

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS DE CELULOSE CONTENDO LIGNINA  
RESIDUAL A PARTIR DA MADEIRA DE SERINGUEIRA E SUA APLICAÇÃO EM  
FILMES NANOCOMPÓSITOS COM CASEÍNA”**

**Maycon Jhony Silva\***

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTOR(A) EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA.

**Orientador(a): Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso**

**Coorientador(a): Dra. Maria Alice Martins**

**\* bolsista (CNPq)**

**São Carlos - SP  
2023**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Maycon Jhony Silva, realizada em 11/10/2023.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (EMBRAPA)

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (UFSCar)

Profa. Dra. Cristiane Sanchez Farinas (EMBRAPA)

Profa. Dra. Dulce Helena Ferreira de Souza (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Carolina Corrêa Bibbo (Bio Nano Ltda.)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*Aos meus pais, Luzia e João, por estarem presentes na minha jornada pessoal e acadêmica, incentivando-me e fornecendo o suporte necessário para tornar meus sonhos realidade.*

*Dedico com carinho.*

*“Construímos muros demais e pontes de menos”.*

*(Isaac Newton)*

*“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar”.*

*(Josué 01, verso 9)*

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelos caminhos que me fez trilhar e por sempre proporcionar a presença de pessoas maravilhosas em minha trajetória, tanto para me apoiar nos momentos difíceis quanto para celebrar nas conquistas.

Com profunda admiração e gratidão, manifesto meus sinceros agradecimentos ao Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso e à Dra. Maria Alice Martins. Suas orientações, confiança e inúmeras contribuições foram de valor inestimável em minha formação como profissional e como ser humano.

À professora Dra. Clelia Mara de Paula Marques, cuja trajetória inspiradora e amizade genuína me ensinaram valiosas lições durante minha jornada acadêmica. Sempre esteve presente, incentivando-me nos momentos difíceis e compartilhando generosamente seus preciosos conhecimentos.

Aos meus amados pais, irmãos, sobrinhos e familiares, expresso minha profunda gratidão por estarem sempre presentes, mesmo diante da distância. Seus esforços incansáveis para se manterem próximos aquecem meu coração de alegria e amor.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão à minha namorada Larissa, cujo apoio inabalável e amor constante foram a força motriz por trás da conclusão deste trabalho. Sua compreensão, paciência e incentivo foram fundamentais para superar os desafios que surgiram ao longo deste percurso acadêmico.

Aos Amigos Queridos (Wagner, Jocely, Juliana Farinassi, Kátia, Fábria, Luane, Renan, Giu, Henrique, Jéssica, Natalia Evangelista, Thalita e Du), agradeço do fundo do coração por estarem sempre ao meu lado. Vocês tornam a vida mais leve, os risos mais sinceros e os desafios mais fáceis. Cada um de vocês faz parte do que torna a minha jornada tão especial. Agradeço por todas as risadas e memórias. Vocês são incríveis!

Aos meus queridos alunos, ao longo dos dias desafiadores e das etapas complexas desta tese, suas palavras de encorajamento, incentivo e crença no meu trabalho foram verdadeiramente revigorantes. Seja através de gestos simples ou palavras motivadoras, o suporte que vocês proporcionaram foi uma luz que iluminou os caminhos mais difíceis deste percurso.

À Dr<sup>a</sup>. Juliana F. Mendes, à Dr<sup>a</sup>. Thalita Bondancia, à Dr<sup>a</sup>. Jéssica de Aguiar e à Giuliana Franco pela contribuição imensurável para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos estagiários e alunos de iniciação científica do laboratório de látex e borracha natural, em especial a Natalia Evangelista, pela amizade, colaboração e dedicação durante todo o desenvolvimento do trabalho.

A todos os funcionários e colaboradores da Embrapa Instrumentação por proporcionarem um ambiente de trabalho excepcional. Em especial à Alice, Adriana, Silviane e Viviane, pela dedicação e paciência que demonstram no dia a dia de trabalho.

A todas as secretárias do PPGQ – UFSCar, em especial à Cristina.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar) e à Embrapa Instrumentação, pela oportunidade de cursar o doutorado.

Ao CNPq (Proc. CNPq 141678/2019-4) pela concessão da bolsa.

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

## LISTA DE ABREVIATURAS

APTA	Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios
AFM	Microscopia de força atômica
BN	Borracha Natural
Branq (1x)_45min	Nanomateriais obtidos após hidrólise ácida de 45 min a partir da fibra branqueada 1x
Branq (1x)_75min	Nanomateriais obtidos após hidrólise ácida de 75 min a partir da fibra branqueada 1x
Branq (1x)_120min	Nanomateriais obtidos após hidrólise ácida de 120 min a partir da fibra branqueada 1x
Branq (2x)_45min	Nanomateriais obtidos após hidrólise ácida de 45 min a partir da fibra branqueada 2x
Branq (2x)_75min	Nanomateriais obtidos após hidrólise ácida de 75 min a partir da fibra branqueada 2x
Branq (2x)_120min	Nanomateriais obtidos após hidrólise ácida de 120 min a partir da fibra branqueada 2x
Branq (3x)_45min	Nanomateriais obtidos após hidrólise ácida de 45 min a partir da fibra branqueada 3x
Branq (3x)_75min	Nanomateriais obtidos após hidrólise ácida de 75 min a partir da fibra branqueada 3x
Branq (3x)_120min	Nanomateriais obtidos após hidrólise ácida de 120 min a partir da fibra branqueada 3x
CA	Caseína
CNCs	Nanocristais de celulose
CNMs	Nanomateriais de celulose
DRX	Difração de raios X
DTG	Primeira derivada
$\epsilon$	Alongamento na ruptura
EM	Módulo de elasticidade
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
HA-1x	Nanomateriais com maior teor de lignina (Branq (1x)_120min)

HA-3x	Nanomateriais com menor teor de lignina (Branq (3x) _120min)
I.C.	Índice de cristalinidade
LCNCs	Nanocristais de celulose com lignina residual
MEV	Microscopia de Varredura Eletrônica
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
RMN	Ressonância magnética nuclear
TG	Termogravimetria
TS	Resistência à tração
ZP	Potencial Zeta

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Composição química das madeiras macias e duras.....	08
TABELA 2.2 – Artigos publicado de obtenção de nanomateriais de celulose (CNMs) a partir da madeira de seringueira.....	21
TABELA 2.3 – Características gerais das moléculas de caseína.....	23
TABELA 4.1 – Estudo das condições de tratamento alcalino da Fibra <i>in natura</i> .....	34
TABELA 4.2 – Estudo das condições de branqueamento para a fibra após o tratamento alcalino.....	35
TABELA 5.1 – Composição Química, em porcentagem (m/m), da fibra de madeira de seringueira <i>in natura</i> e após os branqueamentos.....	54
TABELA 5.2 – Índice de cristalinidade (I.C.) da fibra <i>in natura</i> , após tratamento alcalino e branqueamento e dos nanomateriais produzidos nos diferentes tempos de hidrólise.....	63
TABELA 5.3 – Atribuições das bandas características da biomassa lignocelulósica e relação com os grupos químicos.....	66
TABELA 5.4 – Comprimento, diâmetro e razão de aspecto (L/D) dos nanomateriais obtidos por microscopia de força atômica (AFM).....	73
TABELA 5.5 – Propriedades térmicas da fibra <i>in natura</i> , após o branqueamento e dos nanomateriais produzidos nos diferentes tempos de hidrólise.....	77
TABELA 5.6 – Propriedades dos nanomateriais selecionados para produção dos filmes nanocompósitos à base de caseína (CA).....	82
TABELA 5.7 – Propriedades térmicas dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x) .....	89
TABELA 5.8 – Propriedades mecânicas - resistência à tração (TS), alongamento na ruptura ( $\epsilon$ ), módulo de elasticidade (EM) - bem como índice de cristalinidade (I.C.%) - dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x) .....	93

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Área destinada à coleta de borracha natural dos principais países produtores e do Brasil em 2021.....	02
FIGURA 1.2 – Área destinada à coleta de borracha natural por regiões do Brasil em 2021.....	03
FIGURA 1.3 – Principais Estados brasileiros produtores de borracha natural em 2021.....	03
FIGURA 2.1 – Representação da estrutura do monômero da celulose.....	09
FIGURA 2.2 – Estrutura química dos biopolímeros (Xilana e Glucomanana) componentes de maior proporção na hemicelulose.....	11
FIGURA 2.3 – Estrutura dos álcoois precursores da lignina.....	12
FIGURA 2.4 – Nomenclatura de nanomateriais de celulose.....	14
FIGURA 2.5 – Representação esquemática da estrutura das fibras vegetais antes e após a hidrólise ácida.....	15
FIGURA 2.6 – Representação do mecanismo da reação de hidrólise ácida.....	16
FIGURA 2.7 – Publicações anuais relacionadas à obtenção de nanocristais de celulose com lignina residual (LCNCs).....	18
FIGURA 2.8 – Representação da distribuição da lignina em suspensões de nanofibrilas de celulose.....	19
FIGURA 2.9 – Principais aminoácido presentes na estrutura da caseína.....	23
FIGURA 2.10 – Ilustração do sistema de laminação contínua ( <i>Casting Contínuo</i> ).....	30
FIGURA 4.1 – Fluxograma descritivo dos tratamentos químicos escolhidos para obtenção de fibras com diferentes teores de lignina.....	36
FIGURA 4.2 – Fluxograma descritivo das condições escolhidas para obtenção de nanomateriais via hidrólise ácida.....	37
FIGURA 5.1 – Caracterização da madeira de seringueira <i>in natura</i> após o processo de limpeza e secagem.....	45
FIGURA 5.2 – Caracterização da fibra <i>in natura</i> e após os tratamentos com hidróxido de sódio (NaOH).....	48
FIGURA 5.3 – Caracterização da fibra <i>in natura</i> e após as etapas de branqueamento.....	51

FIGURA 5.4 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teor de lignina da fibra <i>in natura</i> , após o tratamento alcalino e os branqueamentos.....	53
FIGURA 5.6 – Imagens e micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fibra <i>in natura</i> e após as etapas de branqueamento .....	56
FIGURA 5.7 – Rendimento percentual (A) e Potencial Zeta (B) dos nanomateriais obtidos via hidrólise ácida, em diferentes tempos de reação, a partir da madeira de seringueira tratada quimicamente.....	58
FIGURA 5.8 – Curvas de raios-X e índice de cristalinidade (I.C.) das fibras após as etapas de branqueamento e dos nanomateriais obtidos via hidrólise ácida em diferentes tempos de reação.....	61
FIGURA 5.9 – Espectros de Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das fibras após as etapas de branqueamento e dos nanomateriais obtidos via hidrólise ácida em diferentes tempos de reação.....	65
FIGURA 5.10 – Imagens das suspensões, micrografias obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e as distribuições de comprimento e diâmetro dos nanomateriais obtidos a partir da madeira de seringueira (branqueada 1x) após hidrólise ácida (HA) de 45 min (A—D) e 120 min (E-H).	69
FIGURA 5.11 – Imagens das suspensões, micrografias obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e as distribuições de comprimento e diâmetro dos nanomateriais obtidos a partir da madeira de seringueira (branqueada 2x) após hidrólise ácida (HA) de 45 min (A—D) e 120 min (E-H).	70
FIGURA 5.12 – Imagens das suspensões, micrografias obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e as distribuições de comprimento e diâmetro dos nanomateriais obtidos a partir da madeira de seringueira (branqueada 3x) após hidrólise ácida (HA) de 45 min (A—D) e 120 min (E-H).	71
FIGURA 5.13 – Curvas TG/DTG obtidas em atmosfera inerte das fibras após as etapas de branqueamento e dos nanomateriais obtidos via hidrólise ácida em diferentes tempos de reação.....	75
FIGURA 5.14 – Espectros de RMN de <sup>13</sup> C da fibra <i>in natura</i> , Branqueada (1x) e Branqueada (3x).....	79
FIGURA 5.15 – Espectros de RMN de <sup>13</sup> C da (A) fibra <i>in natura</i> , Branqueada (1x) e Branq (1x)_120min e (B) fibra <i>in natura</i> , Branqueada (3x) e Branq	80

(3x)_120min.....	
FIGURA 5.16 – Curvas de raios X e Índice de cristalinidade (I.C.) dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).....	83
FIGURA 5.17 – Espectros de Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).....	84
FIGURA 5.18 – Aspecto visual (A) e micrografias 1000x (B) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).....	86
FIGURA 5.19 – Curvas da análise Termogravimétrica (TG/DTG) obtida em atmosfera oxidativa dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).....	89
FIGURA 5.20 – Propriedade de barreira ou Permeabilidade de vapor de água (PVA) dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).....	91
FIGURA 5.21 – Curvas tensão-deformação dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).....	93

## RESUMO

OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS DE CELULOSE CONTENDO LIGNINA RESIDUAL A PARTIR DA MADEIRA DE SERINGUEIRA E SUA APLICAÇÃO EM FILMES NANOCOMPÓSITOS COM CASEÍNA. Diante do constante aumento populacional e da crescente preocupação ambiental, a busca por soluções sustentáveis e renováveis tem se tornado uma prioridade nas pesquisas científicas de diferentes áreas do conhecimento. As fibras vegetais são uma ótima alternativa sustentável para criar materiais, já que possuem propriedades físicas e mecânicas interessantes. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi otimizar a produção de nanomateriais de celulose com diferentes teores de lignina a partir da fibra de madeira de seringueira e investigar sua aplicação em filmes nanocompósitos. Na primeira etapa, as fibras com diversos teores de lignina (15,3%, 6,7% e 3,1%) foram submetidas à hidrólise ácida com diferentes tempos de reação (45 minutos, 75 minutos e 120 minutos) para a produção de nanomateriais de celulose com lignina residual (LCNCs). Na segunda etapa foram avaliados os efeitos da incorporação dos LCNCs com maior e menor teor de lignina e nanocristais de celulose (CNCs) comercial em matriz de caseína (CA). Os tratamentos químicos demonstraram alta eficiência, resultando em LCNCs com diâmetro médio menor que 4,1 nm, elevado Índice de cristalinidade (I.C.>70%) e rendimento reacional superior a 50% em todos os tempos de reação avaliados. Além disso, os LCNCs com maiores teores de lignina demonstraram também alta estabilidade coloidal ( $> -40,0$  mV). Os filmes nanocompósitos produzidos exibiram um I.C. superior ao da matriz pura de CA (34%), apresentando-se como filmes transparentes, homogêneos e facilmente manuseáveis. A presença dos LCNCs aumentou o ângulo de contato ( $\theta > 82,5^\circ$ ), tornando os filmes mais hidrofóbicos. Adicionalmente, os filmes incorporados com os CNCs comercial e os LCNCs com maior teor de lignina demonstraram um aumento significativo ( $p < 0,05$ ) de aproximadamente 45% e 40%, respectivamente, na resistência à tração (TS) e de 20% e 23% no módulo de elasticidade (EM), quando comparados com a matriz pura de CA. A pesquisa revelou uma rota precisa para produzir nanomateriais de celulose com lignina, oferecendo uma alternativa promissora para agregar valor aos resíduos de biomassa da heveicultura. Além disso, evidenciou que a integração desses materiais na matriz de caseína resulta em filmes com propriedades excepcionais, abrindo portas para aplicações diversas.

## ABSTRACT

OBTAINING NANOCELLULOSE MATERIALS CONTAINING RESIDUAL LIGNIN FROM RUBBERWOOD AND THEIR APPLICATION IN NANOCOMPOSITE FILMS WITH CASEIN. In light of the escalating global population and the mounting environmental concerns, the quest for sustainable and renewable solutions has emerged as a paramount focus in scientific exploration across diverse fields. Plant-derived fibers stand out as a compelling sustainable option for fabricating materials due to their intriguing physical and mechanical attributes. Within this context, this study aimed to optimize the production of cellulose nanomaterials featuring varying lignin concentrations sourced from rubber tree wood fibers, and to explore their application in nanocomposite films. In the initial phase, fibers with distinct lignin compositions (15.3%, 6.7%, and 3.1%) underwent acid hydrolysis at differing reaction durations (45 minutes, 75 minutes, and 120 minutes) to yield cellulose nanomaterials with residual lignin (LCNCs). Subsequently, the study assessed the impact of integrating LCNCs, possessing both higher and lower lignin contents, along with commercially available cellulose nanocrystals (CNCs), into a casein (CA) matrix. The chemical treatments demonstrated remarkable efficacy, resulting in LCNCs with an average diameter below 4.1 nm, showcasing a high Crystallinity Index (I.C. > 70%), and achieving a reaction yield surpassing 50% across all evaluated reaction durations. Additionally, LCNCs exhibiting higher lignin content displayed notable colloidal stability (> -40.0 mV). The resultant nanocomposite films exhibited a superior I.C. compared to the pure CA matrix (34%), presenting as transparent, uniform, and easily manipulable films. The incorporation of LCNCs amplified the contact angle ( $\theta > 82.5^\circ$ ), enhancing the films' hydrophobic characteristics. Furthermore, films integrated with commercial CNCs and LCNCs with elevated lignin content exhibited a significant increase ( $p < 0.05$ ) of approximately 45% and 40%, respectively, in tensile strength (TS). Additionally, there was a 20% and 23% enhancement in the modulus of elasticity (EM) compared to the pure CA matrix. This research delineated a precise methodology for producing lignin-infused cellulose nanomaterials, promisingly valorizing rubber tree biomass residues. Moreover, it underscored the potential of integrating these materials into the casein matrix, yielding films endowed with exceptional properties, thus fostering diverse applications.

## Sumário

1 – INTRODUÇÃO.....	01
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
2.1 – Seringueira.....	06
2.2 – Fibras vegetais.....	08
2.2.1 – Celulose.....	09
2.2.2 – Hemicelulose.....	10
2.2.3 – Lignina.....	11
2.3 – Obtenção de nanomateriais.....	12
2.4 – Caseína.....	22
2.5 – Filmes nanocompósitos.....	25
3 – OBJETIVOS.....	32
3.1 – Geral.....	32
3.2 – Específicos.....	32
4 – METODOLOGIA.....	33
4.1 – Materiais.....	33
4.2 – Primeira etapa.....	33
4.2.1 – Estudo das condições para obtenção de nanomateriais.....	34
4.2.2 – Pré-tratamento da fibra <i>in natura</i> para obtenção dos nanomateriais.....	35
4.2.3 – Hidrólise ácida.....	36
4.2.4 – Caracterização Química.....	37
4.2.5 – Caracterização térmica, morfológica e estrutural.....	39
4.3 – Segunda etapa.....	41
4.3.1 – Preparo de obtenção dos filmes.....	41
4.3.2 – Caracterização dos filmes.....	41
4.4 – Análise estatística dos dados.....	43
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 – Etapa 1: Avaliação do potencial da madeira de seringueira como fonte para obtenção de nanomateriais.....	44
5.1.1 – Caracterização da fibra <i>in natura</i> .....	44
5.1.2 – Estudo das etapas de tratamento alcalino e de branqueamento.....	47
5.1.3 – Obtenção de fibras com diferentes teores de lignina.....	54

5.1.4 – Obtenção de nanomateriais via hidrólise ácida.....	58
5.1.4.1 – Rendimento e Potencial Zeta.....	58
5.1.4.2 – Difração de raios X (DRX) e Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	60
5.1.4.3 – Microscopia de força atômica (AFM) .....	68
5.1.4.4 – Análise térmica.....	74
5.1.4.5 – Ressonância magnética nuclear (RMN) .....	78
5.2 – Etapa 2: Produção e caracterização de filmes nanocompósitos de Caseína (CA) e nanomateriais de celulose.....	81
5.2.1 – Difração de raios X (DRX) .....	82
5.2.2 – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	84
5.2.3 – Microscopia de varredura eletrônica (MEV) e ângulo de contato.....	85
5.2.4 – Análise térmica.....	88
5.2.5 – Propriedade de barreira (PVA) .....	90
5.2.6 – Propriedades mecânicas.....	92
6 – CONCLUSÃO.....	96
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
APÊNDICE A.....	116

## 1 - INTRODUÇÃO

No Brasil, as atividades econômicas tiveram início com a chegada dos europeus no século XVI, marcando o começo das operações comerciais com a exploração inicial do Pau-Brasil (HUNDERTMARCK; KARNOPP; DO NASCIMENTO, 2022). A partir desse ponto, deram-se início aos ciclos econômicos, que ao longo do tempo passaram por reconfigurações, especialmente a partir do século XX, quando houve uma dispersão das atividades, acompanhada pela intensificação do processo de industrialização. Dentre os produtos que integraram a história econômica brasileira, a produção de borracha natural (BN) experimentou um período glorioso que se estendeu da segunda metade do século XIX até a segunda década do século XX (SANTOS; MOTHÉ, 2006).

Diversas espécies são capazes de produzir látex, a matéria-prima utilizada na obtenção da BN. No entanto, a *Hevea brasiliensis* é a única espécie que apresenta a combinação necessária de qualidade e quantidade para viabilizar a exploração em níveis de produção industrial (MOOIBROEK; CORNISH, 2000; SAKDAPIPANICH; ROJRUTHAI, 2014). Com a Revolução Industrial em pleno andamento e graças à versatilidade das aplicações da BN, a região norte do país vivenciou um período de prosperidade econômica e desenvolvimento (SANTOS; MOTHÉ, 2006). Isso foi resultado da abundância de seringais explorados de forma extrativista na região. No entanto, a situação começou a mudar a partir de 1910, quando as exportações das colônias britânicas na Ásia chegaram ao mercado. Essa transformação foi impulsionada pelas descobertas resultantes das pesquisas realizadas pelos ingleses, que em 1876 desenvolveram variedades de seringueira mais resistentes e adaptáveis através da enxertia de sementes “levadas” do Brasil (HAAG, 2009; SANTOS; MOTHÉ, 2006). Esse progresso alterou completamente o mercado e o cenário econômico da produção de BN. Com o passar dos anos, o Brasil passou de exportador para importador dessa matéria-prima crucial. Ao considerarmos os dados referentes à área mundial destinada à produção de borracha natural, conforme apresentado na Figura 1.1, os últimos registros publicados indicam que o Brasil responde por apenas 1,4% dessa área, enquanto os países asiáticos apresentam as maiores extensões de plantações de seringueira.

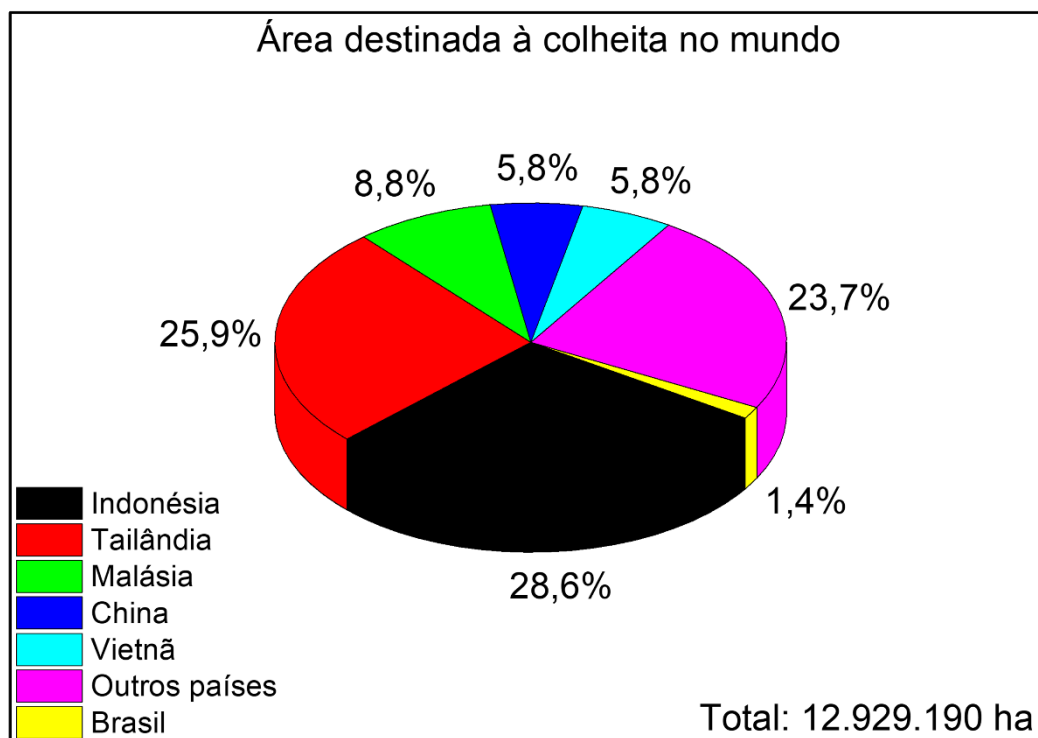


FIGURA 1.1 – Área destinada à coleta de borracha natural dos principais países produtores e do Brasil em 2021 (FAOSTAT, 2021).

O Brasil possui uma vantagem em relação a outros produtores, uma vez que dispõe de uma extensa área adequada para o cultivo de seringueiras (heveicultura) sem a necessidade de recorrer ao desmatamento de florestas (BRITO; VIEIRA, 2018; GONÇALVEZ, 2002). Atualmente, as regiões sudeste e centro-oeste do Brasil abrigam mais de 82% das áreas destinadas ao plantio de seringueiras, conforme ilustrado na Figura 1.2. Em termos de Estados, São Paulo se destaca como o maior produtor, seguido por Mato Grosso e pela Bahia, conforme evidenciado na Figura 1.3. Considerando o potencial de expansão da heveicultura no país e o volume de madeira de seringueira nos anos vindouros, pesquisas com essa importante matéria-prima podem agregar valor à cadeia produtiva e colaborar para produção de materiais de origem sustentável.

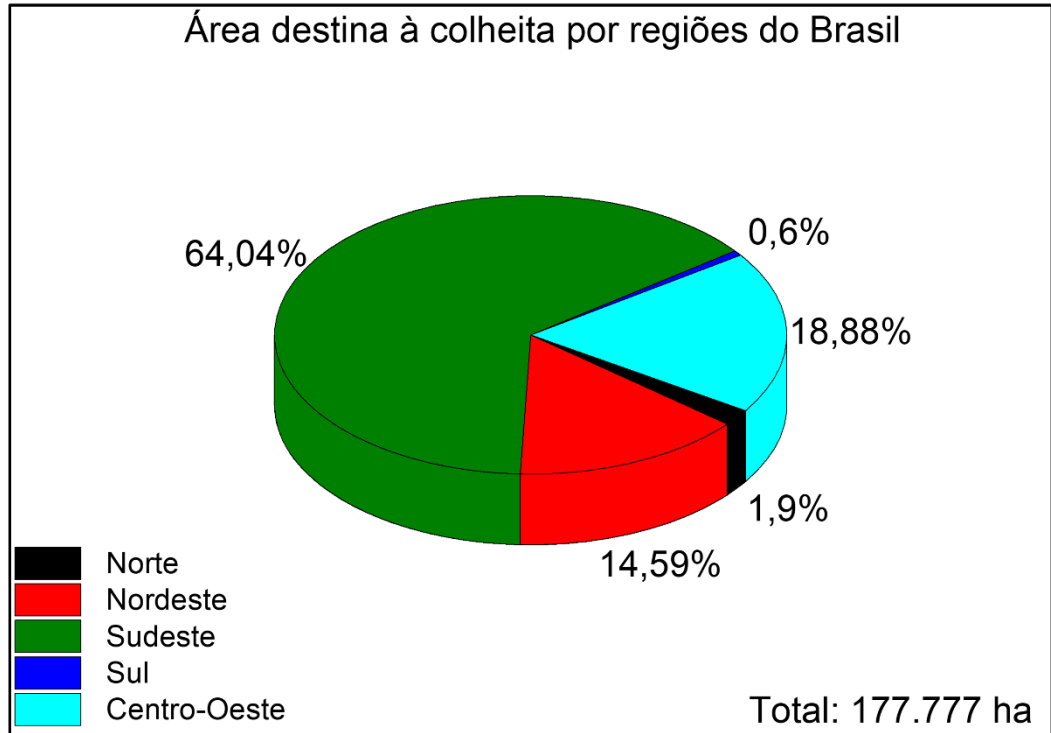


FIGURA 1.2 - Área destinada à coleta de borracha natural por regiões do Brasil em 2021 (IBGE, 2021).

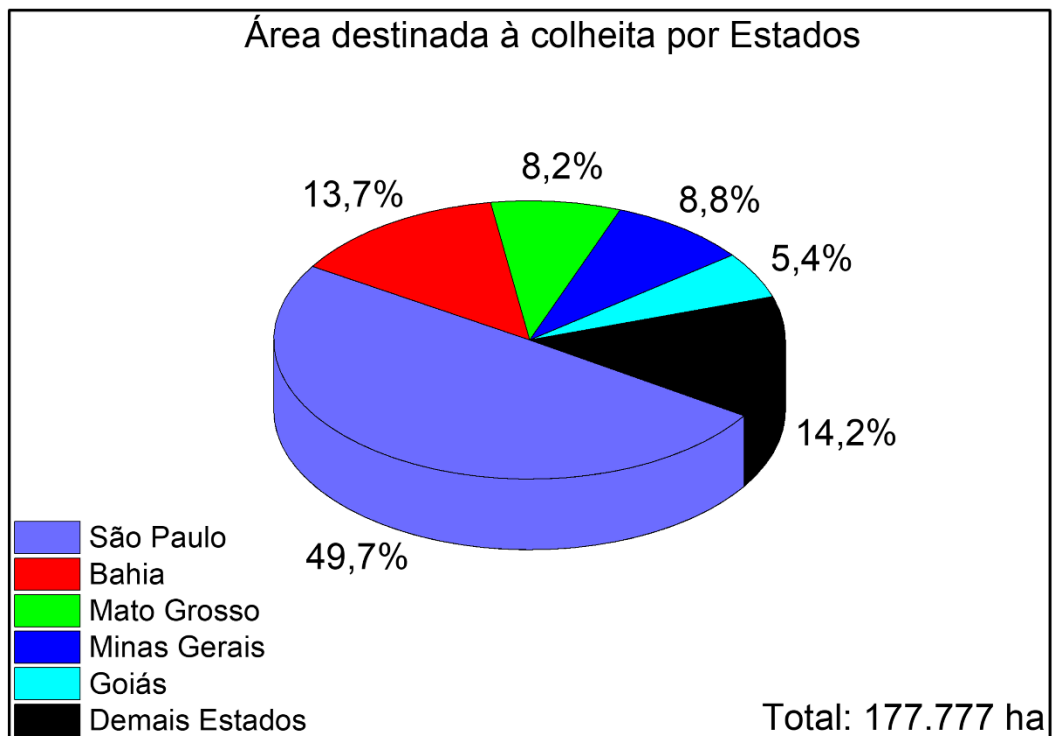


FIGURA 1.3 – Principais Estados brasileiros produtores de borracha natural em 2021 (IBGE, 2021).

Nos últimos tempos o debate sobre o papel da bioeconomia para o desenvolvimento sustentável do Brasil vem ganhando força. O Brasil abriga proporções geográficas continentais e é caracterizado por uma vasta gama de biodiversidade. Apesar desta considerável riqueza, o país ainda enfrenta desafios sérios relacionados à degradação do meio ambiente. As florestas têm sido comprometidas devido à ocupação não planejada e à intensa pressão causada pelo desmatamento. O setor florestal no país tem movimentado cerca de 97,4 bilhões de dólares, demonstrando sua significativa importância para a economia do país, com cerca de 9,0 milhões de hectares destinados ao cultivo de espécies florestais (IBA, 2022; VINISQUI, 2023). Dentre as numerosas espécies que são utilizadas, a seringueira se destaca devido ao seu valor econômico relacionado à sua dupla aptidão: produção de látex e de madeira. Entre as vantagens dessa cultura, destacam-se o cultivo benéfico por ser considerada uma cultura reflorestadora, a promoção da conservação de recursos naturais, a baixa exigência de agrotóxicos e fertilizantes, a possibilidade de consorciação com outras culturas e a geração significativa de empregos, incluindo a extração do látex, as usinas de beneficiamento e a indústria (MAGGIOTTO et al., 2014; VINISQUI, 2023).

Os seringais têm sua principal aplicação na produção de látex. No entanto, a madeira que permanece após o período de exploração, geralmente entre 25 a 35 anos, possui um potencial considerável para valorizar a cadeia produtiva (FARIA; MENDES; JÚNIOR, 2020). Embora essa biomassa, no Brasil, seja majoritariamente destinada à geração de energia, ela ainda é subutilizada para aplicações mais valiosas (AMORIM et al., 2021). A madeira proveniente destes seringais exibe qualidade, resistência e durabilidade, além de apresentar características favoráveis em termos de trabalhabilidade (DE LIMA et al., 2020; FARIA; MENDES; JÚNIOR, 2020; GILIO et al., 2021). Isso a torna adequada para inúmeras finalidades, como construção civil, fabricação de móveis, laminação, entre outros usos (DE LIMA et al., 2020; GILIO et al., 2021). Além disso, os resíduos provenientes do processamento da madeira de seringueira, ou mesmo todo o material resultante após a remoção das seringueiras, podem ser empregados na indústria de papel e celulose, bem como servir como fonte de biomassa para a obtenção de nanomateriais, visando à produção de novos materiais.

A composição química da madeira varia conforme a idade e a região da planta, apresentando distribuição heterogênea em seu interior, com cada

componente ocorrendo em quantidades específicas (MOREIRA, 2010; RAIA et al., 2018). A investigação da composição química, morfológica, estrutural e térmica das fibras da madeira de seringueira é de extrema importância para uma compreensão aprofundada do material proveniente de todas as partes da planta. Isso se deve ao fato de que, ao compreender a qualidade da matéria-prima e considerar as variáveis do processo a serem empregadas para obtenção de nanomateriais de celulose, torna-se viável otimizar tanto a produção quanto suas diversas aplicações.

Apesar da notável importância econômica da produção de borracha natural no Brasil, a madeira de seringueira permanece praticamente desconhecida no âmbito industrial, devido à escassez de estudos voltados para essa espécie. As pesquisas existentes estão mais focadas na utilização da madeira como matéria-prima na produção de móveis, laminados e em aplicações no setor civil (ALI et al., 2023; DE LIMA et al., 2020; FARIA; MENDES; JÚNIOR, 2020; GILIO et al., 2021; RAIA et al., 2018). No entanto, observa-se uma lacuna significativa no que diz respeito à exploração da madeira originária dos seringais brasileiros como potencial fonte de celulose destinada à produção de papel e nanomateriais.

Nesse contexto, a realização de pesquisas ao longo da cadeia produtiva da heveicultura revela-se de extrema relevância, tanto em virtude de sua significância econômica quanto das considerações ambientais subjacentes. Dado o papel crucial da heveicultura no fomento do desenvolvimento econômico do Estado de São Paulo e à luz do conceito de biorrefinaria, que preconiza a otimização da biomassa e a valorização de seus produtos e subprodutos, a exploração de novos materiais provenientes de fontes renováveis assume um interesse primordial para o estado, que detém a posição de principal produtor nacional.

Em vista da escassez de informações sobre a madeira de seringueira no Brasil em relação a utilização da biomassa lignocelulósica, a presente tese buscou compreender as etapas essenciais para a obtenção de nanomateriais de celulose com lignina residual a partir de todo o material resultante da erradicação de um seringal. Além disso, os nanomateriais foram aplicados na produção de filmes nanocompósitos com o propósito de avaliar sua utilização e, assim, ampliar o valor agregado desta matéria-prima.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 -Seringueira

Aproximadamente 2500 espécies são reportadas na literatura como fontes produtoras de borracha natural. Entretanto o látex oriundo da *Hevea brasilienses* é a fonte que se destaca na obtenção dessa matéria-prima, pois apresenta alta massa molar, propriedades mecânicas excelentes para diversas aplicações e produção em larga escala (alta produtividade e qualidade) (MOOIBROEK; CORNISH, 2000; SAKDAPIPANICH; ROJRUTHAI, 2014). A seringueira, uma das onze espécies do gênero *Hevea* pertencente à família Euphorbiaceae, é encontrada na Amazônia brasileira, Bolívia, Colômbia, Peru, Venezuela, Equador, Suriname e Guiana. (GONÇALVES, 2001). A seringueira é uma árvore ereta com tronco estreito que em seu hábitat natural pode atingir 40 metros de altura e viver muito anos, porém em plantações de cultivo chegam a 25 metros devido o processo de extração comercial do látex (GONÇALVES; CARDOSO; ORTOLANI, 1990; PRIYADARSHAN; GONÇALVES; OMOKHAFE, 2009).

