-24	2-8
Madeira macia	40-44	25-29	25-31	1-5
Cânhamo	70	22	6	2
Juta	71	14	13	2
Cachos vazios de dendê	65	-	19	-
Rami	76	17	1	6
Sisal	73	14	11	2
Palha de trigo	30	50	15	5

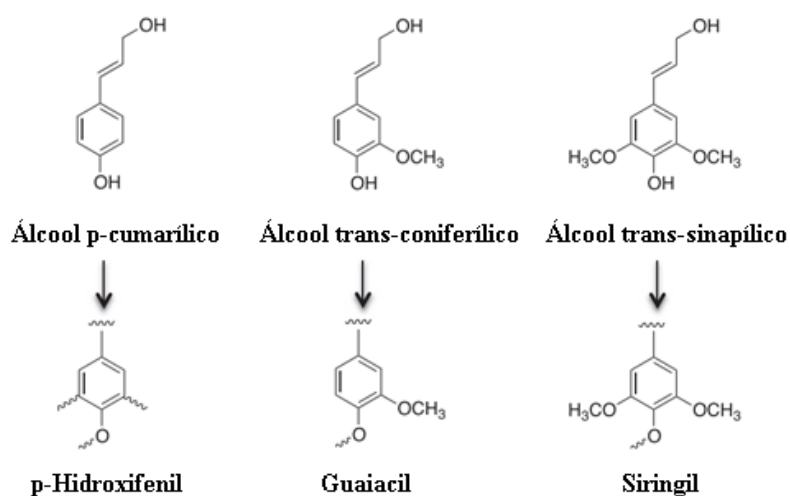
Fonte: adaptado de Saha (2003), Abdul Khalil; Bhat; Ireana Yusra (2012) e Hao et al. (2018).

* Compostos extrativos: compostos voláteis, substâncias solúveis em solventes orgânicos e inorgânicos.

Ao contrário da estrutura linear da celulose, as hemiceluloses são constituídas de uma estrutura amorfa e ramificada, com cadeias laterais curtas de menor peso molecular. As repetições das unidades de monossacarídeos diferem de acordo com o vegetal (EWULONU et al., 2019). Devido a sua estrutura, as hemiceluloses são mais solúveis e hidrolisáveis comparadas à celulose (TAJARUDIN et al., 2020).

A lignina é uma substância fenólica formada a partir da reação de condensação desidrogenativa de três álcoois precursores: trans-coniferílico, trans-sinapílico e p-cumarílico. Esses álcoois dão origem aos monômeros que compõem a macromolécula da lignina: unidades siringil, guaiacil e p-hidroxifenil (Figura 2). Assim como nas hemiceluloses, estas unidades se repetem de forma aleatória, de acordo com a característica de cada planta. A estrutura densa da lignina conecta microfibras de celulose e outras paredes celulares adjacentes, evitando a ruptura das plantas e ataques de micro-organismos, além de ter importante função no transporte de água (ARAÚJO, 2015; JIANG; HU, 2016; TAJARUDIN et al., 2020).

Figura 2 - Estruturas precursoras da lignina.



FONTE: adaptado de Abdel-Hamid, Solbiati e Cann (2013).

A técnica tradicionalmente utilizada para isolar a celulose de sua matriz natural consiste na remoção de lignina e das hemiceluloses. Geralmente, estes processos envolvem tratamentos alcalinos (que utilizam hidróxido de sódio em concentrações próximas a 2 % a 80 °C) seguidos de branqueamento que, em geral, utilizam compostos clorados em meio ácido. Estes tratamentos afetam a morfologia, organização cristalina, e principalmente a estabilidade química e térmica da celulose purificada (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014; SHARMA et al., 2018).

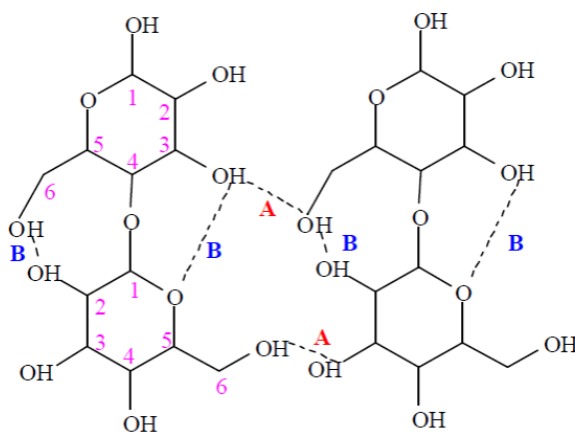
3.2 PROPRIEDADES DA CELULOSE

3.2.1 Estrutura molecular e solubilidade

Em 1920, o cientista alemão Hermann Staudinger iniciou os estudos sobre a organização de moléculas orgânicas em cadeias poliméricas. Neste momento, foi reconhecido que este arranjo molecular repetido formava uma estrutura com propriedades diferentes da molécula precursora. A celulose, por exemplo, não consistia somente de um agregado de moléculas de D-glicose, existiam ligações covalentes que formavam longas cadeias poliméricas. Em 1932, este cientista publicou o livro intitulado “Os compostos orgânicos de alto peso molecular: Borracha e Celulose”, que foi uma das primeiras referências importantes no estudo de polímeros e suas propriedades (STAUDINGER, 1920; STAUDINGER, 1932).

A diferença observada entre as unidades precursoras (D-glicose) e a celulose está relacionada com as ligações de hidrogênio que ocorrem na estrutura polimérica (Figura 3). As ligações intermoleculares (A) ocorrem entre as cadeias poliméricas e conduzem à formação da fibra vegetal. As intramoleculares (B) conferem rigidez à cadeia polimérica. Estas ligações químicas são responsáveis pela tendência da celulose em formar domínios cristalinos ordenados, que se encontram alternados com regiões amorfas (ÁVILA, 2016).

Figura 3 - Ligações intramoleculares e intermoleculares na estrutura da celulose.



Fonte: MARTINS, 2016.

A conformação cristalina predominante na celulose pode ser relacionada a pouca solubilidade deste polímero em solventes orgânicos e inorgânicos. O estado cristalino é menos energético (tem menor entropia) em relação às regiões amorfas e ao seu estado dissolvido, portanto a dissolução não é alcançada. Desta forma, é importante encontrar um solvente capaz de romper permanentemente as ligações intermoleculares de hidrogênio para

tornar a celulose solúvel (FRENCH, 2017; GLASSER et al., 2012; MEDRONHO et al., 2012).

Segundo Medronho et al (2012) e Glasser et al (2012) a celulose é insolúvel em solventes apolares devido à presença dos grupos hidroxila e, conseqüentemente, às ligações intermoleculares de hidrogênio. No entanto, essa afirmação pode ser considerada insuficiente, uma vez que a celulose não possui afinidade com solventes próticos como a água. Caso fosse suficiente, outras estruturas com um alto número de grupos hidroxila por molécula, como a glicose, também seriam insolúveis em água. A solubilidade da celulose também deve ser associada ao equilíbrio entre as ligações de hidrogênio e as interações hidrofóbicas existentes entre as cadeias poliméricas da celulose. A celulose possui caráter anfótero e as interações hidrofóbicas que ocorrem entre as cadeias poliméricas são responsáveis pela sua agregação, o que a torna insolúvel em solventes polares.

3.2.2 Estrutura cristalina e os polimorfos de celulose

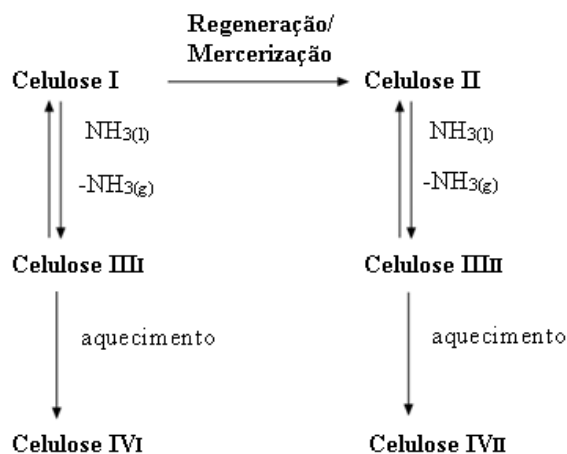
Entende-se por cela unitária a menor região de uma substância, que é representativa de toda a estrutura cristalina no que se refere à composição e às propriedades físicas, químicas e ópticas. Estas celas unitárias têm dimensões definidas e se repetem nos eixos principais da estrutura cristalina (eixos cristalográficos), formando uma rede tridimensional (MARTINS, 2016; OHRING, 1995). No caso particular da celulose, não há apenas uma única dimensão possível para a cela unitária, dando origem aos diferentes polimorfos da celulose: $I\alpha$, $I\beta$, II, III_I e III_{II} , IV_I e IV_{II} (FRENCH, 2014; MARTINS, 2016).

A celulose I é produzida naturalmente por vários organismos (árvores, plantas, tunicados, algas e bactérias), e conhecida como “celulose nativa”. Este polimorfo pode apresentar-se como celulose $I\alpha$ ou celulose $I\beta$. Os diferentes polimorfos podem coexistir no mesmo material, e aquele que predominar (dependendo da origem da celulose) terá maior influência nas propriedades da celulose. Enquanto o polimorfo $I\alpha$ é predominante nas algas e bactérias, a celulose $I\beta$ é a mais encontrada nas paredes celulares dos vegetais e tunicados (KLEMM et al., 2005; MOON et al., 2011). Estes polimorfos podem ser interconvertidos dependendo do tratamento químico utilizado.

A celulose I pode ser convertida nos polimorfos II e III. A celulose II pode ser produzida por dois processos: regeneração (solubilização seguida de recristalização) ou mercerização (tratamentos aquosos com hidróxido de sódio). A celulose III pode ser formada a partir dos polimorfos I ou II utilizando tratamentos com amônia líquida (MOON et al.,

2011). Por sua vez, os polimorfos IV_I e IV_{II} são preparados por meio do aquecimento das celulosas III_I e III_{II}, respectivamente, a temperatura de 206 °C e meio reacional contendo glicerol. Todos os processos de modificação dos polimorfos de celulose estão apresentados na Figura 4.

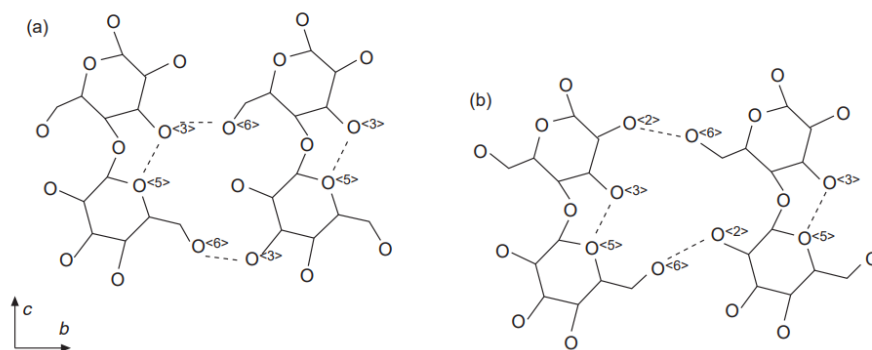
Figura 4 - Processos de modificação do polimorfismo da celulose.



Fonte: adaptado de O'Sullivan (1997).

As celulosas I (I_β) e II são as mais utilizadas industrialmente. Entretanto, a celulose II é termodinamicamente mais estável devido à presença de extensa rede de ligações de hidrogênio intermoleculares. Além disso, enquanto na primeira estrutura as ligações ocorrem entre os grupos hidroxila das posições 3 e 6, na segunda ocorre entre as posições 2 e 6 (Figura 5), o que interfere diretamente na formação do retículo cristalino da celulose (MARTINS, 2016).

Figura 5 - Ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas da celulose I (a) e II (b).

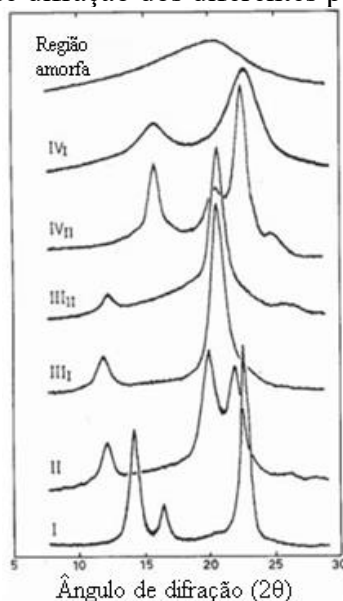


Fonte: O' SULLIVAN, 1997.

A celulose I tem aplicação na preparação de hidrogéis e como agente de reforço em outros polímeros. A celulose II é matéria-prima de filmes e fibras têxteis sintéticas (ex: celofane, viscose, liocel) e pode ser utilizada na produção de bioetanol e comprimidos farmacêuticos (MAHMUD et al., 2019; MOON et al., 2011). A formação da celulose II por tratamento alcalino da celulose I apresenta importância industrial, uma vez que aumenta a reatividade da celulose para reações subsequentes, o que viabiliza a produção de fibras têxteis, por exemplo. Dependendo da concentração de hidróxido de sódio utilizada, temperatura e processo mecânico pode ser utilizado para converter a celulose I em várias formas cristalinas (KLEMM et al., 2005).

O índice de cristalinidade é o parâmetro comumente utilizado para quantificar os domínios cristalinos nos materiais. Essa característica está relacionada às suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Este parâmetro serve para interpretar alterações nas estruturas de celulose após tratamentos físico-químicos e biológicos. Os métodos analíticos para determinar o índice de cristalinidade incluem espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN), espectroscopia por transformada de Fourier (FT-IR) e difração de raios-X (DRX). Entre estes, o DRX é o método mais prevalente (JU et al., 2015). Os planos cristalinos da cela unitária da celulose podem ser evidenciados por meio da difração de raios-X, e cada plano da cela unitária apresenta dimensões distintas e picos de difração próximos a um ângulo característico. Desta forma, cada polimorfo de celulose tem o seu próprio padrão de difração (Figura 6).

Figura 6 - Padrões de difração dos diferentes polimorfos da celulose.



Fonte: ZUGENMAIER, 2008.

3.3 OBTENÇÃO SUSTENTÁVEL DE CELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA

A cadeia produtiva de alimentos é constituída pelas seguintes etapas: produção agrícola, colheita, pós colheita (limpeza, classificação e tratamentos como desinfestação e acondicionamento), armazenamento, processamento industrial e comercialização, incluindo as etapas intermediárias de transporte. Nestes estágios são gerados resíduos como cascas de frutas cítricas, banana e batata; sementes de uva, açaí, abóbora, uva e manga; e cascas de arroz, cevada e aveia, cuja composição inclui proteínas, ácidos graxos, lignina, celulose, hemicelulose e amido (HALAL et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2019; OLIVEIRA; KOMESU; MACIEL FILHO, 2014; RAVINDRAN; JAISWAL, 2016; RODRIGUES et al., 2006; SHARMILA et al., 2020;).

Embora a celulose seja altamente abundante na natureza, a sua obtenção a partir de resíduos agroindustriais é amplamente citada na literatura. Com isso, se atende o duplo propósito de valorização destes resíduos e produção de materiais ambientalmente sustentáveis (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014; SHARMA et al., 2018). Sendo assim, os resíduos anteriormente citados podem ser utilizados como fontes de baixo custo para obtenção da celulose.

3.3.1 Cereais

Em termos de produção, utilização, estoque e comércio, a oferta e demanda global de cereais tem aumentado nos últimos anos (YU et al., 2019). Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a produção mundial prevista para a safra 2020/2021 é de 2,8 bilhões de toneladas, estimando-se crescimento de 3% em relação aos dados globais da safra 2019/2020. O trigo e o arroz são os cereais mais representativos deste total (FAO, 2020a).

Durante a colheita de cereais como milho, trigo, sorgo, arroz e aveia, resíduos são descartados no solo, que normalmente são utilizados como proteção e cobertura para os próximos plantios. Posteriormente, durante o processamento industrial dos grãos, outros resíduos são gerados, como as cascas que também são constituídas de material lignocelulósico (BOUFI, 2017; OLIVEIRA et al., 2017). A queima ou o descarte indiscriminado destes resíduos é também prática recorrente na cadeia produtiva dos cereais. Além dos prejuízos gerados ao meio ambiente, há o desperdício da fibra vegetal. Ao invés destas práticas, o

conteúdo de celulose poderia ser aproveitado para produção de biocombustíveis e biomateriais por meio de tratamentos químicos ou biológicos (TANG et al., 2019).

Neste contexto, estudos estão sendo desenvolvidos visando a aplicação tecnológica para estes subprodutos. Os hidrogéis, por exemplo, são estruturas com alta capacidade de retenção de água, sendo amplamente utilizados como carreadores de medicamentos, adsorvedores de íons para tratamento de efluentes, em embalagens para alimentos, *scaffolds*, curativos, lentes de contato, implantes e também na agricultura, para reter água e fertilizantes nos solos. Estes materiais têm como características importantes a alta capacidade de retenção de água, permeabilidade, baixo coeficiente de atrito, biodegradabilidade e não toxicidade. Além disso, os hidrogéis podem ser fabricados a partir de materiais naturais, sintéticos ou combinação de ambos. Cascas de arroz, aveia e palha de trigo foram utilizados para produzir hidrogéis e aerogéis à base de celulose (DING et al., 2018; LI et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2017).

A celulose extraída de resíduos de cereais também é utilizada como agente de reforço de outras estruturas poliméricas naturais em embalagens para alimentos. Por exemplo, a celulose obtida da casca de cevada (*Hordeum vulgare*) foi utilizada na elaboração de filmes de amido reforçados com celulose, onde a incorporação do composto aumentou a resistência mecânica e diminui a permeabilidade ao vapor de água (HALAL et al., 2015). A celulose extraída deste resíduo também foi incorporada em matrizes de amido/acetato de polivinila, resultando em melhora das propriedades mecânicas e redução da hidrofobicidade (MITTAL; GARG; BAJPAI, 2020).

3.3.2 Bagaço da cana-de-açúcar

De acordo com a FAO, em 2019 foram produzidos, no mundo, cerca de 1,9 bilhões de toneladas de cana-de-açúcar. Deste total, cerca de 39% são produzidos no Brasil, seguido pela Índia (19,7%) e China (5,7%) (FAO, 2021). Segundo o Anuário Brasileiro da Cana-de-açúcar de 2019, cada tonelada de cana moída gera em média 250 quilos de bagaço e 200 quilos de palhas e pontas. Desde a Revolução Industrial estes resíduos são aproveitados na produção de vapor e energia elétrica (KIST; CARVALHO; BELING, 2019).

O bagaço de cana-de-açúcar não utilizado na produção de vapor e energia elétrica continua sendo destinado como resíduo agroindustrial, e pode ser utilizado como matéria-prima na produção de ração animal, enzimas, papel e biocombustível. Sua composição varia de 40-50% em celulose, sendo superior à de outros resíduos agroindustriais como espigas de

milho (33,7% em peso), palha de trigo (32,9% em peso), palha de arroz (36,2% em peso) e talos de milho (35% em peso). Portanto, o bagaço da cana-de-açúcar apresenta potencial para reforçar outras estruturas poliméricas (KHOO; CHOW; ISMAIL, 2018; SUN et al., 2004).

A celulose obtida do bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizada na obtenção de derivados de celulose. Candido e Gonçalves (2019) realizaram hidrólise ácida, tratamento alcalino e branqueamento do bagaço de cana-de-açúcar para obter celulose isolada para conversão em carboximetilcelulose. Os resultados demonstraram ser possível a extração de celulose deste resíduo sólido (rendimento de aproximadamente 89%) seguido da conversão a carboximetilcelulose (rendimento de aproximadamente 86%). Este é um dos éteres de celulose mais versáteis, pois tem aplicações na indústria têxtil, de alimentos, de produtos químicos e farmacêuticos (CANDIDO; GONÇALVES, 2019).