A BN é obtida a partir da coagulação do látex extraído da árvore. O processo de extração, denominado de sangria, consiste em efetuar incisões no tronco da mesma para cortar os vasos laticíferos (GONÇALVEZ, 2002). O látex é definido como uma suspensão coloidal composto por 60-65 % de água, 30-35% de partículas de borracha e 5-6% de componentes não-borracha, tais como proteínas, lipídios, açúcares entre outros (SILVA et al., 2021; WU et al., 2014). A composição principal dos componentes não-borracha depende de vários fatores, como clone, idade da árvore, solo, estação do ano, dentre outros (HWEE, 1993). A BN pode ser obtida e utilizada de duas formas, líquida, a partir do látex, ou sólida, via coagulação natural ou coagulação química (adição de solução ácida). Durante o processo de coagulação grande parte das substâncias que são solúveis em água são perdidas e a matéria-prima final apresenta composição típica de 93,7 % de hidrocarbonetos e o restante de constituintes não-borracha (HWEE, 1993; SILVA et al., 2021). A junção dos componentes não-borracha na cadeia polimérica proporciona a formação de estrutura complexa na qual suas propriedades são dependentes de muitos fatores, tais como: clone, variações climáticas, condições de solo etc. influenciando

diretamente na qualidade e no processamento da matéria-prima formada (EHABE et al., 2006).

A madeira se destaca entre os materiais por ser uma matéria-prima extremamente conhecida devido às suas inúmeras aplicações industriais, tecnológicas e estruturais (KLOCK; ANDRADE, 2013). Além disso, contribui de forma significativa para amenizar o impacto ambiental e para a busca de desenvolvimento sustentável, pois, produtos de madeiras provenientes de florestas plantadas são ecologicamente amigáveis e com maior aceitação de Mercado (FARIA, 2018).

Dentre as diversas espécies que podem ser utilizadas como matéria-prima, a seringueira tem ganhado destaque em pesquisas que visam a sua utilização. No Sudeste Asiático, onde está a maior parte da produção mundial de borracha natural, há uma abundância significativa de matéria-prima para a indústria madeireira (KILLMANN; HONG, 2000; SHIGEMATSU et al., 2011). Suas aplicações têm sido variadas, desde a produção de móveis e componentes internos de construção, como também painéis, itens decorativos, entre outros, demonstrando a importância econômica na região (LIM; GAN; CHOO, 2003; PARRA-SERRANO et al., 2018; TEOH; DON; UJANG, 2011). As diversas aplicações são possíveis devido às características físicas, mecânicas e propriedades de usinabilidade, além do baixo custo de produção (TEOH; DON; UJANG, 2011).

Em relação ao Brasil, as áreas de cultivo da seringueira têm aumentado consideravelmente ao longo dos anos. Os seringais plantados no estado de São Paulo, por exemplo, são considerados aptos para serrarias, podendo obter de 130 a 180 toneladas de madeira por hectare ao final do ciclo produtivo da borracha (DE JESUS EUFRATE JUNIOR et al., 2015). Levando em consideração estes dados, a expansão do plantio de seringueira torna-se uma fonte de estudo de extrema importância, pois ao final da exploração (25-30 anos) as árvores podem contribuir significativamente para o suprimento de madeira (RATNASINGAM et al., 2012).

Apesar da madeira oriunda da *Hevea brasilienses* no final do ciclo de produção apresentar boas características para utilização, no Brasil atualmente tem sido usada como fonte de energia. Com base nas experiências consolidadas no sudeste da Ásia, a seringueira apresenta potencial para outras aplicações e aumentar o valor agregado dessa cultura. Além disso, a madeira tem um apelo forte

na substituição da utilização de florestas naturais e na diminuição da utilização de espécies nativas exploradas para geração de energia de forma predatórias no país (RATNASINGAM et al., 2012).

A variação nas propriedades da madeira obtida depende de dois fatores principais, os ambientais e genéticos específicos. Mais especificamente, as propriedades químicas estão relacionadas diretamente com a espécie, idade, altura e seu ambiente de crescimento (RIYAPHAN et al., 2015). De forma geral, as madeiras podem ser divididas em macias e duras, apresentado a composição química média de acordo com a Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Composição química das madeiras macias e duras (DE OLIVEIRA JUNIOR, 2011).

<b>Componente</b>	<b>Madeira macia (%)</b>	<b>Madeira dura (%)</b>
Celulose	42 ± 2	44 ± 2
Hemicelulose	26 ± 2	28 ± 5
Lignina	28 ± 3	24 ± 4
Extrativos	3 ± 2	4 ± 3

## 2.2 -Fibras vegetais

As fibras naturais podem ser classificadas de acordo com sua origem, sendo animal, vegetal ou mineral. Dentre estas classificações, as de origem vegetal apresentam grande potencial, uma vez que existe grande variedade de plantas a serem estudadas e por tratar de uma fonte renovável. Além deste fato, as fibras apresentam diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas (DUFRESNE, 2017; MARINELLI; MONTEIRO; AMBRÓSIO, 2008).

As fibras vegetais, também denominadas como lignocelulósicas, são constituídas principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Em menor quantidade, apresentam compostos inorgânicos e extraíveis em solvente orgânicos, como graxas e gorduras (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018; SILVA et al., 2009). A proporção dos componentes depende do “tempo de maturação, origem da espécie e as condições utilizadas para se obter a fibra” (MOREIRA, 2010). As fibras vegetais apresentam uma estrutura única, sendo considerada em muitos trabalhos como um

compósito de ocorrência natural, onde as fibrilas de celulose que são responsáveis pela resistência e estabilidade estrutural são unidas pela matriz formada por lignina e hemicelulose (barreira natural à degradação microbiana e proteção as fibrilas de celulose) (FLAUZINO NETO et al., 2013; JOHN; THOMAS, 2008).

### 2.2.1 - Celulose

A celulose é considerada uma fonte de extrema importância no cenário de pesquisas para desenvolvimento de novos materiais, pois é o biopolímero mais abundante e estão prontamente disponíveis em fontes renováveis (DUFRESNE, 2017; MARKOVIC, 2017; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

Pode ser encontrada em diversas fontes, tais como algas marinhas, pelos de frutos, fibras de floema-líder, gramíneas-monocotilédoneas e madeiras utilizadas comercialmente, porém o reino vegetal corresponde a maior porcentagem de obtenção desse polímero (MARKOVIC, 2017; VIANNA JUNIOR; COSTA; GIANNINI, 2016). A celulose é um polímero polimorfo apresentando seis estruturas diferentes, celulose I (nativa), II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> e IV<sub>II</sub> (FLAUZINO NETO et al., 2013; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). Estudos mostram que a celulose nativa é encontrada em duas formas cristalinas distintas, I $\alpha$  e I $\beta$ . Dependendo do tipo de tratamento realizado com a celulose I, obtém-se os demais polimorfos (FLAUZINO NETO et al., 2013). A celulose apresenta fórmula molecular (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, sendo classificada como um homopolímero de alta massa molar formada por unidades D-glucopiranosose unidas entre si por meio de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, conforme mostra a Figura 2.1.

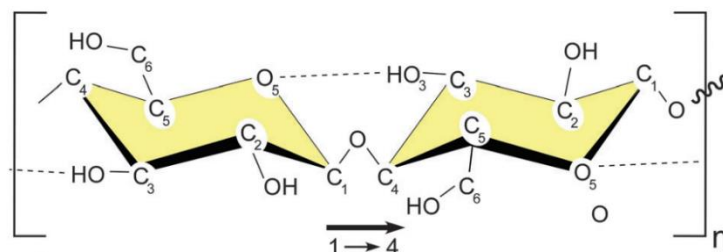


FIGURA 2.1 – Representação da estrutura do monômero da celulose (MOON et al., 2011).

A presença dos grupos hidroxilas na celulose proporciona a formação de ligações de hidrogênio, que estão diretamente relacionadas com as propriedades

físicas e químicas desse polímero. As ligações de hidrogênio do tipo intramolecular, ou seja, que ocorrem entre as hidroxilas de uma mesma cadeia são responsáveis pela rigidez. Já as que ocorrem entre os grupos hidroxila de cadeias adjacentes (intermoleculares) formam a estrutura supramolecular do mesmo (FLAUZINO NETO et al., 2013; KLOCK; ANDRADE, 2013). As ligações de hidrogênio formadas permitem uma tendência de a celulose formar cristais, sendo que o grau de cristalinidade é dependente da origem e do processamento da matéria-prima (SILVA et al., 2009).

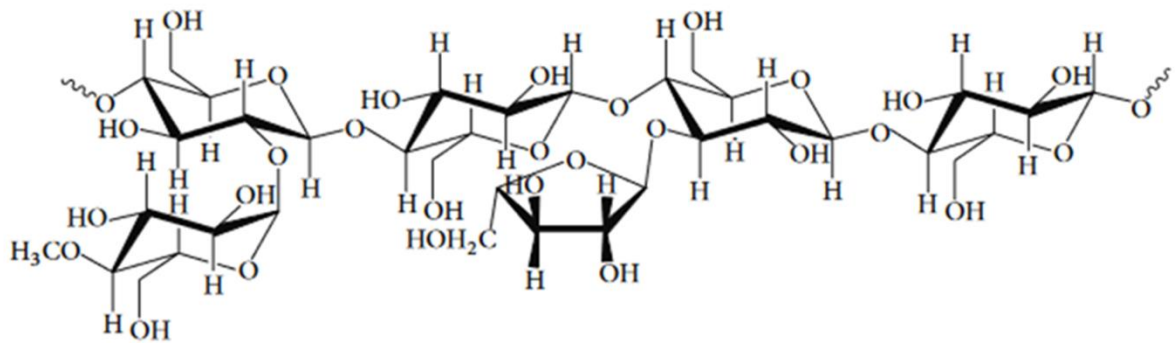
Nos vegetais, a combinação de feixes de celulose resulta na formação de microfibrilas. Estas microfibrilas têm regiões altamente organizadas, conhecidas como regiões cristalinas, e regiões desordenadas, chamadas de regiões amorfas. As fibras celulósicas são compostas pelas fibrilas construídas a partir dessas microfibrilas (KLOCK; ANDRADE, 2013; VIANNA JUNIOR; COSTA; GIANNINI, 2016).

As microfibrilas formadas nas plantas são compostas por nanofibrilas de celulose, que dependendo do método de obtenção apresentam características diferentes (VIANNA JUNIOR; COSTA; GIANNINI, 2016). A celulose tem despertado interesse no desenvolvimento de nanocompósitos, devido à sua capacidade de suportar a pressão exercida pela água contida nas células vegetais, e características como uma grande razão de aspecto (L/D) e compatibilidade com polímeros naturais, entre outras (DUFRESNE, 2017; VIANNA JUNIOR; COSTA; GIANNINI, 2016). Isso a torna um agente de reforço atrativo para a inserção em matrizes poliméricas.

### **2.2.2 - Hemicelulose**

A hemicelulose, também referida como polioses, é um tipo de polímero ramificado de baixa massa molar, com grau de polimerização geralmente situado na faixa de 100 a 200. Composta por uma variedade de monossacarídeos distintos, sendo que as unidades de açúcar que frequentemente constituem a hemicelulose são pentoses, hexoses e açúcares acetilados (LIMA; OLIVEIRA; BUCKERIDGE, 2003), conforme representado na Figura 2.2. A hemicelulose desempenha um papel crucial atuando como uma substância ligante entre a celulose e a lignina. Além de sua função de ligação, ela exerce uma influência significativa no controle do crescimento das estruturas vegetais (DE AGUIAR, 2022).

### Xilana



### Glucomanana

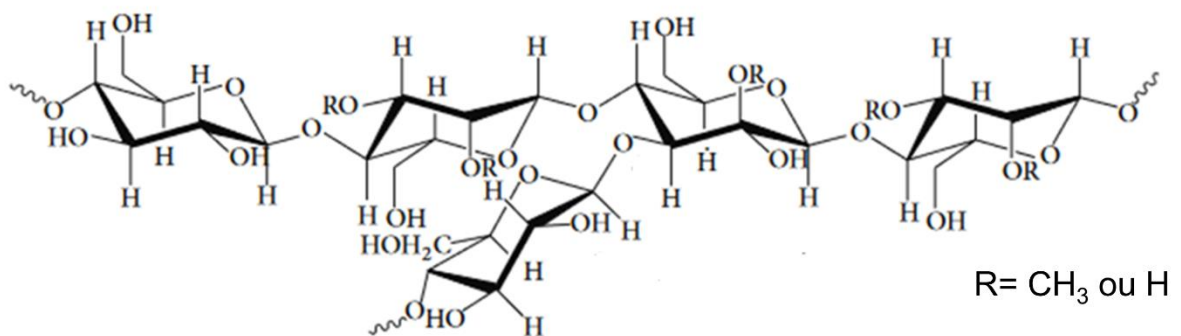


FIGURA 2.2 – Estrutura química dos biopolímeros (Xilana e Glucomanana) componentes de maior proporção na hemicelulose. Adaptado de LEE; HAMID; ZAIN, (2014).

Em relação à celulose, a hemicelulose exibe uma maior suscetibilidade à hidrólise, em virtude de sua natureza amorfa, que as torna mais acessíveis aos agentes empregados para catalisar a reação. Essa característica confere à hemicelulose uma importância notável em processos industriais, como a produção de açúcares fermentáveis e combustíveis, destacando-se por esse motivo (SANTOS et al., 2012).

### 2.2.3 - Lignina

A lignina, uma macromolécula complexa e amorfa, é predominantemente constituída pela polimerização de monômeros fenólicos, especialmente das unidades de álcool cumarílico, coniferílico e sinapólico (LEE; HAMID; ZAIN, 2014). As estruturas dos principais álcoois precursoras podem ser visualizadas de maneira ilustrativa na Figura 2.3.

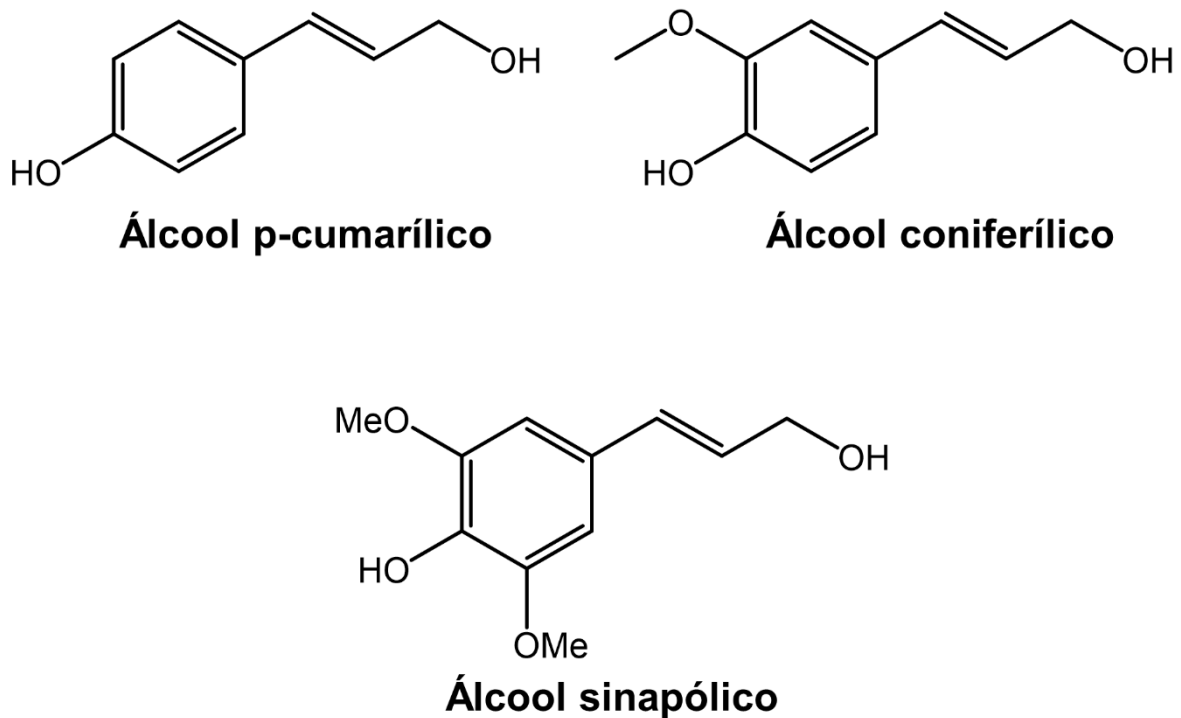


FIGURA 2.3 – Estrutura dos álcoois precursores da lignina. Adaptado de LEE; HAMID; ZAIN, (2014).

A lignina desempenha o papel de agente ligante das cadeias de celulose, o que resulta no fortalecimento e na rigidez das paredes celulares. Essa configuração estrutural também é responsável por conferir hidrofobicidade à parede celular, desempenhando um papel significativo no armazenamento intracelular de água, nutrientes e metabólitos. A lignina desempenha o papel de uma barreira protetora, aumentando a impermeabilidade e fortalecendo as células vegetais contra invasões microbianas, prevenindo assim a degradação celular (DE AGUIAR, 2022; LEE; HAMID; ZAIN, 2014). O teor de lignina presente na amostra afeta a digestibilidade da biomassa, tornando necessária à sua remoção até o ponto em que a celulose seja suscetível ao processo de hidrólise (LEE; HAMID; ZAIN, 2014).

### 2.3 -Obtenção de nanomateriais de celulose (CNMs)

A celulose é um polímero altamente versátil com diversas aplicações industriais, cuja utilidade pode ser ampliada por meio da obtenção de materiais que possuem pelo menos uma dimensão em escala nanométrica, conhecidos como

nanomateriais de celulose (CNMs) (FOSTER et al., 2018). As pesquisas e o desenvolvimento de CNMs abrangem diversas áreas de aplicação, incluindo adesivos, reforço de polímeros, filmes transparentes, eletrônicos transparentes e flexíveis, cuidados de saúde, dentre outras. (EMENIKE et al., 2023; FOSTER et al., 2018; PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023). Os CNMs se destacam devido às suas características singulares, como o tamanho nanométrico, a morfologia das nanofibrilas e a extensa área superficial (FOSTER et al., 2018; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018; MOON et al., 2011; PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023).

Os diversos tipos de CNMs podem ser categorizados em diferentes subgrupos com base em sua forma, dimensão, função e método de preparação, os quais, por sua vez, são fortemente influenciados pela fonte de celulose e pelas condições de processamento, conforme ilustrado na Figura 2.4 (FOSTER et al., 2018; KARGARZADEH et al., 2017; MOON et al., 2011; PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023). A extração dos CNMs da biomassa lignocelulósica envolve duas etapas principais: a primeira é a separação da hemicelulose, lignina e outros compostos não celulósicos da biomassa, seguida pela obtenção dos nano(materiais) de celulose usando diversas técnicas químicas, biológicas e mecânicas na segunda etapa (PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023).

Na primeira etapa do processo, uma variedade de tratamentos pode ser empregada, sendo os mais comuns os tratamentos alcalinos e os com clorito em meio ácido (PHANTHONG et al., 2018). O tratamento alcalino hidrolisa as ligações de éster entre a hemicelulose e a lignina, eliminando sais minerais solúveis, hemicelulose e outros componentes não celulósicos, enquanto o uso de clorito em meio ácido é empregado principalmente para a remoção da lignina residual (COLODETTE; GOMES, 2015; PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023). No entanto, atualmente, a busca por abordagens mais sustentáveis tem levado ao desenvolvimento de alternativas nos processos de pré-tratamento da biomassa, tais como a explosão a vapor, líquidos iônicos, tratamentos com microrganismos, entre outros (DHALI et al., 2021; MATEO et al., 2021; PIRES; SOUZA; FERNANDO, 2019). Esses pré-tratamentos desempenham um papel fundamental na melhoria da desintegração das ligações de hidrogênio presentes na celulose, resultando na modificação da cristalinidade das nanofibrilas de celulose. Além disso, eles estimulam a disponibilidade de grupos hidroxila na celulose, aumentando, assim, a reatividade das fibrilas de celulose (PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023). Esse

conjunto de processos contribui para a otimização da eficiência da produção de celulose e seus derivados.

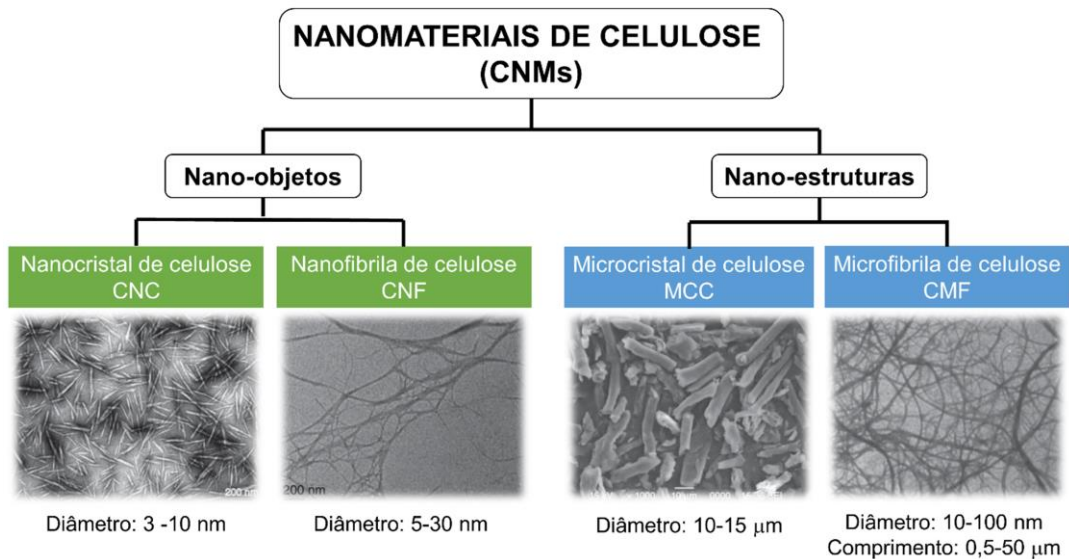


FIGURA 2.4 – Nomenclatura de nanomateriais de celulose. Adaptado de (KARGARZADEH et al., 2017).

A extração dos CNMs celulósicas envolve diversos métodos, os quais são selecionados de acordo com a natureza da matéria-prima utilizada. As técnicas mais utilizadas para extração são método biológico (hidrólise enzimática), métodos mecânicos (desfibrilação mecânica, ultrassonicação de alta intensidade, homogeneização de alta pressão e microfluidização) e método químico (hidrólise ácida) (DHALI et al., 2021; EMENIKE et al., 2023; PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023).

A obtenção de nanocelulose através de métodos enzimáticos e mecânicos representa abordagens distintas com vantagens e desafios específicos. No método enzimático, a ação controlada de enzimas, como celulases, fragmenta seletivamente as fibras de celulose em nanoestruturas, resultando em produtos altamente homogêneos e de alta pureza (BONDANCIA, 2020; PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023). Essa técnica oferece precisão na obtenção de nanocelulose com propriedades específicas, como tamanho uniforme e estrutura cristalina, favorecendo aplicações exigentes, como em biomedicina e materiais avançados. No entanto, este método é mais moroso e demanda condições operacionais rigorosas

de pH e temperatura, podendo encarecer o processo produtivo. Em contrapartida, o método mecânico baseia-se na desintegração física das fibras de celulose por forças de cisalhamento, moagem ou homogeneização. Esta abordagem é mais expedita e facilmente escalável para produção em larga escala, embora resulte em nanocelulose com maior variabilidade de tamanho e pureza inferior em comparação ao método enzimático (BONDANCIA, 2020; DHALI et al., 2021; PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023). Apesar dessas limitações, o processo mecânico é economicamente mais viável, requerendo menos reagentes e recursos, o que o torna amplamente empregado na indústria, embora os produtos obtidos possam exibir heterogeneidade estrutural e propriedades menos uniformes.

A hidrólise ácida, Figura 2.5, é um processo essencial que fragmenta as fibras de celulose em estruturas cristalinas menores, solubilizando as regiões desordenadas (PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023; PHANTHONG et al., 2018). Após a conclusão desse processo, é necessário realizar a centrifugação para retirar do excesso de ácido, a neutralização por diálise e a filtração da suspensão do nanomaterial obtido (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018; MOON et al., 2011). A fundamentação desses processos baseia-se na diferença de solubilidade entre as regiões cristalinas e amorfas da celulose, uma vez que as regiões desordenadas são facilmente hidrolisadas pelo ácido, resultando na formação das partes ordenadas conhecidas como nanocristais de celulose (CNCs) (CORRÊA, 2010; EMENIKE et al., 2023; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018; MOON et al., 2011; PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023b; SILVA et al., 2009).

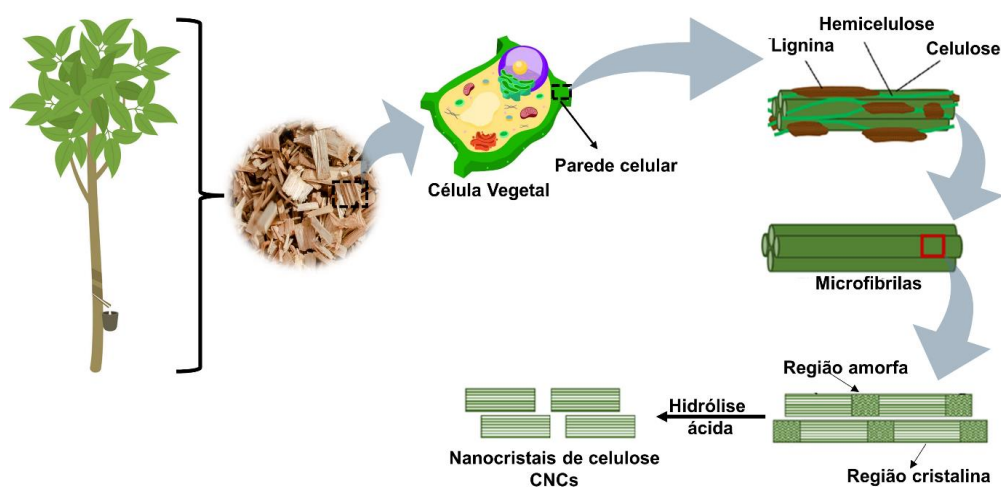


FIGURA 2.5 – Representação esquemática da estrutura das fibras vegetais antes e após a hidrólise ácida. Adaptado de PHANTHONG et al., (2018).

O ácido não apenas quebra as ligações glicosídicas que unem as unidades de celulose, resultando em cadeias mais curtas e uma organização mais regular, mas também pode estabilizar a suspensão de CNC através da esterificação dos grupos hidroxila por íons sulfato, como evidenciado na Figura 2.6 (EMENIKE et al., 2023; PHANTHONG et al., 2018).

A rota de hidrólise com ácido sulfúrico é o protocolo predominante tanto na literatura científica quanto na indústria para o isolamento de nanocristais de celulose (CNCs), produzindo nanoestruturas com alta estabilidade em meio aquoso, elevada cristalinidade e área superficial específica (BONDANCIA et al., 2022; PHANTHONG et al., 2018). Pesquisas envolvendo outros ácidos e misturas de ácidos vêm sendo estudadas, principalmente com o intuito de obter CNCs com maior estabilidade térmica e rotas mais sustentáveis (BONDANCIA et al., 2022). Os principais fatores de controle que afetam as propriedades da nanocelulose incluem o tempo de reação, a temperatura e a concentração de ácido. No entanto, algumas desvantagens significativas estão associadas ao processo, tais como o tempo e a quantidade de água necessários durante a diálise para neutralizar as suspensões, bem como a geração de águas residuais ácidas durante a lavagem, essenciais para ajustar o pH da suspensão de nanocristais de celulose (CNCs) (PHANTHONG et al., 2018).

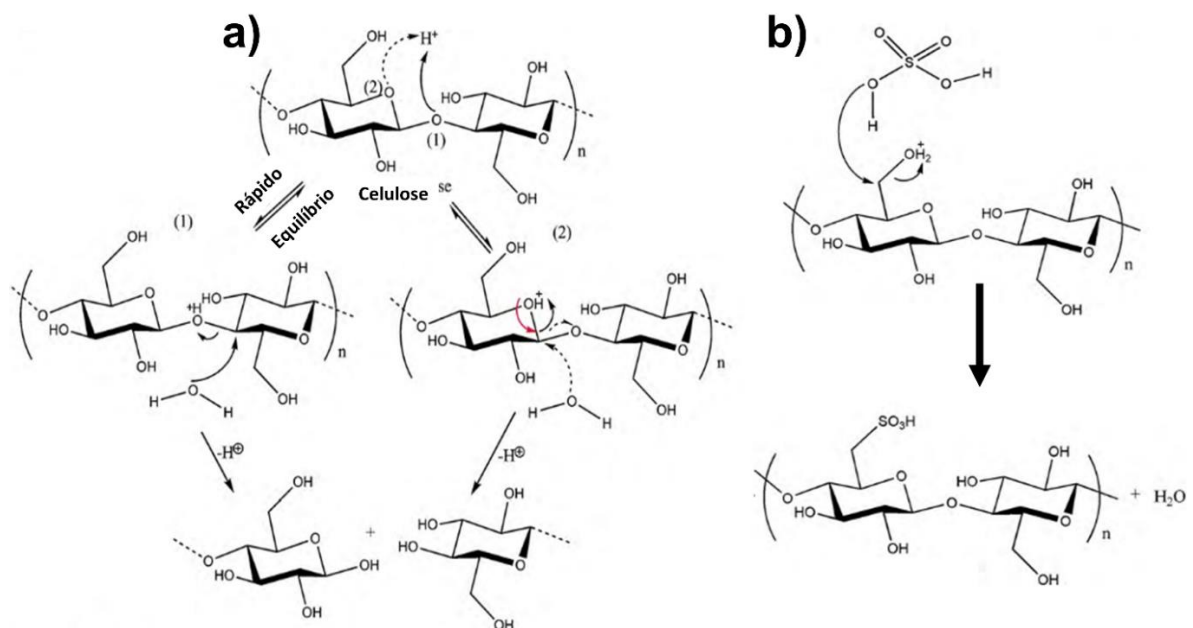


FIGURA 2.6 – Representação do mecanismo da reação de hidrólise ácida. a) Mecanismo de hidrólise ácida e b) Esterificação da superfície dos nanocristais de celulose (CNCs). Adaptado de LU; HSIEH, 2010; PHANTHONG et al., (2018).

Apesar de possuírem inúmeras propriedades vantajosas, as fibras naturais e os CNMs apresentam uma desvantagem significativa quando utilizados como cargas na maioria dos polímeros. A dificuldade em incorporá-los em materiais de matriz apolar decorre da natureza de sua química de superfície, o que resulta em uma dispersão deficiente dos nanomateriais na matriz e em uma adesão interfacial fraca, limitando assim as melhorias nas propriedades mecânicas do material a ser obtido (GU; CATCHMARK, 2013). Em alguns casos, ocorre uma dispersão eficiente; no entanto, é comum a formação de aglomerados de CNCs devido às hidroxilas presentes na celulose, formando ligações de hidrogênio difíceis de quebrar pelos processos mecânicos utilizados. Para enfrentar esses desafios, têm sido empregadas várias abordagens, como a pré-mistura dos materiais antes do processo, a adição de surfactantes ou plastificantes para melhorar a dispersão e a modificação química dos CNMs. (DUFRESNE, 2019; GU; CATCHMARK, 2013).

Na literatura, vários estudos têm sido relatados com o objetivo de aprimorar as etapas de pré-tratamento de fibras lignocelulósicas, e aperfeiçoar suas aplicações, visando processos ecologicamente sustentáveis, com um menor número de passos e a obtenção de materiais com múltiplas funcionalidades (KHAN et al., 2021; MANKAR et al., 2021; PRADHAN; JAISWAL; JAISWAL, 2022). Nesse contexto, pesquisas têm abordado a viabilidade de não remover completamente a lignina presente na biomassa durante a obtenção dos CNCs, os quais são denominados “*Lignocellulose nanocrystals*” (AGARWAL et al., 2018; BILATTO et al., 2020; CHEN et al., 2018 e 2021; VALENCIA et al., 2019). É importante ressaltar que a presença de lignina desempenha um papel significativo em várias áreas. Pesquisas têm mostrado que a lignina possui potencial para apresentar propriedades antimicrobianas e antioxidantes, contribui para a melhoria das propriedades de barreira e mecânicas e se configura como uma matéria-prima de grande potencial na produção de novos materiais (BOARINO; KLOK, 2023; EWULONU et al., 2019; KUMAR et al., 2023; VALENCIA et al., 2019). Dessa forma, ela confere propriedades benéficas que podem ser exploradas em diversas aplicações. Deste modo, o estudo desses nanocristais de celulose com lignina residual (LCNCs) abre novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais com características únicas, combinando a funcionalidade dos CNCs com os benefícios adicionais proporcionados pela presença da lignina.

Desta forma, com o propósito de simplificar o processo de obtenção dos CNMs e aprimorar a compatibilidade entre os nanomateriais e a matriz, a produção de LCNCs se destaca como uma excelente alternativa. Conforme ilustrado na Figura 2.7, observa-se um aumento significativo na quantidade de pesquisas relacionadas a esse tipo de material ao longo dos últimos anos. Os dados foram obtidos na base de dados Web of Science no período de 1943 a 2023, utilizando as palavras-chave: "*Ligno-nanocellulose*"; "*Lignin containing cellulose nanomaterials*"; "*Lignocellulosic nanocrystals*"; "*Lignocellulosic nanofibrils*"; "*Lignin containing nanocellulose*" e "*Residual lignin*" AND "*nanocellulose*".

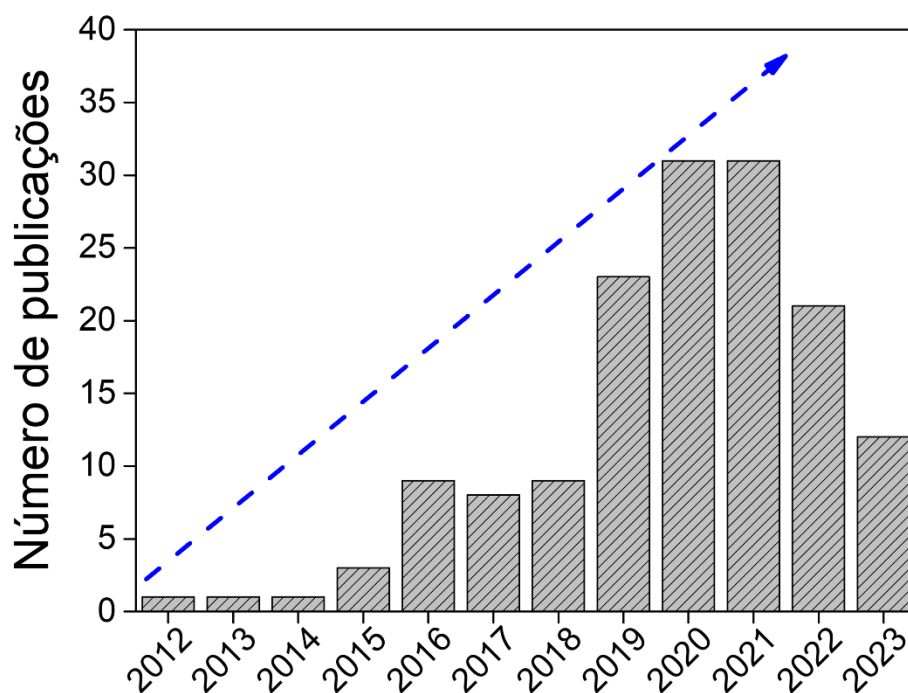


FIGURA 2.7 – Publicações anuais (140 trabalhos) relacionadas à obtenção de nanocristais de celulose com lignina residual (LCNCs).

Em um estudo realizado por Rojo e colaboradores (2015), foi investigado o impacto da presença de lignina residual nas nanofibrilas de celulose e nos filmes produzidos a partir delas. Os resultados revelaram que a lignina desempenhou um papel significativo na melhoria do processo de desidratação durante a fabricação de nanopapel. Foi observado que a lignina atuou como um agente de cimentação entre as nanofibrilas de celulose nos nanopapéis, de forma semelhante ao seu papel na madeira *in natura*. O uso de nanofibrilas de celulose

contendo lignina não apenas reduziu os custos de produção, minimizando a necessidade de produtos químicos de branqueamento, mas também diminuiu a polaridade e a hidrofilicidade da nanocelulose, abordando assim um desafio crucial que limitava a aplicação em larga escala desse valioso produto. De acordo com os resultados, os autores fizeram a proposta de um modelo do comportamento dos LCNCs em suspensão, após filtragem e no nanopapel, como mostra a Figura 2.8.

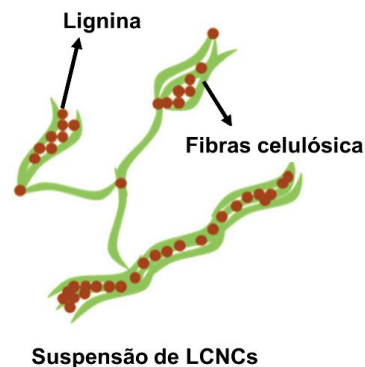


Figura 2.8 – Representação da distribuição da lignina em suspensões de nanofibrilas de celulose. Adaptado do modelo proposto por ROJO et al., (2015).

O estudo conduzido por Agarwal et al. (2018) resultou na produção de nanomateriais de celulose com uma quantidade significativa de lignina presente nas fibras de madeira (HLCNCs-30,6%) e na remoção praticamente completa da lignina (LFCNCs-1%) por meio de hidrólise ácida (AGARWAL et al., 2018). Os nanomateriais obtidos demonstraram excelentes propriedades, como comprimento, diâmetro, relação e aspecto, bem como índice de cristalinidade, com valores semelhantes entre eles. Nos HLCNCs, foi observado que a lignina está distribuída na forma de nano esferas, conferindo alta estabilidade térmica e hidrofobicidade. Em comparação com os LFCNCs e os CNCs de celulose, os HLCNCs são adequados para a produção de nanocompósitos poliméricos superiores, nos quais é provável que proporcionem um efeito de reforço mais significativo.

Em um estudo conduzido por Bilatto e colaboradores (2020), foram produzidos LCNCs a partir da palha da cana-de-açúcar, empregando um pré-tratamento organosolvente para preservar fibras com lignina residual (BILATTO et al., 2020). Os LCNCs obtidos demonstraram um alto rendimento e uma excelente estabilidade térmica, além de apresentarem índices de cristalinidade e razão de aspecto em conformidade com os nanomateriais desse tipo obtidos pelos métodos

convencionais. A presença da lignina residual nos nanocristais não exerceu influência significativa sobre a sua estabilidade térmica. Outro estudo realizado por Chen e seus colaboradores (2021), investigou-se a produção de LCNCs através de rota ácida usando a casca do abacaxi, variando os teores de lignina de 13,97% a 4,83% (CHEN et al., 2021). Os resultados indicam que a presença residual de lignina nos LCNCs resultou em um aumento do diâmetro, da hidrofobicidade e da capacidade de absorção de UV, enquanto teve uma influência limitada na estabilidade térmica. Quanto ao rendimento, observou-se o menor valor (22,43%) para o maior teor de lignina e o maior valor (31,27%) para o menor teor de lignina.

Shu et al. (2022) conduziram um estudo sobre a obtenção de nanocelulose contendo lignina (LNC) utilizando a madeira de pinheiro como fonte de biomassa, por meio de um processo de pré-tratamento com solventes eutéticos, seguido por um método mecânico (SHU et al., 2022). A eficiência na obtenção dos LNCs atingiu 64,65%, apresentando uma estrutura cristalina semelhante à celulose tipo I e um alto teor de lignina de 27,65%. Além disso, as suspensões de LNCs exibiram elevada viscosidade e comportaram-se de maneira semelhante a um gel.

Os nanomateriais contendo lignina oferecem vantagens notáveis, como alto rendimento, custos de produção reduzidos e menor impacto ambiental em comparação com nanomateriais sem lignina, tornando-os atraentes para a produção em grande escala de biocompósitos poliméricos (EWULONU et al., 2019; KUMAR et al., 2023). Além disso, a lignina apresenta uma variedade de grupos químicos funcionais em comparação com a celulose, possibilitando uma maior flexibilidade para a modificação desses nanomateriais em comparação com suas contrapartes convencionais (EWULONU et al., 2019). No entanto, é fundamental realizar pesquisas adicionais para uma compreensão mais aprofundada das propriedades desses novos materiais, especialmente devido ao uso de diversas fontes de biomassa, processos de polpação, métodos de branqueamento e forma de produção. Além disso, pesquisas mais aprofundadas são necessárias para determinar o nível de lignina necessário para alcançar cada resultado desejado e a melhor rota de síntese para garantir o uso mínimo de produtos químicos.

Em relação à biomassa proveniente da madeira de seringueira, existem poucos estudos relatados na literatura, como indicado na Tabela 2.2. Até onde se tem conhecimento, essa biomassa ainda não foi investigada quanto à presença de lignina nos CNCs.

TABELA 2.2 - Artigos publicado de obtenção de nanomateriais de celulose (CNMs) a partir da madeira de seringueira.

<b>Madeira de seringueira</b>	<b>Condições de pré-tratamento</b>	<b>Nanomateriais</b>	<b>Referência</b>
Obtida do tronco da árvore (cavacos).	Tratamento alcalino com sódio-antraquinona, seguido de branqueamento com clorito de sódio-ácido acético e hidróxido de sódio-peróxido de hidrogênio.	CNFs via rota mecânica.	(JONOOBI et al., 2011)
Serragem da madeira.	Tratamento alcalino com sódio-antraquinona, seguido de branqueamento com clorito de sódio-ácido acético.	CNFs via rota mecânica.	(KAMPHUNTHONG; HORNSBY; SIRISINHA, 2012)
Serragem da madeira (resíduo de uma fábrica de moveis)	Tratamento alcalino com sódio-antraquinona, seguido de branqueamento com hipoclorito de sódio.	CNCs via hidrólise ácida.	(CHUAYPLOD; AHT-ONG, 2018a)
Resíduo da produção de madeira (cavacos).	Tratamento alcalino com sódio-antraquinona, seguido de branqueamento com hidróxido de sódio-peróxido de hidrogênio.	CNCs via hidrólise ácida.	(TUERXUN et al., 2019)
Resíduo de madeira obtido no seringal.	Tratamento com uma mistura de solvente (benzeno-etanol), hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio e mistura de ácidos (nítrico-acético).	CNCs via hidrólise ácida.	(OU et al., 2021)

## 2.4 -Caseína

No contexto dos biopolímeros, as proteínas se destacam devido à sua abundância, natureza renovável e capacidade de biodegradação (NECHYPORCHUK; KÖHNKE, 2019).

A caseína apresenta funcionalidades excepcionais devido às suas propriedades estruturais e físicas, que podem ser exploradas para aplicações inovadoras, graças à sua biodegradabilidade, resistência química, não toxicidade, baixa permeabilidade ao oxigênio e outras moléculas apolares, capacidade emulsificante, alto valor nutricional, capacidade de ligar pequenas partículas e formar micelas, tornando-a um material de destaque para a produção de filmes biodegradáveis (BHASKAR et al., 2023; RANADHEERA et al., 2016; WUSIGALE; LIANG; LUO, 2020).

A fração de matéria seca nas micelas de caseína bovina é composta por aproximadamente 94% de proteína e cerca de 6% de compostos de baixa massa molar, conhecidos coletivamente como fosfato de cálcio coloidal (CaP) (RANADHEERA et al., 2016; REHAN; AHMED; GUPTA, 2019). Esses compostos estão ligados aos resíduos de fosfoserina nas cadeias laterais da caseína (WUSIGALE; LIANG; LUO, 2020). As caseínas, devido à sua natureza anfifílica, têm a capacidade de se auto-organizar em estruturas micelares estáveis em soluções aquosas, onde interações hidrofóbicas e ligações coloidais de CaP mantêm as fosfoproteínas unidas, desempenhando um papel essencial na integridade micelar (WUSIGALE; LIANG; LUO, 2020).

Com uma presença de cerca de 80% das proteínas no leite animal, a caseína é obtida por precipitação ajustada ao pH 4,6 e desempenha um papel fundamental no transporte de minerais de fosfato e cálcio da mãe para os filhotes nos mamíferos (BHASKAR et al., 2023; DUERASCH et al., 2020; LUCEY; HORNE, 2018; SILVA et al., 2019a). As micelas são constituídas por quatro subfrações fosfoproteicas distintas -  $\alpha$ S1,  $\alpha$ S2,  $\beta$  e  $\kappa$ -caseína - com natureza anfifílica (Figura 2.9), variando em peso molecular de 19 a 25 kDa e pontos isoelétricos médios entre 4,1 e 5,3, conforme indicado na Tabela 2.3. (RANADHEERA et al., 2016; WUSIGALE; LIANG; LUO, 2020).

TABELA 2.3 – Características gerais das moléculas de caseína (RANADHEERA et al., 2016; REHAN; AHMED; GUPTA, 2019; WUSIGALE; LIANG; LUO, 2020).

Fração	Caseína			
	$\alpha_{S1}$	$\alpha_{S2}$	$\beta$	$K$
Massa molecular (Da)	23,61	25,23	23,98	19,02
Número total de aminoácidos	199	207	209	169
Número de resíduos de fosfoserina	8	11	5	1
Ponto de isolação elétrica	5,1	-	5,3	4,1

\*As micelas de caseína possuem uma forma aproximadamente esférica e exibem um diâmetro que varia na faixa de 50 a 600 nm, com uma média de cerca de 120 nm. As características das moléculas de caseína podem variar entre as diferentes variantes genéticas.

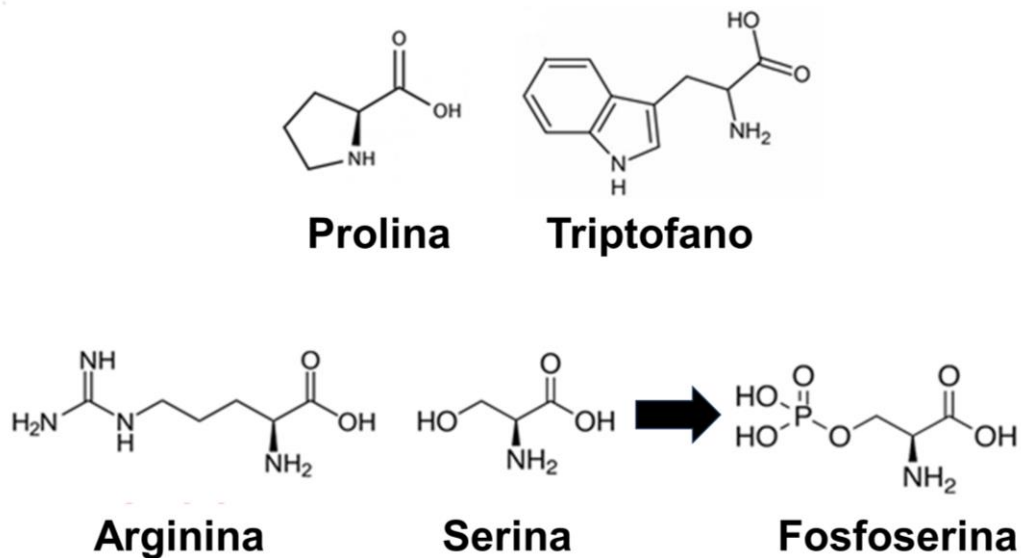


FIGURA 2.9 – Principais aminoácido presentes na estrutura da caseína.

As micelas de caseína constituem uma associação complexa e heterogênea de partículas coloidais contendo proteína insolúvel em cálcio e fosfato de cálcio, mantidas unidas e organizadas por meio de interações intermoleculares não covalentes (REHAN; AHMED; GUPTA, 2019). Existem vários modelos que buscam explicar a formação das micelas de caseína e, embora ainda não haja um

consenso absoluto, o modelo de nanoclusters é amplamente reconhecido como um dos principais para essa explicação (REHAN; AHMED; GUPTA, 2019). Uma micela de caseína específica é formada por cerca de 20.000 moléculas de proteína. No entanto, ao contrário da organização típica onde as cabeças hidrofílicas estariam voltadas para o exterior e as caudas hidrofóbicas para o interior, as micelas resultam da agregação dos segmentos de  $\alpha$  e  $\beta$ -caseína juntamente com fosfato de cálcio, sendo a estabilidade da superfície mantida pela  $\kappa$ -caseína (DUERASCH et al., 2020; REHAN; AHMED; GUPTA, 2019). Essa estabilidade é resultado da repulsão eletrostática entre as micelas, o que também define o tamanho da micela ao evitar uma agregação adicional das caseínas (DUERASCH et al., 2020).

A presença significativa de resíduos prolil, a fosforilação e a glicosilação na sua estrutura supramolecular faz com que a caseína seja geralmente considerada uma proteína intrinsecamente desestruturada, com estruturas secundárias pouco definidas, principalmente devido à interrupção das configurações de alfa-hélice e folhas beta (LUCEY; HORNE, 2018; SILVA et al., 2019a; WUSIGALE; LIANG; LUO, 2020). Esse arranjo proporciona à caseína uma conformação aberta e flexível, o que resulta em boas propriedades para inúmeras aplicações (BHASKAR et al., 2023; RANADHEERA et al., 2016; SILVA et al., 2019; WUSIGALE; LIANG; LUO, 2020). De maneira geral, é comumente aceito que as interações com a caseína se dividem em dois tipos principais: em primeiro lugar, as interações entre moléculas de caseína por meio de ligações hidrofóbicas fracas, e em segundo lugar, as interações eletrostáticas do cálcio e às moléculas de caseína, que pode resultar na formação de fosfato de cálcio coloidal (LUCEY; HORNE, 2018).

A caseína, semelhante a outros materiais proteicos, apresenta limitações como solubilidade em água, sensibilidade ao pH e alta suscetibilidade à umidade, prejudicando suas propriedades mecânicas e interfaciais, o que pode limitar suas possíveis aplicações (BHASKAR et al., 2023; CHAUDHARY et al., 2022). Contudo, existe a oportunidade de aprimorar as propriedades dos filmes biopoliméricos à base de caseína. Isso pode ser alcançado através da escolha apropriada do tipo e quantidade de plastificante, bem como pela incorporação de diversos compostos ativos durante a fase de fabricação (CHAUDHARY et al., 2022; RANADHEERA et al., 2016).

O estudo realizado por Ranadheera et al. (2016) evidenciou melhorias significativas nas propriedades dos filmes comestíveis de caseína mediante a adição

de glicerol e fibras de celulose (RANADHEERA et al., 2016). O glicerol aprimorou a elasticidade do filme, contudo, acarretou uma redução de sua estabilidade mecânica e térmica. Por outro lado, a incorporação de fibras curtas de celulose promoveu o aprimoramento da estabilidade térmica e da resistência à tração; entretanto, resultou na diminuição do alongamento máximo e da transparência do filme. A incorporação de plastificantes reduz as interações intermoleculares entre as cadeias proteicas, sendo que o tipo e a quantidade utilizada impactam diretamente no desempenho mecânico (CHAUDHARY et al., 2022).

## **2.5 - Filmes nanocompósitos**

Os filmes ou revestimentos comestíveis elaborados a partir de proteínas não apenas possuem características renováveis e biodegradáveis, mas também por representarem uma via lucrativa para a utilização de excedentes agrícolas (BHASKAR et al., 2023; TOMASULA, 2009). Isso contribui significativamente para a promoção da sustentabilidade e eficiência econômica, tornando-os uma solução de grande valor tanto para melhorar a qualidade quanto para aumentar a eficiência desses filmes em possíveis aplicações para embalagens. Os filmes ou revestimentos feitos de proteínas tendem a exibir resistência, mas frequentemente são suscetíveis a fragilidade quando dobrados. Sua capacidade de deformação é restrita e, em ambientes úmidos, podem tender a inchar ou se dissolver (BHASKAR et al., 2023; TOMASULA, 2009).

A utilização de matéria-prima proveniente de fontes renováveis desperta um grande interesse tanto na pesquisa fundamental quanto nas aplicações práticas. Especificamente no campo dos compostos poliméricos, há um esforço constante para substituir ou reduzir o uso de materiais sintéticos, buscando produtos com propriedades físico-químicas aprimoradas e que sejam ambientalmente amigáveis (BHASKAR et al., 2023). Nesse contexto, a convergência da nanotecnologia e da química verde emerge como áreas de pesquisa de extrema importância, uma vez que estão na vanguarda das discussões sobre preocupações ambientais e avanços tecnológicos.

No âmbito das pesquisas, a produção de filmes biodegradáveis para embalagens tem ganhado significativa atenção devido à crescente preocupação com os resíduos gerados por embalagens convencionais, bem como com a utilização limitada de recursos naturais e energia no processo de fabricação

(BASAVEGOWDA; BAEK, 2021; FARUK et al., 2012; PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023; SEYDIBEYOĞLU et al., 2023; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). A combinação de matrizes biodegradáveis com a incorporação de reforços, como a nanocelulose, tem se destacado como uma abordagem promissora. A nanocelulose, escolhida como material de reforço possui diversas vantagens notáveis, como uma ampla área superficial, alta cristalinidade, baixa densidade e natureza renovável (CHERIAN et al., 2010; LIU et al., 2023; PADHI; SINGH; ROUSTRAY, 2023; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). Essas propriedades conferem à nanocelulose a capacidade de contribuir de maneira significativa para o desenvolvimento de filmes nanocompósitos com propriedades aprimoradas.

Os nanocompósitos são materiais que consistem em múltiplas fases, onde pelo menos uma das fases tem uma ou mais dimensões na escala nanométrica (menor que 100 nm) (CATARINA et al., 2004). Os nanocompósitos são desenvolvidos com o propósito de se obter materiais que apresentem propriedades otimizadas para aplicações específicas, aproveitando as distintas propriedades físicas e/ou químicas presentes em suas diferentes fases constituintes (MARTINS et al., 2022). Essa diversidade resulta na formação de um material final multifásico, cujas características situam-se em um ponto intermediário entre as das fases constituintes originais (CATARINA et al., 2004; HUSSAIN et al., 2006). Por meio dessa combinação meticulosamente ajustada de propriedades, os nanocompósitos tendem a revelar um desempenho global que supera significativamente o das partes individuais quando consideradas de forma isolada.

Um aspecto de extrema relevância na definição das características dos nanocompósitos reside na região de interface, que pode ser descrita como a área situada entre os nanomateriais e a matriz polimérica. A interface representa uma área de convergência de propriedades, onde ocorrem variações notáveis na mobilidade, no grau de cura e na cristalinidade do material (DE AGUIAR, 2022). Nesse contexto, a incorporação de cargas em dimensão nanométrica, que exibem uma área superficial substancialmente maior quando comparadas às partículas de escala micrométrica, emerge como uma abordagem eficaz para ampliar a extensão da interface (DE AGUIAR, 2022; MARTINS et al., 2022). Ademais, as propriedades inerentes dos nanocompósitos também estão intrinsecamente ligadas às características individuais das fases presentes, às proporções em massa dos componentes utilizados, à morfologia tanto da matriz quanto da fase dispersa, bem

como às condições empregadas durante o processo de fabricação (CATARINA et al., 2004; HUSSAIN et al., 2006; MARTINS et al., 2022). O progresso no campo dos nanocompósitos tem suscitado considerável interesse devido à constatação de que a adição de quantidades reduzidas de CNMs pode acarretar modificações substanciais em diversas propriedades do material, incluindo aquelas de natureza mecânica, térmica, elétrica e de barreira além da biodegradabilidade (CATARINA et al., 2004; CRIADO et al., 2019; HUSSAIN et al., 2006; MARTINS et al., 2022).

De acordo com Criado et al. (2019), a melhoria das propriedades mecânicas do filme polimérico devido à incorporação de CNCs é atribuída a vários fatores (CRIADO et al., 2019). Primeiramente, enfatizam a importância da boa dispersão dos CNCs na matriz polimérica, evitando aglomeração e pontos frágeis na estrutura. Além disso, ressaltam a crucial interação eficaz entre a matriz-carga, seja por ligações químicas ou forças físicas, para reforçar a estrutura do material. Por último, descrevem a formação de uma rede de percolação CNCs tridimensional na matriz, contribuindo para melhorar a resistência e rigidez.

Em estudos sobre a barreira de oxigênio em polímeros, é importante considerar fatores como a densidade de energia coesiva, o volume livre e a cristalinidade (CRIADO et al., 2019). Um achado significativo é que, de acordo com Kofinas et al. (1994), as moléculas de gás têm dificuldade em passar pelas áreas cristalinas dos polímeros (KOFINAS; COHEN; HALASA, 1994). Isso significa que a cristalinidade dos polímeros desempenha um papel crítico na prevenção da passagem de gases. Por outro lado, as áreas amorfas em polímeros semicristalinos são mais permeáveis aos gases, tornando-se pontos importantes a serem considerados ao criar polímeros com melhores propriedades de barreira (SIRACUSA, 2012). Portanto, a cristalinidade e sua relação com a permeabilidade de gases são essenciais ao projetar polímeros com propriedades de barreira aprimoradas. Nesse mesmo sentido, García et al. (2004) observaram que a inclusão de nanopartículas cristalinas pode resultar na formação de um material mais denso e criar um caminho tortuoso dentro da matriz, o que dificulta a passagem do gás (GARCÍA et al., 2004). Portanto, é esperado que a permeabilidade de gases diminua após a dispersão adequada das CNCs na matriz polimérica, além de uma boa adesão interfacial (HERRERA; MATHEW; OKSMAN, 2014).

Trabalhos relatam uma redução na permeabilidade ao vapor de água (PVA) em nanocompósitos que incorporam CNCs, mesmo que os CNCs sejam

naturalmente hidrofílicos devido à presença de grupos -OH (KUMAR et al., 2019; PEREIRA et al., 2017; SILVA et al., 2019b). Esse fenômeno é atribuído à formação de redes de hidrogênio, que contribuem para uma maior coesão na estrutura do nanocompósito, resultando em melhorias nas propriedades de barreira à umidade e na diminuição do PVA em diversos biopolímeros.

A formação de filmes desempenha um papel fundamental na definição das propriedades físicas dos filmes de polímero. No contexto da produção de materiais de embalagem baseados em proteínas, dois processos são relatados na literatura: o processo de extrusão a seco, que se aproveita do comportamento termoplástico da proteína em condições de baixa umidade, e o processo de moldagem por solução a úmido, que envolve a solubilização da proteína em um solvente adequado (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1998).

O *casting* de bancada é o processo úmido mais amplamente utilizado para produção de filmes. Esse processo consiste em dissolver o polímero e misturá-lo com plastificantes e/ou aditivos para obter uma solução formadora de filme, que é vertida em placas e depois seca para remoção do solvente (SALGADO et al., 2015). O volume e a concentração de solução aplicada nas placas controlam a espessura final do filme, sendo que o procedimento de secagem ao ar desempenha um papel crítico na determinação das propriedades físicas dos filmes, tipicamente realizado à temperatura ambiente ou em uma estufa com circulação de ar, com temperaturas entre 30 e 40 °C, por um período que varia de 12 a 48 horas (LEITE, 2020). A formação de um filme através da evaporação do solvente ocorre devido ao aumento da concentração de polímero na solução, o que leva as macromoléculas a se reorganizarem em uma matriz coesa estabilizada por novas interações e ligações (KOSHY et al., 2015).

A principal limitação dessa técnica está relacionada aos extensos períodos de secagem, tornando-a inviável para aplicações comerciais. Nesse sentido, torna-se imperativo considerar informações críticas, como a espessura inicial do filme, a umidade relativa do ambiente e a velocidade do fluxo de ar (DE MORAES et al., 2013; OTONI et al., 2017). Como enfatizado por Suhag et al. (2020), a transição da produção de filmes em laboratório para uma escala de produção maior representa um desafio substancial, devido às diversas variáveis, tais como o controle do aquecimento, a taxa de deposição e a temperatura, que podem impactar

significativamente a qualidade e dificultar a obtenção de processos consistentes em escalas comerciais (SUHAG et al., 2020).

Como alternativa às desvantagens mencionadas anteriormente na pesquisa sobre a produção de filmes biopoliméricos, temos o método de *casting contínuo* para a produção em escala semi-piloto. O *casting contínuo* é um processo realizado em uma linha de revestimento, onde a solução é aplicada de forma contínua em um substrato em movimento. Isso é alcançado por meio de uma lâmina ajustável em altura que controla a espessura do filme, conforme ilustrado na Figura 2.10. O substrato revestido é conduzido por um processo que inclui passagens por um aquecedor infravermelho de pré-secagem e câmaras de secagem (OTONI et al., 2017). No final deste percurso, o filme já seco é resfriado até atingir a temperatura ambiente e, em seguida, enrolado em um rolo enquanto permanece aderido ao substrato.

O processamento contínuo oferece várias vantagens em uma única abordagem incluindo tempos de processamento reduzidos graças à aplicação de radiação infravermelha na fase de pré-secagem, temperaturas mais elevadas, circulação de ar intensa, controle preciso da espessura úmida, eliminação da necessidade de aditivos de processamento, a capacidade de usar soluções/dispersões aquosas e uma menor exigência de espaço e mão de obra (LEITE, 2020; OTONI et al., 2017).

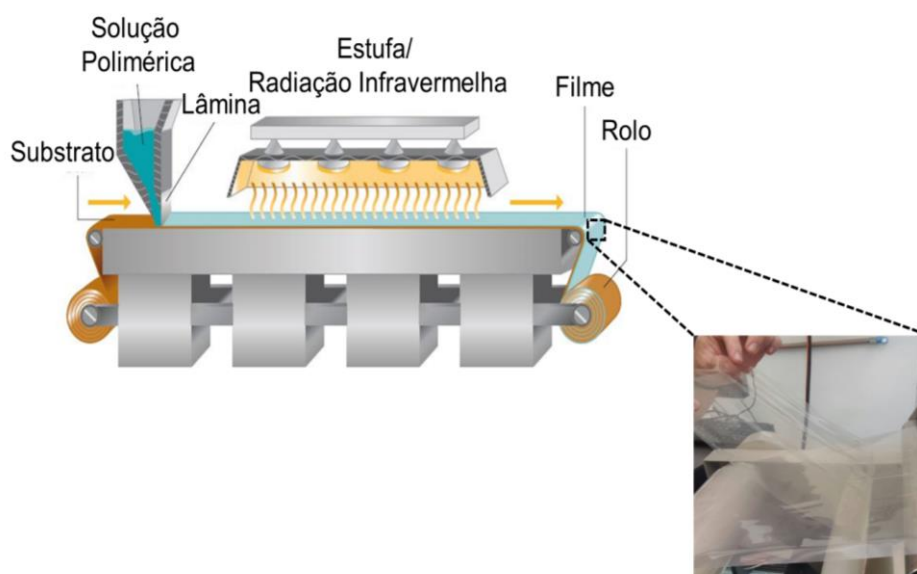


FIGURA 2.10 – Ilustração do sistema de laminação contínua (*Casting Contínuo*). Adaptado de IRFAN et al., (2016) e OTONI et al., (2021).

Considerando o exposto, as proteínas surgem como uma alternativa promissora para substituir os plásticos convencionais em aplicações de embalagens de alimentos. No entanto, é essencial ressaltar que a utilização exclusiva de proteínas não é suficiente para criar filmes com as propriedades mecânicas e de barreira adequadas para embalagens para área de alimentos. A incorporação dos CNCs tem se mostrado uma solução para superar as limitações dos filmes feitos apenas com proteína, devido às notáveis propriedades mecânicas e de barreira que esta incorporação pode proporcionar. Além disso, os CNCs são considerados materiais sustentáveis e biodegradáveis, o que abre perspectivas promissoras para sua ampla utilização na criação de novos materiais de alto desempenho para embalagem de alimentos. A utilização dos chamados LCNCs também se mostra promissora, pois podem combinar as propriedades dos CNCs com características desejáveis da lignina. Importante ressaltar que a segurança e toxicologia dos CNCs têm sido rigorosamente avaliadas, e até o momento, estudos não têm demonstrado efeitos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (KUMAR et al., 2023). Embora a celulose seja geralmente considerada um material não tóxico, no caso específico dos CNCs, são necessários extensos estudos para compreender as interações com o organismo, devido ao tamanho nanométrico e à elevada razão de aspecto desses materiais. Estudos abrangentes, como os conduzidos por Ventura et al. (2020) e Roman (2004), demonstraram que os nanocristais de celulose (CNCs) geralmente apresentam baixa absorção celular, não induzem estresse oxidativo e não causam efeitos citotóxicos significativos, indicando sua segurança tanto para as células humanas quanto para o meio ambiente.

Uma pesquisa realizada na base de dados Web of Science, utilizando os descritores "*casein film*" e "*nanocellulose*", "*casein film*" e "*nanocrystals*", "*Casein film*" e "*Residual lignin*", assim como "*Casein film*" e "*Lignocellulosic nanocrystals*", indica que não foram encontrados estudos que explorem a utilização da caseína na produção de filmes nanocompósitos nas especificações pesquisadas. Isso é notável, considerando que a caseína é considerada uma matriz com grande potencial para a produção de filmes biopoliméricos.

Estudos reportados na literatura indicam que os filmes de caseína são solúveis em água e muito suscetíveis à umidade, o que compromete significativamente tanto suas propriedades mecânicas quanto suas características de barreira, mesmo após terem sido plastificados (SHAH et al., 2023). A caseína

forma filmes rígidos durante o processo de secagem devido às interações entre seus aminoácidos polares e não polares, mas para torná-los mais flexíveis, é necessário adicionar plastificantes, como sorbitol ou glicerol (CHEN et al., 2019; SHAH et al., 2023). Embora esses filmes possuam propriedades de barreira excepcionais contra o oxigênio e moléculas não polares, graças à distribuição de aminoácidos polares em sua estrutura, eles são vulneráveis à umidade, o que prejudica suas características mecânicas e de barreira, limitando seu uso em embalagens de alimentos (CHEN et al., 2019; MUTHULAKSHMI et al., 2022; SHAH et al., 2023; ZUBAIR; ULLAH, 2020). No entanto, é importante destacar que esses filmes de caseína permanecem estáveis em uma ampla gama de condições de temperatura, pH e concentração de sal (SHAH et al., 2023).

As caseínas são consideradas proteínas excelentes para desempenhar o papel de hidrocoloides na fabricação de filmes comestíveis e revestimentos, devido aos seus notáveis benefícios nutricionais, solubilidade em água e capacidade de emulsificação (ADEYEYE et al., 2023; MUTHULAKSHMI et al., 2022; SHAH et al., 2023). Portanto, a combinação de proteínas e CNCs/LCNCs oferece oportunidades excepcionais para o desenvolvimento de uma nova geração de materiais de embalagem bionanocompósitos.

## **3 - OBJETIVOS**

### **3.1 -Geral**

Estudar os parâmetros de obtenção de nanomateriais de celulose a partir de madeira de seringueira, visando aplicação em filmes nanocompósitos.

### **3.2 -Específicos**

- ✓ Avaliar a composição química, propriedades térmicas e estruturais da madeira de seringueira proveniente de todas as partes da planta;
- ✓ Investigar as condições para obtenção de nanomateriais de celulose com lignina residual, via hidrólise ácida, a partir da madeira de seringueira;
- ✓ Analisar os efeitos da incorporação dos nanomateriais de celulose em filmes nanocompósitos, utilizando a caseína com matriz;
- ✓ Estudar a relação estrutura/propriedade nos filmes nanocompósitos produzidos.

## 4 - METODOLOGIA

O presente estudo foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, foi avaliado o potencial da utilização da madeira de seringueira como fonte de celulose para a obtenção de nanomateriais por meio de hidrólise ácida. Na segunda etapa, foram produzidos filmes nanocompósitos com os nanomateriais obtidos, utilizando a caseína (CA) como matriz.

### 4.1 - Materiais

A madeira de seringueira foi cedida pela Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios (Apta – Colina, São Paulo, Brasil). As amostras foram coletadas em 2019 na cidade de Barretos, São Paulo, Brasil – SP, em uma plantação de 1982 com predominância do clone RRIM 600. A madeira no formato de cavacos foi peneirada (diâmetro de 55 cm) para retirada de sujeiras e levado a estufa com circulação de ar a 45 °C para secagem por 48 horas. Após, as amostras foram processadas em um moinho de facas grandes (MAK 250) com o intuito de diminuir o tamanho. Para realização das caracterizações das fibras *in natura*, o material seco foi processado em um moinho de facas tipo Willey (SL-32) e peneirado (30 mesh = 0,595 mm).

A caseína (Viscosidade 2,6-3,7 cP) foi adquirida da Êxodo (Sumaré – SP, Brasil). Foi utilizado nanocristal de celulose comercial (CNC) obtido da empresa CelluForce®, Quebec, Canadá. Todos os reagentes utilizados possuem pureza analítica. O glicerol, o citrato de sódio diidratado, o ácido cítrico, o ácido sulfúrico, o peróxido de hidrogênio 35% e o ácido acético foram adquiridos da Synth (Rio de Janeiro – RJ, Brasil). O hidróxido de sódio foi adquirido da Merk (Rio de Janeiro – RJ, Brasil). O clorito de sódio foi adquirido da Sigma-aldrich (Jurubatuba – SP, Brasil). O tolueno foi adquirido da Neon (São Paulo – SP, Brasil). O etanol absoluto foi obtido da Êxodo (Sumaré – SP, Brasil).

### 4.2 - Primeira etapa

Nesta etapa do trabalho foi investigado o potencial da utilização da madeira de seringueira como matéria-prima para a obtenção de nanomateriais utilizando a rota ácida. Inicialmente foi realizada a caracterização química e estrutural da fibra *in natura*. Em seguida, foi realizado um estudo da melhor condição de tratamento alcalino e do branqueamento, visando obtenção de fibras com

diferentes teores de lignina. Após o processo de remoção dos componentes não celulósicos, a hidrólise foi realizada em diferentes tempos de reação para obtenção dos nanomateriais.

#### 4.2.1 - Estudo das condições para obtenção de nanomateriais

Para a obtenção de nanomateriais de celulose, foi necessário realizar um estudo prévio das etapas de pré-tratamento das fibras. Esse estudo visou à remoção da hemicelulose, dos componentes minoritários e dos diferentes teores de lignina. O estudo do pré-tratamento foi dividido em duas etapas, sendo a primeira denominada tratamento alcalino e a segunda, branqueamento (CHUAYPLOD; AHT-ONG, 2018; FLAUZINO NETO et al., 2013; OU et al., 2021; TUERXUN et al., 2019). Os tratamentos foram baseados em trabalhos já descritos na literatura, que utilizaram fibras vegetais oriundas de diferentes fontes (BAULI et al., 2019; BONDANCIA, 2020; CHUAYPLOD; AHT-ONG, 2018; FLAUZINO NETO et al., 2013; JONOOBI et al., 2011; KAMPHUNTHONG; HORNSBY; SIRISINHA, 2012; MORELLI et al., 2012; TUERXUN et al., 2019; VALENCIA et al., 2019).