O acetato de celulose é outro derivado de celulose que tem sido frequentemente estudado na medicina. No estudo conduzido por Rodrigues Filho et al. (2015), triacetato de celulose foi produzido a partir da celulose extraída de bagaço de cana-de-açúcar para aplicação na produção de matrizes poliméricas incorporadas de paracetamol. Os resultados demonstraram que o material proporcionou liberação de 45% de paracetamol ao meio após 8h (RODRIGUES FILHO et al., 2016).

3.3.3 Cascas e sementes de frutos e hortaliças

Os alimentos mais perecíveis, como produtos de origem animal, frutas e vegetais, são os maiores contribuintes para geração de resíduos na cadeia produtiva de alimentos. Nos países subdesenvolvidos esta situação é agravada pelo desperdício, que se deve, principalmente, à deficiência tecnológica e à falta de padronização das práticas aplicadas na colheita e manuseio. Estas más condutas podem predispor os produtos a menor prazo de validade, prejudicando os últimos estágios da cadeia produtiva (FAO, 2019).

De acordo com as estimativas da FAO, está prevista a produção de 255 milhões de toneladas de frutos ao redor do mundo, considerando apenas frutos tropicais e a banana. A Ásia é o continente líder nesta previsão, principalmente devido à Índia que responderá por um quarto da produção de frutos tropicais em 2028 (FAO, 2020c). De acordo com o Anuário Brasileiro de Horti&Fruti de 2019, no Brasil destaca-se a laranja com produção de aproximadamente 17,5 milhões de toneladas. No âmbito das hortaliças, destaca-se o milho verde com 4,9 milhões de toneladas (KIST et al., 2018).

A casca de laranja é um dos subprodutos primários da indústria de processamento de frutas. O correto gerenciamento ambiental é essencial, especialmente no Brasil, que é líder mundial tanto na produção da fruta como do suco de laranja (BICU; MUSTATA, 2011). De acordo com o estudo de Bicu e Mustata (2011), foi possível utilizar a casca de laranja como fonte de fibra de celulose. Os resultados indicaram que este material apresentou pureza, cristalinidade, cor, capacidade de retenção de água e peso molecular adequados para utilização como agente de reforço, absorvedor de água ou como matéria-prima na obtenção de derivados de celulose.

CAPÍTULO III

4 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

O trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira envolveu uma revisão bibliográfica que teve como principal objetivo avaliar as diferentes fontes sustentáveis de celulose na agrobiodiversidade. Neste trabalho, foi dada a ênfase no caroço do açaí, que tem origem na Floresta Amazônica. Quando este fruto é processado para obtenção da polpa, toneladas de caroço do fruto, constituído de material lignocelulósico, são descartados. Portanto, foi apresentada a possibilidade de valorização deste material a partir da extração de celulose, assim como suas possíveis aplicações envolvendo o uso da nanotecnologia. A segunda etapa consistiu no estudo inédito da viabilidade de obtenção de celulose de caroço de açaí. A obtenção da nanocelulose foi avaliada por meio de duas vias de hidrólise: hidrólise ácida e hidrólise enzimática.

A primeira etapa do estudo originou um artigo de revisão bibliográfica, submetido no periódico *International Journal of Biological Macromolecules*. A segunda etapa resultará na deposição de uma patente de inovação tecnológica.

ARTIGO I: CELULOSE E NANOCELULOSE SUSTENTÁVEL A PARTIR DE RESÍDUOS DO AÇAÍ DA FLORESTA AMAZÔNICA

ARTIGO II: PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DO CAROÇO DE AÇAÍ: AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE HIDRÓLISE ÁCIDA E ENZIMÁTICA

ARTIGO I:
CELULOSE E NANOCELULOSE SUSTENTÁVEL A PARTIR DE RESÍDUOS DO AÇAÍ
DA FLORESTA AMAZÔNICA

RESUMO

A celulose é um dos principais constituintes dos vegetais e está presente em uma variedade de recursos naturais renováveis. As diversas fontes de obtenção na natureza, incluindo resíduos agroindustriais, tornam possível a elaboração sustentável de novos materiais poliméricos, especialmente os que envolvem a aplicação da nanotecnologia com a elaboração dos nanocristais e nanofibras de celulose. Estes materiais apresentam potencial para substituir os plásticos não renováveis de origem petroquímica. O caroço do fruto açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) é um resíduo agroindustrial originado do processamento da polpa de açaí. Nas regiões produtoras do norte do Brasil, principal produtor mundial, existem problemas ambiental e sanitário relacionado ao descarte deste subproduto, que não possui um sistema de coleta estabelecido. Diante disso, esta revisão teve por objetivo apresentar as fontes alternativas e sustentáveis para obtenção de celulose na agrobiodiversidade, com ênfase no caroço de açaí, importante fruto nativo da Floresta Amazônica. Além disso, foram relatadas as técnicas utilizadas voltadas ao desenvolvimento de novos materiais à base de celulose, que envolvem o uso da nanotecnologia.

Palavras-chave: Polímeros naturais. Amazônia. Caroço de açaí. Nanocristais. Nanofibras. Nanotecnologia.

1 INTRODUÇÃO

Segundo o relatório de 2018 da *Association of Plastics Manufacturers in Europe* (*PlasticsEurope*), a produção mundial de plásticos alcançou 360 milhões de toneladas. Estes números são preocupantes, pois são produzidos a partir de fontes não renováveis e materiais não-biodegradáveis. Dados como este motivam a utilização de polímeros naturais, como a celulose, em substituição aos plásticos petroquímicos. Neste sentido pesquisas vêm apontando a valorização de resíduos agroindustriais como estratégia sustentável na obtenção do polímero de celulose (ZHAO et al., 2019). Exemplos destes resíduos são as cascas (de cereais e frutos), bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho e trigo, assim como caroços e sementes de frutos (WANG; TAVAKOLI; TANG, 2019).

A valorização de resíduos agroindustriais como matéria-prima no desenvolvimento de outros produtos gera impactos socioeconômicos positivos, especialmente em regiões cujo sustento da população é baseado nestas cadeias produtivas. A atividade extrativista de produtos não madeireiros realizada na Floresta Amazônica é de grande relevância para as comunidades tradicionais desta região, contribuindo para a ocupação da mão de obra e distribuição de renda. Em 2018, a soma dos custos de processo de produtos não madeireiros registrou, no Brasil, R\$ 1,6 bilhões (IBGE, 2018).

O açaí é um dos principais produtos do extrativismo brasileiro, responsável pela visibilidade à biodiversidade da Floresta Amazônica (CONAB, 2019; IBGE, 2018). A presença de substâncias bioativas em sua composição, como compostos fenólicos, flavonoides e antocianinas, torna o açaí um dos frutos mais estudados por pesquisadores em todo o mundo. Além disso, o açaí encontra-se na categoria de “super alimentos” (YAMAGUCHI et al., 2015).

Tal destaque chama a atenção para a disposição do caroço descartado durante o processamento da polpa, pois este representa 90 % do peso total de cada fruto (RODRIGUES et al., 2006). Considerando que 63-81% do caroço consiste em celulose e hemiceluloses (RODRIGUES et al., 2006), este resíduo sólido pode ser utilizado na extração de celulose. Desta forma, auxiliaria na solução do problema ambiental e sanitário observada nos centros processadores de açaí, causado pela disposição deste resíduo sem destinação estabelecida. Não são relatados na literatura estudos dando esta aplicação ao caroço de açaí.

A celulose é um dos principais componentes estruturais das plantas (HAO, L C; SAPUAN, S M; HASSAN, M R; SHELAMI, 2018). Suas principais fontes de obtenção para aplicações na indústria são madeira e algodão (IBRAHIM et al., 2019). A utilização deste polímero é vantajosa comparada ao uso dos plásticos petroquímicos, devido ao fato de ser totalmente biodegradável, biocompatível e encontrado abundantemente na natureza (CREDOU; BERTHELOT, 2014). Sendo assim, é a base de estruturas como fibras, cristais, hidrogéis, aerogéis e filmes. A celulose também está presente em materiais compósitos reforçando outras estruturas poliméricas devido à sua alta resistência mecânica (PIRANI; ABUSHAMMALA; HASHAIKEH, 2013; ZAMAN et al., 2020; ZHAO et al., 2019).

Recentemente, pesquisadores vêm dando ênfase à utilização da nanocelulose, obtida a partir de processos de hidrólise ácida, enzimática e/ou de tratamentos mecânicos realizados na celulose. Esta terminologia é utilizada genericamente para denominar dois grandes grupos, a saber, nanocristais e nanofibras de celulose. A principal razão da utilização destas nanoestruturas encontra-se no fato de que, ao contrário da celulose, são solúveis em água possuem elevada resistência mecânica e estabilidade térmica. Por isso, encontram aplicações no reforço de outras estruturas poliméricas para aplicações em produtos farmacêuticos, embalagens, cosméticos e equipamentos eletrônicos, por exemplo (MALLADI et al., 2018; RESHMY et al., 2020).

Diante do exposto, esta revisão tem por objetivo apresentar as fontes alternativas e sustentáveis para obtenção de celulose na agrobiodiversidade, com ênfase no caroço de açaí, resíduo originado a partir de um importante fruto nativo da Floresta Amazônica. Além disso,

são relatadas as técnicas utilizadas para o desenvolvimento de novos materiais à base de celulose, envolvendo a nanotecnologia.

2 O POLÍMERO DE CELULOSE

Os vegetais são compostos principalmente por celulose, hemiceluloses e lignina. Pectina, proteínas e compostos extrativos também podem ser encontrados, porém em quantidades menores (JONOOBI et al., 2015). A celulose é o principal constituinte e é responsável pelas características do vegetal. As hemiceluloses são uma classe de polissacarídeos de cadeia ramificada constituídos de açúcares como manose, xilose, arabinose, e ácido glucurônico. A lignina, por sua vez, é uma estrutura amorfa complexa cuja função principal é dar resistência estrutural e preenche os espaços entre a celulose as hemiceluloses. Celulose, hemicelulose e lignina estão conectadas por ligações covalentes (HAO, L C; SAPUAN, S M; HASSAN, M R; SHEL TAMI, 2018), e a concentração desses compostos varia de acordo com a idade do vegetal, espécie e parte da planta (BHATTACHARYYA; SUBASINGHE; KIM, 2015; RAMAMOORTHY; SKRIFVARS; PERSSON, 2015).

A celulose é um polissacarídeo de ramificação linear $(C_6H_{10}O_5)_n$, composto por moléculas de β -D-glicose $(C_6H_{10}O_5)$. A reação entre o aldeído do carbono 1 com a hidroxila do carbono 5 da estrutura da celulose forma um hemiacetal intramolecular, a D-glicopirranose. Devido à presença do carbono assimétrico na posição 1, o hemiacetal intramolecular assume duas conformações: α e β . Entre estas estruturas cíclicas ocorre reação de condensação entre os carbonos 1 e 4, formando a ligação glicosídica $\beta(1\rightarrow4)$. Esta ligação inicia a polimerização da glicose até formação da celulose. O grau de polimerização depende do vegetal e/ou da parte da planta, podendo atingir 20000 (FRENCH, 2017; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

As ligações de hidrogênio que ocorrem no polímero de celulose podem ser: intramoleculares, responsáveis pela rigidez da cadeia polimérica; e intermoleculares, que são ligações de hidrogênio que ocorrem entre as cadeias poliméricas e conduzem à formação da fibra vegetal. Estas ligações químicas são responsáveis pela tendência da celulose em formar domínios cristalinos ordenados, que se encontram alternados com regiões amorfas (ÁVILA, 2016).

Segundo Medronho et al (2012) e Glasser et al (2012) a presença das ligações intermoleculares de hidrogênio pode justificar a insolubilidade em solventes apolares. No entanto, é insuficiente para explicar o fato de a celulose também não possuir afinidade com

solventes polares como a água. Neste caso, considera-se que a celulose possui caráter anfótero, sendo as interações hidrofóbicas que ocorrem entre as cadeias poliméricas responsáveis pela sua agregação. Tal fato torna a celulose insolúvel também em solventes polares (GLASSER et al., 2012b; MEDRONHO et al., 2012).

Portanto, a utilização de solventes de caráter anfótero seria a alternativa mais adequada para dissolução da celulose (GLASSER et al., 2012b; MEDRONHO et al., 2012). Exemplos de substâncias de caráter anfótero são o solvente N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO), utilizado em escala industrial para a fabricação de fibras têxteis de celulose (CHOUDHURY, 2017); as combinações NMMO/Dimetilsulfóxido, NMMO/aminas e Dimetilacetamida/Cloreto de lítio (ADELWÖHRER et al., 2008; ZHAO et al., 2019); soluções aquosas contendo co-solutos, como surfactantes ou outros polímeros (YAN; GAO, 2008); e os líquidos iônicos, como o complexo etilenodiamina de cobre II e o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (FRIEND et al., 2019; HÄRDELIN et al., 2012).

3 OBTENÇÃO SUSTENTÁVEL DE CELULOSE NA AGROBIODIVERSIDADE

O algodão e a madeira são as duas principais fontes de celulose utilizadas para aplicação industrial (IBRAHIM et al., 2019). Entre os setores que utilizam estas matérias-primas estão, principalmente, a indústria de celulose e papel, a produção dos derivados de celulose (ex. acetado de celulose, nitrato de celulose e carboximetilcelulose), da celulose regenerada, utilizada na confecção de materiais têxteis artificiais (ex. viscose raion, modal, liocel) e do celofane. Segundo a *Verband Deutscher Papierfabriken*, a indústria de papel e celulose produziu mundialmente aproximadamente 184 milhões de toneladas de polpa de celulose em 2017 (“*Facts about Paper - Verband Deutscher Papierfabriken*”, 2019). Este dado chama atenção para a dependência de tantos mercados importantes em apenas duas matérias-primas principais. Ao mesmo tempo, outros recursos podem ser utilizados de forma sustentável, como os resíduos originados da agroindústria.

A cadeia produtiva de alimentos é constituída pelas seguintes etapas: produção agrícola, colheita, pós colheita (limpeza, classificação e tratamentos como desinfestação e acondicionamento), armazenamento, processamento industrial e comercialização, incluindo as etapas intermediárias de transporte. Nos diferentes estágios desta cadeia produtiva são gerados resíduos como cascas de frutas cítricas, banana e batata; sementes de uva, açaí, abóbora, uva e manga; e cascas de arroz, cevada e aveia, cuja composição inclui proteínas, ácidos graxos, lignina, celulose, hemicelulose e amido (HALAL et al., 2015; OLIVEIRA et

al., 2019; OLIVEIRA; KOMESU; MACIEL FILHO, 2014; RAVINDRAN; JAISWAL, 2016; RODRIGUES et al., 2006; SHARMILA et al., 2020). A utilização destes resíduos para obtenção de celulose apresenta custo reduzido e podem valorizar a cadeia produtiva a qual pertencem, a partir do desenvolvimento de novos produtos.

Embora a quantidade de resíduos na cadeia produtiva de alimentos em geral seja elevada, os alimentos mais perecíveis como produtos de origem animal, frutas e vegetais contribuem mais para estes índices. As causas para estas perdas diferem amplamente ao longo da cadeia de suprimento de alimentos e variam de acordo com a região no qual são produzidos. Nos países subdesenvolvidos, a geração de resíduos é agravada pelo desperdício. Este se deve, principalmente, à deficiência tecnológica e à falta de padronização das práticas aplicadas na colheita e manuseio (FAO, 2019). As cascas e sementes das frutas e hortaliças que restam de todas estas etapas apresentam potencial para serem utilizadas na obtenção de celulose.

3.1 OBTENÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DO CAROÇO DE AÇAÍ

O açaizeiro pertence à família *Arecaceae* que engloba, aproximadamente, 200 gêneros e cerca de 2600 espécies, cuja distribuição é predominantemente tropical e subtropical (JONES, 1995). Na Amazônia, esta família está representada por 39 gêneros e um número de espécies estimado entre 150 e 180. O gênero *Euterpe* inclui as espécies *E. oleracea*, *E. precatoria* var. *precatoria*, *E. precatoria* var. *longevaginata*, *E. catinga* var. *catanga*, *E. catinga* var. *roraimae* e *E. longibracteata* (HANDERSON; GALEANO, 1996).

Os frutos das espécies *E. oleracea* e *E. precatoria* são caracterizados pela presença de substâncias bioativas. A composição da polpa de *Euterpe oleracea* Mart. inclui alguns importantes compostos como as antocianinas (cianidina-3-O-glicosídeo; peonidina-3-O-glicosídeo), flavonóides (orientina, homoorientina, vitexina, luteolina, crisoeriol, quercetina, diidrocaemferol, isovitexina, velutina, catequina, epicatequina e ácido p-cumárico), proantocianidinas e outros compostos como os ácidos vanílico, ferúlico e gálico. O óleo extraído de açaí possui, ainda, alto teor de ácidos graxos insaturados (ácido oleico, ácido palmítico, ácido linoleico, ácido palmitoleico e óleo essencial) e alguns ácidos fenólicos, como o ácido vanílico (BURATTO et al., 2019).

A comercialização da polpa de açaí cresceu no mercado brasileiro e internacional, destacando-se países como os Estados Unidos, Japão e países de Europa (MONTEIRO et al., 2019). O faturamento mundial relacionado à comercialização do fruto foi de

aproximadamente US\$ 696 milhões em 2016 e, para 2021, é esperado um aumento anual mundial no consumo da ordem de 10% (COELHO et al., 2017). Tal crescimento tem como uma das bases a implantação de processos de beneficiamento e congelamento da polpa, que viabilizaram sua comercialização mesmo no período entressafra (HOMMA et al., 2006).

A produção de açaí é a principal fonte de renda de grande parte dos produtores agrícolas da região norte brasileira. Além disso, tem forte relevância socioeconômica para o desenvolvimento das famílias ribeirinhas, uma vez que sua extração é uma atividade típica da agricultura familiar (COELHO et al., 2017). Dados da Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura de 2018 apresentados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) mostram que, no Brasil, o estado do Pará é responsável por mais de 67 % da produção extrativa nacional de açaí, e o total produzido alcançou 221 mil toneladas no ano em questão (IBGE, 2018).

A parte comestível do açaí é constituída pelo epicarpo e mesocarpo. A maior parte é composta pelo endocarpo (caroço). O fruto do açaizeiro possui diâmetro entre 1 cm e 2 cm, peso entre 0,7 e 1,9 g. Cerca de 90 % do açaí é correspondente ao caroço do fruto (Figura 1), cuja composição varia entre 63 a 81 % de celulose e hemiceluloses (RODRIGUES et al., 2006). Outros compostos também estão presentes, como lignina, proteínas, cinzas e compostos extrativos (OLIVEIRA; KOMESU; MACIEL FILHO, 2014). Com relação às substâncias bioativas, Rodrigues et al., 2006 identificaram pro-antocianidinas, o que justificou a estabilidade da cor das bebidas de açaí, quando adicionadas de pedaços do caroço.

Como consequência da expansão da cadeia produtiva da polpa de açaí, toneladas de caroços do fruto são originados como subproduto e estes números tendem a aumentar ao longo dos anos (IBGE, 2018). Estima-se que mais de 198 mil toneladas de caroço de açaí foram descartadas na região norte do Brasil somente em 2018. No entanto, não há sistema estabelecido para coleta deste resíduo sólido. Desta forma, este resíduo agrícola torna-se um dos maiores poluidores de sistemas de esgoto e rios e, por fim, em uma questão sanitária a ser solucionada no norte do Brasil (MONTEIRO et al., 2019; SANTOS et al., 2020).