Para o tratamento alcalino as amostras foram tratadas com solução de hidróxido de sódio sob agitação mecânica, conforme as condições descritas na Tabela 4.1. Após, as amostras foram lavadas até pH 7, e secas em estufa com circulação de ar a 45 °C até massa constante.

TABELA 4.1 – Estudo das condições de tratamento alcalino da Fibra *in natura*.

Concentração (m/v)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Código
NaOH 5%	120	80	NaOH5%_120_80
	240	80	NaOH5%_240_80
NaOH 10%	120	80	NaOH10%_120_80
	240	80	NaOH10%_240_80

A melhor condição do tratamento alcalino (NaOH 5% por 120 minutos a 80 °C) foi determinada pelas análises estruturais (FTIR e DRX). Em seguida, essa condição foi submetida ao processo de branqueamento em diferentes condições, conforme descrito na Tabela 4.2. Após isso, as amostras foram lavadas até atingirem um pH de 7 e secas em uma estufa com circulação de ar a 45 °C até atingirem massa constante.

TABELA 4.2 – Estudo das condições de branqueamento para a fibra após o tratamento alcalino.

	<b>Tempo (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Quantidade de vezes</b>	<b>Código</b>
NaOH 4% + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 24%	120	55	1	Branq_A (1x)
			3	Branq_A (3x)
*Tampão + NaClO <sub>2</sub> 1,7%	240	80	1	Branq_B (1x)
			3	Branq_B (3x)

\*Solução de acetato de sódio (75 mL de ácido acético e 27 g de NaOH em 1,0 L de água destilada).

#### 4.2.2 - Pré-tratamento da fibra *in natura* para obtenção dos nanomateriais

Com resultados da etapa de estudo das condições do pré-tratamento, as fibras *in natura* foram submetidas ao tratamento alcalino com solução de NaOH 5% (m/v), sob a temperatura de 80 °C por 120 min. Após esse processo, o branqueamento foi realizado com intuito de obter três amostras com diferentes teores de lignina. O tratamento com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio (Branq\_A) não foi eficiente na remoção da lignina residual. Já o tratamento com hipoclorito de sódio e solução tampão (Branq\_B) se mostrou eficiente para remoção total da lignina dependendo do número de vezes que foi realizado. De acordo com os resultados encontrados (descritos no item 5.1.2) e visando obter fibras com diferentes teores de lignina, optou-se por utilizar a junção das duas condições de branqueamento estudadas em três etapas, conforme descrito na Figura 4.1.

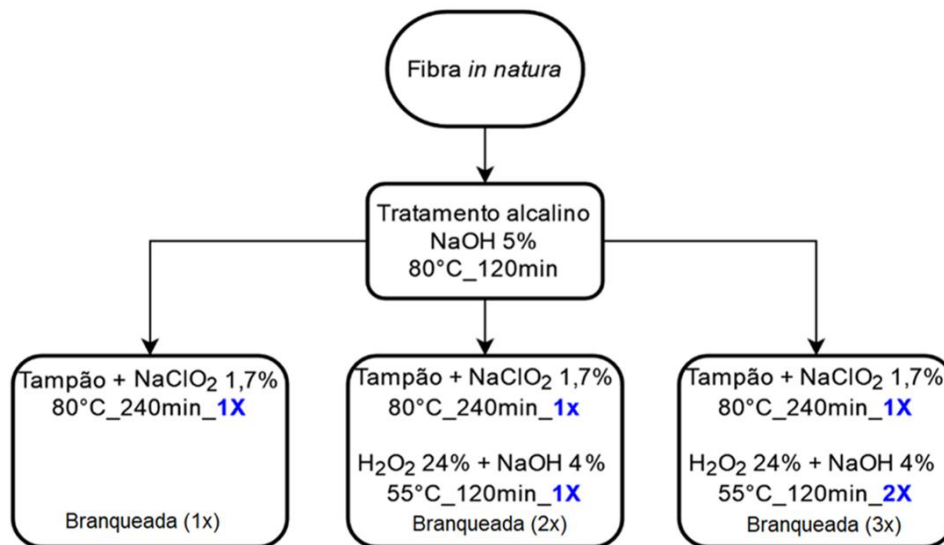


FIGURA 4.1 – Fluxograma descritivo dos tratamentos químicos escolhidos para obtenção de fibras com diferentes teores de lignina.

Inicialmente, as fibras com tratamento alcalino foram branqueadas a partir de duas soluções em partes iguais, sendo a primeira 75 mL de ácido acético e 27 g de hidróxido de sódio em 1,0 L de água destilada e a segunda 1,7 % (m/m) de clorito de sódio em água, sob agitação mecânica a 80 °C por 4 horas. Ao final da reação, as fibras foram lavadas até pH 7,0 e secas até massa constante (**Branqueada (1x)**).

Após, a fibra Branqueada (1x) foi submetida ao pré-tratamento com solução de peróxido de hidrogênio 24% (v/v) e solução de hidróxido de sódio 4% (m/v) a 55 °C por 120 minutos, sob agitação mecânica. As amostras foram lavadas até pH 7, e secas até massa constante (**Branqueada (2x)**). Por fim, repetiu-se o último procedimento com a fibra Branqueada (2x), obtendo-se a fibra **Branqueada (3x)**.

#### 4.2.3 - Hidrólise ácida

A hidrólise ácida foi realizada para cada branqueamento, conforme apresentado na Figura 4.2. As condições de hidrólise foram estabelecidas com base em um método já consolidado na literatura para a obtenção de nanocelulose por meio da rota ácida, variando somente o tempo reacional (REID; VILLALOBOS; CRANSTON, 2017; VANDERFLEET et al., 2019). Os três branqueamentos foram submetidos à hidrólise ácida em três tempos diferentes.

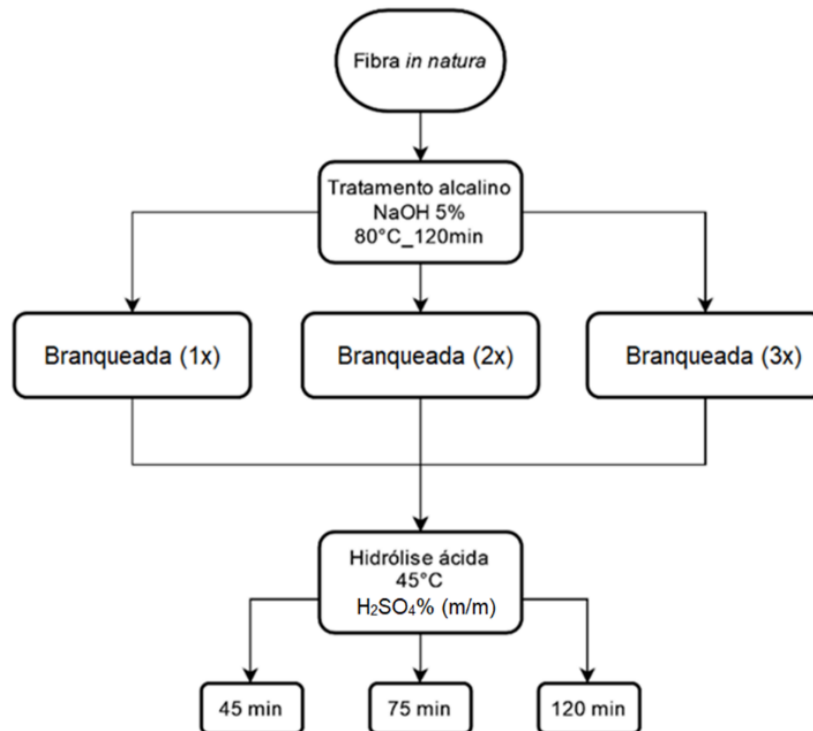


FIGURA 4.2 – Fluxograma descritivo das condições escolhidas para obtenção de nanomateriais via hidrólise ácida.

Inicialmente, 1 g de cada material branqueado foi adicionado em 17,5 mL de ácido sulfúrico 64% (m/m) a 45 °C por 45, 75 e 120 minutos (VANDERFLEET et al., 2019). Após o tempo de cada reação, foram adicionados, cinco vezes o volume da solução, de água resfriada para cessar a reação. O material foi centrifugado por duas vezes em rotação de 5000 rpm por 10 minutos para retirar o excesso de ácido. O sólido foi ressuspensão em água deionizada e colocado em diálise até pH neutro. As suspensões foram passadas em ultrassom de alta potência (amplitude de 40%) por 5 minutos. Para determinação dos rendimentos, alíquotas das suspensões contendo os nanomateriais foram secas em estufa a 50 °C até massa constante.

#### 4.2.4 - Caracterização físico-química

A composição química da madeira é de extrema importância para compreensão do comportamento do material durante as etapas de extração da nanocelulose, pois a definição das condições experimentais é dependente da composição e da porcentagem de cada componente. Todos os resultados

apresentados foram obtidos através de ensaios realizados em triplicatas e seguindo as normas TAPPI adaptadas. A composição química das fibras *in natura* e a após os tratamentos químicos foram determinadas quanto:

➤ **Teor de umidade** (TAPPI, 1988): com auxílio de uma balança medidora de umidade (ID-50, Marca - Marte), foi determinado o teor de umidade das fibras *in natura*. Para realização do ensaio, cerca de 2,000 g de amostra foi seca até peso constante na temperatura de 105 °C.

➤ **Teor de cinzas (%)** (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010; TAPPI, 2002): aproximadamente 2,000 g de material vegetal foram colocados em cadinhos de porcelana previamente limpos por 30 minutos a 600 °C e resfriados em dessecador. Após, foram levados ao forno tipo Mufla (Marca EDG) para obtenção da completa calcinação, iniciando a partir da temperatura ambiente e alcançando 600 °C com taxa de aquecimento de 9 °C.min<sup>-1</sup>, mantendo essa temperatura por três horas. O teor de cinzas foi determinado pela diferença de massa.

➤ **Teor de extrativos** (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010; TAPPI, 2007): cerca de 4,000 g de material vegetal seco foram envolvidos em papel de filtro e colocados em um extrato tipo Soxhlet. A extração foi realizada em três etapas, sendo que na primeira utilizou-se uma mistura de tolueno/etanol (2:1) por 6 horas, na segunda, etanol 95 % por 3 horas e na terceira, água destilada por 1 hora. Após, as amostras foram levadas para secagem em estufa a 105 °C por uma hora e resfriadas em dessecador. O teor de extrativos foi determinado pela diferença de massa.

➤ **Teor de lignina** (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010; TAPPI, 2002): cerca de 1,0000 g de material vegetal seco e sem extrativos foi colocado em um almofariz e adicionou-se 17,0 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m). Em seguida, com auxílio de um pistilo o material foi macerado por 15 minutos até não haver mais partículas não solubilizadas e deixou-se em repouso por 24 horas para completa digestão. Após, adicionou-se 306 mL de água destilada e transferiu-se quantitativamente o conteúdo para um balão de 1000 mL. A mistura ficou em refluxo por 4 horas a partir da fervura e depois filtrou-se a suspensão em funil de vidro sinterizado (ASTM Tipo C) previamente lavado e seco em estufa. Lavou-se o precipitado até obter o pH do filtrado próximo da água destilada. O funil foi levado para estufa a 45 °C por 24 horas e resfriado em dessecador para pesagem. A lignina solúvel, foi determinada a partir da alíquota do filtrado retirado da primeira lavada, sendo determinação via espectroscopia UV-Vis.

- **Teor de holocelulose** (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010; TAPPI, 1954): adicionou-se cerca de 3,000 g do material vegetal seco e sem extrativos em um erlenmeyer contendo 120 mL de água destilada imerso em um banho de óleo com temperatura constante de  $70 \pm 2$  °C. Em seguida, adicionou-se 2,5 g de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) e 1 mL de ácido acético glacial e tampou-se o erlenmeyer. Sob agitação magnética constante, deixou-se a reação por uma hora. Após, repetiu-se o procedimento por duas vezes, sendo na última o tempo de reação de três horas. Ao término do tempo, colocou-se o erlenmeyer em banho de gelo para cessar a reação. Filtrou-se a suspensão em funil de vidro sinterizado (ASTM 2) previamente lavado e seco em estufa até obter o pH do filtrado ficar próximo da água destilada. O funil foi levado para estufa a 45 °C por 24 horas e resfriado em dessecador para pesagem.
- **Teor de  $\alpha$ -celulose** (BROWNING, 1967; MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010): pesou-se cerca de 1,0000 g da holocelulose seca em um almofariz e adicionou-se 15 mL de solução hidróxido de sódio 17,5 %. Após 2 minutos de contato, com auxílio de um pistilo triturou-se o material por oito minutos e em seguida adicionou-se 40 mL de água destilada. Filtrou-se a suspensão em funil de vidro sinterizado (ASTM 2) previamente lavado e seco em estufa. Lavou-se o precipitado até obter o pH do filtrado próximo da água destilada. O funil foi levado para estufa a 45 °C por 24 horas e resfriado em dessecador para pesagem.

#### 4.2.5 - Caracterização térmica, morfológica e estrutural

- **Difração de raios X (DRX)**: A análise de difração de raios X (DRX) foi usada para determinar o Índice de cristalinidade (I.C) das amostras. O curvas de raios X foi obtido em difratômetro Shimadzu 6000 com  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54$  Å), realizado à temperatura ambiente e com ângulo de  $2\theta$  entre 5° e 40° (0,5°/min). O I.C. foi obtido dividindo-se a área somada dos picos cristalinos pela área total, conforme descrito por Park e colaboradores (PARK et al., 2010).
- **Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**: os ensaios por espectroscopia na região do infravermelho foram realizados com o objetivo de caracterizar os grupos químicos presentes nas amostras. Os espectros foram obtidos a partir das amostras secas que serão colocadas diretamente em um acessório tipo ATR Horizontal, acoplado em um equipamento Vertez 70 Bruker Optics, configurado para 32 varreduras e com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

- **Microscopia de força atômica (AFM):** As imagens foram adquiridas usando um instrumento Dimension V (Veeco, EUA) operando no modo de toque, a uma taxa de varredura de 1 Hz, com uma força constante de 48 N/m e uma frequência de ressonância de 190 kHz. Uma suspensão de 0,001% (m/v) dos nanomateriais foi dispersa em um sonicador (Branson 450D) e aproximadamente 10  $\mu\text{L}$  foram depositados em um substrato de mica. As suspensões foram preparadas na concentração de 0,1% (m/v) e deixadas em repouso por uma semana. Os diâmetros e comprimentos dos nanocristais foram determinados medindo as imagens usando o software Gwyddion®.
- **Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV):** O MEV foi utilizado para obter as micrografias das fibras *in natura*, após todas as etapas de tratamento químico e da superfície dos filmes produzidos. As micrografias foram obtidas em um equipamento JEOL, modelo JSM 6510, com tensão de aceleração de elétrons de 5 kV a uma distância de trabalho (WD) de 10 cm.
- **Análise Térmica:** Com intuito de investigar a estabilidade térmica das amostras e as condições de processamento, foram realizados os ensaios de termogravimetria (TG/DTG) no equipamento Q500 da TA Instruments. As condições dos ensaios foram: temperatura ambiente a 700 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , massa aproximada de 10 mg e atmosfera inerte com fluxo de 40  $\text{mL min}^{-1}$  na balança e 60  $\text{mL min}^{-1}$  na amostra. Com intuito de estudar as condições de processamento de produtos com as fibras *in natura*, foram feitos isoterms de 60 minutos em atmosfera oxidativa com fluxo de 60  $\text{mL min}^{-1}$  na balança e 40  $\text{mL min}^{-1}$  na amostra.
- **Potencial Zeta:** Os ensaios foram realizados utilizando um analisador Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). A carga potencial de superfície foi determinada a partir de suspensões de CNCs (0,25% em massa), e as medições foram realizadas em triplicata.
- **Ressonância Magnética nuclear (RMN):** os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de alta resolução em estado sólido da celulose e das amostras lignocelulósicas foram adquiridos usando um espectrômetro Bruker® Avance 400 ( $\nu = 100,5 \text{ MHz}$  para  $^{13}\text{C}$  e 400,0 MHz para  $^1\text{H}$ ), acoplado a uma sonda de ressonância dupla de ângulo mágico de 4 mm da Bruker. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia e submetidas a uma taxa de rotação de 12 KHz e registradas a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os parâmetros de aquisição foram definidos em  $90^\circ$  para a duração do pulso, 2,5  $\mu\text{s}$  e

5,0  $\mu$ s para os núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , respectivamente, tempo de relaxação de 5 segundos, 1024 transientes e tempo de aquisição de 25  $\mu$ s. Foi aplicada a técnica de polarização cruzada com transferência de magnetização por rotação (CPMAS) com variação de frequência de RF e desacoplamento Spinal-16  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a 70 kHz para a aquisição dos espectros. O deslocamento químico foi calibrado externamente com espectros de hexametilbenzeno a 17,3 ppm (FACCHINATTO et al., 2020).

### **4.3 -Segunda Etapa**

Nesta etapa do trabalho, foram produzidos e caracterizados os filmes de CA e os nanocompósitos (CA + CNMs).

#### **4.3.1 - Preparo de obtenção dos filmes**

Os nanomateriais de celulose (0,5% em massa em relação à matriz) foram inicialmente dispersados em 50 mL de água destilada, com o auxílio de um sonicador de sonda (Branson, Danbury, United States) operando a uma amplitude 30% por aproximadamente 3 min. Em seguida, a CA a 20% m/v foi incorporada nas suspensões de nanomateriais, e homogeneizada a até completa solubilização com auxílio do agitador mecânico. Para solubilização completa da CA foram adicionadas solução de NaOH 3 mol.L<sup>-1</sup> até que atingisse um pH 8,0. O sistema foi mantido em agitação a temperatura ambiente até completa solubilização da proteína. O glicerol foi então adicionado a 30% m/m, mantido sob agitação por mais de 30 min. As soluções filmogênicas foram centrifugadas a 2500 rpm por 20 min a 25°C para a remoção das bolhas. Finalmente, as formulações de CA e CA/CNMs foram secas em um equipamento de revestimento (Mathis®, KTF-SB, Suíça) por fundição contínua. As formulações filmogênicas foram despejadas em um dispositivo de revestimento, onde foram espalhadas em um transportador de folha de poliéster usando uma faca tipo B. A espessura da camada úmida foi mantida em 1,5 mm com precisão ( $\pm 0,001$  mm) ajustando a altura da faca acima da esteira. A camada úmida foi então transportada a uma velocidade de laminação de 0,9 mm.min<sup>-1</sup> em dois estágios de secagem em estufa a 80 °C, condições foram relatadas para permitir a secagem completa (MANRICH et al., 2017; OTONI et al., 2018). Os filmes secos foram climatizados em uma câmara de climatização a  $50 \pm 3\%$  de umidade relativa e  $25 \pm 2$  °C por pelo menos 48 h antes das próximas etapas.

### 4.3.2 - Caracterização dos filmes

➤ **Ângulo de contato:** Medidas de ângulo de contato foram feitas pelo método de gota séssil em um tensiômetro ótico automático Biolin Scientific (modelo Theta Lite, Finlândia), o qual monitorou o ângulo entre uma gota (300 µL) de água ultrapura e as superfícies dos filmes biopoliméricos durante 60 s. O ângulo de contato médio foi feito pela média aritmética dos ângulos determinados nas extremidades direita e esquerda da gota. Foram feitas cinco replicadas para cada amostra.

➤ **Propriedades mecânicas:** Os filmes foram submetidos ao ensaio de tração uniaxial em máquina de ensaio universal DL3000 (EMIC, São Paulo -SP, Brasil). Os testes foram realizados de acordo com a ASTM D882-09 (ASTM D882-09, 2009). Pelo menos dez amostras por tratamento de aproximadamente 13,3 mm de largura foram tracionadas a 10 mm.min<sup>-1</sup> usando uma distância inicial entre as garras de 100 mm e uma célula de carga de 10 kgf. O módulo de elasticidade (E) foi determinado a partir da inclinação linear das curvas de tensão versus deformações. A resistência à tração (TS) foi calculada dividindo a força máxima pela área de seção transversal inicial. A deformação na ruptura (ε%) foi calculada pela Eq. (1), em que d é o deslocamento final e d<sub>0</sub> é a distância inicial entre as garras:

$$e(\%) = \frac{d - d_0}{d_0} \cdot 100 \quad (1)$$

➤ **Análise térmica:** Amostras dos filmes foram aquecidas de 25 a 600 °C a 10°C.min<sup>-1</sup> em porta amostra de platina e atmosfera de ar sintético com vazão de 60 mL min<sup>-1</sup>, utilizou-se um analisador termogravimétrico TA Instruments (modelo SDT-Q500, Estados Unidos). A análise permitiu a obtenção das curvas termogravimétricas (TG) e de suas derivadas (DTG).

➤ **Propriedades de barreiras:** As propriedades de barreira à água (PVA) dos filmes foram determinadas usando um método ASTM modificado E96/16 (ASTM E96, 2016). A amostra foi cortada em círculos e selada no topo das células de permeação contendo sílica gel seca para fornecer UR constante. As células foram então armazenadas em um dessecador contendo água destilada (UR 100%; 2,337 x 10<sup>3</sup> Pa pressão de vapor a 20 °C). Em seguida, a quantidade de vapor de água transferida através dos filmes foi quantificada gravimetricamente ao longo de 8 h. PVA (g.mm.kPa<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) foi calculado pela Eq. (2):

$$PVA = \frac{Wx\delta}{A.T.\Delta P} \quad (2)$$

Onde  $W$  é a mudança no peso da célula (g),  $\delta$  é a espessura média do filme (m) e  $A$ ,  $t$  e  $\Delta P$  são a área do filme exposto ( $m^2$ ), tempo (s) e diferencial de pressão parcial de vapor de água (Pa), respectivamente. O valor médio de PVA para cada amostra foi obtido em quadruplicada.

#### **4.4 -Análise estatística dos dados**

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de comparações múltiplas de Tukey, ambos a 5% de significância ( $p < 0,05$ ), por meio do software estatístico Sisvar® (Versão 5.4). Os sobrescritos <sup>abc</sup> denotam significância do desvio padrão das medidas, sendo que letras iguais indicam valores que não são diferentes ( $p > 0,05$ ).

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 - Etapa 1: Avaliação do potencial da madeira de seringueira como fonte para obtenção de nanomateriais

#### 5.1.1 - Caracterização da fibra *in natura*

As fibras vegetais são constituídas principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, e em menor quantidade, apresenta compostos inorgânicos e extraíveis em solvente orgânicos, como graxas e gorduras (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018; SILVA et al., 2009; ZHU et al., 2016). A composição percentual é variável de acordo com o tempo de maturação, origem da espécie e as condições utilizadas para se obter a fibra (PHANTHONG et al., 2018). A madeira de seringueira utilizada na pesquisa provém da remoção de um seringal com 35 anos de atividade na extração de látex. Para o estudo das etapas de tratamentos químicos, foi necessário realizar uma caracterização inicial de todo material coletado.

Os resultados obtidos das fibras *in natura* da madeira de seringueira estão apresentados na Figura 5.1. A composição química das fibras *in natura* da madeira de seringueira está apresentada na Figura 5.1 (A). De acordo com os valores obtidos, as fibras apresentam características de material lignocelulósico. Os resultados da análise apresentaram alto teor de celulose (40,1%), e teores baixos de cinzas (1,5%) e extrativos (3,4%). A quantidade total de lignina encontrada, considerando a solúvel e a insolúvel, foi de 23,7% e o teor de hemicelulose foi de 33,6%. Segundo Allwi (2006) apud De Oliveira Junior (2011), a madeira de seringueira apresenta teor de  $\alpha$ -celulose variando de 49 a 53%, hemicelulose de 24 a 25%, lignina de 22 e 29%, extrativos de 0,7 a 1,3% e cinzas de 0,8 a 1,3% (DE OLIVEIRA JUNIOR, 2011). Os valores encontrados no presente estudo, para os teores de celulose e hemicelulose diferem da faixa encontrada na literatura, o que pode estar relacionado com a idade da planta e heterogeneidade do material utilizado, pois engloba toda dimensão do tronco e galhos.

O DRX e o I.C. estão apresentados na Figura 5.1 (B). A fibra apresentou um I.C. de 40,3% pelo método da soma das áreas.

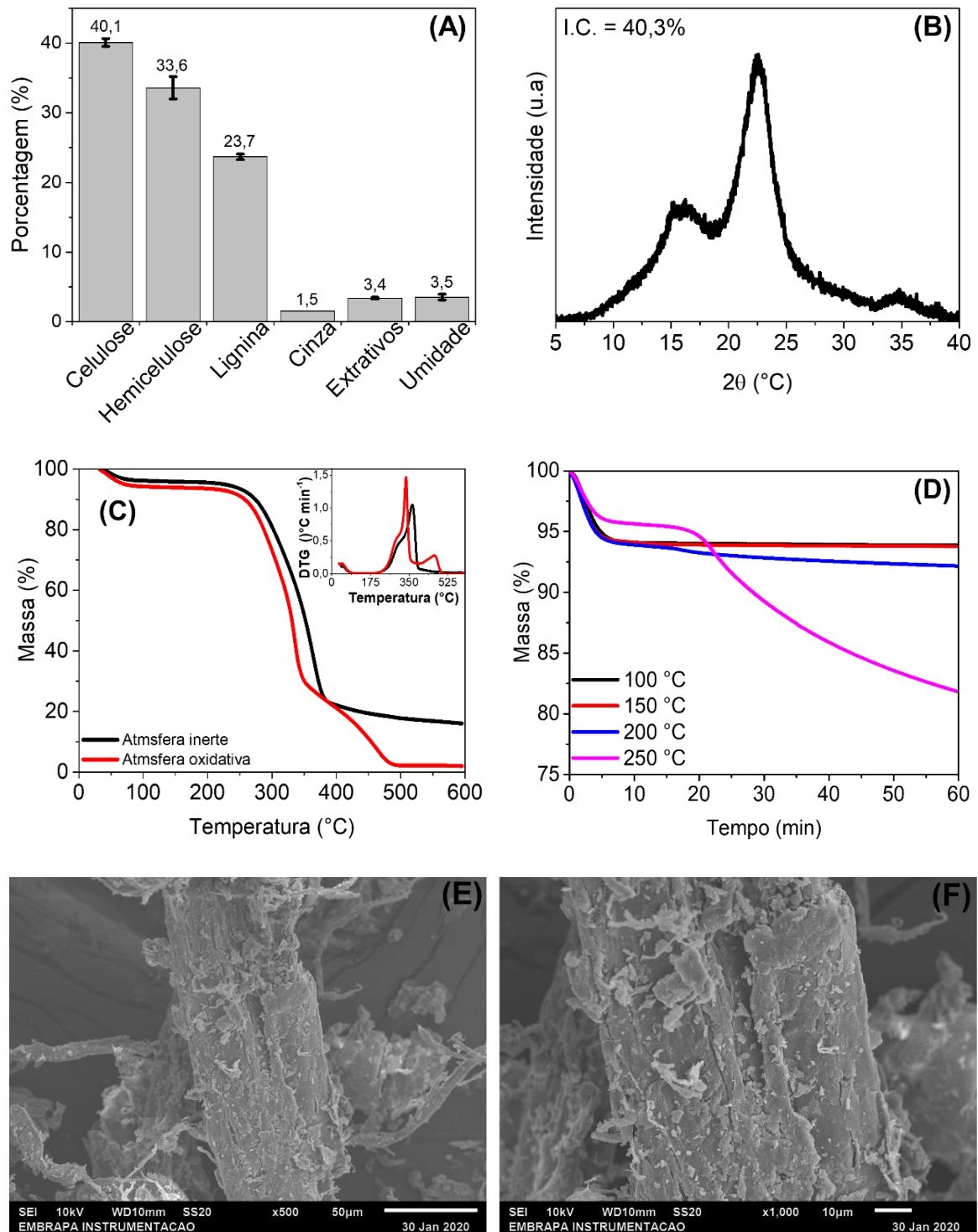


FIGURA 5.1 – Caracterização da madeira de seringueira *in natura* após o processo de limpeza e secagem. (A) Composição química em porcentagem (*m/m*); (B) Curvas de raios X (DRX) e Índice de cristalinidade (I.C.); (C) Curvas de TG/DTG em atmosfera inerte e oxidativa; (D) Isotermas em diferentes temperaturas em atmosfera inerte; (E, F) Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Pelas curvas de DRX (Figura 5.1B), foram identificados os picos característicos dos planos cristalográficos da celulose tipo I (BORYSIAK; DOCZEKALSKA, 2005; FRENCH, 2014; PARK et al., 2010). Os principais picos correspondentes aos ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) foram observados em  $16,1^\circ$  (101),  $22,6^\circ$  (002) e  $34,6^\circ$  (040).

Analisando as curvas de TG e a primeira de derivada (DTG), Figura 5.1 (C), observa-se que a temperatura de início de degradação ( $T_{onset}$ ) em atmosfera inerte foi de  $267^\circ\text{C}$  e para atmosfera oxidativa de  $256^\circ\text{C}$ . Houve alteração no pico máximo de degradação, sendo em atmosfera inerte de  $364^\circ\text{C}$  e na oxidativa de  $334^\circ\text{C}$ . Já a temperatura final do processo, para a atmosfera inerte foi de  $462^\circ\text{C}$  e oxidativa de  $510^\circ\text{C}$ . As diferenças observadas nas temperaturas entre as atmosferas podem ser justificadas pela proteção do material lignocelulósico em atmosfera inerte, uma vez que em atmosfera oxidativa uma série de reações de oxidação pode ocorrer diminuindo o início dos processos de degradação do material (GARCIA-MARAVÉ et al., 2013; RUVOLO-FILHO; MARCONCINI, 2007). As curvas de DTG, em ambas as atmosferas, apresentam uma perda de massa inicial (vaporização e eliminação de umidade) e um ombro na região de  $175\text{-}300^\circ\text{C}$  que indica a degradação da hemicelulose (RAJESHKUMAR et al., 2021). O segundo estágio observado está relacionado com a pirólise da celulose, enquanto o terceiro estágio (somente na atmosfera oxidativa) ocorre principalmente devido à degradação da lignina e subprodutos gerados pela oxidação de compostos orgânicos (GARCIA-MARAVÉ et al., 2013; RAJESHKUMAR et al., 2021; SENA NETO et al., 2013).

De acordo com as isotermas obtidas, Figura 5.1 (D), a fibra perdeu aproximadamente 6% de massa nas temperaturas de  $100^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$  e 8% para a temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , referente à eliminação da água e de alguns voláteis. Já em  $250^\circ\text{C}$ , a perda corresponde cerca de 20%, indicando decomposição do material. Os valores mostram que a fibra pode ser usada como aditivo e/ou reforço no processamento de novos materiais até a temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . Acima desta temperatura, poderá ocorrer a decomposição das fibras *in natura* de seringueira durante o processamento do material.

Os processos de purificação para obtenção de nanocelulose alteram a composição química das fibras e pode causar alterações estruturais na superfície. A Figura 5.1 (E) e (F) mostram as micrografias de MEV para a fibra *in natura*, com

intuito após os tratamentos químicos fazer a comparação das alterações na morfologia. A partir da análise das micrografias, observa-se que as fibras se encontram unidas devido à presença da lignina e da hemicelulose. Também, a superfície das fibras apresenta irregularidades, a qual sugere-se estar associado à presença de ácidos graxos e cera na superfície (JONOOBI et al., 2011; TUERXUN et al., 2019).

### **5.1.2 - Estudo das etapas de tratamento alcalino e de branqueamento**

Para avaliar os melhores parâmetros de obtenção das fibras com diferentes teores de lignina, realizou-se um estudo da etapa de tratamento alcalino e do branqueamento em diferentes condições, conforme estabelecido nas Tabela 4.1 e Tabela 4.2. Tratamentos visando à diminuição ou a remoção total da lignina e da hemicelulose são necessários, uma vez que as ligações formadas entre os componentes principais da biomassa lignocelulósica atuam como barreiras que dificultam o ataque a região amorfa da celulose (HUANG et al., 2018; KIM; LEE; KIM, 2016).

O tratamento alcalino consiste em uma etapa fundamental no pré-tratamento de biomassa vegetal, pois provoca alterações relacionadas à área de superfície, no grau de polimerização de cada componente, na porosidade e na cristalinidade (KIM; LEE; KIM, 2016; LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007). Dentre as reações que ocorrem durante esse tratamento, destaca-se as que promovem a solubilização da hemicelulose, lignina, proteínas e pectinas (FLAUZINO NETO et al., 2013). Nesse tratamento também ocorre com efetividade a quebra das ligações entre a lignina e a hemicelulose em complexos de lignina-carboidrato (ligações éster e éter), bem como as ligações éster e C-C presentes na estrutura da lignina (KIM; LEE; KIM, 2016). A concentração da solução, o tempo reacional e a temperatura podem influenciar nas propriedades do material (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

A análise de FTIR, Figura 5.2 (A), foi realizada para identificar os grupos funcionais químicos característicos da fibra *in natura* e as alterações após o tratamento alcalino em diferentes condições (Tabela 4.1).

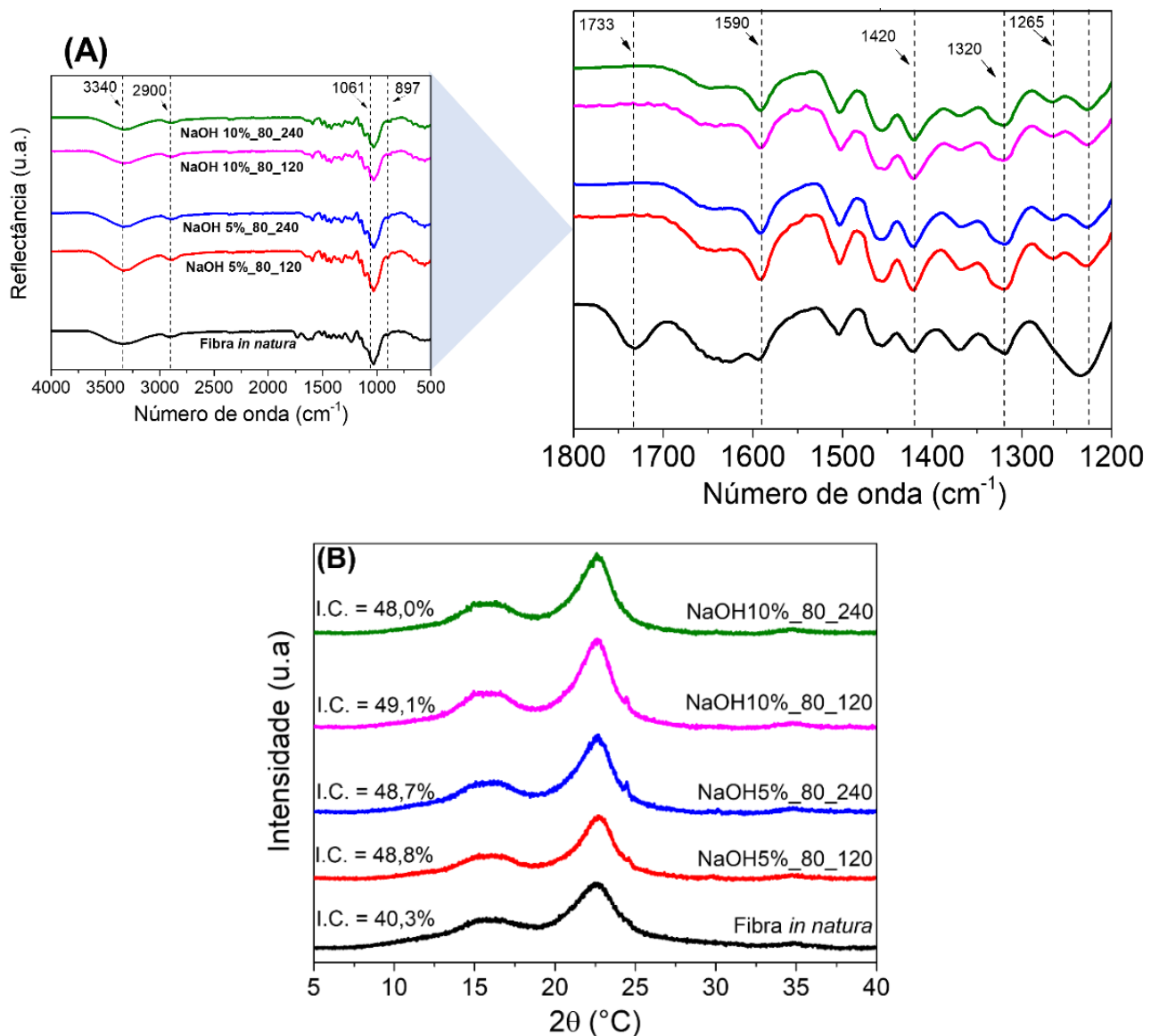


FIGURA 5.2 – Caracterização da fibra *in natura* e após os tratamentos com hidróxido de sódio (NaOH). (A) Espectros obtidos por Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e (B) Curvas de raios X/Índice de Cristalinidade (I.C.) da fibra *in natura* e após os tratamentos com hidróxido de sódio (NaOH). \*Concentração(m/v) \_Temperatura(°C) \_Tempo(min).