Neste sentido, têm sido estudadas propostas de aproveitamento do caroço de açaí. Exemplos de aplicações envolvem as substâncias bioativas identificadas na sua composição, com a avaliação do seu efeito vasodilatador e anti-hipertensivo (ROCHA et al., 2007, 2008). Outras abordagens incluem hidrólise enzimática do caroço de açaí para obtenção de açúcares utilizados na produção de etanol (OLIVEIRA; KOMESU; MACIEL FILHO, 2014), produção de manose por vias de hidrólise ácida e enzimática (MONTEIRO et al., 2019), *biochar* (SATO et al., 2020) e a produção de carvão ativado para remoção de íons metálicos da água

(QUEIROZ et al., 2020). Entretanto, até o momento não foi reportada a extração da celulose, que caracteriza uma possibilidade de maximizar o aproveitamento deste resíduo. Esta seria, portanto, uma lacuna a ser explorada em trabalhos futuros.

Figura 1 - Caroço de açaí.



Os processos de obtenção e purificação da celulose a partir de outras matérias-primas vegetais envolvem, na maioria dos casos, processos químicos para remover todos os compostos associados à celulose (LU; HSIEH, 2012). A etapa inicial consiste na utilização de soluções alcalinas para remoção da lignina e compostos extrativos. Geralmente, emprega-se hidróxido de sódio (ALEMDAR; SAIN, 2008; FENG et al., 2018; FRIEND et al., 2019; MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019; OLIVEIRA et al., 2019) e hidróxido de potássio (LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017; PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014), acompanhados ou não de etapas de extração com solventes orgânicos tais como benzeno, metanol, etanol e tolueno (JIANG; HSIEH, 2015; LU; HSIEH, 2012; NADUPARAMBATH et al., 2018; NADUPARAMBATH; PURUSHOTHAMAN, 2016; RASHID; DUTTA, 2020).

Posteriormente é realizado o branqueamento, conduzindo à obtenção da celulose purificada, envolvendo o uso de agentes oxidantes como o hipoclorito de sódio (MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019; ROBLES-GARCÍA et al., 2018), clorito de sódio (HENRIQUE et al., 2013; PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014) e peróxido de hidrogênio (FENG et al., 2018; FRIEND et al., 2019; LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017;

OLIVEIRA et al., 2016; PEREIRA; ARANTES, 2020; RASHID; DUTTA, 2020; WIJAYA et al., 2017). O número de etapas, a combinação destes reagentes e a concentração dos mesmos varia de acordo com cada matéria-prima e a composição do caroço de açaí (OLIVEIRA; KOMESU; MACIEL FILHO, 2014). Assim, espera-se que métodos similares também possam ser empregados para obtenção de celulose neste caso.

4 NANOTECNOLOGIA E AS PERSPECTIVAS PARA MATERIAIS À BASE DE CELULOSE

A elaboração de compósitos poliméricos utilizando celulose apresenta vantagens, como o menor custo de obtenção da matéria-prima em relação aos polímeros sintéticos, baixa densidade, biodegradabilidade, além de não ser abrasivo ou tóxico. Entretanto, a baixa adesão interfacial com outros materiais poliméricos e a alta capacidade de retenção de água (intumescimento) são desvantagens decorrentes da aplicação da celulose em escala industrial. Desta forma, pesquisadores têm concentrado esforços em trabalhos que envolvem a nanotecnologia, com o desenvolvimento de biocompósitos reforçados com nanomateriais de celulose, os quais são mais leves, apresentam maior área superficial, resistência e rigidez (SHARMA et al., 2019).

As nanofibras e os nanocristais são os dois grandes grupos de nanomateriais que podem ser obtidos a partir de celulose (MALLADI et al., 2018) e que podem, inclusive, ser obtidos com baixo custo de subprodutos da agroindústria. Alguns destes trabalhos desenvolvidos estão apresentados na Tabela 1.

4.1 NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Os nanocristais de celulose podem ser isolados por hidrólise ácida e por processos mecânicos, com o uso de micro-ondas e alta pressão (MAHMUD et al., 2019). Geralmente, os nanocristais são isolados por reações de hidrólise ácida do material celulósico, utilizando ácido sulfúrico a aproximadamente 45°C para remover as regiões amorfas remanescentes. Este processo resulta na substituição dos grupos hidroxila da superfície por grupos sulfato (SO_4^{2-}), tornando-a carregada negativamente. A medida do potencial zeta determina a presença destes grupos superficiais, avaliando a eficiência da hidrólise ácida da celulose e a estabilidade de suspensões aquosas de nanocristais de celulose (JONOBI et al., 2015; MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019).

Tabela 1 - Produção de nanocristais e nanofibras de celulose a partir de resíduos agroindustriais.

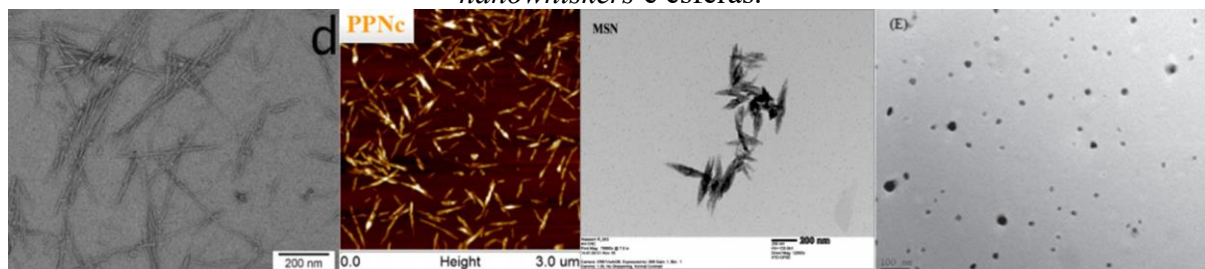
Matéria-prima	Nanomaterial	Diâmetro (nm)	Comprimento (nm)	Referência
Cascas da uva Chardonnay	Nanocristais de celulose	10 a 100	-	LU; HSIEH, 2012
Caroço de manga	Nanocristais de celulose	$4,59 \pm 2,22$	$123,4 \pm 22,1$	HENRIQUE et al., 2013
Cascas de banana	Nanofibras de celulose	$10,9 \pm 2,3$ a $22,6 \pm 4,1$	$454,9 \pm 6,6$ a $335,1 \pm 6,6$	PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014
Bagaço de cana-de-açúcar	Nanocristais de celulose	$4,6 \pm 1,0$	$89,2 \pm 30,8$	OLIVEIRA et al., 2016
Cascas de maracujá	Nanocristais de celulose	103 a 173,5		WIJAYA et al., 2017
Cascas de abacaxi	Nanocristais de celulose	15 ± 5	189 ± 23	DAI et al., 2018
Cascas de batata	Nanofibras de cellulose (técnica de <i>electrospinning</i>)	100 a 700		FRIEND et al., 2019
Bagaço de maçã	Nanocristais de celulose	$7,9 \pm 1,25$	$28 \pm 2,03$	MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019
Cascas de arroz e aveia	Nanocristais de celulose	16,0 a 28,8		OLIVEIRA et al., 2019
Bagaço de cana-de-açúcar	Nanocristais de celulose	14 a 22		PEREIRA; ARANTES, 2020

Além do ácido sulfúrico, outros ácidos podem ser empregados no isolamento dos nanocristais de celulose. Mahmud et al. (2019) estudaram o uso dos ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico e constataram diferenças na morfologia e no polimorfo predominante nos nanocristais de celulose obtidos pelos diferentes tratamentos ácidos (MAHMUD et al., 2019).

A matéria-prima, o tempo e a temperatura em que ocorre a reação de hidrólise, bem como a proporção ácido/celulose são fatores que afetam diretamente a morfologia e o tamanho dos nanocristais. Além disso, quanto maior o tempo da reação e o volume de ácido utilizado, menores serão as dimensões do material final (JONOOBI et al., 2015). Dependendo

destas condições, os nanocristais de celulose também podem apresentar diferentes formatos, como bastão (JIANG; HSIEH, 2015), agulha (DAI et al., 2018), filamentos ou *nanowhiskers* (RASHID; DUTTA, 2020) e esferas (NADUPARAMBATH et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2019), exemplificados na Figura 2.

Figura 2 - Morfologias de nanocristais de celulose, respectivamente: bastão, agulha, *nanowhiskers* e esferas.



Fonte: adaptado de Jiang e Hsieh (2015), Dai et al. (2018); Rashid e Dutta (2020) e Oliveira et al. (2019).

Enzimas também podem ser utilizadas para obtenção dos nanocristais de celulose, e pode representar uma alternativa de obtenção deste material. Segundo Oliveira et al. (2019), enzimas do grupo das celulasas, que degradam a celulose, são utilizadas em condições moderadas de temperatura e não requerem o uso de reagentes químicos, tornando seu uso mais sustentável em relação a outras metodologias (OLIVEIRA et al., 2019). Além disso, Pereira e Arantes (2020) destacam que a presença dos grupos sulfato superficiais dos nanocristais isolados por hidrólise com ácido sulfúrico tendem a reduzir a estabilidade térmica e alterar a reatividade dos nanocristais. Ao contrário, os nanocristais de celulose obtidos por hidrólise enzimática, apesar de terem maior tendência a se aglomerar quando em suspensão, apresentam maior estabilidade térmica e maior razão de aspecto (PEREIRA; ARANTES, 2020).

Os nanocristais de celulose têm como principais características o fato de serem compatíveis com polímeros naturais, biodegradáveis, atóxicos e possuem alta área superficial e leveza (COELHO et al., 2020). Assim, uma das suas principais aplicações consiste no reforço para outros polímeros, a fim de minimizar a utilização desses compostos petroquímicos na indústria de alimentos, médica e ambiental (OLIVEIRA et al., 2019). Neste contexto, materiais como aerogéis, que têm aplicação em embalagens de alimentos (OLIVEIRA et al., 2019), veículo de substâncias bioativas (OLIVEIRA et al., 2020), filmes poliméricos (COELHO et al., 2020) e *scaffolds* (LAM et al., 2017) já foram incorporados com nanocristais de celulose.

4.2 NANOFIBRAS DE CELULOSE

Os tratamentos utilizados na obtenção das nanofibras de celulose assemelham-se aos nanocristais, podendo ser químicos (LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017; SALEHUDIN et al., 2014) ou mecânicos, como homogeneização em alta pressão e *criocrushing* (ALEMDAR; SAIN, 2008; LIU et al., 2013; PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014). O fator que determina se o tratamento foi eficiente é a uniformidade das dimensões das nanofibras, fato que dá maior qualidade aos produtos nos quais esses nanomateriais são aplicados (PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014).

As nanofibras de celulose podem ser utilizadas como reforço em nanocompósitos. Liu et al. (2013) elaboraram filmes de álcool polivinílico (PVA) incorporados de nanofibras de celulose. Os autores demonstraram que neste material a tensão de ruptura aumentou de 29,7 MPa para 55,6 MPa, e o módulo de Young de 164,1 MPa para 1022,3 Mpa, em formulações contendo somente PVA e PVA + 60% de nanofibras, respectivamente. Salehudin et al. (2014) estudaram a incorporação de nanofibras de celulose do fruto do dendezeiro ao compósito amido-quitosana com o objetivo de reforçar esta estrutura. Os autores observaram que a adição de nanofibras de celulose na proporção de 2% em massa aumentou a resistência à tração para 5,25 MPa, em comparação com o filme de amido-quitosana (3,96 MPa).

Outra técnica que pode ser utilizada na produção de nanofibras de celulose é o *electrospinning*. Além de não utilizar ácidos inorgânicos concentrados, elevadas temperaturas ou energia mecânica, possibilita a repetibilidade do processo, controle dos parâmetros de operação, versatilidade de matérias-primas, facilidade no aumento de escala e a produção de nanofibras longas, contínuas e homogêneas (MOREIRA et al., 2018). O equipamento utilizado nesta técnica consiste em recipiente preenchido com a solução do polímero, fonte de alto potencial elétrico, bomba dosadora e coletor metálico condutor. No processo de produção das nanofibras, a solução polimérica é bombeada com vazão constante sob a aplicação do potencial elétrico entre o capilar e o coletor (10 kV a 30 kV). Quando o campo elétrico supera a tensão superficial na ponta do capilar, a repulsão eletrostática entre as partículas forma o jato cuja trajetória produz o “cone de Taylor”. Estas nanofibras percorrem a distância entre o capilar e o coletor ao mesmo tempo em que o solvente evapora. Ao final do processo, os nanomateriais depositam-se no coletor, o qual pode apresentar diferentes configurações, ser estacionário ou rotativo (FRIEND et al., 2019; MORAIS et al., 2014; MOREIRA et al., 2018; RAMAKRISHNA et al., 2005).

A morfologia das nanofibras produzidas por *electrospinning* é afetada diretamente por variáveis da solução polimérica, parâmetros do processo e condições ambientais. Os parâmetros da solução incluem a concentração de polímero, volatilidade do solvente, peso molecular do polímero, viscosidade da solução, tensão superficial e condutividade elétrica. Os parâmetros do processo envolvem o potencial elétrico aplicado, a vazão de alimentação da solução polimérica, o formato do coletor e a distância entre o capilar e o coletor. Os parâmetros ambientais são umidade, temperatura e fluxo do ar. Estas condições podem ser alteradas de forma que se obtenha as propriedades desejadas do material (MOREIRA et al., 2018).

A maior dificuldade da elaboração de nanofibras de celulose por esta técnica está na insolubilidade da celulose em solventes polares ou apolares comuns. Desta forma, as pesquisas com a elaboração de nanomateriais de celulose por *electrospinning* têm utilizado derivados da celulose (FRIEND et al., 2019). Em muitos desses estudos utiliza-se o acetato de celulose, com aplicação na produção de *scaffolds* (ATILA; KESKIN; TEZCANER, 2015), membranas adsorventes para remoção de metais pesados em águas residuárias (HAMAD et al., 2020) e embalagens de alimentos (PITTARATE et al., 2011). Além disso, Zhang et al (2020a) elaboraram nanofibras de celulose/poli(óxido de etileno) por *electrospinning* por meio da oxidação da celulose com periodato de sódio, o que gerou aldeído de celulose solúvel em solução aquosa de dimetilsulfóxido.

5 CONCLUSÃO

O açaí contribui para a geração de toneladas de resíduos sólidos que podem ser empregados na extração sustentável da celulose. Com isso, os custos de produção são reduzidos, integrando cadeias produtivas e favorecendo economicamente as comunidades dependentes desta atividade extrativista. As pesquisas em nanotecnologia têm fornecido perspectivas promissoras com a obtenção e aplicação de nanocristais e nanofibras de celulose a partir de resíduos agroindustriais. Esses nanomateriais apresentam propriedades diferenciadas como alta resistência mecânica, baixa densidade e alta área superficial. No entanto, o caroço de açaí ainda não foi explorado para esta finalidade. Portanto, sugere-se a realização de novas pesquisas envolvendo o aproveitamento do caroço de açaí para obtenção de celulose, a fim de que novos produtos possam ser desenvolvidos, com a finalidade principal de substituir os plásticos de origem petroquímica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADELWÖHRER, C.; YONEDA, Y.; NAKATSUBO, F.; ROSENAU, T. Synthesis of the perdeuterated cellulose solvents N-methylmorpholine N-oxide (NMMO-d11) and N,N-dimethylacetamide (DMAC-d9). **Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals**, v. 51, n. 1, p. 28–32, 2008.

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 557–565, 2008.

ATILA, D.; KESKIN, D.; TEZCANER, A. Cellulose acetate based 3-dimensional electrospun scaffolds for skin tissue engineering applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 251–261, 2015.

ÁVILA, P. S. **ESTUDO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO ALCALINA E HIDRÓLISE ENZIMÁTICA PARA PRODUÇÃO DE POLPA SOLÚVEL GRAU ACETATO**. 2016. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa. Orientador: Jorge Luiz Colodette.

BHATTACHARYYA, D.; SUBASINGHE, A.; KIM, N. K. Chapter 4 - Natural fibers: Their composites and flammability characterizations. In: FRIEDRICH, K.; BREUER, U. **Multifunctionality of Polymer Composites**. Oxford: William Andrew Publishing, p. 102–143, 2015.

BURATTO, R. T.; HOYOS, E. G.; COCERO, M. J. MARTÍN, A. Impregnation of açai residue extracts in silica-aerogel. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 146, p. 120–127, 2019.

CHOUDHURY, A. K. R. Chapter 10 - Sustainable chemical technologies for textile production. In: MUTHU, S. S. **Sustainable Fibres and Textiles**. Woodhead Publishing, 2017. p. 267–322, 2017.

COELHO, C. C. S.; SILVA, R. B. S.; CARVALHO, C. W. P.; ROSSI, A. L.; TEIXEIRA, J. A.; FREITAS-SILVA, O.; CABRAL, L. M. C. Cellulose nanocrystals from grape pomace and their use for the development of starch-based nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 1048–1061, 2020.

COELHO, D. B.; ZIRLIS, C.; TOLEDO, G. C.; FONSECA, R. N. **Cadeias Globais de Valor – Volume 2 – 2017 - Setor do Açaí**. Disponível em: <<https://ri.espm.br/wp-content/uploads/2018/08/Setor-do-Açaí.pdf>>. Acesso em: 26 nov. 2020.

CONAB. **Análise Mensal - Açaí (fruto), Março de 2019**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-acai>>. Acesso em: 12 nov. 2020.

CREDOU, J.; BERTHELOT, T. Cellulose: From biocompatible to bioactive material. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 30, p. 4767–4788, 2014.

DAI, H.; OU, S.; HUANG, Y.; HUANG, H. Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. **Cellulose**, v. 25, n. 3, p. 1743–1756, 2018.

Facts about Paper - Verband Deutscher Papierfabriken. Disponível em: <https://www.vdp-online.de/fileadmin/0002-VDP/07_Dateien/7_Publikationen/Kompass_en.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2020.

FAO. **The State of Food and Agriculture 2019. Moving forward on food loss and waste reduction.** Roma, 2019.

FAO. **Prospects for global production and trade in bananas and tropical fruits.** Roma, 2020.

FENG, Y. H.; CHENG, T. Y.; YANG, W. G.; MA, P. T.; HE, H. Z.; YIN, X. C.; YU, X. X. Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 111, n. November 2017, p. 285–291, 2018.

FRENCH, A. D. Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important. **Cellulose**, v. 24, n. 11, p. 4605–4609, 19 nov. 2017.

FRIEND, D. F. L.; GONZÁLEZ, M. E. L.; CARABALLO, M. M.; QUEIROZ, A. A. A. Biological properties of electrospun cellulose scaffolds from biomass. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 30, n. 15, p. 1399–1414, 2019.

GLASSER, W. G.; ATALLA, R. H.; BLACKWELL, J.; BROWN, R. M.; BURCHARD, W.; FRENCH, A. D. KLEMM, D. O.; NAVARD, P.; NISHIYAMA, Y. Erratum to: About the structure of cellulose: Debating the Lindman hypothesis. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 599, 2012a.

GLASSER, W. G.; ATALLA, R. H.; BLACKWELL, J.; BROWN, R. M.; BURCHARD, W.; FRENCH, A. D. KLEMM, D. O.; NISHIYAMA, Y. About the structure of cellulose: Debating the Lindman hypothesis. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 589–598, 2012b.

HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 644–653, 2015.

HAMAD, A. A.; HASSOUNA, M. S.; SHALABY, T. I.; ELKADY, M. F.; ELKAWI, M. A. A.; HAMAD, H. A. Electrospun cellulose acetate nanofiber incorporated with hydroxyapatite for removal of heavy metals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, n. xxxx, p. 1299–1313, 2020.

HANDERSON, A.; GALEANO, G. **FLORA NEOTROPICA: Euterpe, Prestoea and Neonicholsonia (Palmae).** New York: The New York Botanical Garden, 1996.

HAO, L. C. SAPUAN, S. M.; HASSAN, M. R.; SHELAMI, R. M. Chapter 2 - Natural fiber reinforced vinyl polymer composites. In: SAPUAN, S. M.; ISMAIL, H.; ZAINUDIN, E. S. **Natural Fibre Reinforced Vinyl Ester and Vinyl Polymer Composites.** Woodhead Publishing, p. 27–70, 2018.