Os espectros foram semelhantes para todas as amostras, havendo a redução de intensidade ou supressão de algumas bandas. Em todos os espectros, observa-se uma banda em aproximadamente  $3340\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração de estiramento da ligação O-H, e uma banda em  $2900\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento da ligação C-H presente em estruturas alifáticas (celulose, lignina e hemicelulose) (DITZEL et al., 2017; JONOOBI et al., 2011; OU et al., 2021). A banda

em  $1061\text{ cm}^{-1}$  e  $897\text{ cm}^{-1}$  estão associadas à vibração de estiramento da ligação C-O-C e a deformação angular assimétrica dos grupos C-H (DITZEL et al., 2017; FLAUZINO NETO et al., 2013). A partir da ampliação dos espectros na faixa de  $1800$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , observa-se que a banda na região de  $1733\text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos grupos acetil e éster urônico da hemicelulose, ou à ligação éster do grupo carboxílico dos ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina, está presente somente na fibra *in natura*, o que demonstra a eficiência do método de branqueamento estudado (FLAUZINO NETO et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2016; TRAORÉ; KAAL; MARTÍNEZ CORTIZAS, 2016). Também, duas bandas que podem ser atribuídas à celulose tiveram aumento na intensidade, sendo a em  $1420\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular simétrica no plano dos grupos  $-\text{CH}_2$  e a deformação angular simétrica fora do plano dos grupos  $-\text{CH}_2$  presentes na celulose em  $1320\text{ cm}^{-1}$  (DITZEL et al., 2017; JONOOBI et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2016). As bandas observadas em  $1590\text{ cm}^{-1}$  e  $1265\text{ cm}^{-1}$  são associadas à vibração de estiramento dos grupos funcionais C=O e C-O respectivamente, presentes na estrutura da lignina (NASCIMENTO et al., 2016). Após o tratamento alcalino, a intensidade da primeira banda aumentou, e a segunda banda tornou-se visível em todos os espectros das fibras. A partir desses resultados, é possível inferir que os tratamentos alcalinos foram eficazes na remoção de hemicelulose e de uma parte da lignina. A supressão ou aparecimento das bandas e o aumento da intensidade observados indicam que o processo alcalino expôs estruturas da lignina. Isso sugere que a lignina foi parcialmente removida ou alterada durante o tratamento, juntamente com a remoção da hemicelulose, ceras, pectinas, entre outros.

Com intuito de determinar o I.C. e verificar se houve mudança na estrutura da celulose após o tratamento alcalino, foram obtidas as curvas de DRX, conforme representados na Figura 5.2(B). Pela análise, identificou-se os picos característico da celulose Tipo I, demonstrando que os tratamentos não alteram a estrutura em relação à fibra *in natura* (FRENCH, 2014; PARK et al., 2010). Em relação ao I.C., todas as condições estudadas apresentaram aumento no valor de aproximadamente 19% em relação à fibra *in natura*, não havendo diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os tratamentos. O aumento no I.C. é um indicativo que ocorreu a remoção de parte dos componentes amorfos presente na estrutura da biomassa, conforme verificado em estudos anteriores e com outras fibras

lignocelulósicas Park et al., (2010), Foster et al., (2018), TUERXUN et al., (2019), OU et al., (2021) e BONDANCIA et al., (2022).

Considerando os resultados, optou-se pela condição da solução básica de menor concentração e menor tempo reacional (NaOH5%\_80\_120) para dar sequência na etapa do branqueamento.

A etapa de branqueamento tem o potencial de remover a lignina residual da superfície e do interior das fibras, o que resulta em uma maior exposição da celulose, tornando-a mais acessível para processos subsequentes de obtenção dos nanomateriais (BEG; PICKERING; GAUSS, 2023; COLODETTE; GOMES, 2015; FLAUZINO NETO et al., 2013). A etapa de branqueamento provoca o aumento na alvura e brancura nas fibras, pois as substâncias cromóforas são eliminadas durante o processo (COLODETTE; GOMES, 2015). Os cromóforos são compostos químicos que possuem em sua estrutura elétrons  $\pi$  em um sistema conjugado, que são rompidos na presença de oxidantes (SEELLY, 1959). As reações podem ocorrer na presença de diferentes reagentes, tais como oxigênio, cloro, dióxido de cloro, hipoclorito e peróxido de hidrogênio, sendo que o peróxido de hidrogênio é considerado uma das soluções mais ecológicas por não utilizar nenhum produto à base de cloro (BEG; PICKERING; GAUSS, 2023).

As análises de FTIR e DRX, conforme ilustrado na Figura 5.3, foram realizadas para determinação das modificações químicas e na estrutura da amostra após o branqueamento em diferentes condições (Tabela 4.2).

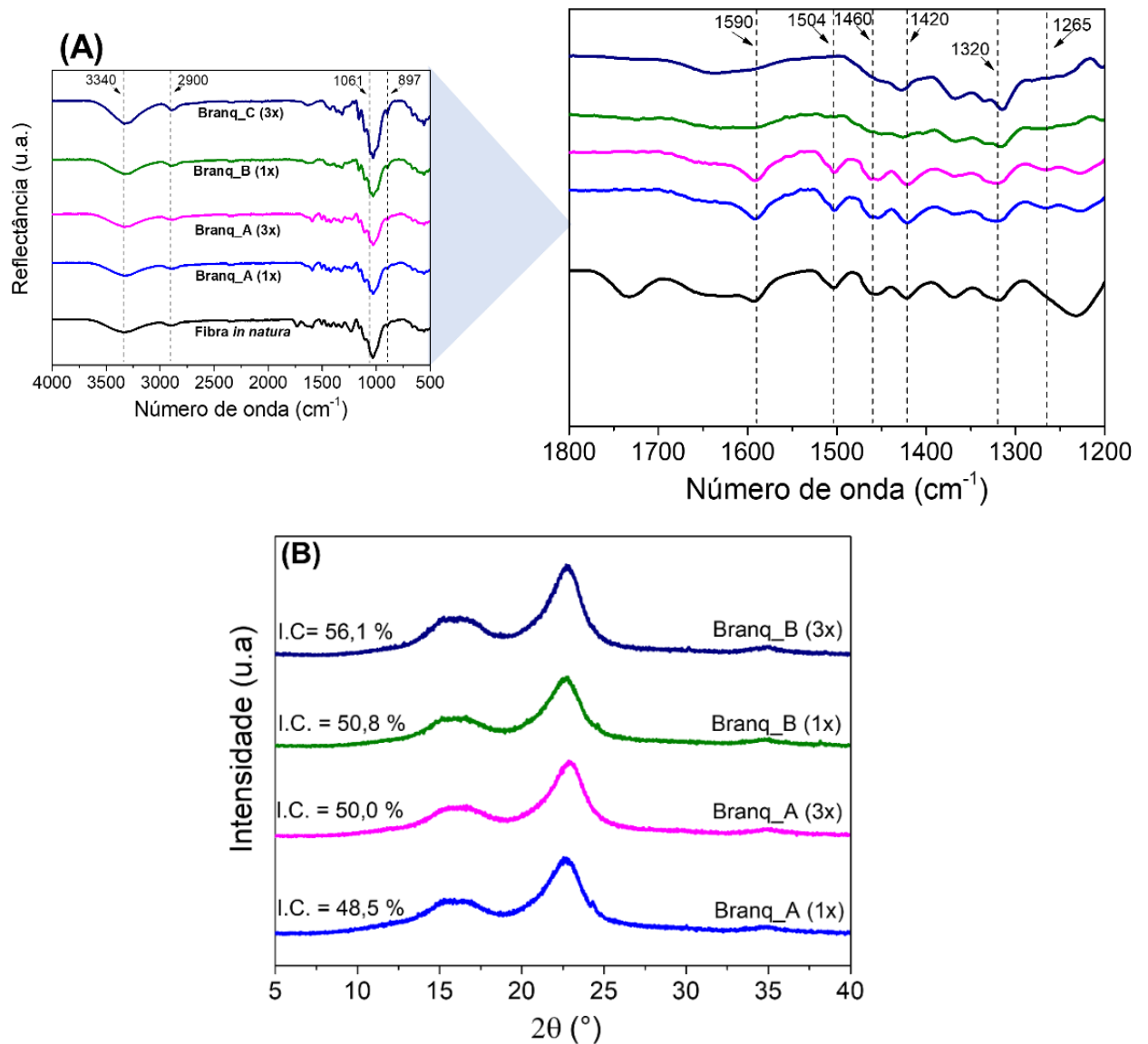


FIGURA 5.3 – Caracterização da fibra *in natura* e após as etapas de branqueamento. (A) Espectros obtidos por Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e (B) Curvas de raios X (DRX)/Índice de Cristalinidade (I.C.) da fibra *in natura* e após as etapas de branqueamento.

\* Condições de branqueamento citadas na Tabela 4.2.

De acordo com os espectros de FTIR obtidos, Figura 5.3(A), as bandas características de materiais lignocelulósicos observadas após o tratamento alcalino também foram evidenciadas (3340, 2900, 1061 e 897  $\text{cm}^{-1}$ ). A partir da ampliação dos espectros na faixa de 1800 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se que as bandas 1590 e 1265  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a lignina na Figura 5.2(A) foram suprimidas após o tratamento Branq\_B (1x e 3x), indicando assim a remoção significativa desse componente. Para

os tratamentos Branq\_A (1x e 3x), ocorreu estreitamento na banda em  $1590\text{ cm}^{-1}$  e diminuição de intensidade na  $1265\text{ cm}^{-1}$ , mostrando uma redução no teor de lignina presentes na amostra. Foi observado um comportamento semelhante nas bandas em  $1504\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas são atribuídas às vibrações esqueléticas aromáticas dos anéis guaiacil e à deformação assimétrica do grupo CH– presentes na lignina e hemicelulose (TRAORÉ; KAAL; MARTÍNEZ CORTIZAS, 2016). As bandas características da celulose, em  $1420$  e  $1320\text{ cm}^{-1}$ , aumentaram a intensidade e se tornaram mais estreitas.

A Figura 5.3(B) apresenta as curvas de DRX para todas as condições de branqueamento estudadas. Pela análise, identificou-se os principais picos referentes aos planos cristalográficos característicos da celulose Tipo I (FRENCH, 2014; PARK et al., 2010), conforme o padrão encontrado para a fibra *in natura* e após o tratamento alcalino. Em relação ao I.C., as amostras Branq\_A (1x e 3x) e Branq\_B (1x) apresentaram uma pequena variação em relação a fibra após o tratamento alcalino (48,8%). O único tratamento que teve um aumento considerável no I.C. foi o Branq\_B (3x), obtendo um valor de 56,1%.

A Figuras 5.4 mostra as micrografias de MEV e o teor de lignina da fibra *in natura*, após o tratamento alcalino e nas diferentes condições de branqueamento.

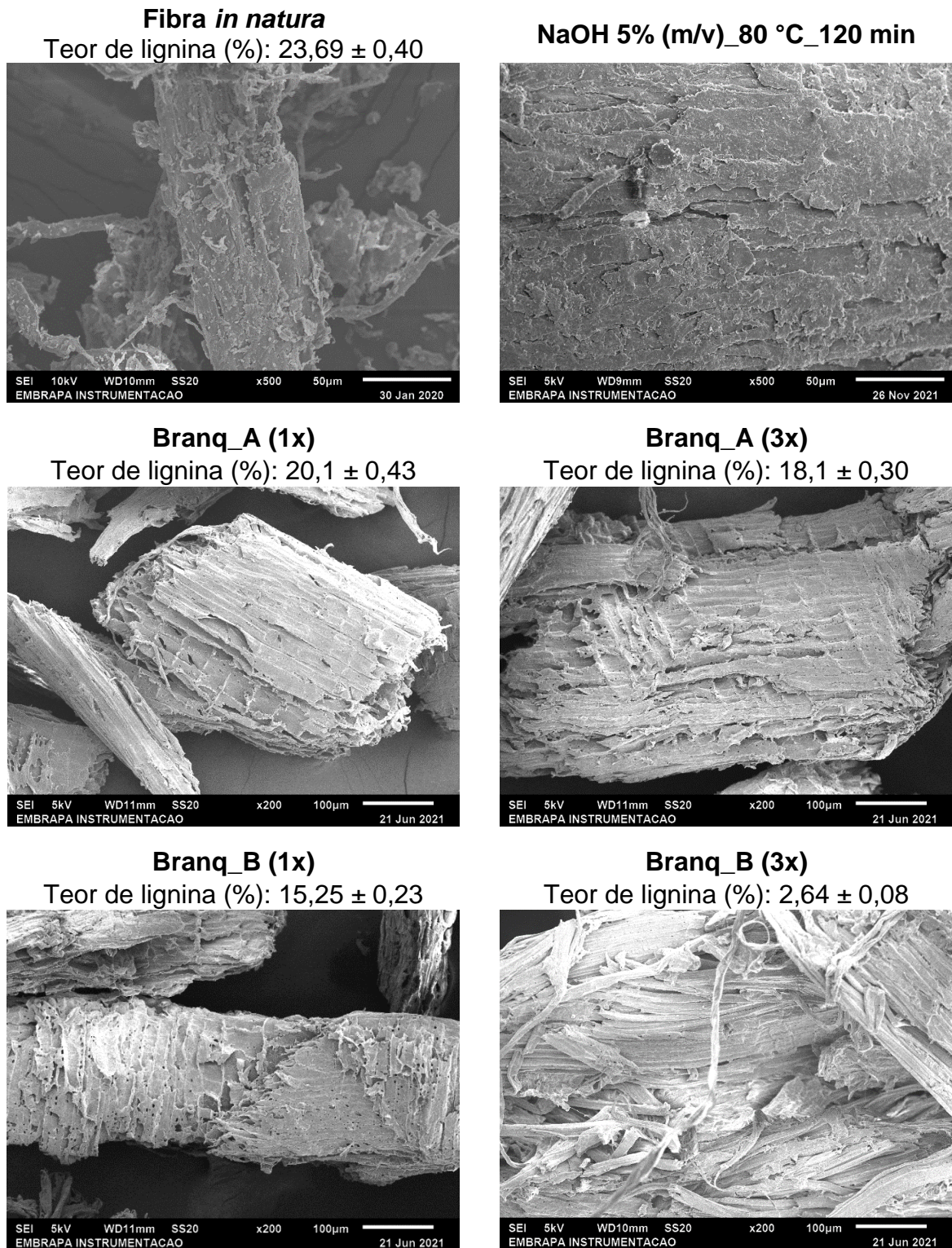


FIGURA 5.4 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teor de lignina da fibra *in natura*, após o tratamento alcalino e os branqueamentos.

\*Condições de branqueamento citadas na Tabela 4.2.

O tratamento das fibras para a produção de nanocelulose pode ocasionar mudanças na composição química e provocar alterações estruturais em

sua superfície. A partir da análise das micrografias, observa-se que o tratamento alcalino tornou a superfície da fibra mais homogênea, removendo cera globular, pectinas, extrativos, componentes não celulósicos e outras impurezas presentes na superfície (ENRIQUEZ; MOHANTY; MISRA, 2016; JONOOBI et al., 2011; TUERXUN et al., 2019). O branqueamento tem a função principal de remover a lignina residual, que por sua vez expõe as fibrilas de celulose e reduz o tamanho das fibras (ENRIQUEZ; MOHANTY; MISRA, 2016; JONOOBI et al., 2011). Analisando as micrografias após as condições de branqueamento, observa-se que todas as amostras apresentaram superfícies mais lisas e a formação de poros, sugerindo a retirada dos componentes não celulósicos e impurezas. A presença de poros maciços observados na superfície é atribuída à retirada de extrativos da matéria-prima (OU et al., 2021). Somente na condição Branq\_B (3x) foi possível observar efetivamente a separação dos feixes fibrilares e a redução nos seus diâmetros. O valor do teor de lignina presente em cada tratamento corrobora com os resultados obtidos por FTIR, DRX e MEV, pois a condição Branq\_B (3x) foi a única que apresentou a maior redução (21%).

### 5.1.3 - Obtenção de fibras com diferentes teores de lignina

A caracterização química da madeira de seringueira, tanto *in natura* quanto após as etapas de branqueamento (Figura 5.5), inclui a determinação dos teores de  $\alpha$ -celulose, hemicelulose, lignina total (solúvel e insolúvel), extrativos, inorgânicos e umidade, conforme indicado na Tabela 5.1.

TABELA 5.1 – Composição Química, em porcentagem (m/m), da fibra de madeira de seringueira *in natura* e após os branqueamentos.

Fibra	$\alpha$ -Celulose	Hemicelulose	Lignina total	Extrativos /Outros
	(%)			
<i>In natura</i>	40,1 $\pm$ 0,6	33,6 $\pm$ 1,6	23,7 $\pm$ 0,4	8,5
Branqueada (1x)	57,7 $\pm$ 0,2	19,2 $\pm$ 0,1	15,3 $\pm$ 0,2	9,3
Branqueada (2x)	65,8 $\pm$ 0,1	20,4 $\pm$ 0,1	6,7 $\pm$ 0,3	7,7
Branqueada (3x)	73,4 $\pm$ 0,8	14,4 $\pm$ 1,1	3,1 $\pm$ 0,1	8,0

Como destacado no item 5.1.1, a fibra *in natura* apresenta variação nos teores de celulose e hemicelulose quando comparado com outros trabalhos que estudaram a madeira de seringueira (CHUAYPLOD; AHT-ONG, 2018; JONOOBI et al., 2011; DE OLIVEIRA JUNIOR, 2011; OU et al., 2021; TUERXUN et al., 2019). Em relação à composição química média (Tabela 2.1) encontrada para madeiras duras e macias, os valores obtidos se encontram dentro da média (KLOCK; ANDRADE, 2013). Após todas as etapas de tratamento químico, o teor de  $\alpha$ -celulose aumentou aproximadamente 45%, uma elevação relativa à redução de 57% no teor de hemicelulose e à significativa diminuição na quantidade de lignina ao longo das sequências de branqueamento. A fibra *in natura* apresentou uma diminuição de aproximadamente 44% após o primeiro branqueamento (Branqueada (1x)). Posteriormente, houve uma redução adicional de 14% da primeira para a segunda (Branqueada (2x)), e uma diminuição de mais 12% da segunda para a terceira do branqueamento (Branqueada (3x)). O resultado do balanço de massa da composição química dificilmente atinge valores de 100%, podendo variar para mais ou para menos. Este fato está associado aos possíveis erros e dificuldades na determinação dos componentes majoritários das fibras, pois se encontram fortemente associados por ligações e interações químicas (MARABEZI, 2009).

A composição química foi analisada para verificar a eficiência dos processos de branqueamento, visando obter fibras com alto teor de celulose e com diferentes teores de lignina. A sequência de tratamento químico adotada demonstrou eficiência, pois foi possível obter fibras com três teores diferentes de lignina utilizando um menor número de etapas em comparação com os métodos convencionais empregados na biomassa de madeira (COLODETTE; GOMES, 2015; TARRÉS et al., 2017). O rendimento dos tratamentos químicos foi calculado dividindo-se a massa obtida após cada etapa pela massa inicial antes do processo. Na primeira etapa, o tratamento alcalino, o rendimento foi de 77%. Após o primeiro branqueamento (Branqueada (1x)), o rendimento foi de 63%. As amostras de fibras de madeira de seringueira Branqueada (2x), referente ao segundo branqueamento, o rendimento foi de 54%, e por fim terceiro branqueamento (Branqueada (3x)) foi de 48%.

As etapas de branqueamentos além de alterarem a composição química, provocam mudanças morfológicas irreversíveis nos materiais que são avaliadas pelas micrografias de MEV (EL SEOUD et al., 2008). A Figura 5.6 (A-C)

apresenta as imagens e as micrografias obtidas por MEV das fibras antes e após os branqueamentos.

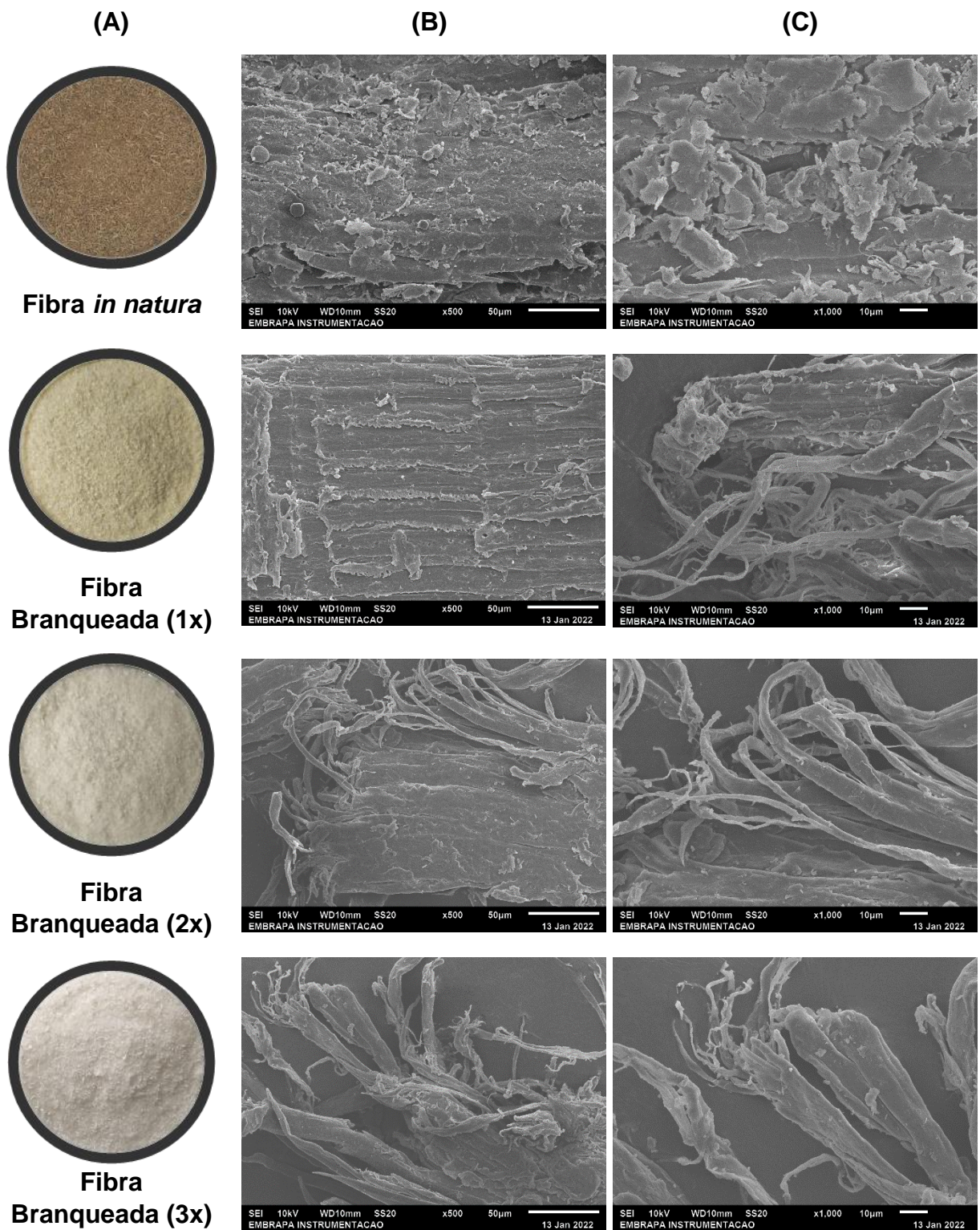


FIGURA 5.6 – Imagens e micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fibra *in natura* e após as etapas de branqueamento. (A) Imagens, (B) 500X e (C) 1000X.

Observa-se, Figura 5.6 (A), que as fibras apresentaram alteração na coloração (grau de brancura) conforme aumentou o número de branqueamento. Esse resultado era esperado, visto que com a diminuição do teor de lignina (Tabela 5.1) há uma redução na quantidade das espécies cromóforas, responsáveis pela coloração das fibras (COLODETTE; GOMES, 2015). As micrografias para a fibra *in natura* e após os branqueamentos estão apresentadas na Figura 5.6 (B e C). A superfície da fibra na sua forma natural mostra uma estrutura compacta e alinhamento na direção do eixo da fibra com alguns componentes não fibrosos na superfície, sendo provavelmente cera globular, extrativos e à presença de componentes amorfos (LAMAMING et al., 2016; TUERXUN et al., 2019). Os feixes de celulose estão unidos pelas forças intermoleculares e interação química entre os componentes majoritários, além da presença de cera ou outras impurezas na superfície resultando em fibras com uma camada protetora (CHUAYPLOD; AHT-ONG, 2018; TUERXUN et al., 2019). Para todos os branqueamentos, observa-se as superfícies mais limpas e lisas, demonstrando que ocorreu uma desintegração efetiva que se intensificou com a quantidade de etapas realizadas. Entretanto, resíduos de componentes amorfos ainda podem ser visualizado na parede celular das fibras. A diminuição no diâmetro das fibras indica a remoção dos componentes não celulósicos como hemicelulose, lignina, cera, entre outros (JONOOBI et al., 2011). A desestruturação dos feixes de fibras ocorre majoritariamente quando a lignina é removida, perdendo assim a sua função de união das fibras e resultando em uma organização menos compacta (BONDANCIA, 2020).

Assim, as micrografias indicam que os tratamentos realizados foram eficientes na deslignificação e branqueamento das fibras, permitindo o aumento do teor de  $\alpha$ -celulose e mantendo diferentes teores de lignina. Espera-se que o aumento no teor de  $\alpha$ -celulose nas fibras possa alterar as propriedades térmicas e a cristalinidade, uma vez que este é o componente de maior organização estrutural presentes nas fibras vegetais.

Os espectros de FTIR, as curvas do DRX e as curvas TG-DTG das fibras branqueadas, serão discutidos juntos com os resultados dos nanomateriais produzidos.

## 5.1.4 - Obtenção de nanomateriais via hidrólise ácida

### 5.1.4.1. Rendimento e potencial Zeta

Os rendimentos e potencial Zeta dos nanomateriais nas diferentes condições de hidrólise ácida estão apresentados na Figura 5.7 (A-B).

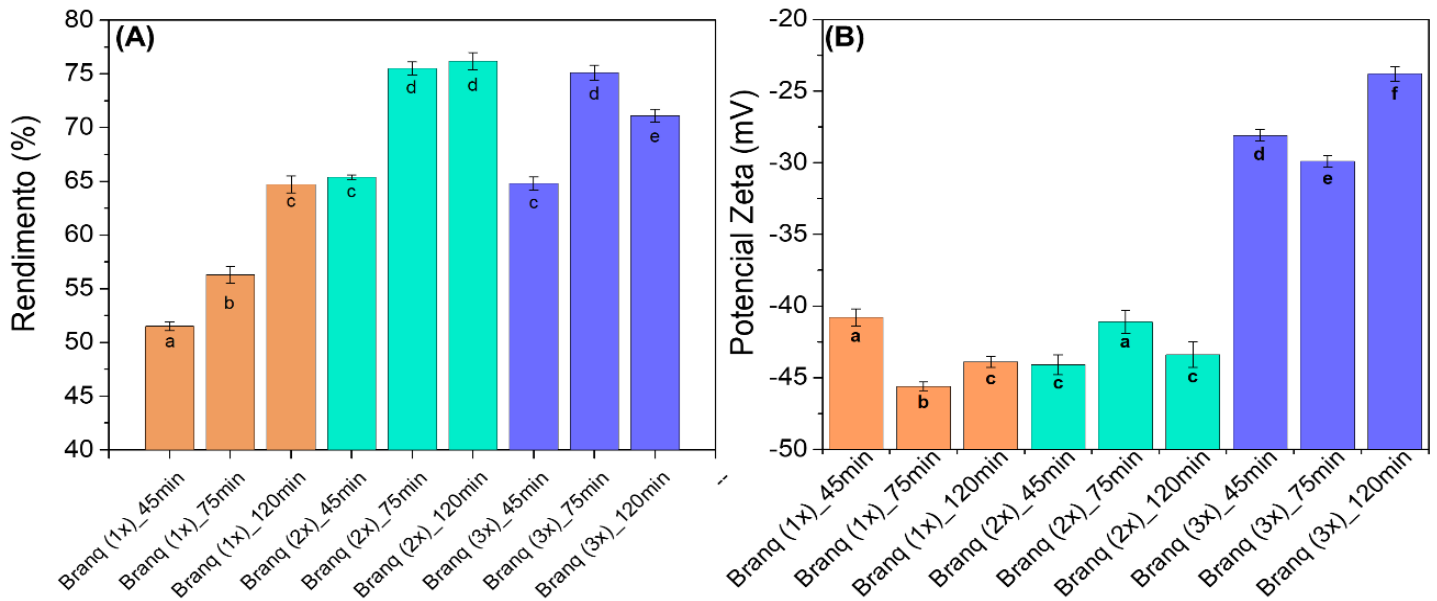


FIGURA 5.7 – Rendimento percentual partindo da fibra tratada quimicamente (A) e potencial Zeta (B) dos nanomateriais obtidos via hidrólise ácida, em diferentes tempos de reação, a partir da madeira de seringueira tratada quimicamente.

O maior rendimento obtido foi de 76,2% na condição Branq (2x) com uma duração de 120 minutos, enquanto o menor rendimento foi de 51,5% para a condição Branq (1x) com uma duração de 45 minutos, conforme apresentado na Figura 5.7 (A). Ao analisar os nanomateriais produzidos a partir de fibras com diferentes teores de lignina, é possível notar algumas tendências. Para o teor mais alto de lignina (Branq (1X) – 15,3%), o tempo de reação teve um impacto significativo nos valores médios de rendimento, indicando que quanto mais tempo decorreu, maior foi o rendimento obtido. No caso do teor intermediário de lignina (Branq (2X) - 6,7%), houve um aumento no rendimento apenas do primeiro para o segundo tempo de reação. Os tempos de 75 e 120 minutos apresentaram médias estatisticamente iguais, sugerindo que um tempo de reação mais longo não resultou em um aumento adicional no rendimento. Para o menor teor de lignina (Branq (3X) -

3,1%), foi observado um aumento no rendimento entre 45 e 75 minutos de reação, seguido de uma diminuição em 120 minutos. Isso indica que, nesse caso, um tempo de reação mais longo pode não ser favorável para obter o máximo rendimento. Vale destacar que os menores rendimentos observados para um maior teor de lignina eram esperados, uma vez que há uma maior quantidade de componentes não celulósicos presentes nas fibras. Isso dificulta o ataque ácido à celulose amorfa.

Em um estudo anterior, Tuerxun et al. (2019), utilizaram resíduo de madeira de seringueira para produzir nanocristais de celulose via hidrólise com ácido sulfúrico. Eles obtiveram um rendimento em torno de 45% para 45 minutos de reação e de 30% para 120 minutos. Vale destacar que hidrólise foi realizada partindo de um material com teores de lignina e hemicelulose abaixo de 2% (TUERXUN et al., 2019). Ou et al. (2021), após várias etapas de deslignificação e branqueamento da serragem de madeira de seringueira, obtiveram um rendimento de 34,7% de nanocristais de celulose por meio de hidrólise ácida (OU et al., 2021). Já Bilatto et al. (2020), estudaram a viabilidade de obtenção de nanocristais de celulose com lignina residual a partir da palha de cana-de-açúcar. Os resultados mostraram que a hidrólise com ácido sulfúrico apresentou rendimento variável com o tempo de reação, oscilando de 41,8% a 64,0% (BILATTO et al., 2020). De forma geral, os rendimentos apresentados neste estudo estão de acordo com outros trabalhos que produziram nanocristais de celulose (CNCs) via hidrólise ácida a partir de diferentes fontes de biomassa (ALMASHHADANI et al., 2022; LIU et al., 2023).

Considerando as etapas de tratamento químico e os possíveis benefícios da lignina residual, os rendimentos obtidos no presente estudo, em todas as condições avaliadas mostraram-se promissores e competitivos para uso da madeira de seringueira na obtenção de nanomateriais.

O potencial Zeta aparente das suspensões dos nanomateriais produzidos com diferentes teores de lignina foi analisado para avaliar a presença de carga líquida superficial, como mostrado na Figura 5.7 (B). As suspensões de nanomateriais produzidas utilizando ácido sulfúrico durante a hidrólise tendem a apresentar estabilidade, pois durante a reação alguns grupos hidroxilas são substituídos por grupos éster-sulfato que geram carga eletrostática negativa (CORRÊA et al., 2010). Observa-se pelos valores médios que os nanomateriais com teores menores (Branq (1x)) e intermediários (Branq (2x)) de lignina apresentaram os maiores valores em módulo, com pequenas variações entre os tempos de reação

estudados. Este fato sugere que a presença da lignina pode ter aumentado a estabilidade das suspensões, pois durante o tratamento das fibras e a hidrólise ocorre a exposição dos grupos químicos presentes nessa estrutura, aumentando a quantidade de cargas superficiais negativas (VALENCIA et al., 2019).

Segundo Bhattacharjee (2016), as suspensões podem ser classificadas de acordo com o valor obtido em módulo. Valores de -10 mV indicam instabilidade, valores entre -10 mV e -20 mV são considerados relativamente estáveis, valores entre -20 mV e -30 mV são considerados moderadamente estáveis e valores acima de -30 mV são considerados altamente estáveis (BHATTACHARJEE, 2016). De acordo com essa classificação, as suspensões são altamente estáveis, exceto para a condição Branq (3x) que são consideradas modernamente estáveis. Os valores de potencial Zeta variam de acordo com o método de extração dos nanomateriais, composição química das fibras e o pH avaliado, pois estes influenciam na carga superficial líquida (ALMASHHADANI et al., 2022; BONDANCIA et al., 2022; DE AGUIAR et al., 2020; VALENCIA et al., 2019)

#### **5.1.4.2. Difração de raios X (DRX) e Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A análise das curvas de DRX é uma técnica útil para avaliar as mudanças no polimorfismo da estrutura da celulose após os tratamentos das fibras e as hidrólises realizadas. As curvas de DRX para cada condição de branqueamento e para os nanomateriais obtidos em diferentes tempos de reação estão apresentados na Figura 5.8 (A-C).

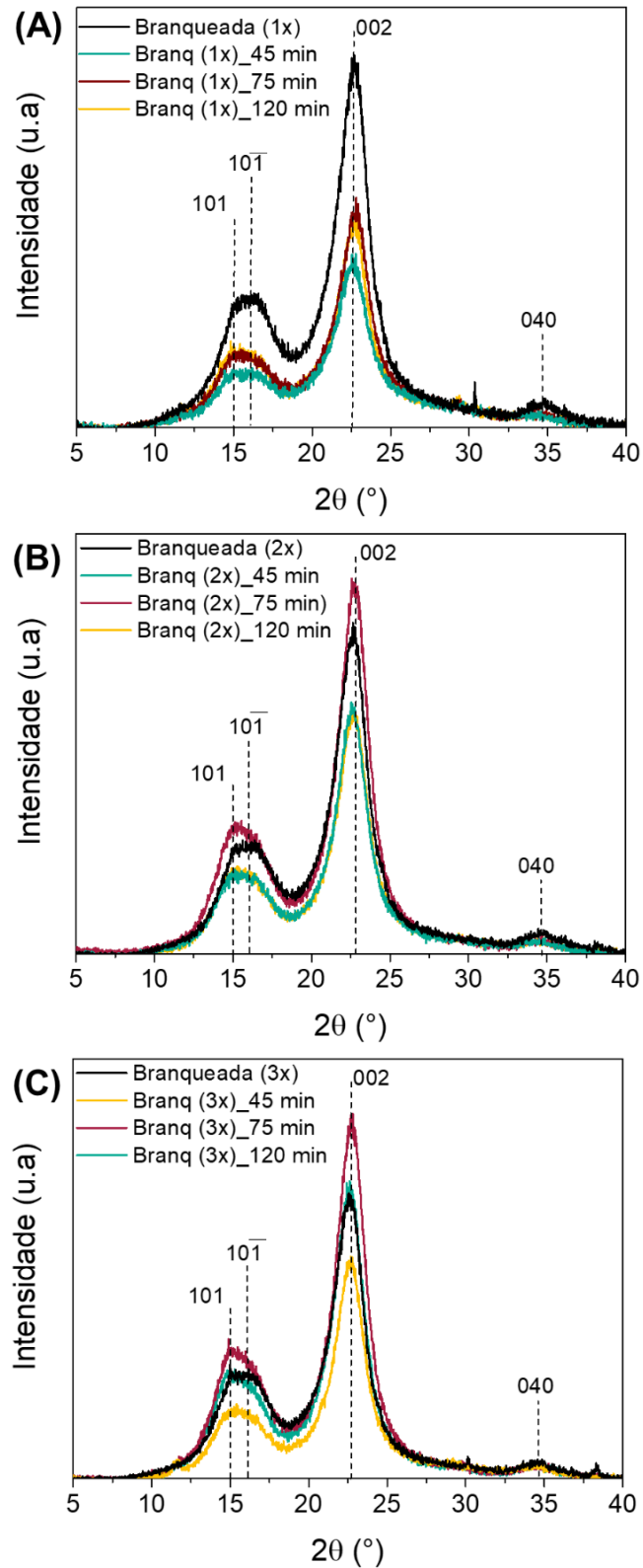


FIGURA 5.8 – Curvas de raios-X e índice de cristalinidade (I.C.) das fibras após as etapas de branqueamento e dos nanomateriais obtidos via hidrólise ácida em diferentes tempos de reação. (A) Branqueada (1x), (B) Branqueada (2x) e (C) Branqueada (3x).

Para todas as amostras analisadas, foram identificados os picos de difração em  $2\theta = 14,9^\circ$  (Plano 101),  $16,1^\circ$  (Plano 101),  $22,6^\circ$  (Plano 002) e  $34,6^\circ$  (Plano 040) representativos da celulose I, indicando que a estrutura foi preservada (BORYSIAK; DOCZEKALSKA, 2005; FRENCH, 2014; PARK et al., 2010). A estrutura cristalina da celulose I, formada por arranjos paralelos de duas cadeias glicosídicas, é considerada o polimorfo da celulose de maior resistência mecânica (PÄÄKKO et al., 2007). Essa estrutura está organizada em microfibrilas semicristalinas, onde regiões cristalinas organizadas estão conectadas por regiões amorfas que ocorrem em menor quantidade (IOELOVICH, 2008). Assim, é de extrema importância que os processos de deslignificação, branqueamento e de hidrólise não resultem na modificação dos planos cristalográficos deste polimorfo.

O I.C., conforme apresentado na Tabela 5.2, é um parâmetro importante para avaliar a remoção dos constituintes amorfos, tanto os não celulósicos quanto as regiões amorfas da celulose (CORRÊA et al., 2010; IOELOVICH, 2008).

TABELA 5.2 – Índice de cristalinidade (I.C.) da fibra *in natura*, após tratamento alcalino e branqueamento e dos nanomateriais produzidos nos diferentes tempos de hidrólise.

<b>Amostra</b>	<b>I.C. (%)</b>
Fibra <i>in natura</i>	40,3
Fibra após tratamento alcalino	49,0
Branqueada (1x)	54,5
Branq (1x) _45min	69,1
Branq (1x) _75min	71,3
Branq (1x) _120min	70,3
Branqueada (2x)	57,5
Branq (2x) _45min	72,9
Branq (2x) _75min	73,2
Branq (2x) _120min	73,3
Branqueada (3x)	59,9
Branq (3x) _45min	75,7
Branq (3x) _75min	72,8
Branq (3x) _120min	69,7

Esse índice é utilizado como uma medida quantitativa da estrutura cristalina presente em relação à estrutura total da amostra. Todas as fibras, após as etapas de branqueamento, apresentaram valores no I.C superiores aos da fibra *in natura*, o que indica que os processos químicos utilizados no estudo foram eficazes na remoção de diferentes porcentagens dos constituintes amorfos.

Comparando os valores de I.C. para os nanomateriais obtidos, o maior valor foi obtido para a condição Branq (3x) \_45 min (75,7%) e o menor para Branq (1x)\_45 min (69,1%). O tempo de hidrólise não influenciou significativamente no I.C., exceto para a condição Branqueada (3x), na qual o melhor resultado foi alcançado com um tempo de 45 minutos (75,7%). A redução nos valores do I.C. para essa condição pode estar relacionada a um menor teor de constituintes não celulósicos (conforme mostrado na Tabela 5.1), indicando que a hidrólise em tempos mais longos pode ter afetado os domínios cristalinos, contribuindo para a diminuição nos valores do I.C. nas condições Branqueada (3x) - 75 minutos e Branqueada (3x) - 120 minutos".

A Figura 5.9 (A-C) apresenta os espectros de FTIR obtidos para cada processo de branqueamento realizado, bem como os espectros dos nanomateriais obtidos após a hidrólise ácida em diferentes tempos de reação. Com o objetivo de analisar bandas específicas, os espectros foram ampliados na faixa de 2500 a 750  $\text{cm}^{-1}$  para todas as amostras. A Tabela 5.3 destaca as principais bandas de absorção encontradas em materiais lignocelulósicos.

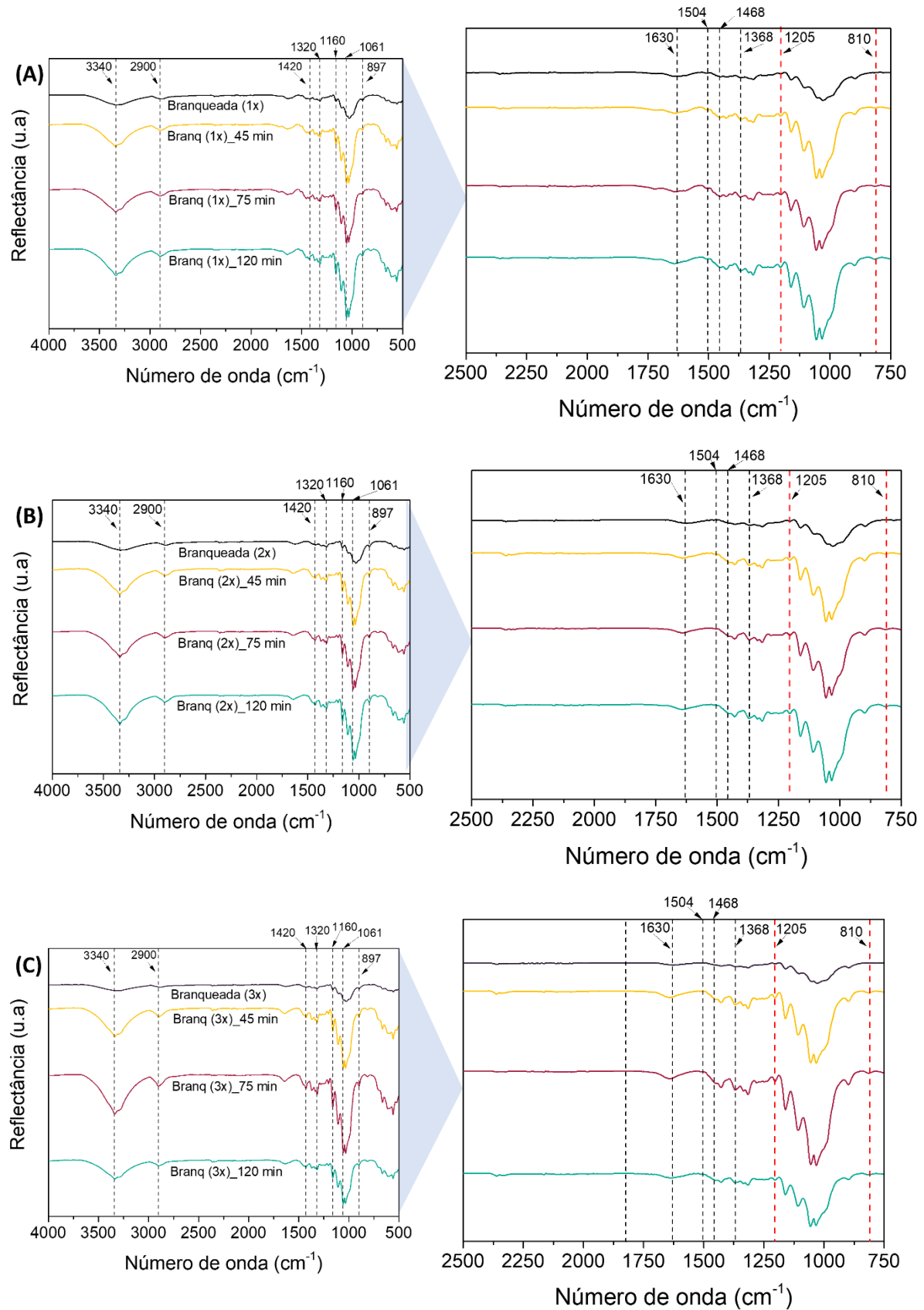


FIGURA 5.9 – Espectros de Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das fibras após as etapas de branqueamento e dos nanomateriais obtidos via hidrólise ácida em diferentes tempos de reação. (A) Branquada (1x), (B) Branquada (2x) e (C) Branquada (3x).

TABELA 5.3 – Atribuições das bandas características da biomassa lignocelulósica e relação com os grupos químicos.

<b>BANDA (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>GRUPO</b>	<b>FONTE</b>
810	Vibração de grupos sulfatos	Esterificação
897	Ligações β-Glicosídica	Celulose
1061	Estiramento C-O-C e C-H	Celulose
1160	Estiramento C-C em anéis	Celulose
1205	Vibração S=O	Esterificação
1320	Deformação angular simétrica fora do plano dos grupos -CH <sub>2</sub>	Celulose
1368	Vibrações de hidroxilas fenólicas guaiacil	Lignina
1420	Deformação angular simétrica no plano dos grupos -CH <sub>2</sub>	Celulose
1468	Vibrações típicas associadas ao esqueleto aromático	Lignina
1504	Vibrações esqueléticas aromáticas nos anéis guaiacil	Lignina
1630	Deformação –OH e/ou estiramneto C=C de aromaticos	Absorção de água e lignina
2900	Estiramento C-H	Celulose, lignina e hemicelulose
3340	Estiramento O-H	Celulose, lignina e hemicelulose
3340	Estiramento O-H	Celulose, lignina e hemicelulose

Bandas atribuídas com base na literatura (TRAORÉ; KAAL; MARTÍNEZ CORTIZAS, 2016); (BILATTO et al., 2020; DITZEL et al., 2017; FLAUZINO NETO et al., 2013; JONOOBI et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2016; OU et al., 2021).

Todos os espectros de FTIR exibiram bandas características da estrutura da celulose tipo I, as mesmas atribuídas no espectro da fibra *in natura* (Figura 5.1) (CHEN et al., 2021). Essas bandas foram observadas em 3340 cm<sup>-1</sup> (estiramento O-H), 2900 cm<sup>-1</sup> (estiramento C-H), 1420 cm<sup>-1</sup> (deformação fora do plano CH<sub>2</sub>), 1320 cm<sup>-1</sup> (deformação no plano CH<sub>2</sub>), 1160 cm<sup>-1</sup> (estiramento em anéis C-C), 1061 cm<sup>-1</sup> (Estiramento C-O-C e C-H) e 897 cm<sup>-1</sup> (ligações β-glicosídica)

(DITZEL et al., 2017; JONOBI et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2016; OU et al., 2021).

As bandas  $3340\text{ cm}^{-1}$ ,  $1320\text{ cm}^{-1}$ ,  $1160\text{ cm}^{-1}$  e  $1061\text{ cm}^{-1}$  aumentaram de intensidade e se tornaram-se mais definidas nos espectros dos nanomateriais em comparação com as de cada etapa de branqueamento. Isso indica um aumento no teor de celulose, conforme observado nos resultados de composição química (Tabela 5.1) (DOH; LEE; WHITESIDE, 2020). Além disso, o aumento na intensidade da banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de todos os nanomateriais obtidos indica a remoção da região amorfa presente na celulose. Isso resulta em uma maior exposição dos grupos -OH, promovendo ligações de hidrogênio mais fortes (CHEN et al., 2021; FENG et al., 2015). O aumento na intensidade das bandas em  $1160\text{ cm}^{-1}$  e  $1061\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de todos os nanomateriais apresentou uma relação com o rendimento das hidrólises. Nas amostras Branqueada (1X) e Branqueada (2X), observou-se uma maior intensidade dessas bandas no tempo de 120 minutos, que correspondeu ao maior rendimento de reação nessas condições. Já na amostra Branqueada (3X), a intensidade foi maior no tempo de 75 minutos, que apresentou o maior rendimento para essa condição específica. A análise desse conjunto de bandas revelou que os tratamentos químicos e a hidrólise ácida não afetaram a estrutura química da celulose. Essa constatação é reforçada pelos dados obtidos nas curvas de DRX (Figura 5.9), que demonstraram a preservação da estrutura da celulose Tipo I em todas as amostras.

Dois picos discretos foram observados nos espectros dos nanomateriais em relação aos das fibras branqueadas. Os picos em  $1205\text{ cm}^{-1}$  e  $810\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos à vibração do grupo funcional S=O, indicando a presença de grupos sulfônicos resultantes da reação de esterificação durante a hidrólise (FLAUZINO NETO et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2016).

Uma banda na região de  $1630\text{ cm}^{-1}$  foi observada somente após a hidrólise ácida em todos os espectros, que pode estar associada à vibração de flexão -OH da absorção da água e/ou estiramento das ligações C=C do anel aromático na lignina (CHEN et al., 2021; FLAUZINO NETO et al., 2013). As bandas de absorção em  $1504\text{ cm}^{-1}$  (vibrações esqueléticas aromáticas nos anéis guaiacil),  $1468\text{ cm}^{-1}$  (vibrações típicas associadas ao esqueleto aromático) e  $1368\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de hidroxilas fenólicas guaiacil) são atribuídas à presença de lignina (BILATTO et al., 2020; TRAORÉ; KAAL; MARTÍNEZ CORTIZAS, 2016).

Notavelmente, as duas primeiras bandas foram observadas apenas nos espectros da fibra Branqueada (1X) e nos nanomateriais derivados dessa condição específica. No entanto, a banda em  $1368\text{ cm}^{-1}$  esteve presente em todos os espectros analisados, independentemente da condição. A supressão dessas bandas era esperada, uma vez que os branqueamentos realizados diminuiram consideravelmente o teor de lignina (Tabela 5.1). Vale destacar, que a estrutura fenólica da lignina não foi possível ser identificada nos espectros de FTIR, pois pode estar sobreposta ao grupo hidroxila presente em abundância na estrutura da celulose (VALENCIA et al., 2019).

#### **5.1.4.3. Microscopia de força atômica (AFM)**

As estruturas obtidas da hidrólise ácida foram investigadas por microscopia de força atômica (AFM). Para essa análise, foram escolhidos os maiores (45 min) e menores (120 min) tempos de reação estudados. As imagens das suspensões, as morfologias e as distribuições de comprimento e diâmetro estão apresentadas na Figura 5.10, Figura 5.11 e Figura 5.12 respectivamente.

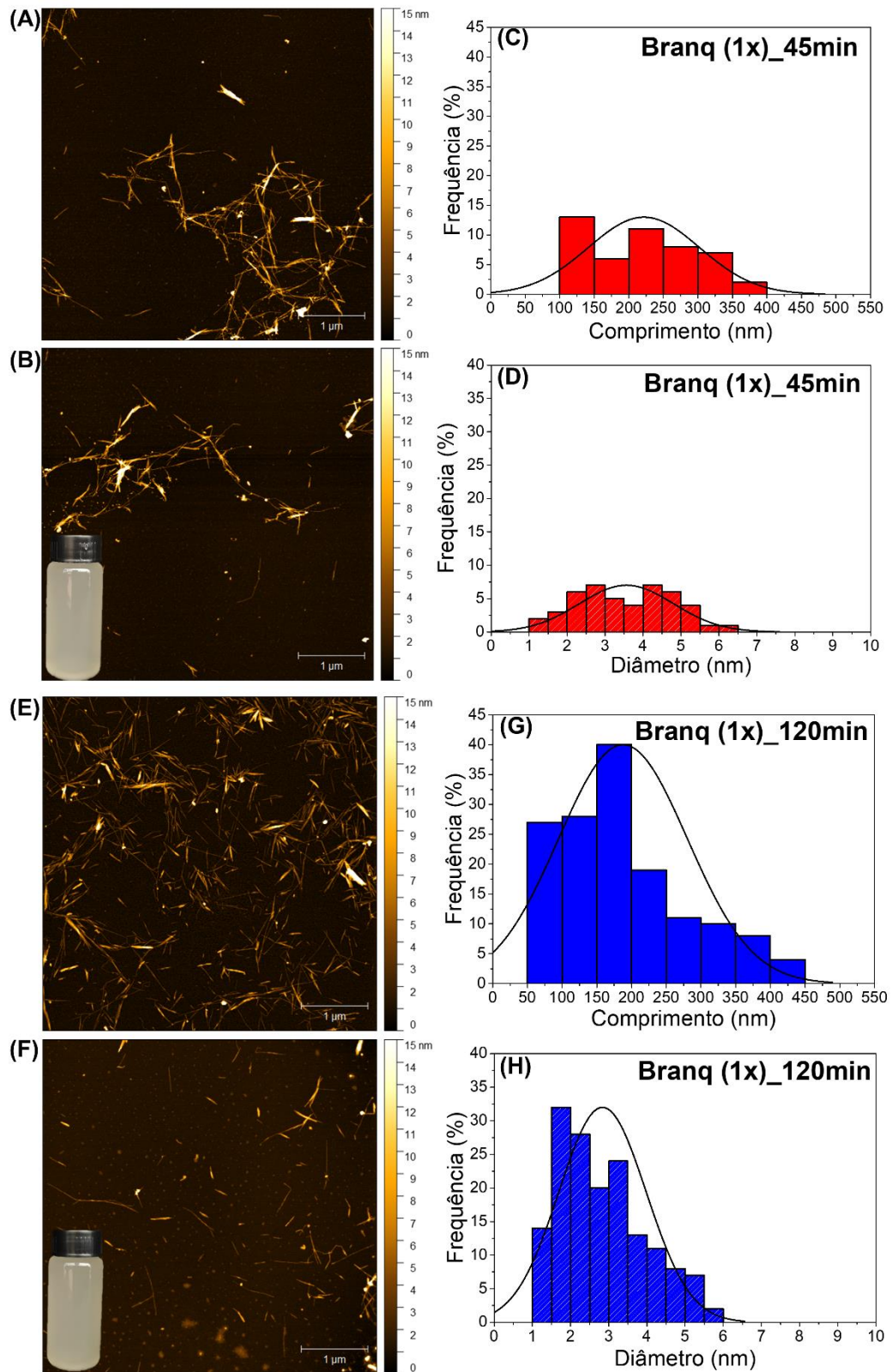


FIGURA 5.10 – Imagens das suspensões, micrografias obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e as distribuições de comprimento e diâmetro dos nanomateriais obtidos a partir da madeira de seringueira (branqueada 1x) após hidrólise ácida (HA) de 45 min (A—D) e 120 min (E-H).

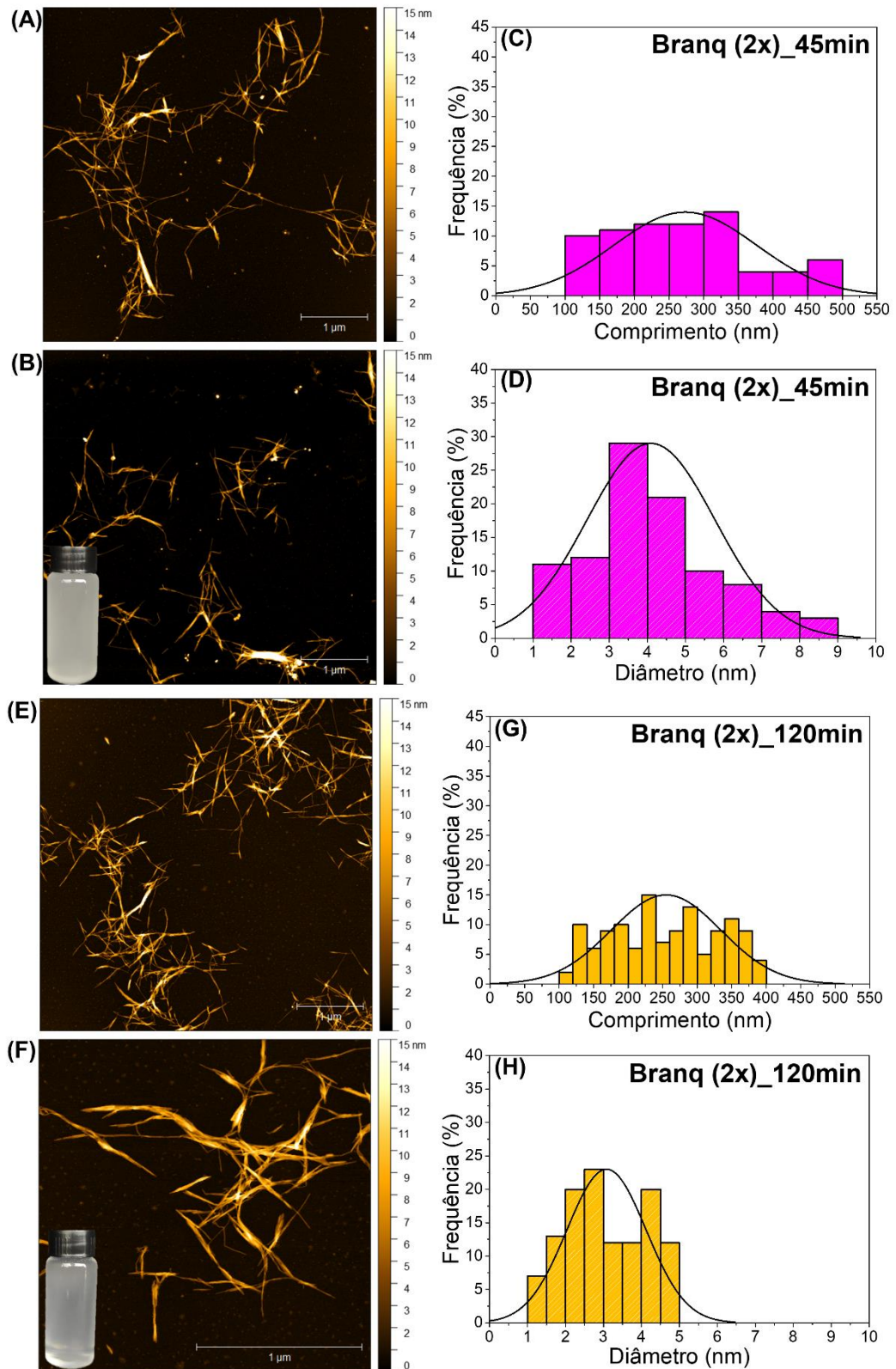


FIGURA 5.11 – Imagens das suspensões, micrografias obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e as distribuições de comprimento e diâmetro dos nanomateriais obtidos a partir da madeira de seringueira (branqueada 2x) após hidrólise ácida (HA) de 45 min (A—D) e 120 min (E-H).

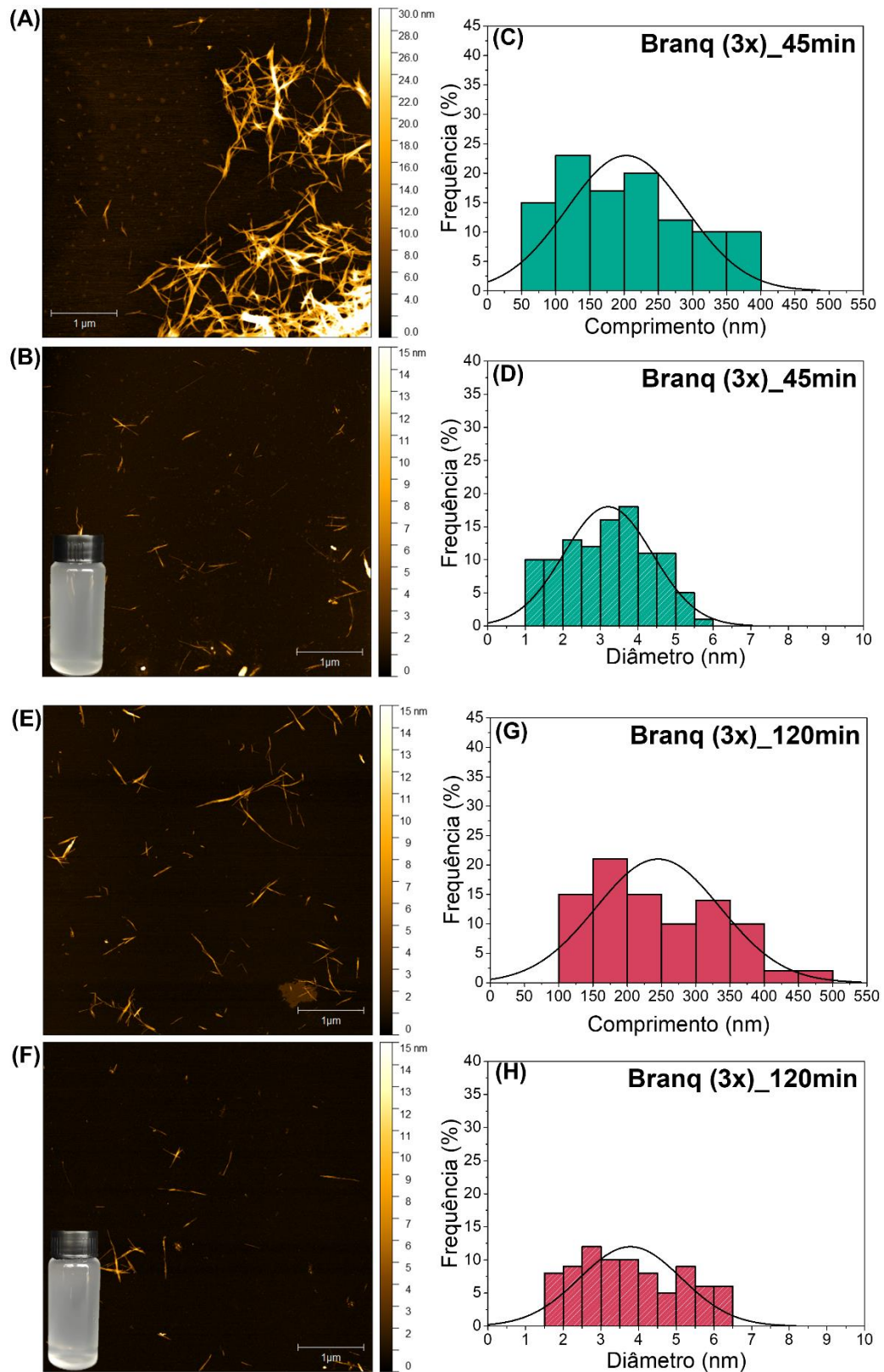


FIGURA 5.12 – Imagens das suspensões, micrografias obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e as distribuições de comprimento e diâmetro dos nanomateriais obtidos a partir da madeira de seringueira (branqueada 3x) após hidrólise ácida (HA) de 45 min (A—D) e 120 min (E-H).

As imagens das suspensões evidenciam suspensões estáveis com diferentes colorações, sendo a suspensão com maior teor de lignina (Figura 5.10(B)) a que apresenta a coloração mais escura, enquanto a suspensão com menor teor de lignina (Figura 5.12(F)) apresenta uma coloração mais clara. O parâmetro Kappa é utilizado nos processos de obtenção de celulose para avaliar a eficiência da remoção de lignina, sendo uma medida padronizada que indica o teor de lignina residual ou o grau de branqueamento da polpa de madeira (COLODETTE; GOMES, 2015). A diferença de coloração observada em nanocristais de celulose com lignina residual (LCNCs) e nanofibrilas de celulose com lignina residual (LCNFs) já foi apresentada em estudos anteriores. Esses estudos demonstraram uma relação entre uma coloração mais escura, indicando altos teores de lignina, e o parâmetro Kappa (BIAN et al., 2017; TARRÉS et al., 2017). Portanto, podemos inferir que as suspensões obtidas no presente estudos seguem esse comportamento.

A partir das micrografias foi possível observar que o material obtido apresentou estruturas finas e alongadas, sendo característicos de nanocristais de celulose (CNCs). As amostras, nos diferentes tempos de reação, apresentaram uma distribuição normal entre 50 e 500 nm para o comprimento e de 1 a 9 nm para o diâmetro. Além da morfologia, é possível observar nas micrografias pequenas estruturas esféricas, sendo estas em maior frequência nas condições que possuem maior de teor de lignina (Figura 5.10). Estudos avaliando obtenção de nanomateriais com diferentes teores de lignina, também reportaram o aparecimento dessas estruturas nas micrografias e sugerem que é devido à presença da lignina residual. (BIAN et al., 2017; VALENCIA et al., 2019). Considerando que as fibras branqueadas apresentaram diferentes teores de lignina (Tabela 5.1), a diferença de coloração apresentada pelos nanomateriais, a presença de bandas características da lignina nos espectros de FTIR dos nanomateriais (Figura 5.9), os valores de potencial Zeta das suspensões (Figura 5.7(B)) e os rendimentos das hidrólises (Figura 5.7(A)), sugerem que os nanomateriais obtidos podem ser denominados nanocristais de celulose com lignina residual (LCNCs).

TABELA 5.4 – Comprimento, diâmetro e razão de aspecto (L/D) dos nanomateriais obtidos por microscopia de força atômica (AFM).

<b>Amostra</b>	<b>Comprimento (nm)</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>	<b>L/D</b>
Branq (1x) _45min	221,8 ± 80,5	3,6 ± 1,2	62
Branq (1x) _120min	187,7 ± 92,3	2,8 ± 1,1	67
Branq (2x) _45min	273,4 ± 102,8	4,1 ± 1,7	67
Branq (2x) _120min	254,8 ± 79,4	3,1 ± 1,0	82
Branq (3x) _45min	203,1 ± 87,0	3,2 ± 1,2	63
Branq (3x) _120min	245,1 ± 91,0	3,8 ± 1,3	64

Os valores médios do comprimento, diâmetro e razão de aspecto (L/D) estão apresentados na Tabela 5.4. As medidas foram feitas a partir das imagens obtidas por AFM. Vale destacar que a medida do comprimento é um fator difícil de determinar com precisão, pois os nanomateriais tendem a formar aglomerados após a secagem no substrato para a realização da análise. Esse fenômeno também foi observado por Corrêa (2010), que, ao comparar as imagens das nanofibras obtidas por AFM com a microscopia de transmissão (MET), relatou o estado de agregação como uma das dificuldades para a determinação das dimensões (CORRÊA, 2010). Devido ao fato dos nanomateriais serem longos e possuírem diâmetros pequenos, isso também é um fator limitante na determinação de suas dimensões, uma vez que eles tendem a se depositar uns sobre os outros, como pode ser observado nas micrografias. Na condição Branq (2x) \_120min, foi observado o maior valor de comprimento dos LCNCs, medindo 373,4 nm, e o maior valor de diâmetro (4,1 nm). Já a amostra Branq (1x) \_120min apresentou o menor valor no comprimento (187,7 nm) e no diâmetro (2,8). No entanto, considerando os valores médios e o desvio padrão das medidas, não foi observada diferença significativa entre as amostras. Portanto, os tempos de reação e os teores de lignina estudados não influenciaram a forma e as dimensões das nanofibras obtidas. O mesmo comportamento foi observado por (TARRÉS et al., 2017), que ao investigarem a produção de nano/microfibrilas de celulose com diferentes teores de lignina a partir da serragem de pinheiro, não encontraram diferenças nos diâmetros obtidos.

A razão de aspecto foi determinada a partir dos valores das dimensões dos nanomateriais, sendo a razão entre o comprimento (L) e o diâmetro (D). Conforme o modelo de Halpin-Tsai, uma razão de aspecto mínima de 10 é essencial para garantir uma eficiente transferência de tensão da matriz para a carga, resultando em um reforço significativo ao material (EICHHORN et al., 2010). Com base nisso, todas as condições apresentaram valores elevados nesse parâmetro, indicando que os nanomateriais são altamente adequados como reforço em aplicações diversas.

#### **5.1.4.4. Análise térmica**

As modificações químicas realizadas na fibra lignocelulósica, até a obtenção dos nanomateriais, resultam em alterações nas propriedades térmicas (NOVO et al., 2015). Essas mudanças são de extrema importância, pois desempenham um papel crucial quando os nanomateriais são utilizados como reforço em nanocompósitos, especialmente em casos em que o processamento ocorre por fusão ou quando o produto será exposto a variações de temperatura. Desta forma, foi realizado um estudo por termogravimetria para avaliar estas mudanças. As curvas TG e DTG das fibras *in natura*, branqueadas e dos nanomateriais em atmosfera inerte estão representadas na Figura 5.13.