HÄRDELIN, L.; THUNBERG, J.; PERZON, E.; WESTMAN, G.; WALKENSTRÖM, P.; GATENHOLM, P. Electrospinning of Cellulose Nanofibers from Ionic Liquids: The Effect of Different Cosolvents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 1901–1909, 2012.

HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202–209, 2013.

HOMMA, A. K. O.; NOGUEIRA, O. L.; MENEZES, A. J. E. A.; CARVALHO, J. E. U.; NICOLI, C. M. L.; MATOS, G. B. AÇAÍ: NOVOS DESAFIOS E TENDÊNCIAS. **Amazônia Ciência e Desenvolvimento**, v. 1, n. 2, p. 7–23, 2006.

IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2018**. Rio de Janeiro: IBGE, 2019.

IBRAHIM, S.; RIAHI, O.; SAID, S. M.; SABRI, M. F.M. ROZALI, S. Biopolymers From Crop Plants. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, p. 1–10, 2019.

JIANG, F.; HSIEH, Y. LO. Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 60–68, 2015.

JIANG, Z.; HU, C. Selective extraction and conversion of lignin in actual biomass to monophenols: A review. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 947–956, 2016.

JONES, D. L. **Palms: throughout the world**. Washington: Smithsonian Institution, 1995.

JONOOBI, M.; OLADI, R.; DAVOUDPOUR, Y.; OKSMAN, K.; DUFRESNE, A.; HAMZEH, Y.; DAVOODI, R. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 935–969, 2015.

JU, X.; BOWDEN, M.; BROWN, E. E.; ZHANG, X. An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 476–481, 2015.

KIST, B. B.; SANTOS, C. E.; CARVALHO, C. B.; ROMAR, R. **Anuário Brasileiro de Horti&Fruti 2019 - Brazilian Horti&Fruti Yearbook**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2018.

LAM, N. T.; CHOLLAKUP, R.; SMITTHIPONG, W.; NIMCHUA, T.; SUKYAI, P. Utilizing cellulose from sugarcane bagasse mixed with poly(vinyl alcohol) for tissue engineering scaffold fabrication. **Industrial Crops and Products**, v. 100, p. 183–197, 2017.

LEITE, A. L. M. P.; ZANON, C. D.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 962–970, 2017.

LIU, D.; SUN, X.; TIAN, H.; MAITI, S.; MA, Z. Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites. **Cellulose**, v. 20, n. 6, p. 2981–2989, 2013.

LU, P.; HSIEH, Y. LO. Cellulose isolation and core-shell nanostructures of cellulose

nanocrystals from chardonnay grape skins. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2546–2553, 2012.

MAHMUD, M. M.; PERVEEN, A.; JAHAN, R. A.; MATIN, M. A.; WONG, S. Y.; LI, X.; ARAFAT, M. T. Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 969–976, 2019.

MALLADI, R.; NAGALAKSHMAIAH, M.; ROBERT, M. ELKOUN, SAID. Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 3, p. 2807–2828, 2018.

MEDRONHO, B.; ROMANO, A.; MIGUEL, M. G.; STIGSSON, L.; LINDMAN, B. Rationalizing cellulose (in)solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 581–587, 2012.

MELIKOĞLU, A. Y.; BILEK, S. E.; CESUR, S. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, n. January, p. 330–337, 2019.

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.

MONTEIRO, A. F.; MIGUEZ, I. S.; SILVA, J. P. R.B.; SILVA, A. S. High concentration and yield production of mannose from açai (Euterpe oleracea Mart.) seeds via mannanase-catalyzed hydrolysis. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2019.

MORAIS, M. G.; VAZ, B. S.; MORAIS, E. G.; COSTA, J. A. V. Biological Effects of Spirulina (Arthrospira) Biopolymers and Biomass in the Development of Nanostructured Scaffolds. **BioMed Research International**, v. 2014, 2014.

MOREIRA, J. B.; MORAIS, M.G.; MORAIS, E.G.; VAZ, B.S.; COSTA, J.A.V. Electrospun Polymeric Nanofibers in Food Packaging. In: GRUMEZESCU, A.M.; HOLBAN, A.M. **Impact of Nanoscience in the Food Industry**: Academic Press, v. 12, p. 387–417, 2018.

NADUPARAMBATH, S.; JINITHA, T.V.; SHANIBA, V.; SREEJITH, M.P.; BALAN, A. K.; PURUSHOTHAMAN, E. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, n. April 2017, p. 13–20, 2018.

NADUPARAMBATH, S.; PURUSHOTHAMAN, E. Sago seed shell: determination of the composition and isolation of microcrystalline cellulose (MCC). **Cellulose**, v. 23, n. 3, p. 1803–1812, 2016.

OLIVEIRA, F.B.; BRAS, J.; PIMENTA, M. T. B.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N. Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 48–57, 2016.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; HALAL, S. L. M.; BERTOLDI, F. C. DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. DA R. Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application

in aerogels for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 175–184, 2019.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; FONSECA, L. M.; SILVA, F. T.; ROCHA, J. C.; ZAVAREZE, E. R. Characterization of aerogels as bioactive delivery vehicles produced through the valorization of yerba-mate (*Illex paraguariensis*). **Food Hydrocolloids**, v. 107, n. October 2019, 2020.

OLIVEIRA, J. A. R.; KOMESU, A.; MACIEL FILHO, R. Hydrothermal pretreatment for enhancing enzymatic hydrolysis of seeds of açai (*euterpe oleracea*) and sugar recovery. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 787–792, 2014.

PELISSARI, F. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 417–432, 2014.

PEREIRA, B.; ARANTES, V. Production of cellulose nanocrystals integrated into a biochemical sugar platform process via enzymatic hydrolysis at high solid loading. **Industrial Crops and Products**, v. 152, n. December 2019, 2020.

PIRANI, S.; ABUSHAMMALA, H. M. N.; HASHAIKEH, R. Preparation and characterization of electrospun PLA/nanocrystalline cellulose-based composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 5, p. 3345–3354, 2013.

PITTARATE, C.; YOOVIDHYA, T.; SRICHUMPUANG, W.; INTASANTA, N.; WONGSASULAK, S. Effects of poly(ethylene oxide) and ZnO nanoparticles on the morphology, tensile and thermal properties of cellulose acetate nanocomposite fibrous film. **Polymer Journal**, v. 43, n. 12, p. 978–986, 2011.

QUEIROZ, L. S.; SOUZA, L. K. C.; THOMAZ, K. T. C. LIMA, E. T. L.; ROCHA FILHO, G. N.; NASCIMENTO, L. A. S.; PIRES, L. H. O. FAIAL, K. C. F. COSTA, C. E. F. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110868, 2020.

RAMAKRISHNA, S.; FUKIHARA, K.; TEO, W.E.; LIM, T.C.; MA, Z. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.

RAMAMOORTHY, S. K.; SKRIFVARS, M.; PERSSON, A. A review of natural fibers used in biocomposites: Plant, animal and regenerated cellulose fibers. **Polymer Reviews**, v. 55, n. 1, p. 107–162, 2015.

RASHID, S.; DUTTA, H. Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks. **Industrial Crops and Products**, v. 154, n. July 2019, 2020.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K. Exploitation of Food Industry Waste for High-Value Products. **Trends in Biotechnology**, v. 34, n. 1, p. 58–69, 2016.

RESHMY, R.; PHILIP, E.; PAUL, S. A.; MADHAVAN, A.; SINDHU, R.; BINOD, P.; PANDEY, A.; SIROHI, R. Nanocellulose-based products for sustainable applications recent trends and possibilities. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 19, p. 779-806, 2020.

ROBLES-GARCÍA, M. A.; DEL-TORO-SÁNCHEZ, C. L.; MÁRQUEZ-RÍOS, E.; BARRERA-RODRÍGUEZ, A.; AGUILAR, J.; AGUILAR, J. A.; REYNOSO-MARÍN, F. J.; CEJA, I.; DÓRAME-MIRANDA, R.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, F. Nanofibers of cellulose bagasse from Agave tequilana Weber var. azul by electrospinning: preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, n. January, p. 69–74, 2018.

ROCHA, A P M.; CARVALHO, L.C.R.M.; SOUSA, M A V.; MADEIRA, S. V. F.; SOUSA, P. J. C.; TANO, T.; SCHINI-KERTH, V. B.; RESENDE, A. C.; MOURA, R. S. Endothelium-dependent vasodilator effect of Euterpe oleracea Mart. (Açaí) extracts in mesenteric vascular bed of the rat. **Vascular Pharmacology**, v. 46, n. 2, p. 97–104, 2007.

ROCHA, A.P.M.; RESENDE, A.C.; SOUZA, M.A.V.; CARVALHO, L.C.R.M.; SOUSA, P.J.C.; TANO, T.; CRIDDLE, D.N.; PORTO, L.C.; VALENCA, S.S.; MOURA, R.S. Antihypertensive Effects and Antioxidant Action of a Hydro-Alcoholic Extract Obtained from Fruits of Euterpe oleracea Mart. (Acai). **Journal of Pharmacology and Toxicology**, v. 3, n. 6, p. 435–448, 2008.

RODRIGUES, R. B.; LICHTENTHÄLER, R.; ZIMMERMANN, B. F.; PAPAGIANNOPOULOS, M.; FABRICIUS, H.; MARX, F.; MAIA, J. G.S.; ALMEIDA, O. Total oxidant scavenging capacity of Euterpe oleracea Mart. (açai) seeds and identification of their polyphenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 4162–4167, 2006.

SALEHUDIN, M. H.; SALLEH, E.; MAMAT, S. N. H.; MUHAMAD, I. I. Starch based Active Packaging Film Reinforced with Empty Fruit Bunch (EFB) Cellulose Nanofiber. **Procedia Chemistry**, v. 9, p. 23–33, 2014.

SANTOS, D. A.; OLIVEIRA, M. M.; CURVELO, A. A. S.; FONSECA, L. P.; PORTO, A. L. M. Hydrolysis of cellulose from sugarcane bagasse by cellulases from marine-derived fungi strains. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 121, p. 66–78, 2017.

SANTOS, V. O.; QUEIROZ, L. S.; ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C.P.; GUIMARÃES, M. N.; COSTA, C. E.F.; CHAAR, J. S. SOUZA, L. K.C. Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, n. August, p. 100553, 2020.

SATO, M. K.; LIMA, H. V.; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S.; MOONEY, S. J.; CLARKE, M. PEDROSO, A. J. S.; MAIA, C. M. B. F. Biochar as a sustainable alternative to açai waste disposal in Amazon, Brazil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 139, p. 36–46, 2020.

SHARMA, A.; THAKUR, M.; BHATTACHARYA, M.; MANDAL, T.; GOSWAMI, S. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**, v. 21, n. 2018, p. e00316, 2019.

SHARMILA, G.; MUTHUKUMARAN, C.; KUMAR, N. M.; SIVAKUMAR, V. M.; THIRUMARIMURUGAN, M. Chapter 12 - Food waste valorization for biopolymer production. In: VARJANI, S.; PANDEY, A.; GNANSOUNOU, E.; KHANAL, S.K.; RAVEENDRAN, S. **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**. Elsevier, p. 233–249, 2020.

WANG, J.; TAVAKOLI, J.; TANG, Y. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, n. May, p. 63–76, 2019.

WIJAYA, C. J.; SAPUTRA, S. N.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; LIN, C. X.; KURNIAWAN, A.; JU, Y. H.; ISMADJI, S. Cellulose nanocrystals from passion fruit peels waste as antibiotic drug carrier. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 370–376, 2017.

YAMAGUCHI, K. K. L.; PEREIRA, L. F. R.; LAMARÃO, C. V.; LIMA, E. S. VEIGA-JUNIOR, V. F. Amazon acai: Chemistry and biological activities: A review. **Food Chemistry**, v. 179, p. 137–151, 2015.

YAN, L.; GAO, Z. Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution. **Cellulose**, v. 15, n. 6, p. 789–796, 2008.

ZAMAN, A.; HUANG, F.; JIANG, M.; WEI, W.; ZHOU, Z. Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review. **Energy and Built Environment**, v. 1, n. 1, p. 60–76, 2020.

ZHANG, H.; LIU, Y.; CUI, S.; ZHOU, Y.; HU, J.; MA, J.; LIU, Y. Cellulose nanofibers electrospun from aqueous conditions. **Cellulose**, v. 5, 2020a.

ZHAO, G.; LYU, X.; LEE, J.; CUI, X.; CHEN, W. Biodegradable and transparent cellulose film prepared eco-friendly from durian rind for packaging application. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, n. May, p. 100345, set. 2019.

ARTIGO II:
PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DO CAROÇO DE AÇAÍ: AVALIAÇÃO
DOS PROCESSOS DE HIDRÓLISE ÁCIDA E ENZIMÁTICA

RESUMO

O caroço do açaí é um material descartado durante o processamento da polpa. Toneladas deste resíduo são dispostos no ambiente sem destinação estabelecida. A composição entre celulose e hemiceluloses nesse resíduo varia de 63 a 81 %. Assim, o objetivo deste estudo foi extrair e caracterizar a celulose de caroço de açaí, bem como avaliar processos de obtenção de nanocelulose por vias de hidrólise ácida e enzimática. A celulose foi purificada por tratamento com hidróxido de sódio, seguido de branqueamento com peróxido de hidrogênio. A hidrólise ácida da celulose foi realizada utilizando ácido sulfúrico 30 %, a 50 °C por 24h, e a hidrólise enzimática, utilizando a enzima celulase de *Trichoderma reesei*, a 37 °C, por 72 h. Os produtos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de infravermelho, difração de Raios-X e análise termogravimétrica. A redução de intensidade das bandas em 1517 cm⁻¹ e 1731 cm⁻¹ nos espectros de FTIR, o surgimento de um pico em $2\theta = 13^\circ$ nos difratogramas de DRX e o aumento na perda de massa de 44,1 % (caroço de açaí) para 61,6 % (celulose purificada) na análise de TGA indicaram que a celulose foi purificada, com rendimento médio de aproximadamente 12 %. A nanocelulose foi obtida em ambos os processos de hidrólise, apresentando morfologia característica de *nanowhiskers* na hidrólise ácida, e de nanofibras (149 ± 17 nm) na hidrólise enzimática. As duas nanoestruturas apresentaram menor perda de massa em relação à celulose purificada na análise de TGA, indicando que possuem maior estabilidade térmica. Este trabalho demonstrou a viabilidade da valorização do caroço de açaí.

Palavras-chave: Polímeros naturais. Resíduos agroindustriais. *Nanowhiskers*. Nanofibras.

1 INTRODUÇÃO

A celulose é considerada o polímero natural mais abundante na natureza, sendo o principal componente estrutural das plantas e também de algumas algas, bactérias e tunicados. Sua principal função é reforçar e manter a estabilidade das estruturas celulares destes seres vivos. A purificação da celulose de fibras vegetais envolve tratamentos químicos, que consistem em extração alcalina e branqueamento. Quando isolada, a celulose é uma substância fibrosa mecanicamente forte, insolúvel em água, formada a partir cadeias poliméricas de unidades de D-glicose (DUFRESNE, 2019; RASHID; DUTTA, 2020).

Dois grandes grupos de nanomateriais podem ser obtidos da celulose: os nanocristais e as nanofibras (MALLADI et al., 2018), chamadas genericamente de nanocelulose. Os tratamentos utilizados para sua obtenção destes materiais podem ser mecânicos, químicos, enzimáticos ou a combinação destes métodos. De acordo com a metodologia empregada e a origem da celulose, estes produtos podem apresentar diferentes morfologias, dimensões e padrões de cristalinidade (COELHO et al., 2020; ZHANG et al., 2020b).

Ao diminuir o tamanho para a escala nanométrica, diversas propriedades de um material são modificadas e espera-se que isto o confira novas aplicações. A preparação de nanocompósitos, com a adição de nanocelulose em uma matriz polimérica, é provavelmente a principal delas. Devido às características referentes à biodegradabilidade, hidrofiliabilidade, baixa toxicidade, biocompatibilidade, resistência mecânica e facilidade de modificação estrutural, a nanocelulose vêm ganhando destaque no desenvolvimento de embalagens de alimentos, materiais médicos, medicamentos e substâncias adsorventes de íons metálicos (DUFRESNE, 2019; MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019).

O método mais tradicional para obtenção da nanocelulose consiste no tratamento químico com ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido fosfórico, que consiste na clivagem das regiões amorfas das fibras com a manutenção dos domínios cristalinos (MAHMUD et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2020; PEREIRA; ARANTES, 2020; ZHANG et al., 2020b). Por outro lado, a hidrólise enzimática é alternativa ambientalmente mais sustentável. Esse processo não requer elevadas quantidades de água para interromper a reação de hidrólise. Além disso, pode ser realizada em condições de temperatura moderada e não gera resíduos químicos no processo (OLIVEIRA et al., 2019; PEREIRA; ARANTES, 2020).

Uma das possibilidades de extração de celulose e produção de nanocelulose consiste no aproveitamento de resíduos agroindustriais. Diversos subprodutos têm sido utilizados para esta finalidade, por exemplo: bagaço de cana-de-açúcar (PEREIRA; ARANTES, 2020), cascas de banana (PELLISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014), cascas de tomate (JIANG; HSIEH, 2015), cascas de abacaxi (DAI et al., 2018), cascas de arroz e aveia (OLIVEIRA et al., 2019), cascas de maracujá (WIJAYA et al., 2017) e caroço de manga (HENRIQUE et al., 2013). Contudo, o resíduo do fruto açaí (*Euterpe oleracea Mart.*), nativo da Floresta Amazônica, ainda não foi utilizado para esta finalidade.

O Brasil é o principal produtor mundial de açaí. A polpa, que é o produto comercializado, representa apenas 15% do peso do fruto. Consequentemente, grandes quantidades de sementes de açaí são descartadas. O norte do Brasil é responsável por maior parte da produção extrativa nacional. O descarte do caroço é realizado sem sistema estabelecido de coleta, resultando em grave problema ambiental e sanitário na região. Na literatura ainda há poucos estudos explorando o aproveitamento deste subproduto que, de forma local, têm aplicações limitadas ao artesanato e ao uso em plantações e hortas domésticas (MONTEIRO et al., 2019; RODRIGUES et al., 2006).

Diante do exposto acima, destaca-se que: (1) resíduos agroindustriais vêm sendo utilizados na extração sustentável de celulose; (2) estes produtos podem ser utilizados na

obtenção de nanocelulose, material este que possui alto valor agregado e é útil para diversas aplicações; (3) toneladas de caroço de açaí são descartados na região norte do Brasil sem uma destinação estabelecida e (4) até o momento, as alternativas apresentadas na literatura para valorização do caroço de açaí não envolvem a extração de celulose. Sendo assim, este estudo teve como objetivos extrair a celulose a partir do caroço de açaí e, posteriormente, avaliar a produção de nanocelulose por meio de hidrólise ácida e enzimática.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

As amostras de caroço de açaí foram obtidas na Cooperativa dos Produtores Agroextrativistas do Bailique, localizada no Arquipélago Bailique (Macapá - AP, Brasil). A enzima utilizada no estudo foi a Celulase de *Trichoderma reesei* ATCC 26921 (Sigma-Aldrich). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Preparo do material

O caroço de açaí foi seco a 50 °C em estufa durante 48 h, moído em moinho tipo Wiley (Tecnal®, modelo R-TE-650/1) e classificado por peneiramento, sendo a parcela selecionada a que ficou retida entre as peneiras Tyler 9 e Tyler 42 (2 – 35 mm) (OLIVEIRA; KOMESU; MACIEL FILHO, 2014).

2.2.2 Isolamento da celulose de caroço de açaí

Para o isolamento da celulose, os demais componentes presentes no caroço de açaí foram submetidos a etapas subsequentes de extração. Aproximadamente 50 g de caroço de açaí foram submetidos a extração com solução aquosa de NaOH 4 % (m/v) durante 4h a 80 °C sob agitação mecânica a 250 rpm (IKA, RW20, Germany), de acordo com metodologia proposta por Halal et al. (2015). Este processo foi realizado três vezes. Em seguida, foi realizado o branqueamento do material utilizando partes iguais de soluções de H₂O₂ 5% (v/v) e NaOH 4 % (m/v), totalizando 500 mL, de acordo com o proposto por Wijaya et al. (2017). Este processo foi realizado quatro vezes, durante 4 h a 50 °C a 250 rpm. Ao final, uma etapa adicional foi adicionada à esta metodologia, na qual o material foi tratado apenas com 500 mL

de H₂O₂ 5% (v/v), durante 4 h, a 50 °C e 250 rpm. Entre todas as etapas, o material foi filtrado e lavado com excesso de água destilada.

2.2.3 Produção da nanocelulose por hidrólise ácida

A celulose purificada foi utilizada na obtenção da nanocelulose por hidrólise ácida, seguindo a metodologia de Martínez-Sanz, Lopez-Rubio e Lagaron (2011), com adaptação na massa inicial de celulose utilizada. Neste processo, 1,5 g (em base seca) da celulose de caroço de açaí foi submetida a tratamento ácido utilizando 161 mL H₂SO₄ 30 % (v/v), durante 24 h e 50 °C sob constante agitação. Posteriormente, o material hidrolisado foi centrifugado três vezes a 12500 rpm a 15 °C por 20 minutos para remoção do ácido remanescente. Em seguida, foi realizada neutralização com NaOH 4 % (m/v) e, novamente, o material foi centrifugado e resuspendido em água destilada duas vezes.

2.2.4 Produção da nanocelulose por hidrólise enzimática

A celulose de caroço de açaí foi submetida a tratamento enzimático com a enzima celulase de *Trichoderma reesei* ATCC 26921 (≥ 700 U/g), de acordo com a metodologia de Oliveira et al. (2019). 2 g (em base seca) da celulose de caroço de açaí foram adicionados a 40 mL de tampão acetato pH 5,0 (ajustado com ácido acético P.A) e 40 µL da enzima. Esta solução foi mantida a 37 °C durante 72 h sob agitação. Ao final, a temperatura da reação foi elevada até 60 °C para inativação da enzima, e em seguida o material foi centrifugado por três vezes a 5000 rpm durante 10 min e o gel formado no precipitado foi resuspendido em água destilada.

2.2.5 Caracterizações

As nanoceluloses obtidas por hidrólise ácida e enzimática foram mantidas em suspensão sob refrigeração para avaliação da morfologia por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e, posteriormente, o material foi liofilizado para as demais caracterizações.

2.2.5.2 Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia da nanocelulose em suspensão aquosa, obtida pelos processos de hidrólise ácida e enzimática, foi avaliada por meio da análise em microscópio eletrônico de transmissão (JEM-1400, JEOL, Japan), utilizando voltagem de 80 kV. As amostras em suspensão aquosa foram depositadas em *grids* revestidos com carbono (200 mesh). O diâmetro da nanocelulose obtida por hidrólise enzimática foi calculado a partir da média de 28 medições por meio de *software* (Image J, NIH, Bethesda, MD, USA).

2.2.5.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia do caroço de açaí e dos produtos intermediários da purificação de celulose foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (JSM-6610 LV, JEOL, Japan) com voltagem de aceleração de 15 kV. Cada amostra foi espalhada sobre a superfície de uma fita de carbono dupla face aderida em *stub*. Posteriormente, foram revestidas com ouro em metalizador. As imagens foram capturadas nas ampliações de 30x, 500x e 3000x.

2.2.5.4 Análise de espectrometria de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os grupos funcionais das substâncias presentes no caroço de açaí, nos produtos das etapas de extração da celulose e na nanocelulose foram analisados em espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (IR-AFFINITY1, Shimadzu Corp. Japan), equipado com acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance*). As varreduras foram realizadas na faixa espectral de 4000-700 cm^{-1} , e 60 *scans* foram realizadas com resolução de 2 cm^{-1} .

2.2.5.5 Difração de Raios-X

Os padrões de difração após diferentes estágios de tratamento do caroço de açaí foram determinados em difratômetro de Raios-X (D8 ADVANCE, Bruker, Estados Unidos). As amostras liofilizadas foram submetidas a tensão e corrente de operação de 40 kV e 40 mA, respectivamente, de 10 a 50° 2 θ com passo de 0,05° s^{-1} . Os difratogramas foram analisados no *software Origin Pro*.

2.2.5.6 Análises Térmicas

A análise térmica foi realizada a fim de estudar a degradação dos materiais durante os estágios de obtenção da celulose e da nanocelulose, utilizando analisador termogravimétrico (TGA) (TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). As amostras (4-6 mg) foram aquecidas de 30 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio.

2.2.5.7 Rendimento da extração

O rendimento de extração de celulose foi calculado por meio de análise gravimétrica segundo a Equação 1, contemplando o peso médio de três extrações:

$$\text{Rendimento de extração (\%)} = \frac{w_o}{w_t} \times 100 \quad (1)$$

Em que: W_o se refere à massa após a extração e W_t se refere à massa total inicial, ambos em base seca. A secagem realizada após as extrações foi realizada a 105 °C por 24 h.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 OBTENÇÃO DA CELULOSE A PARTIR DO CAROÇO DE AÇAÍ

Na Figura 1 está representado o fluxograma contendo os estágios de purificação da celulose e os respectivos produtos. Verificou-se a eficiência do processo de purificação da celulose por meio da mudança de cor do produto final, que se tornou branco, o que é característico da celulose. O rendimento médio da etapa de deslignificação foi 22,6% e de 63,9 % na etapa de branqueamento, com rendimento global de, aproximadamente, 12 %. A extração de celulose de outros resíduos agroindustriais como bagaço de uva (COELHO et al., 2020), cascas de uva do tipo Chardonnay (LU; HSIEH, 2012), sementes de limão (ZHANG et al., 2020b) e cascas de tomate (JIANG; HSIEH, 2015) resultou em rendimentos globais de 12 %, 16,4%, 14,6 % e 11,3 %, respectivamente. Estes resultados indicam que o rendimento obtido neste estudo é coerente com o obtido na extração de celulose de outros frutos. Além disso, este é o primeiro resultado reportado na literatura para caroço de açaí.

Figura 1 - Etapas do processo de purificação da celulose a partir do caroço de açaí moído e seco.



O menor rendimento observado no tratamento com NaOH (22,6 %) em relação ao branqueamento (64 %) é indicativo da composição do caroço de açaí. Oliveira, Komesu e Maciel Filho (2014) reportaram que o conteúdo de lignina corresponde a cerca de 18 % do total. Além disso, Monteiro et al. (2019) e Rambo, Schmidt e Ferreira (2015) reportam elevado conteúdo de açúcares precursores das hemiceluloses, principalmente manose (47,09 – 53,6 %) e xilose (1,83 – 3,18 %). Considerando que durante o tratamento com hidróxido de sódio ocorre a remoção de pectinas, ceras, compostos extrativos, polifenóis (inclusive a lignina), hemiceluloses e outros polissacarídeos solúveis em meio alcalino (COELHO et al., 2020), justifica-se os rendimentos obtidos.

Jiang e Hsieh (2015) compararam diferentes tratamentos químicos para extrair celulose da casca de tomate. Nesta pesquisa, os autores concluíram que tratamentos tradicionais, que associam extrações em meio alcalino e o uso de reagentes com cloro (NaClO_2), apresentaram rendimentos superiores aos tratamentos químicos que utilizam hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio. Em condições de purificação similares, Melikoğlu; Bilek; Cesur (2019) e Henrique et al. (2013) obtiveram rendimentos entre 27 e 29

% para tratamento químico de bagaço de maçã e caroço de manga, respectivamente. No entanto, deve-se destacar que o rendimento é influenciado por vários fatores, como as condições de tempo e temperatura das reações. Além disso, a busca por tratamentos com peróxido de hidrogênio em detrimento do clorito de sódio deve-se, principalmente, ao fato de evitar a geração de resíduos clorados, que são prejudiciais ao meio ambiente.

O caroço de açaí moído e seco apresentou morfologia homogênea e compactada (Figuras 2a, 2b e 2c). A lignina tem a função de unir a celulose e as hemiceluloses, responsável pela formação de estrutura rígida, impermeável e resistente a micro-organismos (NADUPARAMBATH; PURUSHOTHAMAN, 2016; RASHID; DUTTA, 2020). Assim, é esperado que o tratamento alcalino promova a desagregação estrutural do caroço de açaí, com formação de grânulos dispostos de forma individualizada (Figuras 2d, 2e e 2f). O branqueamento, que remove a lignina e polifenóis remanescentes (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014), proporcionou melhor visibilidade da agregação de fibras de celulose (Figuras 2g, 2h e 2i), devido às ligações de hidrogênio, e com a presença de algumas fibras isoladas (NADUPARAMBATH et al., 2018; NADUPARAMBATH; PURUSHOTHAMAN, 2016). Este resultado é consistente com a redução da coloração do caroço de açaí (Figura 1) e demonstra o isolamento da celulose no material final.

3.2 OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE POR MÉTODOS DE HIDRÓLISE ÁCIDA E ENZIMÁTICA

Ambos os produtos obtidos a partir de diferentes tratamentos, com ácido sulfúrico e celulase, apresentaram solubilidade em suspensão aquosa (Figura 3). Essa característica proporciona novas aplicações às fibras de celulose, como a formulação de aerogéis (OLIVEIRA et al., 2020), estruturas para a liberação controlada de antibióticos (WIJAYA et al., 2017), e hidrogéis para uso como sensor de pH em embalagens inteligentes (LU et al., 2020), seja de forma isolada ou associada a outras matrizes poliméricas compatíveis.

Tanto a hidrólise ácida quanto a enzimática foram capazes de reduzir o tamanho das estruturas para nanômetros, por meio da clivagem de regiões amorfas das fibras de celulose, dando origem à nanocelulose (COELHO et al., 2020; NADUPARAMBATH et al., 2018). Nesta escala, podem ser obtidas nanofibras e nanocristais de celulose. Além disso, diferentes morfologias de nanocristais podem ser observadas: bastão (JIANG; HSIEH, 2015), agulhas (DAI et al., 2018), filamentos ou *nanowhiskers* e esferas (NADUPARAMBATH et al., 2018).

Figura 2 - Micrografias de: Carço de açá (a,b,c); Carço de açá tratado com NaOH (d,e,f); Celulose de carço de açá (g,h,i). Magnificações: 30x, 500x e 3000x.

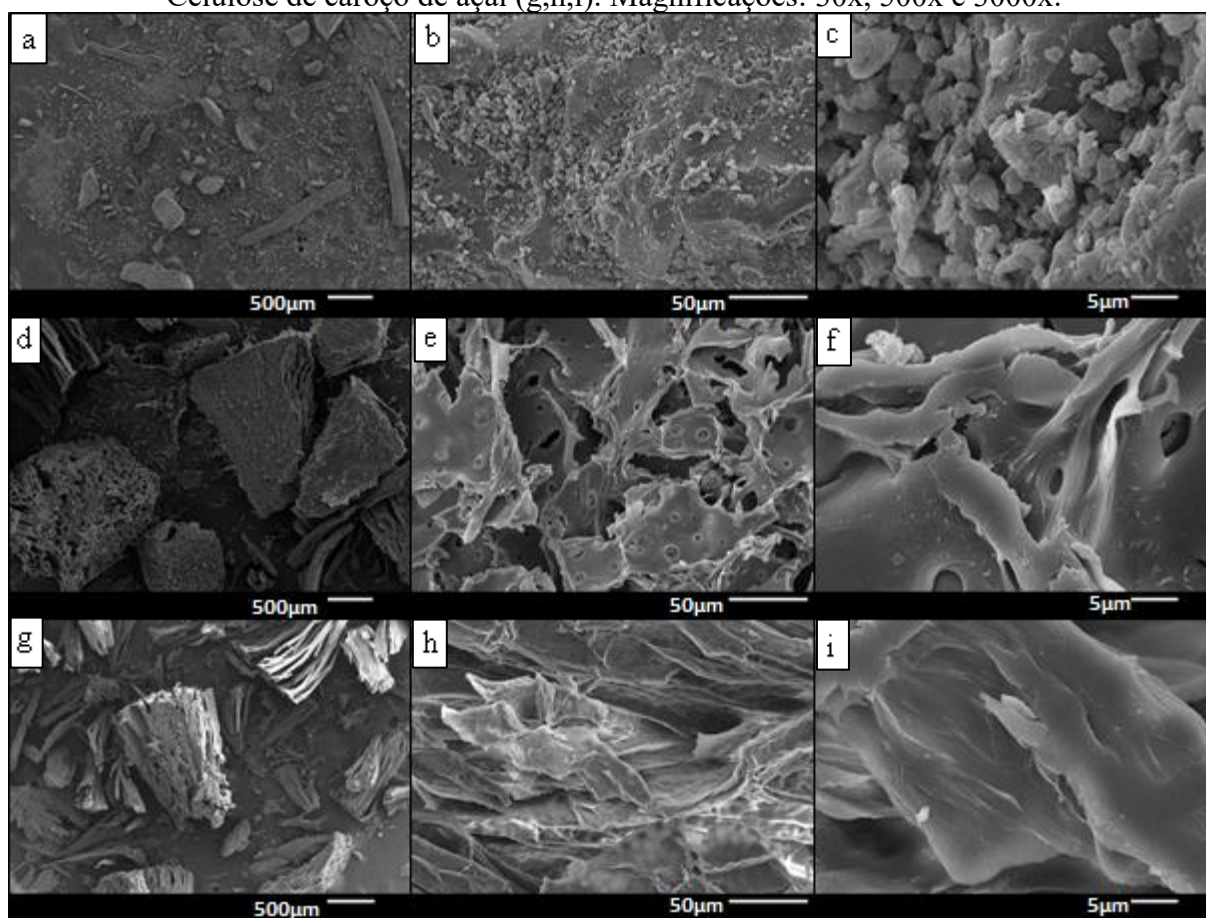


Figura 3 - Nanocelulose de carço de açá, sendo: (a) produto da hidrólise ácida e (b) produto da hidrólise enzimática.



As nanoestruturas relativas ao processo de hidrólise com ácido sulfúrico (Figura 4a e 4b) demonstraram morfologia característica de nanocristais do tipo *nanowhiskers* de celulose. Na Figura 4a observam-se aglomerados decorrentes de partes não efetivamente hidrolisadas. Além disso, na suspensão aquosa foram identificadas pequenas partículas de celulose em suspensão (Figura 3a). Estes resultados refletem no fato de os nanocristais apresentarem-se de forma dispersa (Figura 4b). Por este motivo, não foi possível obter o número suficiente de medidas para o cálculo das dimensões médias destas nanoestruturas. Sendo assim, sugere-se que seja aumentada a concentração de ácido sulfúrico, de 30 % para 50-65%, relatadas em estudos de Pereira e Arantes (2020), Coelho et al., (2020), Wijaya et al., (2017) e Dai et al., (2018).

Por outro lado, a hidrólise enzimática da celulose de caroço de açaí deu origem a morfologia característica de nanofibras de celulose (Figura 4c e 4d), também denominada celulose nanofibrilada (DUFRESNE, 2019). Nas micrografias é possível observar pequenos pontos escuros, provavelmente formados por nanofibras aglomeradas. Malainine et al. (2003) e Alemdar e Sain (2008) observaram o mesmo padrão nas suas imagens de nanofibras de celulose. O diâmetro médio das nanofibras foi de 149 ± 17 nm (Figura 5).

À medida em que ocorreu a hidrólise enzimática, a solução teve incremento significativo na sua viscosidade com a formação de gel. Ao contrário do tratamento ácido, não foi observada a presença de partículas sólidas com a hidrólise enzimática. Esta diferença indica que a hidrólise da celulose por enzimas foi mais efetiva. Segundo Dufresne (2019) e Varanasi, He e Batchelor (2013), a partir do ponto de gel ocorre a formação de uma rede contínua de nanofibras em suspensão (conforme observado nas Figuras 4c e 4d) e o aumento na área superficial.

Gopakumar, Thomas e Grohens (2016) e Mariano, El Kissi e Dufresne (2014) reportam que filmes poliméricos formados por nanofibras de celulose possuem menor permeabilidade ao oxigênio, comparando à permeabilidade dos filmes compostos por nanocristais de celulose. Além disso, as suas propriedades de barreira podem ser comparáveis às dos polímeros sintéticos comerciais. Esta característica se deve ao emaranhamento das nanofibras, evidenciado nas Figuras 4c, 4d e 5a, o que aumenta o caminho de difusão das moléculas de gás. Consequentemente, sugere-se como a incorporação das nanofibras de celulose de caroço de açaí a outros polímeros com o objetivo de melhorar as propriedades de barreira, parâmetro essencial para o desenvolvimento de embalagens para alimentos (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014).

Figura 4 - Morfologia de *Nanowhiskers* (a,b) e nanofibras (c, d) de celulose obtidos por, respectivamente, hidrólise ácida e enzimática da celulose de caroço de açaí, visualizadas por MET.