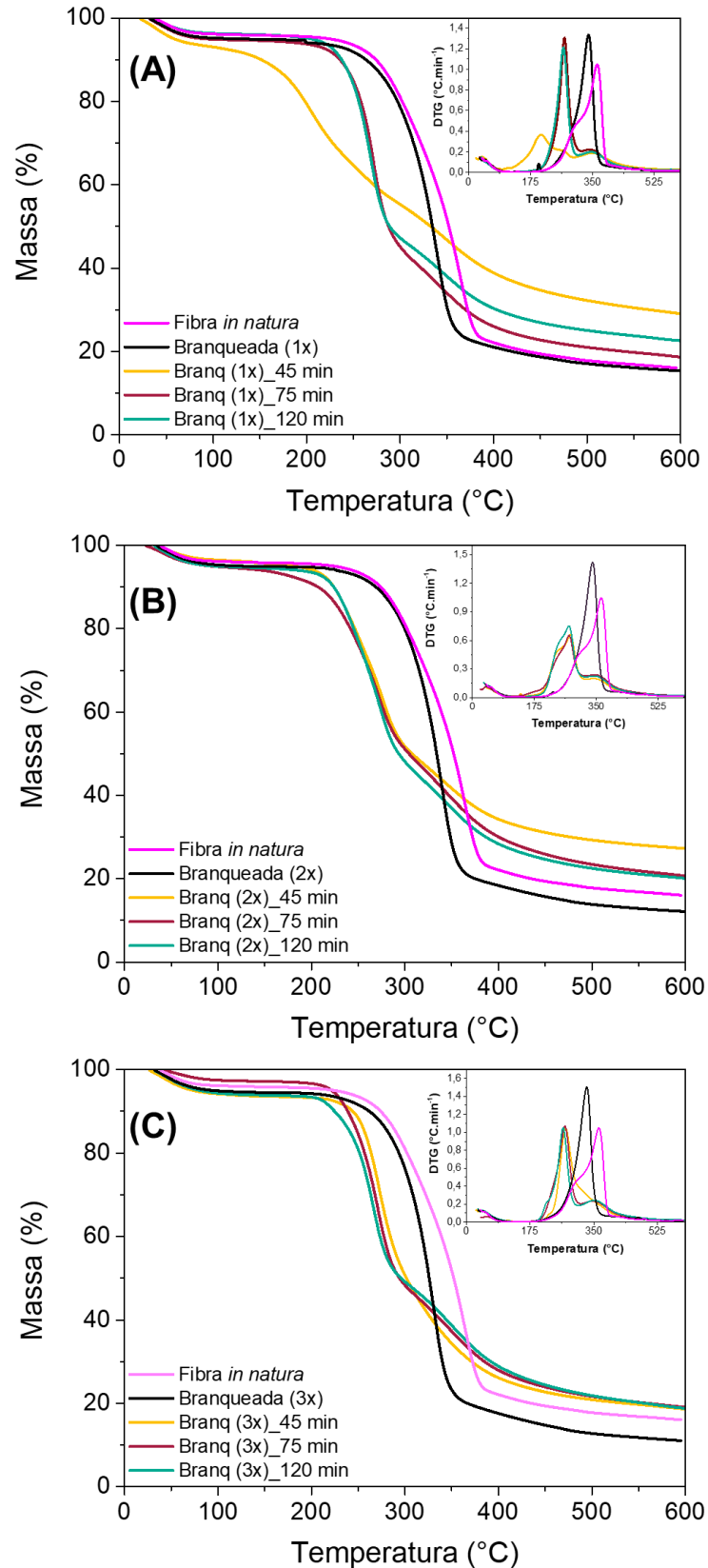


FIGURA 5.13 – Curvas TG/DTG obtida em atmosfera inerte das fibras após as etapas de branqueamento e dos nanomateriais obtidos via hidrólise ácida em diferentes tempos de reação. (A) Branqueada (1x), (B) Branqueada (2x) e (C) Branqueada (3x).

As curvas da fibra *in natura*, como discutido no item 5.1.1, apresentam uma primeira perda de massa referente à vaporização e eliminação de umidade e voláteis. A curva DTG mostra o primeiro estágio, identificado pelo ombro na região de 175 - 300 °C que é atribuído à degradação da hemicelulose, enquanto o segundo estágio está associado a pirólise da celulose (MORÁN et al., 2008; RAJESHKUMAR et al., 2021). A baixa temperatura de degradação observada para hemicelulose está associada à presença de grupos acetil (KARGARZADEH et al., 2012). A lignina se degrada lentamente sob toda a faixa de temperatura de ambiente a 900 °C, por este motivo não foi possível identificar uma variação específica na DTG (YANG et al., 2007).

Em relação às fibras branqueadas, em todas elas, o ombro referente à hemicelulose não está mais presente, indicando uma diminuição no teor desse componente, conforme observado pelos resultados da composição química (Tabela 5.1). Como observado na fibra *in natura*, as fibras branqueadas apresentam a perda de umidade e voláteis, e um pico de degradação, associado ao componente celulósico. A  $T_{onset}$  aumentou para todos os branqueamentos estudados, indicando a remoção dos constituintes não celulósicos. O alto teor de resíduo observado nas curvas de TG está associado à presença de cinzas, lignina e produtos formados durante a degradação os componentes (KARGARZADEH et al., 2012).

As curvas de TG/DTG dos nanomateriais, independentemente da condição de hidrólise, apresentaram alteração no perfil térmico em relação às fibras branqueadas, conforme apresentados na Tabela 5.5.

TABELA 5.5 – Propriedades térmicas da fibra *in natura*, após o branqueamento e dos nanomateriais produzidos nos diferentes tempos de hidrólise.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{1máx}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{2máx}</math> (°C)</b>
Fibra <i>in natura</i>	266,6	368,6	-
Branqueada (1x)	272,0	339,1	-
Branq (1x)_45min	166,6	206,6	348,5
Branq (1x)_75min	246,5	271,4	344,4
Branq (1x)_120min	251,5	268,5	346,7
Branqueada (2x)	279,0	339,7	-
Branq (2x)_45min	220,2	276,7	350,5
Branq (2x)_75min	215,4	272,6	351,3
Branq (2x)_120min	223,3	272,0	349,7
Fibra Branq (3x)	282,0	330,5	-
Branq (3x)_45min	251,3	273,2	-
Branq (3x)_75min	236,2	270,9	349,3
Branq (3x)_120min	236,4	266,2	351,1

A etapa de decomposição da celulose apresentou dois processos de degradação iniciando em temperaturas inferiores, devido à presença dos grupos sulfônicos que foram inseridos na superfície da nanocelulose durante a hidrólise com ácido sulfúrico (TEIXEIRA et al., 2010; ROMAN; WINTER, 2004). A  $T_{onset}$  diminuiu para os nanomateriais produzidos, quando comparado com a fibra *in natura* e após os branqueamentos. Esse efeito ocorre devido à redução da temperatura inicial de decomposição da celulose, o que promove as reações de desidratação dos anéis glicosídicos. Assim, a primeira degradação observada refere-se à degradação das regiões mais acessíveis à sulfatação durante a hidrólise (domínios amorfos). Já a segunda está associada às regiões mais internas dos nanomateriais, que apresentaram um menor grau de sulfatação (TEIXEIRA et al., 2010; ROMAN; WINTER, 2004). Adicionalmente, a baixa estabilidade da nanocelulose sulfonada pode ser explicada também pela liberação de água presente na celulose, que interage com os grupos sulfatos, gerando um ácido concentrado. Esse ácido

concentrado atua como catalisador nas reações de desesterificação adicional, decomposição e despolimerização da celulose, que são os processos responsáveis pela degradação da nanocelulose sulfonada (BONDANCIA, 2020).

Ao analisar as temperaturas dos dois processos que ocorrem, observa-se que o aumento do tempo de hidrólise provoca a diminuição na temperatura de início de degradação da celulose sulfatada, indicando que um longo tempo de reação aumenta a taxa de interação entre a celulose e o ácido sulfúrico, resultando na formação de uma maior quantidade de grupos sulfatos (KARGARZADEH et al., 2012).

#### **5.1.4.5. Ressonância magnética nuclear (RMN)**

A análise de composição química dos nanomateriais não é viável pelos métodos analíticos clássicos, por demandarem uma grande quantidade amostra. Diante desse fato, utilizou-se a técnica de RMN para corroborar com as análises realizadas sobre a presença de lignina residual.

Com o intuito de analisar o teor de lignina residual presentes no nanomateriais após a hidrólise ácida, foi realizado um estudo utilizando a técnica de RMN nas amostras de fibra *in natura*, Branqueada (1x), Branqueada (3x), Branq (1x)\_120min e Branq (3x)\_120min, apresentados nas Figuras 5.14 e 5.15 (A-B). Para determinar o teor de lignina de cada amostra, foram realizadas quantificações relativas ao espectro da fibra *in natura*. Essa quantificação foi feita por meio da deconvolução (ANEXO 1) das áreas dos picos de RMN correspondentes aos constituintes da fibra (celulose, lignina e hemicelulose), assumindo que a matéria-prima bruta possui 100% desses constituintes principais.

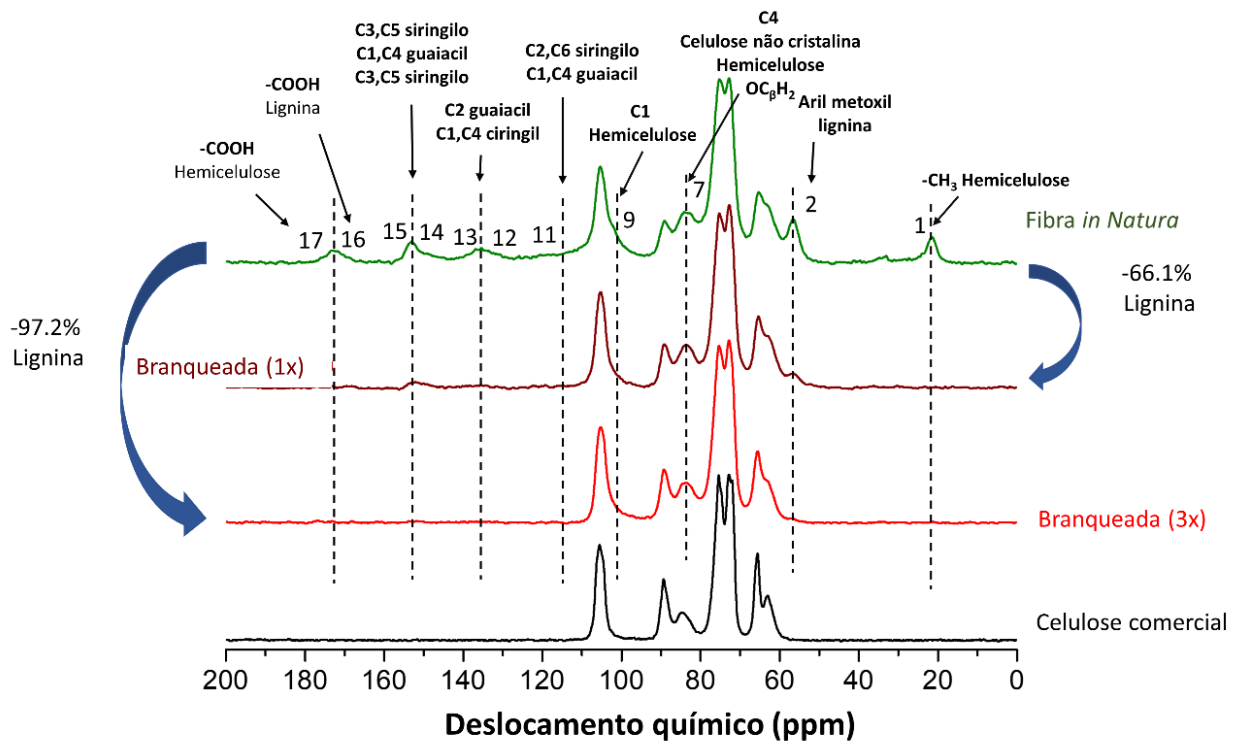


FIGURA 5.14 – Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  da fibra *in natura*, Branqueada (1x) e Branqueada (3x). As atribuições dos picos foram feitas com base no trabalho de (REZENDE et al., 2011).

Na Figura 5.14, são apresentados os espectros de  $^{13}\text{C}$  juntamente com as atribuições das amostras de celulose comercial, fibra *in natura*, Branqueada (1x) e Branqueada (2x) (REZENDE et al., 2011). Observa-se que houve uma redução no teor de lignina das fibras branqueadas em comparação com a fibra *in natura*. Após a primeira etapa de branqueamento, estima-se que ainda restem 33,9% de lignina na fibra, sendo que após a terceira etapa de branqueamento, esse valor diminuiu para cerca de 2,8%. Esses dados são consistentes com os obtidos pela análise da composição química, conforme apresentado na Tabela 5.1. Embora haja diferenças entre os valores obtidos pelos dois métodos, que são baseados em princípios diferentes, ambos mostram que as etapas de deslignificação e branqueamento contribuíram para a redução do teor de lignina na fibra.

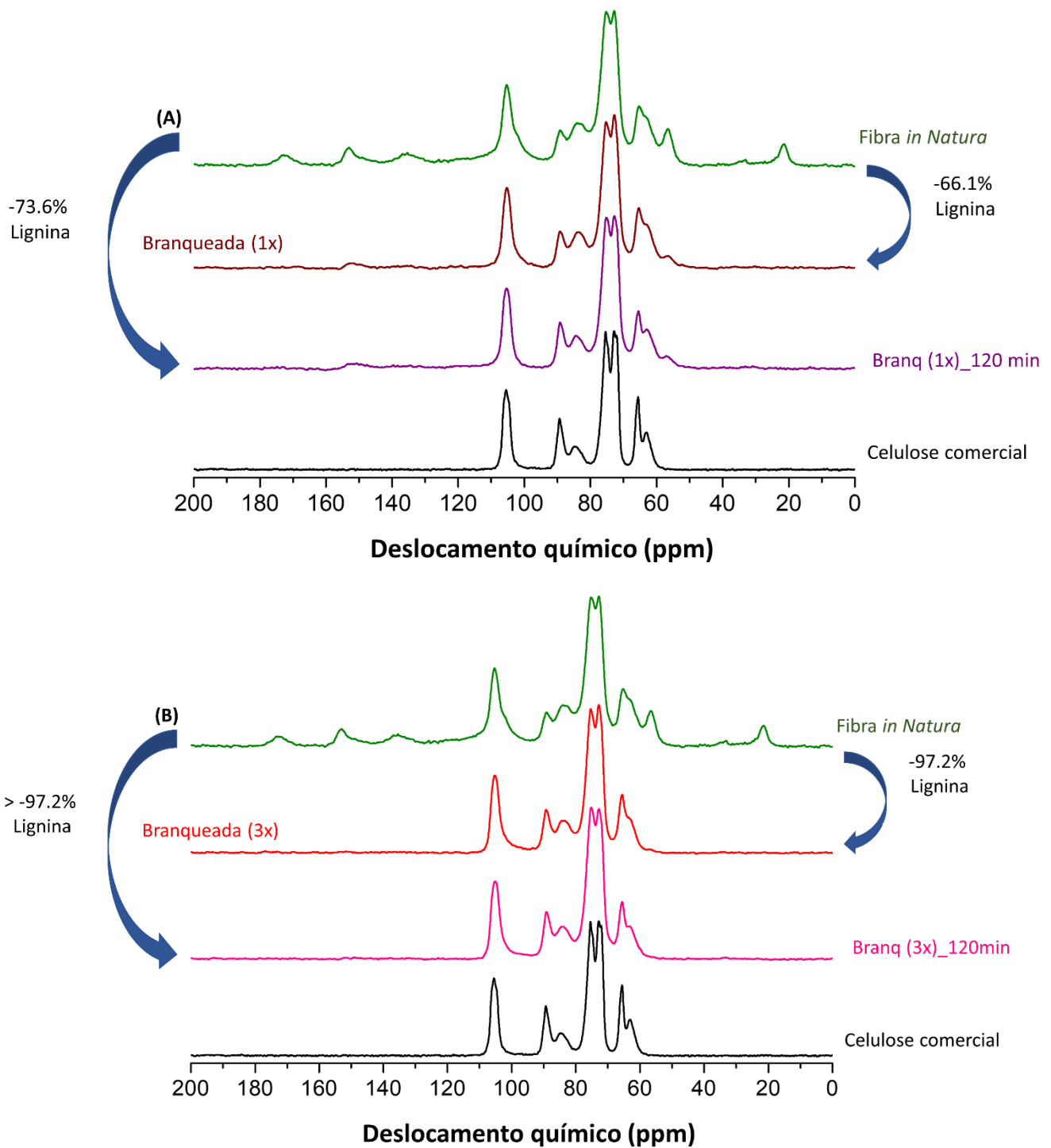


FIGURA 5.15 – Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  da (A) fibra *in natura*, Branqueada (1x) e Branq (1x)\_120min e (B) fibra *in natura*, Branqueada (3x) e Branq (3x)\_120min.

Ao analisar a Figura 5.15(A), podemos observar pelos valores relativos que o teor de lignina nos nanomateriais obtidos a partir da amostra Branq (1x)\_120min foi reduzido em 73,6% em comparação com a fibra Branqueada (1x). Isso indica que, após a hidrólise, ainda restou uma quantidade de 26,4% de lignina

residual nessa amostra. Já nos nanomateriais Branq (3x)\_120min, Figura 5.15(B), a redução no teor de lignina foi ainda maior, ultrapassando 97,2%. A estimativa do teor de lignina para nessa amostra tem menor precisão, pois a redução no teor de lignina resulta em uma relação sinal-ruído desfavorável, dificultando a determinação precisa do seu teor.

Os resultados obtidos são um indicativo da presença de lignina residual nos nanomateriais produzidos, entretanto, há limitações impostas pelas comparações feitas. Uma forma de ter resultados mais precisos, seria utilizar a lignina e a hemicelulose extraídas durante as etapas de branqueamento para fazer as comparações dos espectros.

## **5.2 - Etapa 2: Produção e caracterização de filmes nanocompósitos de Caseína (CA) e nanomateriais de celulose**

A produção de filmes nanocompósitos foi feita utilizando a CA como matriz polimérica e nanomateriais de celulose (CMNs). Para elaboração dos filmes foram selecionadas duas condições da primeira etapa do trabalho e nanocristais de celulose (CNCs) produzidos pela empresa Celluforce® (utilizado como referência). As condições escolhidas foram: uma com maior teor de lignina (Branq (1x)\_120min), identificada como HA-1x, e outra com menor teor de lignina (Branq (3x)\_120min), identificada como HA-3x. Os CNCs produzidos pela empresa Celluforce® e os LCNCs do nosso trabalho foram obtidos por meio de hidrólise com ácido sulfúrico 64%. Nesse processo, 1 em cada 8 álcoois primários na superfície dos nanocristais é convertido em semi-ésteres de sulfato (CELLUFORCE, 2023). A diferença entre os nanomateriais mencionados é que, no caso dos nanocristais produzidos pela empresa, é realizada uma etapa adicional de neutralização com hidróxido de sódio após a reação (CELLUFORCE, 2023; REID; VILLALOBOS; CRANSTON, 2017). Essa neutralização tem como objetivo permitir uma melhor redispersão dos nanocristais após a secagem. Por outro lado, os nanocristais de celulose com lignina residual produzidos no estudo em questão não passaram por essa etapa de neutralização. Os nanomateriais utilizados para a produção do nanocompósito e suas propriedades estão descritas na Tabela 5.6.

TABELA 5.6 – Propriedades dos nanomateriais selecionados para produção dos filmes nanocompósitos à base de caseína (CA).

	<sup>1</sup> Celluforce (comercial)	<sup>2</sup> HA-1x	<sup>3</sup> HA-3x
I.C. (%)	89,9	70,3	69,7
$T_{onset}$ (°C)	250	252	236
Comprimento (nm)	183 ± 88	188 ± 93	249 ± 109
Diâmetro (nm)	6 ± 2	3 ± 1	4 ± 2
Razão de aspecto	31	63	58
Neutralização NaOH	Sim	Não	Não

<sup>1</sup>Dados obtidos do trabalho descrito por (REID; VILLALOBOS; CRANSTON, 2017).

<sup>2</sup>Hidrólise ácida (HA-1x): Branq (1x)\_120min; <sup>3</sup>Hidrólise ácida (HA-3x): Branq (3x)\_120min.

### 5.2.1 - Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X, conforme mostrado na Figura 5.16, foi utilizada para avaliar as características estruturais dos filmes produzidos. Nas curvas de DRX da CA, foram observados dois picos largos e de baixa intensidade em 9,1° e 19,7°, indicando algum grau de ordenação na estrutura. Os mesmos picos foram observados nos filmes nanocompósitos, os quais apresentaram mudanças na intensidade e pequeno deslocamento.

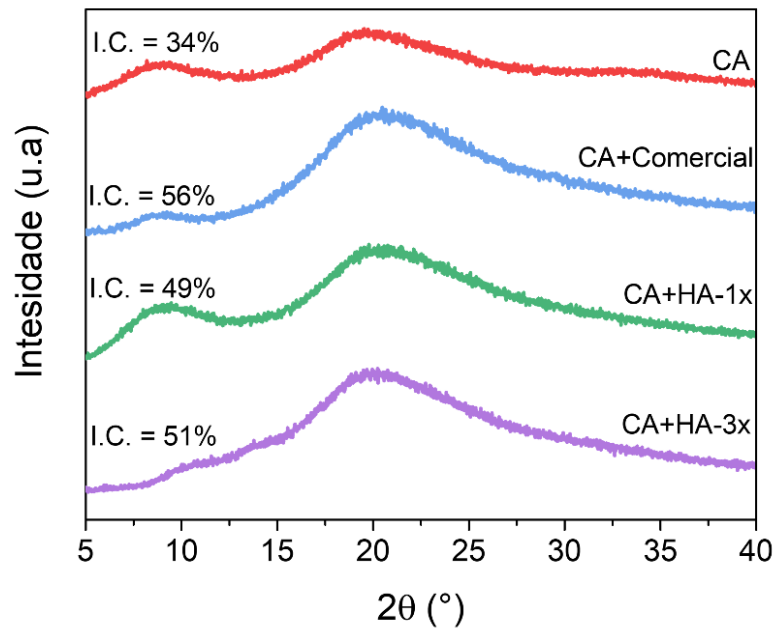


FIGURA 5.16 – Curvas de raios X e índice de cristalinidade (I.C.) dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).

Observou-se que a incorporação dos nanomateriais causou um aumento de intensidade e a diminuição na largura dos picos, demonstrado no aumento do índice de cristalinidade (I.C.) dos sistemas. Analisando os valores de I.C., tem-se que o filme contendo CNC comercial foi o que apresentou a maior cristalinidade (56%) e os nanomateriais CA+HA-1x e CA+HA-3x, 49% e 51%, respectivamente. A celulose do tipo I apresenta quatro picos de difração característicos, sendo em  $14,9^{\circ}$ ,  $16,1^{\circ}$ ,  $22,6^{\circ}$  e  $34,6^{\circ}$ , aproximadamente. Entretanto, não foram observados os picos característicos da celulose nos nanocompósitos, o que pode ser explicado pela baixa concentração utilizada no estudo e pelo encobrimento dos mesmos devido aos sinais largos referentes às regiões amorfas da caseína. Vale ressaltar que o aumento do I.C. sugere que os nanocristais propiciaram certa organização estrutural na matriz polimérica, indicando a ocorrência de interação entre ambos os materiais (YAO et al., 2019).

## 5.2.2 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos filmes nanocompósitos por meio da técnica FTIR foi utilizada para investigar a estrutura química e as interações entre os componentes. A Figura 5.17 mostra os espectros de FTIR dos filmes de CA e dos nanocompósitos. Os espectros apresentaram bandas típicas da CA na região  $3330\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento das ligações O-H e N-H, em  $1638$ ,  $1533$  e  $1238\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento das ligações C=O da amida I, dobramento do grupo -NH da amida II e estiramento da ligação C-N da amida III, respectivamente (PICCHIO et al., 2018; YAO et al., 2019; ZALESKA; TOMASIK; LII, 2002). Não foram verificadas mudanças consideráveis nas intensidades das bandas de refletância, exceto para o filme contendo CNC comercial no qual apresentou uma menor intensidade para todas as bandas. Não se observou o deslocamento de bandas referentes aos grupos hidroxilas e amidas associadas à formação de ligações de hidrogênio como o esperado, isto provavelmente aconteceu pela baixa concentração de nanomateriais incorporados e pela sobreposição das bandas do CNC/LCNC com as da CA. Além disso, é importante ressaltar que a sensibilidade do equipamento pode ter influenciado a não observação das bandas características.

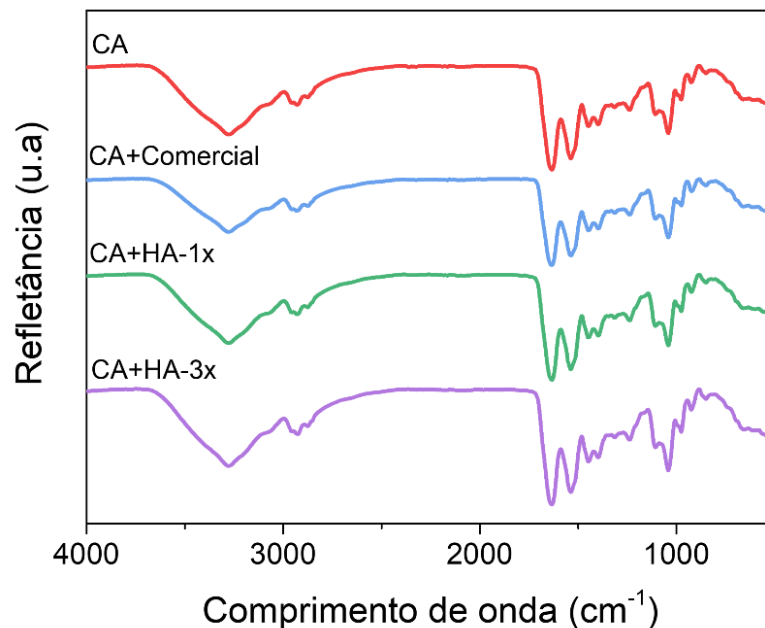


FIGURA 5.17 – Espectros de FTIR dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).

### **5.2.3 - Microscopia de varredura eletrônica (MEV) e Ângulo de contato**

A morfologia e a hidrofiliicidade/hidrofobicidade da superfície dos filmes nanocompósitos foram avaliadas por microscopia de varredura eletrônica (MEV) e medidas de ângulo de contato, respectivamente, conforme apresentado na Figura 5.18(A-C). A análise do aspecto visual foi realizada através de fotografias.

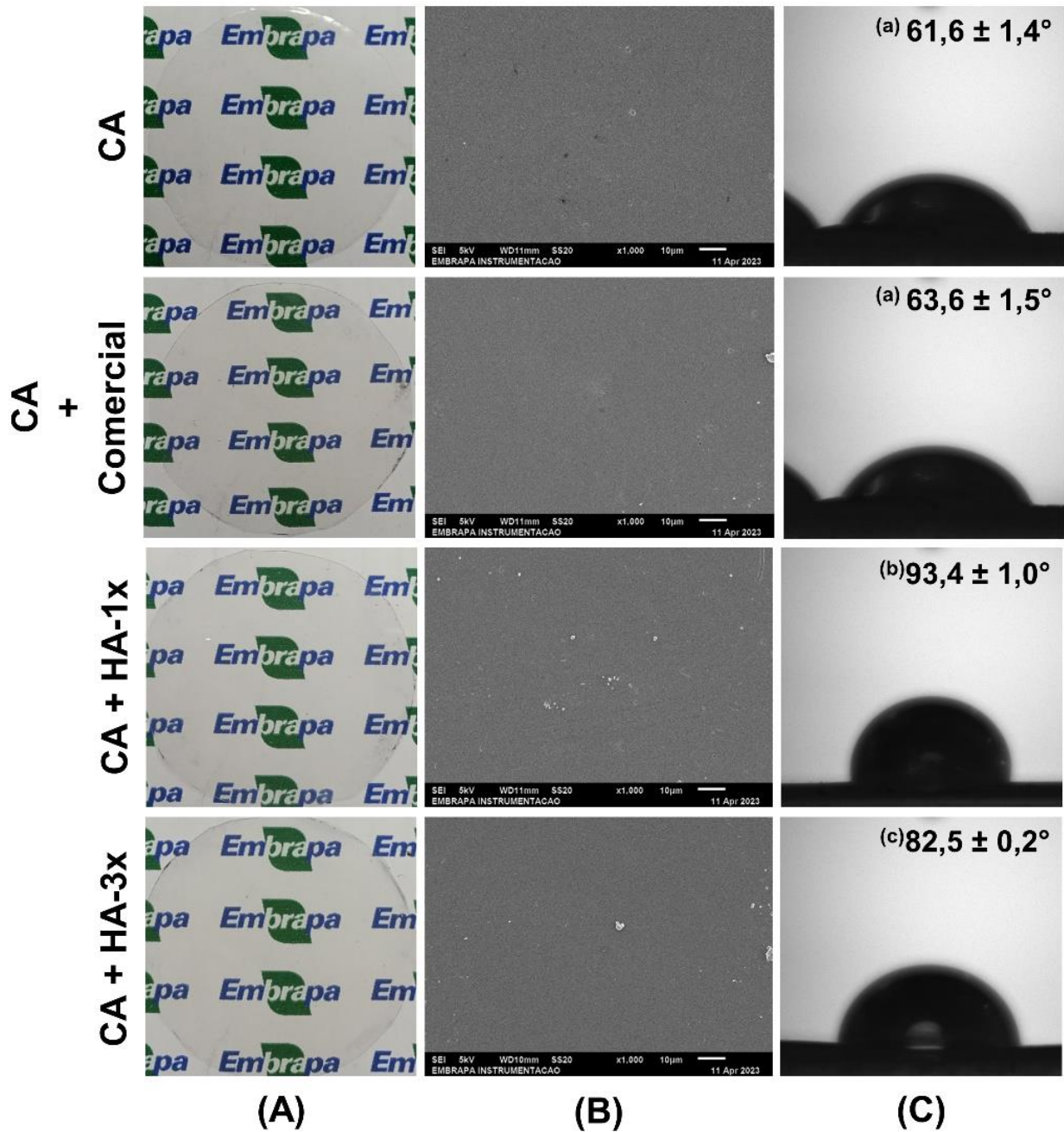


FIGURA 5.18 – Aspecto visual (A) e micrografias 1000x (B) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).

Os filmes nanocompósitos obtidos (Figura 5.18 (A)) mostraram-se transparentes, homogêneos e manuseáveis. Em relação à morfologia da superfície dos filmes (Figura 5.18 (B)), observou-se que o filme controle (CA) apresentou uma superfície uniforme e homogênea, comportamento semelhante foi observado nos filmes nanocompósitos incorporados de CNC comercial, HA-1x e HA-3x. Além disso,

é observada ausência de aglomerados e trincas na superfície dos filmes para todos os tipos de nanomateriais aplicados, o que sugere que os mesmos foram dispersos na matriz polimérica e não afetaram a continuidade (ou homogeneidade) e a rugosidade aparente dos filmes na escala analisada (KWAK et al., 2020). A ausência de aglomerados e trincas é de grande relevância em filmes biopoliméricos, uma vez que estes podem atuar como pontos de concentração de tensão resultando na diminuição da resistência mecânica do material, além de prejudicarem a integridade da barreira contra gases e umidade (OJOGBO; JARDIN; MEKONNEN, 2021).

Na Figura 5.18 (C) é possível observar as imagens das gotas na superfície dos filmes após 30 segundos de análise e o valor médio do ângulo de contato. É bem conhecido que o ângulo de contato da gota de água na superfície do filme é um parâmetro importante para a análise da hidrofobicidade e molhabilidade da superfície (MORE; PEGU; ARYA, 2022). Além disso, de acordo com o FERREIRA et al., (2023) e GRUNDKE et al., (2015) os ângulos de contato estático entre as superfícies dos filmes e as gotas de água indicam as interações interfaciais entre sólido, líquido e vapor apenas em nível molecular, o que significa considerar a interação química da estrutura da matriz polimérica, água e ar. Associado a esses requisitos, devemos considerar outros fatores, como por exemplo, fatores físicos, relacionados a superfícies dos filmes (heterogeneidade e rugosidade), como já observados anteriormente (Figura 5.18(B)). Superfícies com ângulos de contato inferiores a  $90^\circ$  são consideradas hidrofílicas, enquanto aquelas com ângulos acima de  $90^\circ$  são tidas como hidrofóbicas; ângulos acima de  $150^\circ$  caracterizam a superfície como super-hidrofóbica. A partir dos resultados, observa-se que a CA apresentou um caráter hidrofílico com ângulo  $\theta$  em torno de  $61,6^\circ$ . Estando de acordo com os estudos de CHEVALIER et al., (2018). Observa-se que os filmes a base de CA possuem caráter hidrofílico em comparação com o material sintético (Polietileno de baixa densidade (PEBD),  $93,9 - 100,2^\circ$ ), mas possuem uma propriedade de superfície mais hidrofóbica do que muitos filmes de proteína na literatura (exceto para filmes de caseinato de sódio), como por exemplo, para filmes de proteína de soro de leite encontraram um ângulo de contato  $< 37,4^\circ$  (GALUS; KADZIŃSKA, 2016). A incorporação dos CNCs comercial ( $\theta = 63,6^\circ$ ) não alterou essa propriedade significativamente ( $p > 0,05$ ). Sugere-se que tal comportamento aconteça devido ao baixo teor de nanocelulose utilizado no estudo, o que ressalva a necessidade de considerar que a nanocelulose comercial talvez precise de uma quantidade maior

para observar um efeito significativo. No entanto, a incorporação dos LCNCs obtidos via hidrólise ácida (HA-1x e HA-3x), as quais apresentam diferentes teores de lignina, aumentaram o ângulo de contato para 93,4° e 82,5°, respectivamente, apresentando comportamento de materiais hidrofóbicos, principalmente HA-1x. Isso sugere que houve a redução do número de sítios ativos capazes de interagir com as moléculas de água uma vez que estes passaram a interagir com as moléculas de lignina o que, conseqüentemente, provoca o aumento da hidrofobicidade do sistema (ROJAS-LEMA et al., 2021). Nanomateriais a base de celulose são estruturas com alta disponibilidade de hidroxilas superficiais o que pode vir a formar interações eletrostáticas com os grupos polares da proteína e ligações de hidrogênio com as aminas da CA (ROJAS-LEMAS, et al., 2021). Vale ressaltar que a presença de lignina residual, que possui caráter hidrofóbico, contribui para o aumento da hidrofobicidade e, conseqüentemente, dos valores de ângulo de contato nos filmes contendo HA-1x e HA-3x. Além disso, a razão de aspecto pode influenciar na hidrofobicidade do filme, já que as amostras do estudo têm uma razão de aspecto maior do que a da Celluforce, resultando em um índice de percolação menor. Tais resultados estão consistentes com estudos anteriores de SHAO et al., (2022) e GHORPADE; YADAV; DIAS, (2016). Assim, podemos verificar que os resultados acima indicaram que os filmes desenvolvidos neste estudo (CA + HA-1x e CA + HA-3x) reduzem a hidrofilicidade e de certa forma, aumentam a resistência à umidade, dos sistemas poliméricos de forma mais efetiva que os filmes poliméricos incorporados com CNCs preparadas por esterificação química ou métodos de modificação de superfície (LAKOVAARA et al., 2021; MENG et al., 2019). Também, são CMNs obtidas com menor número de etapas de pré-tratamento, de forma mais fácil e menos prejudicial ao meio ambiente.

#### **5.2.4 - Análise térmica**

As curvas TG e as DTG dos filmes de CA e dos filmes incorporados com CNC comercial, e com HA-1x e HA-3x são mostradas na Figura 5.19. O comportamento térmico do sistema, incluindo a temperatura inicial de degradação térmica ( $T_{onset}$ ), temperatura máxima de degradação térmica ( $T_{máx}$ ) e a massa residual, é apresentado na Tabela 5.7.

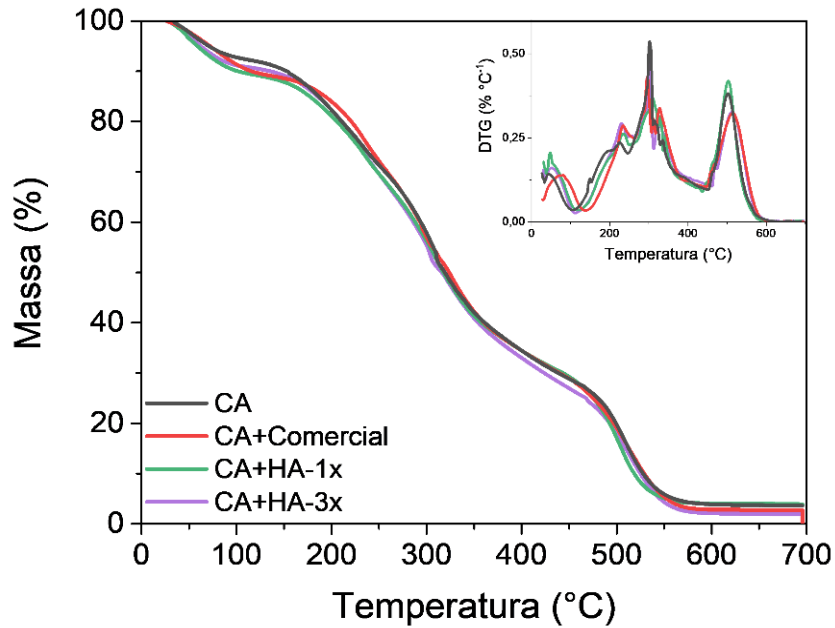


FIGURA 5.19 – Curvas da análise termogravimétrica (TG/DTG) obtida em atmosfera oxidativa dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).