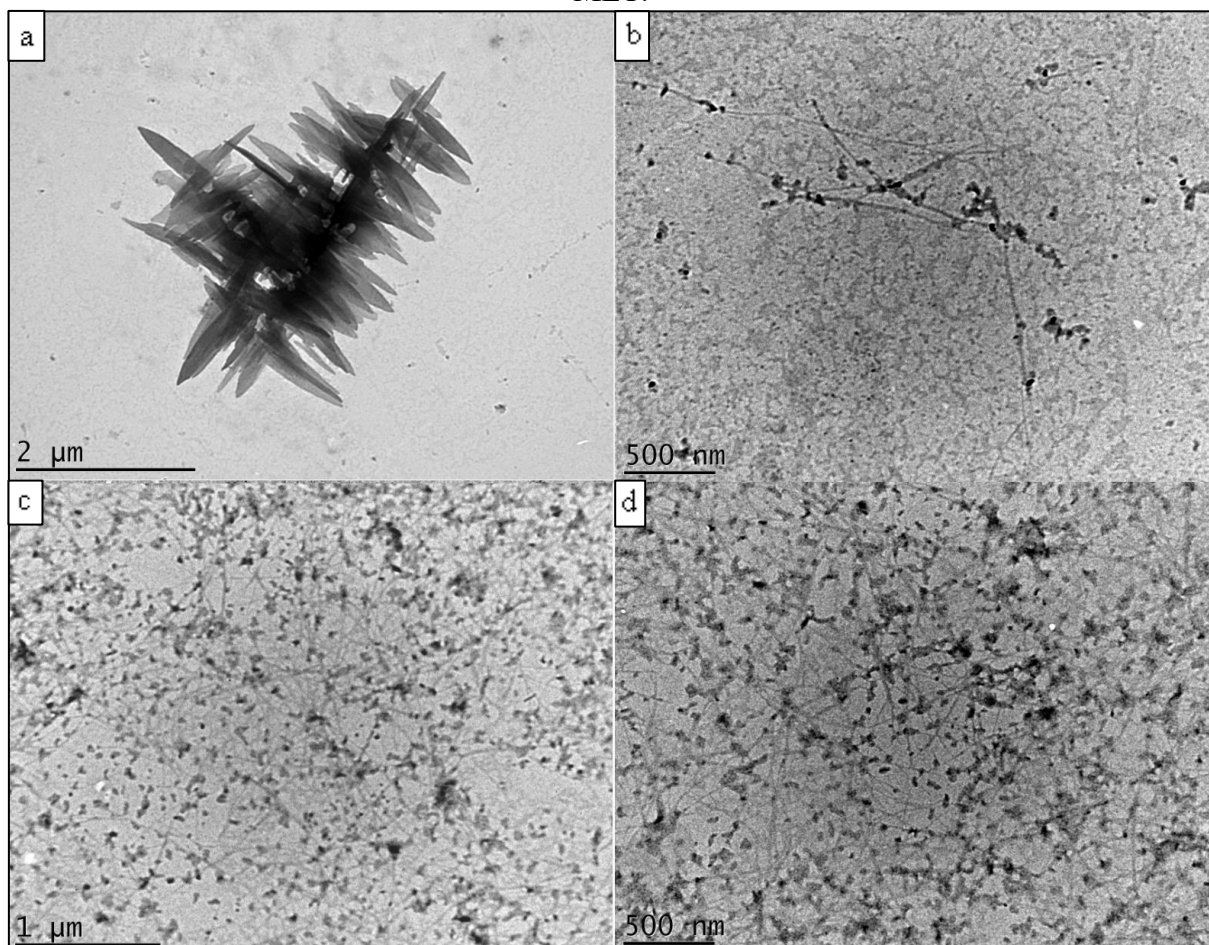
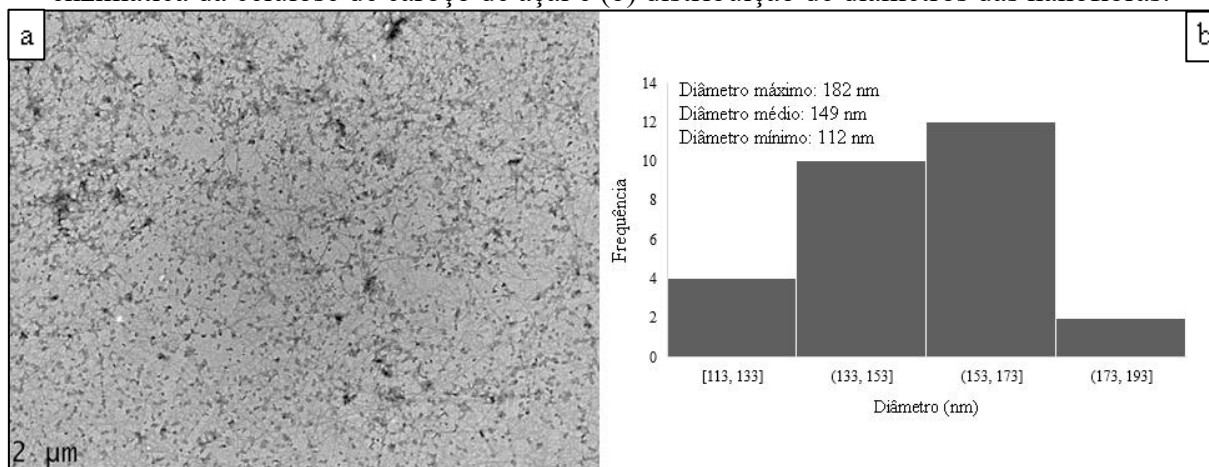


Figura 5 - Imagens obtidas por MET para: (a) Nanofibras de celulose obtidas por hidrólise enzimática da celulose de caroço de açaí e (b) distribuição de diâmetros das nanofibras.

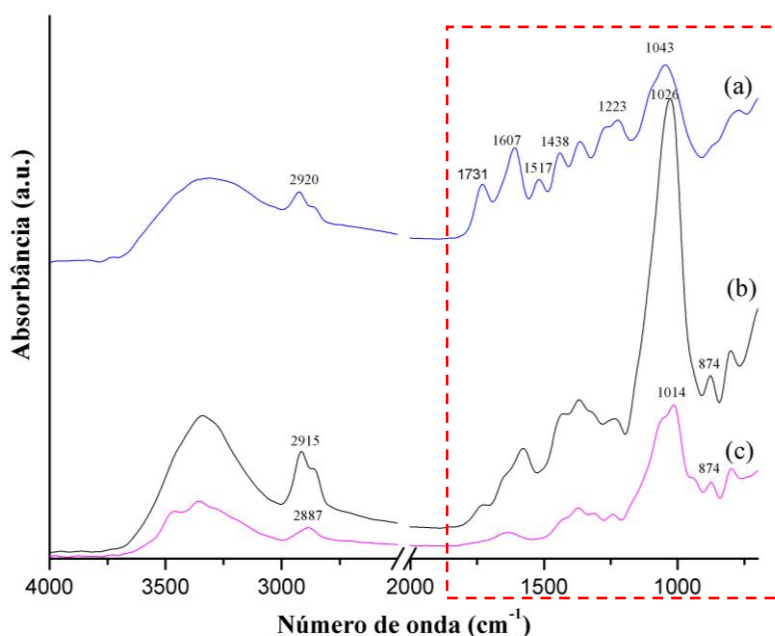


3.3 IDENTIFICAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS DO CAROÇO DE AÇAÍ, CELULOSE E NANOCELULOSE POR FTIR

Os espectros de FTIR do caroço de açaí e de cada etapa de purificação da celulose apresentaram duas regiões principais de absorbância nos comprimentos de onda entre 3600-2800 cm^{-1} e entre 1700-700 cm^{-1} (região de *fingerprint* das amostras) (Figura 6). Todos os espectros localizados na região de *fingerprint*, com maior proeminência no espectro da celulose de caroço de açaí (Figura 7), caracterizam as deformações, estiramento e torções que ocorrem na estrutura polimérica da celulose.

As absorções características da celulose são observadas na banda localizada próxima a 1043 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação C-O (ALEMDAR; SAIN, 2008; MAHMUD et al., 2019; ZAVARIZE, 2021); nas bandas mais largas localizada na região entre 3600-3150 cm^{-1} , que correspondem a vibração dos grupos -OH; na banda presente entre 3000-2800 cm^{-1} , associada a ligação sp^3 C-H; e, na banda localizada em 1438 cm^{-1} , referente à ligação $-(\text{CH}_2)-(\text{C}_6)-$. (LU; HSIEH, 2012; MAHMUD et al., 2019).

Figura 6 - Espectros de FTIR de: (a) caroço de açaí, (b) caroço de açaí tratado com NaOH e (c) celulose de caroço de açaí.



Também foram observadas mudanças na composição do material à medida que o tratamento químico do caroço de açaí foi realizado. Em 1223 cm^{-1} , na qual ocorre a banda referente à deformação do grupo C-O aromático, característica do grupo arila da lignina

(DUFRESNE, 2019), há redução de intensidade a partir do tratamento com hidróxido de sódio. Da mesma forma, a banda localizada em 1517 cm^{-1} , correspondente à ligação dupla C=C dos anéis aromáticos da lignina, bem como a banda localizada em 1731 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C=O de ésteres das hemiceluloses e da lignina (ALEMDAR; SAIN, 2008; DUFRESNE, 2019; LU; HSIEH, 2012; MAGATON; PILÓ-VELOSO; COLODETTE, 2008), somente são proeminentes no espectro do caroço de açaí. Com base nestas modificações, é possível sugerir novamente que a lignina e as hemiceluloses foram parcialmente removidas no produto final.

Nas Figuras 8 e 9 estão apresentados os espectros de FTIR das nanoceluloses obtidas por hidrólise ácida e hidrólise enzimática da celulose de caroço de açaí, sendo a Figura 9 a região de *fingerprint* ($1800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$). Assim como no espectro da celulose de caroço de açaí, observou-se o surgimento de uma banda próxima a 1643 cm^{-1} nos espectros relativos às nanoceluloses obtidas por ambos os métodos de hidrólise. O mesmo ocorre com a banda localizada próxima a 940 cm^{-1} . Além disso, é importante destacar que o produto originado a partir da hidrólise ácida possui uma banda em 1740 cm^{-1} que pode corresponder ao conteúdo residual de lignina e hemiceluloses. No tratamento enzimático, esta banda não é observada.

Figura 7 - Espectros de FTIR de: (a) caroço de açaí, (b) caroço de açaí tratado com NaOH e (c) celulose de caroço de açaí, com aproximação na região de *fingerprint* ($1700\text{-}700\text{ cm}^{-1}$)

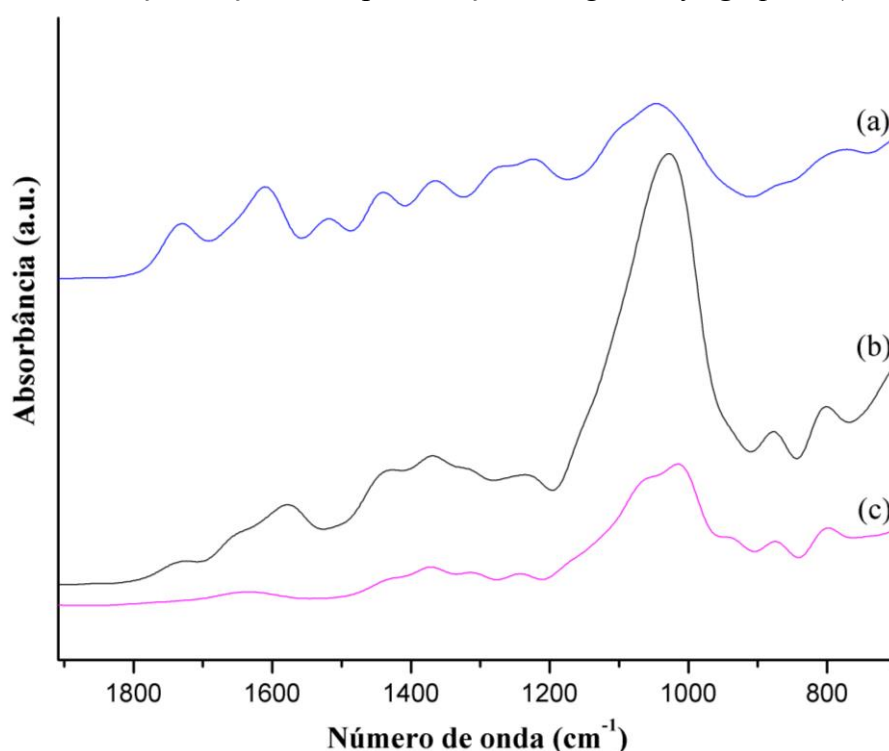


Figura 8 - Espectros de FTIR de: (d) *nanowhiskers* de celulose e (b) nanofibras de celulose.

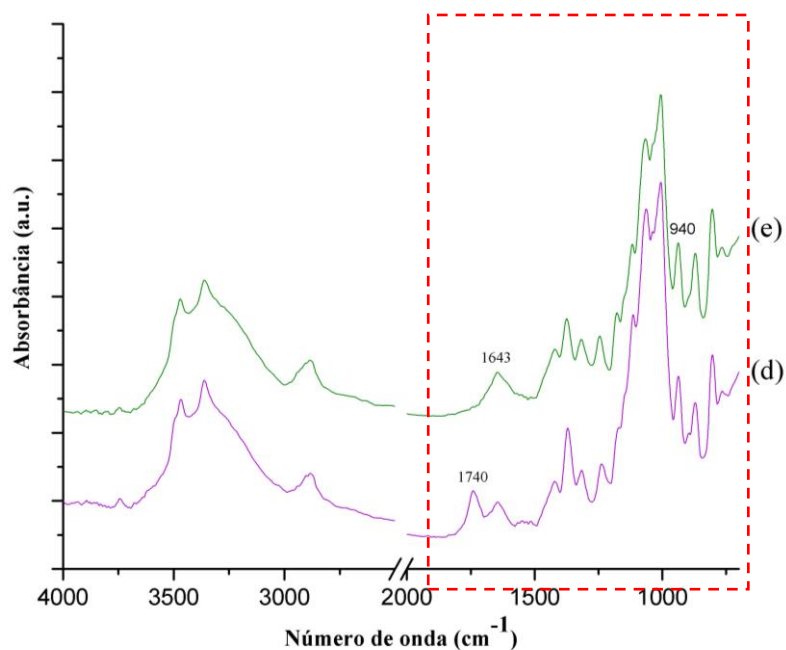
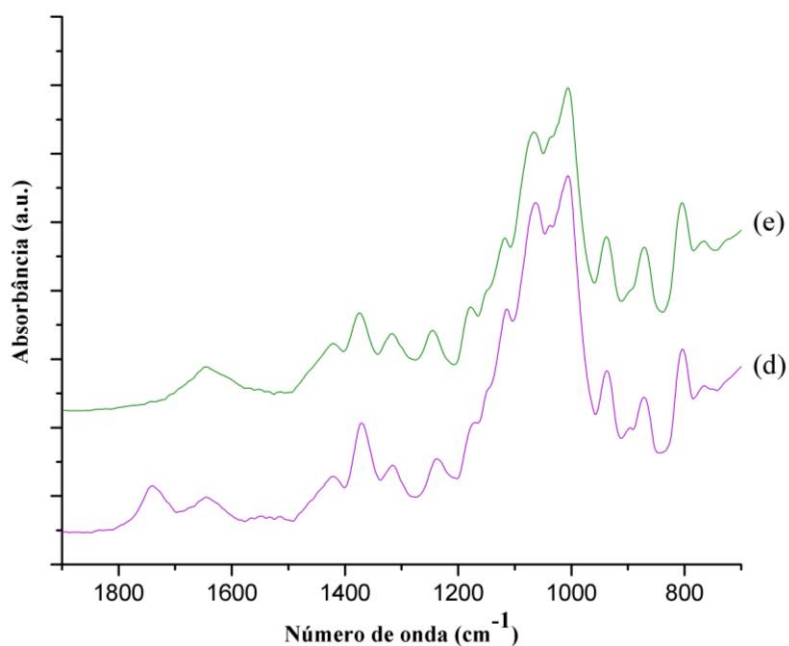


Figura 9 - Espectros de FTIR de: (d) *nanowhiskers* de celulose (b) nanofibras de celulose, com aproximação na região de *fingerprint* (1700-700 cm^{-1}).

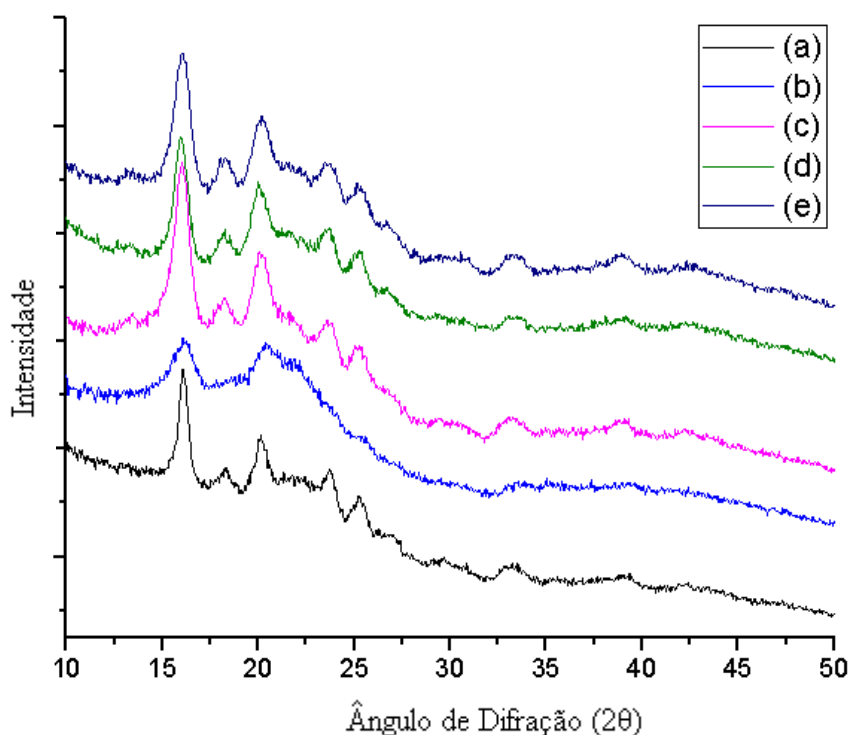


3.4 ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO CAROÇO DE AÇAÍ, CELULOSE E NANOCELULOSE

O difratograma do caroço de açaí apresentou padrão similar ao da celulose purificada (Figura 10). Monteiro et al. (2019) obtiveram o mesmo padrão de difração em

análises de DRX de caroço de açaí. No difratograma do caroço de açaí foram obtidos picos de difração nas regiões de 2θ próximas a 16° , 23° e 33° , que representam os planos cristalográficos (110), (200) e (004) da celulose tipo I β , tipicamente encontrada na extração de celulose de fibras vegetais (DAI et al., 2018; LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017; MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019; NADUPARAMBATH; PURUSHOTHAMAN, 2016; PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014; RASHID; DUTTA, 2020; ZHANG et al., 2020b).

Figura 10 - Difratogramas de raios-X: (a) caroço de açaí, (b) caroço de açaí tratado com NaOH, (c) celulose de caroço de açaí, (d) *nanowhiskers* de celulose e (e) nanofibras de celulose.



A partir do difratograma da celulose de caroço de açaí, verificou-se surgimento de um pico de difração na região próxima a 13° (2θ), que é característico do plano (1-10) da celulose tipo I (ZHANG et al., 2020b). Estas observações demonstram eficiência no processo de purificação química da celulose.

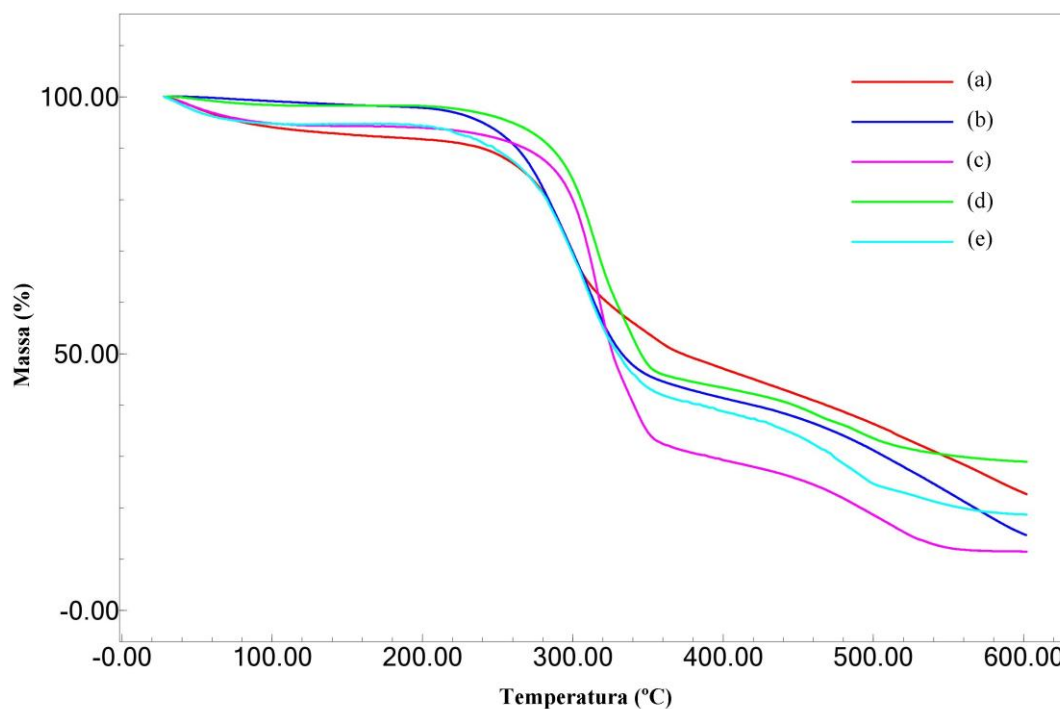
Nos processos de hidrólise da celulose ácida e enzimática, que objetivaram a formação da nanocelulose, não foi observado diferença aparente na cristalinidade relativa. Conforme anteriormente mencionado, sugere-se o estudo de outras condições de hidrólise ácida que permitam a hidrólise completa das regiões amorfas da estrutura polimérica. Isso possibilitará a manutenção apenas dos nanocristais, de forma que a cristalinidade relativa

aumente. Segundo Usami et al. (2018), as nanofibras de celulose são formadas por regiões amorfas e cristalinas. Assim, o fato de os domínios amorfos da celulose não terem sido totalmente removidos justifica a manutenção da cristalinidade relativa após a hidrólise enzimática.

3.5 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO CAROÇO DE AÇAÍ, CELULOSE E NANOCELULOSE

Em todas as curvas de degradação térmica é possível destacar três regiões principais de perda de massa (Figura 11). Na primeira, abrangida pela faixa de temperatura entre 30 e 180 °C, ocorre pequena perda de massa, atribuída ao conteúdo de água do material (COELHO et al., 2020; HENRIQUE et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2019). Na região compreendida entre 260 e 340 °C ocorre a maior perda de massa em todas as curvas avaliadas, o que caracteriza o material lignocelulósico. A partir de 180 °C até 350°C inicia-se a despolicimerização das hemiceluloses, seguida da degradação da celulose entre 275 e 350 °C, e da lignina, que se degrada na faixa de temperaturas entre 250 e 500 °C (OLIVEIRA et al., 2017).

Figura 11 - Análise termogravimétrica: (a) caroço de açaí, (b) caroço de açaí tratado com NaOH, (c) celulose de caroço de açaí, (d) *nanowhiskers* de celulose e (e) nanofibras de celulose.



A existência de uma zona de maior perda de massa característica destas três classes de compostos é coerente com os resultados obtidos por Monteiro et al. (2019), Oliveira, Komesu e Maicel Filho (2014) e Rodrigues et al. (2006). Esses estudos avaliaram a composição do caroço de açaí e reportaram que o maior conteúdo deste material é representado por celulose, hemiceluloses e lignina. Santos et al. (2020) analisaram a degradação térmica do caroço de açaí e o mesmo perfil de perda de massa foi observado, com redução de 44 % na região de maior degradação.

O aumento de cerca de 17 % na perda de massa do caroço de açaí para a celulose purificada (Tabela 1) pode estar relacionada com a remoção da lignina. Segundo John e Thomas (2008), a lignina possui maior estabilidade térmica devido à presença de cadeias de alto peso molecular, nas quais ocorrem fortes ligações intermoleculares. Além disso, a perda de massa pode ser atribuída à organização compactada formada no material lignocelulósico (ILYAS et al., 2019), que exercem o efeito protetor à degradação térmica. Este fato também explica o maior conteúdo residual de material ao final da análise do caroço de açaí em relação à celulose purificada.

Tabela 1 - Temperatura inicial, final e de máxima degradação para: caroço de açaí (a), caroço de açaí após tratamento alcalino (b), celulose de caroço de açaí (c), *nanowhiskers* (d) e nanocristais de celulose (e).

Região de degradação da celulose					
Amostra	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{max} (°C)	Perda de massa (%)	Massa residual em 600°C (%)
Caroço de açaí	271,52	317,25	295,22	44,15	23,02
Caroço de açaí após tratamento alcalino	298,57	343,86	308,60	52,94	14,79
Celulose purificada	299,62	338,23	315,96	61,61	11,70
<i>Nanowhiskers</i> de celulose	294,65	341,01	316,14	50,76	28,90
Nanofibras de celulose	275,24	335,49	305,48	51,61	18,96

A degradação térmica máxima da celulose purificada ocorreu em aproximadamente 316 °C, o que é característico da pirólise da celulose, tendo em vista a temperatura de degradação obtida para a celulose purificada a partir de outros resíduos agroindustriais, como do caroço de manga, com T_{max} em 329°C (HENRIQUE et al., 2013), e

das sementes de limão, com $T_{\max}$ 358 °C (ZHANG et al., 2020b). O processo de perda de massa causado pela decomposição da celulose decorreu de três fenômenos concomitantes na sua estrutura polimérica: despolimerização, desidratação e rompimento das ligações glicosídicas (HENRIQUE et al., 2013).

Com relação aos *nanowhiskers* e às nanofibras de celulose, é possível observar a redução de aproximadamente 10 % na perda de massa em relação à celulose purificada. Isso indica aumento na estabilidade térmica de ambos os materiais, o que está associado à remoção de regiões amorfas da celulose nos processos de hidrólise. Martins (2016) justifica que o uso do ácido sulfúrico na hidrólise ácida promove a incorporação de grupos sulfato na superfície dos *nanowhiskers* de celulose, que exerceriam efeito catalítico nas reações de degradação térmica. No entanto, este resultado não foi observado no presente estudo. Mariano, El Kissi e Dufresne (2014) reportam que o processo de neutralização realizado após a hidrólise ácida tem o potencial de atenuar este efeito.

Para as nanofibras de celulose, foi observada redução na temperatura inicial de degradação em cerca de 20 °C. Resultados semelhantes também foram encontrados por Jiang e Hsieh (2015), que atribuem este fenômeno ao aumento da área superficial das nanofibras, que ficam mais expostas ao calor e às rupturas estruturais. Este fato corrobora que o processo de hidrólise e formação das nanoestruturas foi mais efetivo com o tratamento por enzimas (LIU et al., 2016) e que foi mantida a alta estabilidade térmica do material. Desta forma, tanto os *nanowhiskers* quanto as nanofibras de celulose podem ser aplicados como aditivos em nanocompósitos poliméricos. Estes nanomateriais podem ser utilizados, especialmente, na produção de embalagens, considerando as altas temperaturas às quais estes materiais são submetidos durante o processamento (OLIVEIRA et al., 2019).

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível realizar a extração de celulose a partir do caroço de açaí. A eficiência do tratamento químico para purificação, cujo rendimento global foi de 12 %, foi evidenciada pelos seguintes resultados: aparecimento das fibras de celulose nas micrografias de MEV após o tratamento químico; redução de intensidade das bandas em 1517 cm^{-1} e 1731 cm^{-1} nos espectros de FTIR; surgimento de um pico em $2\theta = 13^\circ$ nos difratogramas de DRX; e aumento na perda de massa de 44,1 % (caroço de açaí) para 61,6 % (celulose purificada). A partir da celulose purificada, nanofibras de celulose ($d = 149 \pm 17\text{nm}$) foram obtidas por hidrólise enzimática e *nanowhiskers* de celulose foram obtidos por hidrólise

ácida. Ambos os nanomateriais apresentaram estabilidade térmica superior à da celulose purificada, com perda de massa aproximadamente 10 % inferior na região de degradação térmica. Dentre os dois métodos de hidrólise, conclui-se que o tratamento enzimático foi mais eficiente em hidrolisar completamente a celulose e sugere-se que as condições de hidrólise ácida devem ser aprimoradas, aumentando a concentração de ácido sulfúrico utilizada. De acordo com os resultados obtidos, sugere-se que os nanomateriais podem ser utilizados como aditivos em nanocompósitos poliméricos, com a finalidade de melhorar suas propriedades térmicas e, no caso das nanofibras de celulose, das propriedades de barreira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 557–565, 2008.
- COELHO, C. C. S.; SILVA, R. B. S.; CARVALHO, C. W. P.; ROSSI, A. L.; TEIXEIRA, J. A.; FREITAS-SILVA, O.; CABRAL, L. M. C. Cellulose nanocrystals from grape pomace and their use for the development of starch-based nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 1048–1061, 2020.
- DAI, H.; OU, S.; HUANG, Y.; HUANG, H. Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. **Cellulose**, v. 25, n. 3, p. 1743–1756, 2018.
- DUFRESNE, A. Nanocellulose Processing Properties and Potential Applications. **Current Forestry Reports**, 2019.
- HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 644–653, 2015.
- HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202–209, 2013.
- ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R.; ZAINUDIN, E. S. Sugar palm nanofibrillated cellulose (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr): Effect of cycles on their yield, physic-chemical, morphological and thermal behavior. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 123, p. 379–388, 2019.
- JIANG, F.; HSIEH, Y. LO. Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 60–68, 2015.
- LEITE, A. L. M. P.; ZANON, C. D.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. **Carbohydrate Polymers**, v.

157, p. 962–970, 2017.

LU, P.; YANG, Y.; LIU, R.; LIU, X.; MA, J.; WU, M.; WANG, S. Preparation of sugarcane bagasse nanocellulose hydrogel as a colourimetric freshness indicator for intelligent food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 249, p. 116831, 2020.

LU, P.; HSIEH, Y. LO. Cellulose isolation and core-shell nanostructures of cellulose nanocrystals from chardonnay grape skins. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2546–2553, 2012.

MAGATON, A. DA S.; PILO-VELOSO, D.; COLODETTE, J. L. CARACTERIZAÇÃO DAS O-ACETIL-(4-O-METILGLICURONO)XILANAS ISOLADAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus urograndis*. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1085–1088, 2008.

MAHMUD, M. M.; PERVEEN, A.; JAHAN, R. A.; MATIN, M. A.; WONG, S. Y.; LI, X.; ARAFAT, M. T. Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 969–976, 2019.

MALLADI, R.; NAGALAKSHMAIAH, M.; ROBERT, M. ELKOUN, SAID. Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 3, p. 2807–2828, 2018.

MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791–806, 2014.

MARTÍNEZ-SANZ, M.; LOPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 228–236, 2011.

MELIKOĞLU, A. Y.; BILEK, S. E.; CESUR, S. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, n. January, p. 330–337, 2019.

MONTEIRO, A. F.; MIGUEZ, I. S.; SILVA, J. P. R.B.; SILVA, A. S. High concentration and yield production of mannose from açai (*Euterpe oleracea* Mart.) seeds via mannanase-catalyzed hydrolysis. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2019.

NADUPARAMBATH, S.; JINITHA, T.V.; SHANIBA, V.; SREEJITH, M.P.; BALAN, A. K.; PURUSHOTHAMAN, E. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, n. April 2017, p. 13–20, 2018.

NADUPARAMBATH, S.; PURUSHOTHAMAN, E. Sago seed shell: determination of the composition and isolation of microcrystalline cellulose (MCC). **Cellulose**, v. 23, n. 3, p. 1803–1812, 2016.

OLIVEIRA, F.B.; BRAS, J.; PIMENTA, M. T. B.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N. Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 48–57, 2016.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; LIMA, K. O.; HALAL, S. L. M.; ROSA, G. S.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, v. 221, p. 153–160, 2017.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; HALAL, S. L. M.; BERTOLDI, F. C. DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. DA R. Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 175–184, 2019.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; FONSECA, L. M.; SILVA, F. T.; ROCHA, J. C.; ZAVAREZE, E. R. Characterization of aerogels as bioactive delivery vehicles produced through the valorization of yerba-mate (*Illex paraguariensis*). **Food Hydrocolloids**, v. 107, n. October 2019, 2020.

OLIVEIRA, J. A. R.; KOMESU, A.; MACIEL FILHO, R. IEL. Hydrothermal pretreatment for enhancing enzymatic hydrolysis of seeds of açai (*Euterpe oleracea*) and sugar recovery. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 787–792, 2014.

PELISSARI, F. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 417–432, 2014.

PEREIRA, B.; ARANTES, V. Production of cellulose nanocrystals integrated into a biochemical sugar platform process via enzymatic hydrolysis at high solid loading. **Industrial Crops and Products**, v. 152, n. December 2019, 2020.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, v. 144, p. 696–703, 2015.

RASHID, S.; DUTTA, H. Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks. **Industrial Crops and Products**, v. 154, n. July 2019, 2020.

RODRIGUES, R. B.; LICHTENTHÄLER, R.; ZIMMERMANN, B. F.; PAPAGIANNOPOULOS, M.; FABRICIUS, H.; MARX, F.; MAIA, J. G.S.; ALMEIDA, O. Total oxidant scavenging capacity of *Euterpe oleracea* Mart. (açai) seeds and identification of their polyphenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 4162–4167, 2006.

SANTOS, V. O.; QUEIROZ, L. S.; ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C.P.; GUIMARÃES, M. N.; COSTA, C. E.F.; CHAAR, J. S. SOUZA, L. K.C. Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, n. August, p. 100553, 2020.

TANAKA, R.; SAITO, T.; ISHII, D.; ISOGAI, A. Determination of nanocellulose fibril length by shear viscosity measurement. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1581–1589, 2014.

VARANASI, S.; HE, R.; BATCHELOR, W. Estimation of cellulose nanofibre aspect ratio

from measurements of fibre suspension gel point. **Cellulose**, v. 20, n. 4, p. 1885–1896, 2013.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, n. 12, p. 3486–3493, 2007.

WIJAYA, C. J.; SAPUTRA, S. N.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; LIN, C. X.; KURNIAWAN, A.; JU, Y. H.; ISMADJI, S. Cellulose nanocrystals from passion fruit peels waste as antibiotic drug carrier. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 370–376, 2017.

ZAVARIZE, D. G. Insights on preparation and characteristics of KOH-doped carbons derived from an abundant agroindustrial waste in Brazil: Amazon açai berry seeds. **Bioresource Technology Reports**, v. 13, n. November 2020, p. 100611, 2021.

ZHANG, H.; CHEN, Y.; WANG, S.; MA, L.; YU, Y.; DAI, H.; ZHANG, Y. Extraction and comparison of cellulose nanocrystals from lemon (*Citrus limon*) seeds using sulfuric acid hydrolysis and oxidation methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 238, n. 2, 2020b.

CAPÍTULO IV

5 CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho a celulose foi obtida, de forma inédita, a partir do caroço do fruto açaí. A partir do tratamento químico do material, que consistiu em etapas de deslignificação e branqueamento, foi possível obter a celulose purificada com rendimento global de 12 %. O aparecimento das fibras de celulose nas micrografias de MEV após o tratamento químico; a redução de intensidade das bandas em 1517 cm^{-1} e 1731 cm^{-1} nos espectros de FTIR; o surgimento de um pico em $2\theta = 13^\circ$ nos difratogramas de DRX; e o aumento na perda de massa de 44,1 % (caroço de açaí) para 61,6 % (celulose purificada) na análise termogravimétrica evidenciaram a purificação de celulose. As pesquisas em nanotecnologia têm fornecido perspectivas promissoras com a obtenção e aplicação de nanomateriais de celulose a partir de resíduos agroindustriais. Desta forma, a partir da celulose purificada foi possível desenvolver nanofibras de celulose ($d = 149 \pm 17\text{nm}$) por hidrólise enzimática e *nanowhiskers* de celulose por hidrólise ácida. Ambos os nanomateriais apresentaram estabilidade térmica superior à da celulose purificada, com perda de massa aproximadamente 10 % inferior na curva de degradação térmica da análise termogravimétrica. Portanto, sugere-se que estes materiais podem ser utilizados na elaboração de bionanocompósitos. As condições de hidrólise ácida devem, contudo, ser aprimoradas de modo que resultem na hidrólise completa da celulose de caroço de açaí. Dentre os processos de hidrólise avaliados, conclui-se que o tratamento com celulase foi mais efetivo em hidrolisar completamente a celulose de caroço de açaí, representando uma alternativa ambientalmente mais sustentável frente à hidrólise ácida. Os resultados obtidos neste estudo fornecem alternativa ainda não explorada para a valorização do caroço de açaí. O estudo também contribui para minimizar os aspectos ambientais e sanitários negativos observados nas regiões produtoras de açaí localizadas na região norte do Brasil.

CAPÍTULO V

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar novas condições de hidrólise ácida para promover a hidrólise mais efetiva dos *nanowhiskers* de celulose;
- Utilizar as nanofibras ou *nanowhiskers* de celulose de caroço de açaí como um aditivo em outras matrizes poliméricas e avaliar a sua influência nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira destes materiais, a fim de propor sua aplicação em embalagens para alimentos;
- Realizar a extração das substâncias bioativas do caroço de açaí, com a finalidade de incorporá-las nas formulações anteriormente citadas e propor a elaboração de um filme ativo biodegradável;
- Estudar o aproveitamento dos açúcares precursores das hemiceluloses como substrato para cultivo de microrganismos, a fim de utilizar a maior parcela possível deste resíduo agroindustrial.

7 RESÍDUOS GERADOS E DESTINO

Os resíduos químicos gerados durante o desenvolvimento deste trabalho foram o extrato alcalino obtido das etapas de deslignificação e branqueamento do caroço de açaí (resíduos inorgânicos alcalinos), bem como o ácido sulfúrico residual da reação de hidrólise ácida da celulose (resíduo inorgânico ácido). Todos os resíduos foram segregados em frascos apropriados e classificados de acordo com as normas do Núcleo de Planejamento Ambiental da Universidade Federal de Pelotas/RS, onde a etapa experimental deste estudo foi realizada. Posteriormente, estes frascos foram recolhidos pela empresa responsável pelo gerenciamento de resíduos.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-HAMID, A. M.; SOLBIATI, J. O.; CANN, I. K. O. Insights into Lignin Degradation and its Potential Industrial Applications. In: SARIASLANI, S.; GADD, G.M. **Advances in Applied Microbiology**. v. 82, p. 1–28, 2013.
- ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963–979, 2012.
- ADELWÖHRER, C.; YONEDA, Y.; NAKATSUBO, F.; ROSENAU, T. Synthesis of the perdeuterated cellulose solvents N-methylmorpholine N-oxide (NMMO-d11) and N,N-dimethylacetamide (DMAC-d9). **Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals**, v. 51, n. 1, p. 28–32, 2008.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 557–565, 2008.
- ARAÚJO, A. C. C. **Composição química monomérica da lignina da madeira de Eucalyptus spp. para produção de carvão vegetal**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras. Orientador: Paulo Fernando Trugilho.
- ATILA, D.; KESKIN, D.; TEZCANER, A. Cellulose acetate based 3-dimensional electrospun scaffolds for skin tissue engineering applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 251–261, 2015.
- ÁVILA, P. S. **ESTUDO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO ALCALINA E HIDRÓLISE ENZIMÁTICA PARA PRODUÇÃO DE POLPA SOLÚVEL GRAU ACETATO**. 2016. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa. Orientador: Jorge Luiz Colodette.
- BHATTACHARYYA, D.; SUBASINGHE, A.; KIM, N. K. Chapter 4 - Natural fibers: Their composites and flammability characterizations. In: FRIEDRICH, K.; BREUER, U. **Multifunctionality of Polymer Composites**. Oxford: William Andrew Publishing, p. 102–143, 2015.
- BURATTO, R. T.; HOYOS, E. G.; COCERO, M. J. MARTÍN, A. Impregnation of açai residue extracts in silica-aerogel. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 146, p. 120–127, 2019.
- CHOUDHURY, A. K. R. Chapter 10 - Sustainable chemical technologies for textile production. In: MUTHU, S. S. **Sustainable Fibres and Textiles**. Woodhead Publishing, p. 267–322, 2017.
- COELHO, C. C. S.; SILVA, R. B. S.; CARVALHO, C. W. P.; ROSSI, A. L.; TEIXEIRA, J. A.; FREITAS-SILVA, O.; CABRAL, L. M. C. Cellulose nanocrystals from grape pomace and their use for the development of starch-based nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 1048–1061, 2020.

COELHO, D. B.; ZIRLIS, C.; TOLEDO, G. C.; FONSECA, R. N. **Cadeias Globais de Valor – Volume 2 – 2017 - Setor do Açaí**. Disponível em: <<https://ri.espm.br/wp-content/uploads/2018/08/Setor-do-Açaí.pdf>>. Acesso em: 26 nov. 2020.

CONAB. **Análise Mensal - Açaí (fruto), Março de 2019**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-acai>>. Acesso em: 12 nov. 2020.

CREDOU, J.; BERTHELOT, T. Cellulose: From biocompatible to bioactive material. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 30, p. 4767–4788, 2014.

DAI, H.; OU, S.; HUANG, Y.; HUANG, H. Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. **Cellulose**, v. 25, n. 3, p. 1743–1756, 2018.

DUFRESNE, A. Nanocellulose Processing Properties and Potential Applications. **Current Forestry Reports**, 2019.

EWULONU, C. M.; LIU, X.; WU, M.; YONG, H. Lignin-Containing Cellulose Nanomaterials: A Promising New Nanomaterial for Numerous Applications. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 4, n. 1, p. 3–10, 2019.

Facts about Paper - Verband Deutscher Papierfabriken. Disponível em: <https://www.vdp-online.de/fileadmin/0002-VDP/07_Dateien/7_Publikationen/Kompass_en.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2020.

FAO. **FAOSTAT - Production/Yield quantities of Sugar cane in World**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>>. Acesso em 24 de janeiro de 2021.

FAO. **Crop Prospects and Food Situation - Quarterly Global Report No. 2, July 2020**. Roma, 2020a.

FAO. **Medium-term Outlook: Prospects for global production and trade in bananas and tropical fruits 2019 to 2028**. Roma, 2020b.

FAO. **The State of Food and Agriculture 2019. Moving forward on food loss and waste reduction**. Roma, 2019.

FENG, Y. H.; CHENG, T. Y.; YANG, W. G.; MA, P. T.; HE, H. Z.; YIN, X. C.; YU, X. X. Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 111, n. November 2017, p. 285–291, 2018.

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

FRENCH, A. D. Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important. **Cellulose**, v. 24, n. 11, p. 4605–4609, 19 nov. 2017.

FRIEND, D. F. L.; GONZÁLEZ, M. E. L.; CARABALLO, M. M.; QUEIROZ, A. A. A. Biological properties of electrospun cellulose scaffolds from biomass. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 30, n. 15, p. 1399–1414, 2019.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010.

GLASSER, W. G.; ATALLA, R. H.; BLACKWELL, J.; BROWN, R. M.; BURCHARD, W.; FRENCH, A. D. KLEMM, D. O.; NAVARD, P.; NISHIYAMA, Y. Erratum to: About the structure of cellulose: Debating the Lindman hypothesis. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 599, 2012a.

GLASSER, W. G.; ATALLA, R. H.; BLACKWELL, J.; BROWN, R. M.; BURCHARD, W.; FRENCH, A. D. KLEMM, D. O.; NISHIYAMA, Y. About the structure of cellulose: Debating the Lindman hypothesis. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 589–598, 2012b.

HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 644–653, 2015.

HAMAD, A. A.; HASSOUNA, M. S.; SHALABY, T. I.; ELKADY, M. F.; ELKAWI, M. A. A.; HAMAD, H. A. Electrospun cellulose acetate nanofiber incorporated with hydroxyapatite for removal of heavy metals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, n. xxxx, p. 1299–1313, 2020.

HANDERSON, A.; GALEANO, G. **FLORA NEOTROPICA: Euterpe, Prestoea and Neonicholsonia (Palmae)**. New York: The New York Botanical Garden, 1996.

HAO, L C; SAPUAN, S M; HASSAN, M R; SHEL TAMI, R. M. Natural fiber reinforced vinyl polymer composites. In: SAPUAN, S.M.; ISMAIL, H.; ZAINUDIN, E.S. **Natural Fibre Reinforced Vinyl Ester and Vinyl Polymer Composites**. Woodhead Publishing, p. 27–70, 2018.

HÄRDELIN, L.; THUNBERG, J.; PERZON, E.; WESTMAN, G.; WALKENSTRÖM, P.; GATENHOLM, P. Electrospinning of Cellulose Nanofibers from Ionic Liquids: The Effect of Different Cosolvents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 1901–1909, 2012.

HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202–209, 2013.

HOMMA, A. K. O.; NOGUEIRA, O. L.; MENEZES, A. J. E. A.; CARVALHO, J. E. U.; NICOLI, C. M. L.; MATOS, G. B. AÇAÍ: NOVOS DESAFIOS E TENDÊNCIAS. **Amazônia Ciência e Desenvolvimento**, v. 1, n. 2, p. 7–23, 2006.

IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2018**. Rio de Janeiro: IBGE, 2019.

IBRAHIM, S.; RIAHI, O.; SAID, S. M.; SABRI, M. F.M. ROZALI, S. Biopolymers From Crop Plants. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, p. 1–10, 2019.

ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R.; ZAINUDIN, E. S. Sugar palm nanofibrillated cellulose (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr): Effect of cycles on their yield,

physic-chemical, morphological and thermal behavior. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 123, p. 379–388, 2019.

JIANG, F.; HSIEH, Y. LO. Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 60–68, 2015.

JIANG, Z.; HU, C. Selective extraction and conversion of lignin in actual biomass to monophenols: A review. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 947–956, 2016.

JONES, D. L. **Palms: throughout the world**. Washington: Smithsonian Institution, 1995.

JONOOBI, M.; OLADI, R.; DAVOUDPOUR, Y.; OKSMAN, K.; DUFRESNE, A.; HAMZEH, Y.; DAVOODI, R. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 935–969, 2015.

KIST, B. B.; SANTOS, C. E.; CARVALHO, C. B.; ROMAR, R. **Anuário Brasileiro de Horti&Fruti 2019 - Brazilian Horti&Fruti Yearbook**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2018.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

LACERDA, L. M.; NUNES, A. O.; PAIVA, J. M. F.; MORIS, V. A. S. Evaluation of environmental impacts of an industrial process using virgin and recycled polycarbonate raw material. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 6, p. 1103–1113, 2019.

LAM, N. T.; CHOLLAKUP, R.; SMITTHIPONG, W.; NIMCHUA, T.; SUKYAI, P. Utilizing cellulose from sugarcane bagasse mixed with poly(vinyl alcohol) for tissue engineering scaffold fabrication. **Industrial Crops and Products**, v. 100, p. 183–197, 2017.

LEITE, A. L. M. P.; ZANON, C. D.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 962–970, 2017.

LIU, D.; SUN, X.; TIAN, H.; MAITI, S.; MA, Z. Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites. **Cellulose**, v. 20, n. 6, p. 2981–2989, 2013.

LU, P.; YANG, Y.; LIU, R.; LIU, X.; MA, J.; WU, M.; WANG, S. Preparation of sugarcane bagasse nanocellulose hydrogel as a colourimetric freshness indicator for intelligent food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 249, p. 116831, 2020.

LU, P.; HSIEH, Y. LO. Cellulose isolation and core-shell nanostructures of cellulose nanocrystals from chardonnay grape skins. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2546–2553, 2012.

LUCAS, B. F.; ZAMBIAZI, R. C.; COSTA, J. A. V. Biocompounds and physical properties of açaí pulp dried by different methods. **LWT**, v. 98, p. 335–340, 2018.

MAGATON, A. DA S.; PILÓ-VELOSO, D.; COLODETTE, J. L. CARACTERIZAÇÃO DAS O-ACETIL-(4-O-METILGLICURONO)XILANAS ISOLADAS DA MADEIRA DE

Eucalyptus urograndis. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1085–1088, 2008.

MAHMUD, M. M.; PERVEEN, A.; JAHAN, R. A.; MATIN, M. A.; WONG, S. Y.; LI, X.; ARAFAT, M. T. Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 969–976, 2019.

MALLADI, R.; NAGALAKSHMAIAH, M.; ROBERT, M.; ELKOUN, SAID. Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 3, p. 2807–2828, 2018.

MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791–806, 2014.

MARTÍNEZ-SANZ, M.; LOPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 228–236, 2011.

MARTINS, D. F. **Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim Mombaça na produção de nanocristais de celulose com diferentes estruturas polimórficas**. Douglas Ferreira Martins **Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim M**. 2016. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Orientador: Rosana Maria Nascimento de Assunção.

MEDRONHO, B.; ROMANO, A.; MIGUEL, M. G.; STIGSSON, L.; LINDMAN, B. Rationalizing cellulose (in)solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 581–587, 2012.

MELIKOĞLU, A. Y.; BILEK, S. E.; CESUR, S. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, n. January, p. 330–337, 2019.

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.

MONTEIRO, A. F.; MIGUEZ, I. S.; SILVA, J. P. R.B.; SILVA, A. S. High concentration and yield production of mannose from açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) seeds via mannanase-catalyzed hydrolysis. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2019.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. **Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites**. v. 40, n.7, p. 3941–3994, 2011.

MORAIS, M. G.; VAZ, B. S.; MORAIS, E. G.; COSTA, J. A. V. Biological Effects of *Spirulina* (*Arthrospira*) Biopolymers and Biomass in the Development of Nanostructured Scaffolds. **BioMed Research International**, v. 2014, 2014.

MOREIRA, J. B.; MORAIS, M.G.; MORAIS, E.G.; VAZ, B.S.; COSTA, J.A.V. Electrospun

Polymeric Nanofibers in Food Packaging. In: GRUMEZESCU, A.M.; HOLBAN, A.M. **Impact of Nanoscience in the Food Industry**: Academic Press, v. 12, p. 387-417, 2018.

NADUPARAMBATH, S.; JINITHA, T.V.; SHANIBA, V.; SREEJITH, M.P.; BALAN, A. K.; PURUSHOTHAMAN, E. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, n. April 2017, p. 13–20, 2018.

NADUPARAMBATH, S.; PURUSHOTHAMAN, E. Sago seed shell: determination of the composition and isolation of microcrystalline cellulose (MCC). **Cellulose**, v. 23, n. 3, p. 1803–1812, 2016.

O’SULLIVAN, A. C. Cellulose: The structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173–207, 1997.

OHRING, M. Structure of Solids. **Engineering Materials Science**, p. 71– IV, 1995.

OLIVEIRA, F.B.; BRAS, J.; PIMENTA, M. T. B.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N. Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 48–57, 2016.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; LIMA, K. O.; HALAL, S. L. M.; ROSA, G. S.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, v. 221, p. 153–160, 2017.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; HALAL, S. L. M.; BERTOLDI, F. C. DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. DA R. Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 175–184, 2019.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; FONSECA, L. M.; SILVA, F. T.; ROCHA, J. C.; ZAVAREZE, E. R. Characterization of aerogels as bioactive delivery vehicles produced through the valorization of yerba-mate (*Illex paraguariensis*). **Food Hydrocolloids**, v. 107, n. October 2019, 2020.

OLIVEIRA, J. A. R.; KOMESU, A.; MACIEL FILHO, R. IEL. Hydrothermal pretreatment for enhancing enzymatic hydrolysis of seeds of açai (*euterpe oleracea*) and sugar recovery. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 787–792, 2014.

PELISSARI, F. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 417–432, 2014.

PELLIS, A.; MALINCONICO, M.; GUARNERI, A.; GARDOSI, L. Renewable polymers and plastics: Performance beyond the green. **New Biotechnology**, v. 60, n. October 2020, p. 146–158, 2021.

PEREIRA, B.; ARANTES, V. Production of cellulose nanocrystals integrated into a biochemical sugar platform process via enzymatic hydrolysis at high solid loading. **Industrial Crops and Products**, v. 152, n. December 2019, 2020.

PIRANI, S.; ABUSHAMMALA, H. M. N.; HASHAIKEH, R. Preparation and characterization of electrospun PLA/nanocrystalline cellulose-based composites. **Journal of**

Applied Polymer Science, v. 130, n. 5, p. 3345–3354, 2013.

PITTARATE, C.; YOOVIDHYA, T.; SRICHUMPUANG, W.; INTASANTA, N.; WONGSASULAK, S. Effects of poly(ethylene oxide) and ZnO nanoparticles on the morphology, tensile and thermal properties of cellulose acetate nanocomposite fibrous film. **Polymer Journal**, v. 43, n. 12, p. 978–986, 2011.

QUEIROZ, L. S.; SOUZA, L. K. C.; THOMAZ, K. T. C. LIMA, E. T. L.; ROCHA FILHO, G. N.; NASCIMENTO, L. A. S.; PIRES, L. H. O. FAIAL, K. C. F. COSTA, C. E. F. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110868, 2020.

RAMAKRISHNA, S.; FUKIHARA, K.; TEO, W.E.; LIM, T.C.; MA, Z. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.

RAMAMOORTHY, S. K.; SKRIFVARS, M.; PERSSON, A. A review of natural fibers used in biocomposites: Plant, animal and regenerated cellulose fibers. **Polymer Reviews**, v. 55, n. 1, p. 107–162, 2015.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, v. 144, p. 696–703, 2015.

RASHID, S.; DUTTA, H. Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks. **Industrial Crops and Products**, v. 154, n. July 2019, 2020.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K. Exploitation of Food Industry Waste for High-Value Products. **Trends in Biotechnology**, v. 34, n. 1, p. 58–69, 2016.

RESHMY, R.; PHILIP, E.; PAUL, S. A.; MADHAVAN, A.; SINDHU, R.; BINOD, P.; PANDEY, A.; SIROHI, R. Nanocellulose-based products for sustainable applications recent trends and possibilities. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 19, p. 779–806, 2020.

ROBLES-GARCÍA, M. A.; DEL-TORO-SÁNCHEZ, C. L.; MÁRQUEZ-RÍOS, E.; BARRERA-RODRÍGUEZ, A.; AGUILAR, J.; AGUILAR, J. A.; REYNOSO-MARÍN, F. J.; CEJA, I.; DÓRAME-MIRANDA, R.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, F. Nanofibers of cellulose bagasse from Agave tequilana Weber var. azul by electrospinning: preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, n. January, p. 69–74, 2018.

ROCHA, A P M.; CARVALHO, L.C.R.M.; SOUSA, M A V.; MADEIRA, S. V. F.; SOUSA, P. J. C.; TANO, T.; SCHINI-KERTH, V. B.; RESENDE, A. C.; MOURA, R. S. Endothelium-dependent vasodilator effect of Euterpe oleracea Mart. (Açaí) extracts in mesenteric vascular bed of the rat. **Vascular Pharmacology**, v. 46, n. 2, p. 97–104, 2007.

ROCHA, A.P.M.; RESENDE, A.C.; SOUZA, M.A.V.; CARVALHO, L.C.R.M.; SOUSA, P.J.C.; TANO, T.; CRIDDLE, D.N.; PORTO, L.C.; VALENCA, S.S.; MOURA, R.S. Antihypertensive Effects and Antioxidant Action of a Hydro-Alcoholic Extract Obtained from Fruits of Euterpe oleracea Mart. (Acai). **Journal of Pharmacology and Toxicology**, v. 3, n. 6, p. 435–448, 2008.

RODRIGUES, R. B.; LICHTENTHÄLER, R.; ZIMMERMANN, B. F.; PAPAGIANNOPOULOS, M.; FABRICIUS, H.; MARX, F.; MAIA, J. G.S.; ALMEIDA, O. Total oxidant scavenging capacity of *Euterpe oleracea* Mart. (açai) seeds and identification of their polyphenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 4162–4167, 2006.

SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 30, n. 5, p. 279–291, 2003.

SALEHUDIN, M. H.; SALLEH, E.; MAMAT, S. N. H.; MUHAMAD, I. I. Starch based Active Packaging Film Reinforced with Empty Fruit Bunch (EFB) Cellulose Nanofiber. **Procedia Chemistry**, v. 9, p. 23–33, 2014.

SANTOS, D. A.; OLIVEIRA, M. M.; CURVELO, A. A. S.; FONSECA, L. P.; PORTO, A. L. M. Hydrolysis of cellulose from sugarcane bagasse by cellulases from marine-derived fungi strains. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 121, p. 66–78, 2017.

SANTOS, V. O.; QUEIROZ, L. S.; ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C.P.; GUIMARÃES, M. N.; COSTA, C. E.F.; CHAAR, J. S. SOUZA, L. K.C. Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, n. August, p. 100553, 2020.

SATO, M. K.; LIMA, H. V.; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S.; MOONEY, S. J.; CLARKE, M. PEDROSO, A. J. S.; MAIA, C. M. B. F. Biochar as a sustainable alternative to açai waste disposal in Amazon, Brazil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 139, p. 36–46, 2020.

SHARMA, A.; THAKUR, M.; BHATTACHARYA, M.; MANDAL, T.; GOSWAMI, S. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. **Biotechnology Reports**, v. 21, n. 2018, p. e00316, 2019.

SHARMILA, G.; MUTHUKUMARAN, C.; KUMAR, N. M.; SIVAKUMAR, V. M.; THIRUMARIMURUGAN, M. Chapter 12 - Food waste valorization for biopolymer production. In: VARJANI, S.; PANDEY, A.; GNANSOUNOU, E.; KHANAL, S.K.; RAVEENDRAN, S. **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**. Elsevier, p. 233–249, 2020.

SILVA, C. K.; MASTRANTONIO, D. J. S.; COSTA, J.A.V; MORAIS, M.G. Innovative pH sensors developed from ultrafine fibers containing açai (*Euterpe oleracea*) extract. **Food Chemistry**, v. 294, p. 397–404, 2019.

SIQUEIRA, G. A. Efeito da lignina de bagaços de cana-de-açúcar pré-tratados na hidrólise enzimática da celulose. 2015.

STAUDINGER, H. Über Polymerisation. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, v. 53, n. 6, p. 1073–1085, 1920.

STAUDINGER, H. **DIE HOCHMOLEKULAREN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN**. Berlin: Verlag Von Julius Springer, 1932.

TAJARUDIN, H.A.; AZMI, M.S; MAKHTAR, M.M.Z.; OTHMAN, M.F; AHMAD, M. I. Chapter 5: Second-Generation Bioethanol: Advancement of Ethanologenic Microorganisms Toward Industrial Production. In: YASER, A.Z. **Green Engineering for Campus Sustainability**. Singapore: Springer Singapore. p. 61–79, 2020.

TANAKA, R.; SAITO, T.; ISHII, D.; ISOGAI, A. Determination of nanocellulose fibril length by shear viscosity measurement. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1581–1589, 2014.

TORRES, E. M. A. Evolução da Indústria Petroquímica Brasileira. **Química Nova**, v. 20, p. 49–54, 1997.

VARANASI, S.; HE, R.; BATCHELOR, W. Estimation of cellulose nanofibre aspect ratio from measurements of fibre suspension gel point. **Cellulose**, v. 20, n. 4, p. 1885–1896, 2013.

WANG, J.; TAVAKOLI, J.; TANG, Y. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, n. May, p. 63–76, 2019.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, n. 12, p. 3486–3493, 2007.

WIJAYA, C. J.; SAPUTRA, S. N.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; LIN, C. X.; KURNIAWAN, A.; JU, Y. H.; ISMADJI, S. Cellulose nanocrystals from passion fruit peels waste as antibiotic drug carrier. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 370–376, 2017.

YAMAGUCHI, K. K. L.; PEREIRA, L. F. R.; LAMARÃO, C. V.; LIMA, E. S. VEIGA-JUNIOR, V. F. Amazon acai: Chemistry and biological activities: A review. **Food Chemistry**, v. 179, p. 137–151, 2015.

YAN, L.; GAO, Z. Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution. **Cellulose**, v. 15, n. 6, p. 789–796, 2008.

ZAMAN, A.; HUANG, F.; JIANG, M.; WEI, W.; ZHOU, Z. Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review. **Energy and Built Environment**, v. 1, n. 1, p. 60–76, 2020.

ZAVARIZE, D. G. Insights on preparation and characteristics of KOH-doped carbons derived from an abundant agroindustrial waste in Brazil: Amazon açaí berry seeds. **Bioresource Technology Reports**, v. 13, n. November 2020, p. 100611, 2021.

ZHANG, H.; LIU, Y.; CUI, S.; ZHOU, Y.; HU, J.; MA, J.; LIU, Y. Cellulose nanofibers electrospun from aqueous conditions. **Cellulose**, v. 5, 2020a.

ZHANG, H.; CHEN, Y.; WANG, S.; MA, L.; YU, Y.; DAI, H.; ZHANG, Y. Extraction and comparison of cellulose nanocrystals from lemon (Citrus limon) seeds using sulfuric acid hydrolysis and oxidation methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 238, n. 2, 2020b.

ZHAO, G.; LYU, X.; LEE, J.; CUI, X.; CHEN, W. Biodegradable and transparent cellulose film prepared eco-friendly from durian rind for packaging application. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, n. May, p. 100345, set. 2019.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives**. Berlin: Heidelberg: Springer Berlin, 2008.