TABELA 5.7 – Propriedades térmicas dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).

Amostra	100°C	$T_{onset}$ (°C)	$T_{max1}$ (°C)	$T_{max2}$ (°C)	Resíduo 650 °C
Caseína	7,2	161,2	309,7	509,8	3,7
Caseína+Comercial	7,5	176,3	292,0	496,8	0,0
CA+HA-1x	9,9	167,8	309,7	503,9	4,0
CA+HA-3x	8,8	167,0	302,6	512,7	2,0

A decomposição térmica dos filmes produzidos ocorreu em três estágios principais. O primeiro estágio (da temperatura ambiente até cerca de 100 °C) refere-se à dessorção física de água e voláteis, o segundo (~ 150-280 °C) é referente à degradação térmica do glicerol que corresponde cerca de 30% de perda de massa, compatível com a quantidade adicionada nos filmes, e também à ruptura de ligações não covalentes e covalentes inter/intramoleculares na rede do filme

(DENG et al., 2023). Por fim, o terceiro estágio (acima de 250 °C) tem-se mais duas degradações associadas à ruptura das ligações peptídicas e da estrutura proteica (PICCHIO et al., 2018; YAO et al., 2019).

Para os filmes incorporados de CNMs (Comercial, HA-1x e HA-3x), a fase rica em CA começou a se decompor em uma temperatura superior (Tabela 5.7). A CA foi termicamente estável até 161 °C, enquanto os filmes CA com as CNCs foram termicamente estáveis até 176 °C. Sendo, que os filmes de CA/CNC comercial foram o que apresentaram maior estabilidade, seguido pelos filmes CA/HA-1x e CA/HA-3x. O aumento da temperatura de início da degradação ( $T_{onset}$ ) para os filmes incorporados de CNC sugere possíveis interações moleculares entre as cadeias de CA adjacentes e as hidroxilas ou grupo éster sulfato encontrados nas CNCs, conforme indicado pelo aumento do I.C. (Figura 5.16). Além disso, os filmes CA/HA-3x (513 °C) apresentaram maior  $T_{max2}$  do que o filme controle (CA, 509 °C), isso pode ser devido à substituição de grupos -OH por grupos sulfatos durante o processo de hidrólise. Comportamento semelhante foi observado nos estudos de CHAWLA et al., (2023). Segundo ONYEAKA et al., (2023) o aumento na estabilidade térmica dos filmes biopoliméricos incorporados de CNC pode ser devido à área de interface dos nanocompósitos podendo retardar a decomposição da matriz desses filmes. No entanto, a  $T_{max1}$  (obtida a partir das curvas de DTG, Figura 5.19) dos filmes a base de CA incorporados de CNC independentemente do método de obtenção, apresentou uma ligeira redução, conforme observado na Tabela 5.7. Em seus estudos, MENDES et al., (2020) atribuíram essa redução ao efeito de plastificação. Corroborando com os resultados de ensaio mecânico (Tabela 5.8). Finalmente, com exceção dos filmes a base de CA incorporados de nanocelulose comercial, os demais nanocompósitos tiveram uma massa residual semelhante ou maior que o filme controle (CA) a 650 °C (Tabela 5.7). Assim, destaca-se que todos os filmes nanocompósitos apresentaram temperatura de degradação inicial superiores a temperatura ambiente, ou seja, temperatura para o uso, transporte e armazenamento destes materiais.

### 5.2.5 - Propriedade de barreiras (PVA)

As propriedades de barreira dos filmes à base de CA incorporados ou não com nanocelulose foram investigadas por meio de medições de permeabilidade ao vapor de água (PVA), e os resultados são apresentados na Figura 5.20.

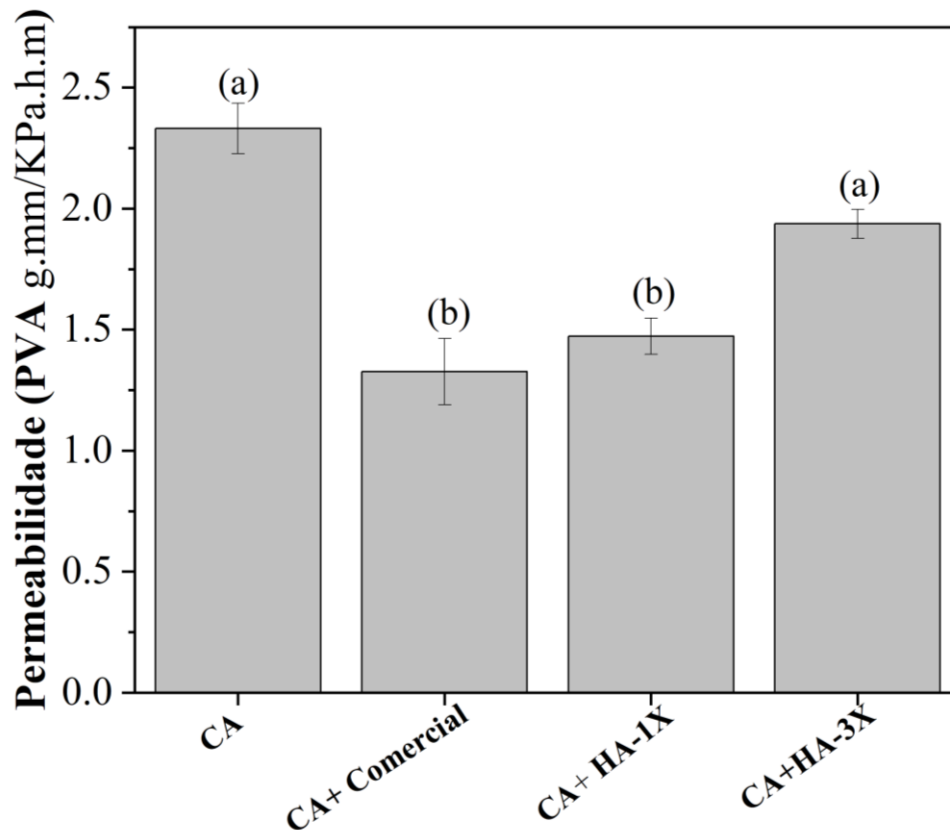


FIGURA 5.20 – Permeabilidade (PVA) dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x). Os índices *a* e *b* referem-se à análise de variância ( $p > 0,05$ ) e remete aos valores não significativamente diferentes.

O ensaio de PVA foi empregado para conhecer a tendência dos filmes de nanocompósitos em resistir à transferência de umidade entre os produtos embalados e a atmosfera circundante. De acordo com a literatura, a inserção de nanoestruturas acarreta o aumento da tortuosidade do caminho de permeação de gases e vapores desfavorecendo a difusão dos mesmos pelo nanocompósito (YU et al., 2018). Além disso, a diminuição da afinidade com as moléculas de água e a restrição da mobilidade das cadeias poliméricas causado pelas interações intermoleculares entre o polímero e a nanoestrutura também contribuem para a redução da permeabilidade (OYMACI; ALTINKAYA, 2016). Vale ressaltar que o PVA está diretamente relacionado à quantidade de grupos polares (por exemplo, hidroxila) na cadeia molecular (EMBUSCADO; HUBER, 2009). Observou-se que os

filmes nanocompósitos apresentaram uma tendência na diminuição da permeabilidade quando comparado com o filme de caseína; no entanto, apenas o filme com a CNC comercial e HA-1x tiveram uma redução significativa ( $p < 0,05$ ) de 43% e 37% em relação ao filme controle, respectivamente. A matriz uniforme e interligada (Figura 5.18) do filme adicionado de CNC favoreceu a redução da difusividade do vapor de água na interface do filme. Além disso, a baixa concentração, bem como suas morfologias (Figuras 5.10, 5.11 e 5.12) de LCNCs incorporado na matriz de CA podem ter contribuído para melhor dispersão, conforme comprovado nos estudos de ONYEAKA et al., (2023), onde constataram que filmes de gelatina com alta concentração de CNC ( $> 2\%$ ) é uma técnica eficiente para aumentar a permeabilidade dos filmes, uma vez que a alta concentração relacionado à grande diferença entre as formas moleculares do CNCs e da gelatina, afetam negativamente o PVA.

### **5.2.6 - Propriedades mecânicas**

O efeito da incorporação de CNC comercial, HA-1X e HA-3x nas propriedades mecânicas de filmes à base de CA foi investigado e os resultados são apresentados na Figura 5.21 e na Tabela 5.8. A interação entre os nanomateriais e CA foi significativa ( $p < 0,05$ ) para a resistência a tração (TS) e deformação à ruptura ( $\epsilon$ ).

TABELA 5.8 – Propriedades mecânicas - resistência à tração (TS), alongamento na ruptura ( $\epsilon$ ), módulo de elasticidade (EM) - bem como índice de cristalinidade (I.C.%) - dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).

Amostras	TS	$\epsilon$	EM	I.C.
	/MPa	/%	/MPa	/%
<b>Caseína (CA)</b>	8,0 ± 0,5 <sup>ab</sup>	15,3 ± 3,6 <sup>bc</sup>	415,4 ± 74,5 <sup>a</sup>	34
<b>CA+comercial</b>	11,6 ± 0,5 <sup>a</sup>	20,9 ± 1,9 <sup>ab</sup>	500,6 ± 74,1 <sup>a</sup>	56
<b>CA+HA-1x</b>	11,2 ± 0,6 <sup>a</sup>	13,3 ± 1,8 <sup>c</sup>	512,2 ± 32,2 <sup>a</sup>	54
<b>CA+HA-3x</b>	7,9 ± 0,5 <sup>b</sup>	21,2 ± 4,0 <sup>a</sup>	467,4 ± 42,6 <sup>a</sup>	50

Propriedades mecânicas são relatadas como valores médios e desvios padrão. Usando o teste de Tukey, as mesmas letras na mesma coluna indicam que os valores não foram estatisticamente significativos ( $p > 0,05$ ).

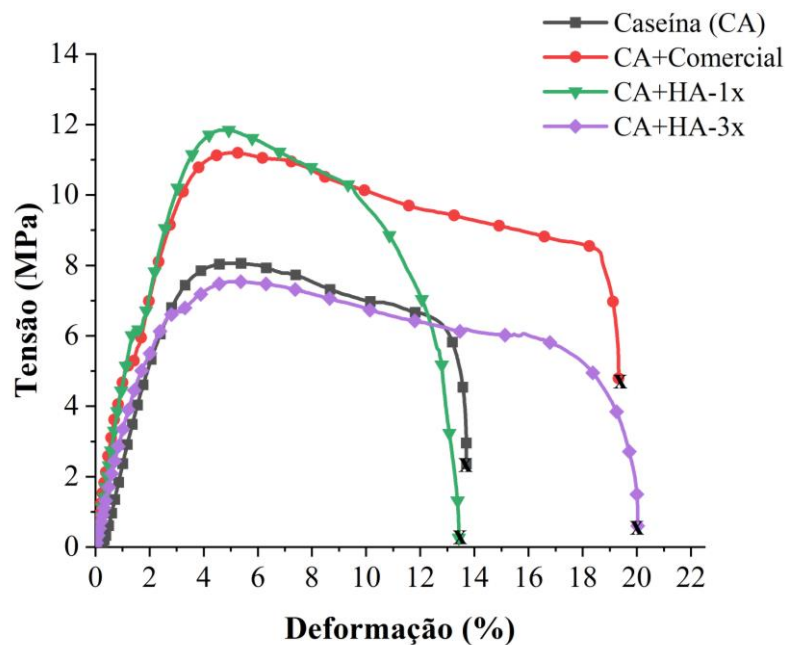


FIGURA 5.21 – Curvas tensão-deformação dos filmes nanocompósitos de caseína (CA) e nanocristais de celulose (CNCs) comercial, branqueado uma vez (HA-1x) e branqueado três vezes (HA-3x).

A resistência à tração (TS) é a força máxima que o filme pode suportar sem romper, sendo que altos valores de TS remetem a filmes com alta tenacidade (GHASEMLOU et al., 2013; PATIL et al., 2022). O filme de CA apresentou uma TS de 8,0 MPa, alongamento na ruptura ( $\epsilon$ ) e módulo de elasticidade (EM), de aproximadamente 15,3% e 415 MPa, respectivamente. A faixa de valor é superior do que o TS de filme de CA preparados em outros estudos presentes na literatura (2- 4 MPa) (BONNAILLIE et al., 2014; SOHAIL et al., 2006). Assim destaca-se, que os filmes de CA apresentaram um comportamento típico de termoplásticos, exibindo um ponto de máximo (tensão máxima) seguido de sua deformação até ruptura, indicando que o filme controle (CA) apresentou uma matriz homogênea, sem a presença de trincas e poros, conforme verificado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 5.18 (B)). Comportamento semelhante foi verificado aos demais filmes de CA incorporados com CNCs e LCNCs, independentemente de sua origem de obtenção (NECHYPORCHUK; KÖHNKE, 2019). No entanto, especialmente os filmes incorporados com CNCs comercial e HA-1x aumentaram a TS ( $p < 0,05$ ), em aproximadamente 45 e 40% e o EM 20 e 23%, respectivamente em relação aos filmes CA (Tabela 5.8). Isso, pode ser devido ao aumento da I.C. dos filmes (Figura 5.16) uma vez que a presença de regiões cristalinas implica em uma transferência de tensão mais efetiva entre os componentes devido às interações intermoleculares relativamente fortes formadas. A composição das CNCs também contribui para o aumento da resistência mecânica destes sistemas já que a CNC comercial apresenta uma excelente dispersão em solução aquosa a qual permite maior interação com a matriz, em pH 8,0. Tais resultados, corroboram com os estudos de LEITE et al., (2021), os quais utilizaram a CNC comercial como reforço em filmes biopoliméricos, e constataram que os nanocompósitos contendo 0,5% em peso de CNCs em pH entre 3 e 8 apresentaram aumento significativo no EM e TS, atribuído à interação eletrostática atrativa entre a matriz e as CNCs, bem como devido à regeneração de triplas hélices, o que aumenta a cristalinidade geral dos filmes. Já no caso dos filmes CA+HA-1X, a melhoria no desempenho mecânico pode ser atribuída ao alto teor de lignina residual. Rojo e colaboradores (2015) atribuíram a melhoria no desempenho mecânico de filmes de nanocelulose contendo lignina residual, a capacidade da lignina amorfa de preencher alguns vazios entre as fibras e a matriz (ROJO et al., 2015). Por fim, como esperado, o tamanho das CNCs incorporadas pode ter

influenciado essas propriedades, uma vez que em tamanho nanométrico o material possui elevada área superficial que propicia um maior nível de interação com as cadeias da matriz, como sugerido por DE MOURA et al., (2009) e PEREIRA DE ABREU et al., (2007). Essas propriedades podem ter contribuído principalmente para a transferência de tensões da matriz do filme para a CNC comercial e HA-1x, melhorando assim a resistência dos filmes à ruptura (ABITBOL et al., 2016).

O filme CA+HA-3x não apresentou TS e EM superiores que o filme controle, por outro lado demonstraram uma elevada deformação (21%), conforme verificado na Tabela 5.8 e Figura 5.21, o que sugere que tais nanomateriais atuam como plastificante entre as cadeias da matriz proteica.

Destaca-se ainda que, a incorporação das CNC comercial e HA-3x (conforme abordado anteriormente) também aumentaram ( $p < 0,05$ ) a  $\epsilon\%$  em 102% (CA+Comercial) e 39% (CA+HA-3x), respectivamente, com exceção dos filmes CA+HA-1x (redução de 13%, em relação ao filme CA). Acredita-se que todos estes fatores contribuem na dinâmica de interação e desempenho mecânico dos filmes nanocompósitos, sendo que alguns sobressaem mais que outros dependendo do tipo de nanomaterial incorporado. Segundo Patil e colaboradores (2022) o reforço de CNC acima de 0,5% causou um aumento gradual no TS (PATIL et al., 2022). Sendo, esse aumento provavelmente devido à agregação de partículas de CNC que induzem separação de fases e má distribuição de partículas, resultando em aglomeração e proporcionando maior flexibilidade devido ao desnovelamento desses aglomerados. Resultados semelhantes foram observados por NORDIN et al., (2018) em seus estudos. Já BALLESTEROS-MÁRTINEZ; PÉREZ-CERVERA; ANDRADE-PIZARRO, (2020) atribui ao efeito plastificante do glicerol em altas concentrações, que melhora a flexibilidade dos filmes.

## 6 - CONCLUSÃO

A pesquisa revelou um cenário promissor para a utilização da fibra proveniente da madeira de seringueira na produção de nanomateriais e sua aplicação em filmes nanocompósitos. As fibras possuem um alto teor de celulose e demonstraram alta estabilidade térmica, tornando-as ideais para a obtenção eficiente de nanomateriais de celulose. Ao utilizar diferentes sequências de tratamento químico, foi possível obter fibras com variados teores de lignina. Essa abordagem possibilitou a obtenção de características adequadas para a produção de nanomateriais, tudo isso em um processo mais simplificado em comparação aos métodos industriais convencionais.

Os LCNCs apresentaram um alto rendimento, índice de cristalinidade, razão de aspecto e estabilidade coloidal. Assim, estes nanomateriais apresentaram características importantes para diversos usos, inclusive como reforço. Os variados teores de lignina e tempos de reação investigados evidenciaram que, com um tempo de reação de 120 minutos, a condição com o maior teor de lignina (Branq 1x\_120min) produz materiais em escala nanométrica com qualidade e rendimento comparáveis às demais condições de menor teor de lignina.

Quanto aos filmes nanocompósitos produzidos a base de CA e cargas de LCNCs e CNCs (comercial), observa-se que com a incorporação dos LCNCs houve uma melhoria significativa na hidrofobicidade dos filmes, sendo que os nanocompósitos obtidos com LCNCs com maior teor de lignina apresentaram um melhor desempenho nesse aspecto. Quanto à propriedade de barreira, os valores médios de PVA mostraram uma maior resistência à transferência de umidade, e também resistência à tração e módulo de elasticidade superiores em relação ao filme de caseína pura.

Para avançar ainda mais neste campo, estudos subsequentes devem concentrar-se na compreensão aprofundada da interação entre a lignina e os nanomateriais de celulose, além de explorar novas aplicações, como proteção contra raios UV e os efeitos antioxidantes dos filmes produzidos. Estes resultados não apenas revelam um novo potencial para a fibra de seringueira, mas também apontam direções cruciais para pesquisas futuras. É fundamental aprofundar a análise da quantidade de lignina remanescente nos CNCs após a hidrólise ácida, entendendo melhor a interação entre esses componentes. A variação na concentração de LCNCs pode fornecer *insights* valiosos sobre como isso afeta as

propriedades dos filmes nanocompósitos. Além disso, explorar novas aplicações para esses filmes é um campo que expande consideravelmente suas possibilidades de uso. Estes caminhos para futuras pesquisas oferecem oportunidades significativas para ampliar nossa compreensão e aplicação dos filmes nanocompósitos.

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABITBOL, T.; RIVKIN, A.; CAO, Y.; NEVO, Y.; ABRAHAM, E.; BEN-SHALOM, T.; LAPIDOT, S.; SHOSEYOV, O. "Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications". *Current Opinion in Biotechnology*, **39**, 2016.

ADEYEYE, S. A. O.; SURENDRA BABU, A.; GURUPRASATH, N.; SANKAR GANESH, P. "Starch Nanocrystal and its Food Packaging Applications". *Current Research in Nutrition and Food Science*, **11**, 2023.

AGARWAL, U. P.; RALPH, S. A.; REINER, R. S.; HUNT, C. G.; BAEZ, C.; IBACH, R.; HIRTH, K. C. "Production of high lignin-containing and lignin-free cellulose nanocrystals from wood". *Cellulose*, **25**, 2018.

ALI, M. R.; ABDULLAH, U. H.; GERARDIN, P.; ASHAARI, Z.; HAMID, N. H.; KAMARUDIN, S. H. "Chemical, crystallinity and morphological changes of rubberwood (*Hevea brasiliensis* (Willd. ex A. Juss.) Müll. Arg.) hydrothermally treated in different buffered media". *Forests*, **14**, 2023.

ALMASHHADANI, A. Q.; LEH, C. P.; CHAN, S.-Y.; LEE, C. Y. GOH, C. F.; "Nanocrystalline cellulose isolation via acid hydrolysis from non-woody biomass: importance of hydrolysis parameters". *Carbohydrate Polymers*, **286**, 2022.

AMORIM, E. P.; MENCCELLI, J. R.; GERMANO, A. D.; FARIA, R. F. P.; BARBOSA, J. A.; PÁDUA, F. A.; FREITAS, M. L. M.; MORAES, M. A.; CAMBUIM, J.; MORAES, M. L. T.; GONÇALVES, P. S.; LONGUI, E. L. "Technological potential of fibers from 20 *Hevea brasiliensis* clones for use as pulp, paper, and composite materials". *Research, Society and Development*, **10**, 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D882-09: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM E96. Standard test methods for water vapor transmission of materials. West Conshohocken, 2016.

BALLESTEROS-MÁRTINEZ, L.; PÉREZ-CERVERA, C.; ANDRADE-PIZARRO, R. "Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film". *NFS Journal*, **20**, 2020.

BASAVEGOWDA, N.; BAEK, K.-H. "Advances in functional biopolymer-based nanocomposites for active food packaging applications". *Polymers*, **13**, 2021.

BAULI, C. R.; ROCHA, D. B.; OLIVEIRA, S. A.; ROSA, D. S. "Cellulose nanostructures from wood waste with low input consumption". *Journal of Cleaner Production*, **211**, 2019.

BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L.; GAUSS, C. "The effects of alkaline digestion, bleaching and ultrasonication treatment of fibre on 3D printed harakeke fibre reinforced polylactic acid composites". *Composites Part A*, **166**, 2023.

BHASKAR, R.; ZO, S. M.; NARAYANAN, K. B.; PUROHIT, S. D.; GUPTA, M. K. HAN, S. S. "Recent development of protein-based biopolymers in food packaging applications: a review". *Polymer Testing*, **124**, 2023.

BHATTACHARJEE, S. "DLS and zeta potential – what they are and what they are not?". *Journal of Controlled Release*, **235**, 2016.

BIAN, H.; CHEN, L.; DAI, H.; ZHU, J. Y. "Integrated production of lignin containing cellulose nanocrystals (LCNC) and nanofibrils (LCNF) using an easily recyclable di-carboxylic acid". *Carbohydrate Polymers*, **167**, 2017.

BILATTO, S.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; FARINAS, C. S. "Lignocellulose nanocrystals from sugarcane straw". *Industrial Crops & Products*, **157**, 2020.

BOARINO, A.; KLOK, H. -A. "Opportunities and challenges for lignin valorization in food packaging, antimicrobial, and agricultural applications". *Biomacromolecules*, **24**, 2023.

BONDANCIA, T. J. Rotas Verdes para a Obtenção de Nanocelulose em Biorrefinaria: Desenvolvimento de Estratégias Via Hidrólise Enzimática e com Ácidos Orgânicos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2020. Tese de doutorado, 139 p.

BONDANCIA, T. J.; BATISTA, G.; DE AGUIAR, J.; LOREVICE, M. V.; CRUZ, A. J. G.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; FARINAS, C. S. "Cellulose nanocrystals from sugar cane bagasse using organic and/or inorganic acids: techno-economic analysis and life cycle assessment". *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **10**, 2022.

BONNAILLIE, L. M.; ZHANG, H.; AKKURT, S.; YAM, K. L.; TOMASULA, P. M. "Casein films: the effects of formulation, environmental conditions and the addition of citric pectin on the structure and mechanical properties". *Polymers*, **6**, 2014.

BORYSIK, S.; DOCZEKALSKA, B. "X-ray diffraction study of pine wood treated with NaOH". *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, **13**, 2005.

BRITO, R. R. DE; VIEIRA, T. A. "Exploração econômica do látex da *Hevea brasiliensis* no desenvolvimento da região norte do Brasil". *Nature and Conservation*, **11**, 2018.

BROWNING, B. L. *Methods of wood chemistry*. 1ª ed. New York, Wiley, 1967, p. 498, vol. II.

CATARINA, A.; ESTEVES, C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. "Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos". *Química Nova*, **27**, 2004.

CELLUFORCE. Commercial production of cellulose nanocrystals. Disponível em: <<https://celluforce.com/cellulose-nanocrystals-cnc/>>. Acesso em: 5 jul. 2023.

CHAUDHARY, V.; KAJLA, P.; KUMARI, P.; BENGAR, S. P.; RUSU, A.; TRIF, M.; LORENZO, J. M. "Milk protein-based active edible packaging for food applications: an eco-friendly approach". *Front. Nutr.*, **9**, 2022.

CHAWLA, P.; SRIDHAR, K.; KUMAR, A.; SARANGI, P. K.; BAINS, A.; SHARMA, M. "Production of nanocellulose from corn husk for the development of antimicrobial biodegradable packaging film". *International Journal of Biological Macromolecules*, **242**, 2023.

CHEN, Y.; FAN, D.; HAN, Y.; LYU, S.; LU, Y.; LI, G.; JIANG, F.; WANG, S. "Effect of high residual lignin on the properties of cellulose nanofibrils/films". *Cellulose*, **25**, 2018.

CHEN, H.; WANG, J.; CHENG, Y.; WANG, C.; LIU, H.; BIAN, H.; PAN, Y.; SUN, J.; HAN, W. "Application of protein-based films and coatings for food packaging: A review". *Polymers*, **11**, 2019.

CHEN, Y.; ZHANG, H.; FENG, X.; MA, L.; ZHANG, Y.; DAI, H. "Lignocellulose nanocrystals from pineapple peel: preparation, characterization and application as efficient Pickering emulsion stabilizers". *Food Research International*, **150**, 2021.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A.; KOTTAISAMY, M. "Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion". *Carbohydrate Polymers*, **81**, 2010.

CHEVALIER, E.; ASSEZAT, G.; PROCHAZKA, F.; OULAHAL, N. "Development and characterization of a novel edible extruded sheet based on different casein sources and influence of the glycerol concentration". *Food Hydrocolloids*, **75**, 2018.

CHUAYPLOD, P.; AHT-ONG, D. "A study of microcrystalline cellulose prepared from parawood (*Hevea brasiliensis*) sawdust waste using different acid types". *Journal of Metals, Materials and Minerals*, **28**, 2018.

COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (Eds.). Branqueamento de polpa celulósica. Da produção da polpa marrom ao produto acabado. 1ª ed. Viçosa, Editora UFV, 2015, p. 816.

CORRÊA, A. C. Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2010. Tese de doutorado, 130 p.

CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA, E. M.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, L. H. C. "Cellulose nanofibers from curaua fibers". *Cellulose*, **17**, 2010.

CRIADO, P.; FRASCHINI, C.; HOSSAIN, F.; LACROIX, M. "Cellulose Nanocrystals in Food Packagin". *Reference Module in Food Science*. 2019.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as agricultural polymers for packaging production. *Cereal Chemistry*, **75**, 1998.

DE AGUIAR, J.; BONDANCIA, T. J.; CLARO, P. I. C.; MATTOSO, L. H. C.; FARINAS, C. S.; MARCONCINI, J. M. "Enzymatic deconstruction of sugarcane bagasse and straw to obtain cellulose nanomaterials". *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **8**, 2020.

DE AGUIAR, J. Desenvolvimento de Eletrólitos Nanocompósitos de Nafion e Nanocristais de Celulose para Uso em Células Eletrolíticas com Membrana Trocadora de Prótons (PEMECs). São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2022. Tese de doutorado, 127 p.

DE JESUS EUFRADE JUNIOR, H.; OHTO, J. M.; SILVA, L. L.; PALMA, H. A. L.; BALLARIN, A. W. "Potential of rubberwood (*Hevea brasiliensis*) for structural use after the period of latex extraction: a case study in Brazil". *Journal of Wood Science*, **61**, 2015.

DE LIMA, I. L.; BERGAMO, R.; BERMUDEZ, K. R.; DE MORAES, M. L. T.; GARCIA, J. N. "Caracterização das propriedades mecânicas da madeira de clones de *Hevea brasiliensis* (Willd. ex Adr.)". *Scientia Forestalis*, **48**, 2020.

DE MORAES, J. O.; SCHEIBE, A. S.; SERENO, A.; LAURINDO, J. B. "Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting". *Journal of Food Engineering*, **119**, 2013.

DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. "Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles". *Journal of Food Engineering*, **92**, 2009.

DE OLIVEIRA JUNIOR, E. F. Determinação das Propriedades Físicas e Químicas da Madeira de *Hevea brasiliensis* em Relação ao Pannel de Extração de Látex. Botucatu, Faculdade de Ciências Agrônômicas – UNESP, 2011. Dissertação de mestrado, 55 p.

DENG, S.; LIAO, J.; WU, H.; CAO, M.; FAN, M.; ESSAWY, H.; DU, G.; ZHOU, X. "Multifunctional modification of biodegradable casein-microcrystalline cellulose composite film with UV-absorbing property using wood bark extract". *Industrial Crops & Products*, **192**, 2023.

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

DITZEL, F. I.; PRESTES, E.; CARVALHO, B. M.; DEMIATE, I. M.; PINHEIRO, L, A. "Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob". *Carbohydrate Polymers*, **157**, 2017.

DOH, H.; LEE, M. H.; WHITESIDE, W. S. "Physicochemical characteristics of cellulose nanocrystals isolated from seaweed biomass". *Food Hydrocolloids*, **102**, 2020.

DUERASCH, A.; HERRMANN, P.; HOGH, K.; HENLE, T. "Study on  $\beta$ -Casein depleted casein micelles: micellar stability, enzymatic cross-linking, and suitability as nanocarriers". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **68**, 2020.

DUFRESNE, A. "Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites". *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **29**, 2017.

DUFRESNE, A. "Nanocellulose Processing Properties and Potential Applications". *Current Forestry Reports*. Springer International Publishing, 2019

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. "Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites". *J Mater Sci*, **45**, 2010.

EHABE, E. E.; ELAMBO, N. G.; FRÉDÉRIC, B. "Mechanistic proposals for variations in the macrostructure of natural rubber. A review". *Recent Res. Devel*, **4**, 2006.

EL SEOUD, O. A.; FIDALE, L. C.; RUIZ, N.; D'ALMEIDA, M. L. O.; FROLLINI, E. "Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter?". *Cellulose*, **15**, 2008.

EMBUSCADO, MILDA. E.; HUBER, K. C. (Eds.). *Edible films and coatings for food applications*. 1<sup>a</sup> ed. New York, Springer, 2009, p. 403.

EMENIKE, E. C.; IWUOZOR, K. O.; SALIU, O. D., RAMONTJA, J.; ADENIYI, A. G. "Advances in the extraction, classification, modification, emerging and advanced applications of crystalline cellulose: A review". *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, **6**, 2023.

ENRIQUEZ, E.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. "Alkali and peroxide bleach treatments on spring harvested switchgrass for potential composite application". *BioResources*, **11**, 2016.

EWULONU, C. M.; LIU, X.; WU, M.; YOUNG, H. "Lignin-containing cellulose nanomaterials: a promising new nanomaterial for numerous applications". *Journal of Bioresources and Bioproducts*, **4**, 2019.

FACCHINATTO, W. M.; DOS SANTOS, D. M.; FIAMINGO, A.; BERNARDES-FILHO, R.; CAMPANA-FILHO, S. P.; DE AZEVEDO, E. R.; COLNAGO, L. A. "Evaluation of chitosan crystallinity: a high-resolution solid-state NMR spectroscopy approach". *Carbohydrate Polymers*, **250**, 2020.

FAOSTAT – Food and Agriculture data. Crops and livestock products. Disponível em: < <https://www.fao.org/faostat/en/#home>>. Acesso em: ago. 2023.

FARIA, D. L. Utilização da Madeira de Seringueira para Produção de Madeira Laminada Colada. Lavras, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais – UFLA, 2018. Dissertação de mestrado, 55 p.

FARIA, D. L.; MENDES, L. M.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B. “Estudo do comportamento mecânico de madeira laminada colada de *Hevea brasiliensis* produzida com adesivo poliuretano”. *Scientia Forestalis*, **48**, 2020.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H.-P.; SAIN, M. “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010”. *Progress in Polymer Science*, **37**, 2012.

FENG, X.; MENG, X.; ZHAO, J.; MIAO, M.; SHI, L.; ZHANG, S.; FANG, J. “Extraction and preparation of cellulose nanocrystals from dealginated kelp residue: structures and morphological characterization”. *Cellulose*, **22**, 2015.

FERREIRA, R. R.; SOUZA, A. G.; BARBOSA, R. F. S.; MARCIANO, J. S.; MARQUES, F. A. S.; MITRA, S. K.; ROSA, D. S. “The synergistic effect of nanocellulose and nanocapsules into poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) films for active packaging”. *Food Packaging and Shelf Life*, **35**, 2023.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. “Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – soy hulls”. *Industrial Crops and Products*, **42**, 2013.

FOSTER, E. J., MOON, R. J., AGARWAL, U. P., BORTNER, M. J., BRAS, J., CAMARERO-ESPINOSA, S., CHAN, K. J., CLIFT, M. J. D., CRANSTON, E. D., EICHHORN, S. J., FOX, D. M., HAMAD, W. Y., HEUX, L., JEAN, B., KOREY, M., NIEH, W., ONG, K. J., REID, M. S., RENNECKAR, S.; ... YOUNGBLOOD, J. “Current characterization methods for cellulose nanomaterials”. *Chemical Society Reviews*, **47**, 2018.

FRENCH, A. D. “Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs”. *Cellulose*, **21**, 2014.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. “Whey protein edible films modified with almond and walnut oils”. *Food Hydrocolloids*, **52**, 2016.

GARCÍA, M., BARSEMA, J., GALINDO, R. E., CANGIALOSI, D., GARCIA-TURIEL, J., VAN ZYL, W. E., VERWEIJ, H.; BLANK, D. H. A. “Hybrid organic inorganic nylon-6/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Transport properties”. *Polymer Engineering and Science*, **44**, 2004.

GARCIA-MARAVER, A.; SALVACHÚA, D.; MARTÍNEZ, M. J.; DIAZ, L. F.; ZAMORANO, M. “Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees”. *Waste Management*, **33**, 2013.

GHASEMLOU, M.; ALIHEIDARI, N.; FAHMI, R.; SHOJAEE-ALIABADI, S.; KESHAVARZ, B.; CRAN, M. J.; KHAKSAR, R. “Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils”. *Carbohydrate Polymers*, **98**, 2013.

GHORPADE, V. S.; YADAV, A. V.; DIAS, R. J. "Citric acid crosslinked cyclodextrin/hydroxypropylmethylcellulose hydrogel films for hydrophobic drug delivery". *International Journal of Biological Macromolecules*, **93**, 2016.

GILIO, C. G.; BISPO, R. A.; TREVISAN, M. F.; RODRIGUES, F. R.; AMADO JUNIOR, L. C. F.; DA SILVA, S. A. M. "Produção de painéis aglomerados empregando seringueira, teca e poliuretano derivado de óleo de mamona". *Revista Principia*, **57**, 2021.

GONÇALVES, P. S.; BATAGLIA, O. C.; ORTOLANI, A. A.; FONSECA, F. S. *Manual de Heveicultura para o Estado de São Paulo*. 1ª ed. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001, p. 78.

GONÇALVES, P. S. "Uma história de sucesso: a seringueira no Estado de São Paulo". *O agrônomo*, **54**, 2002.

GONÇALVES, P. S.; CARDOSO, M.; ORTOLANI, A. A. "Origem, variabilidade, e domesticação da *Hevea*; uma revisão". *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **25**, 1990.

GRUNDKE, K.; PÖSCHEL, K.; SYNITSKA, A.; FRENZEL, R.; DRECHSLER, A.; NITSCHKE, M.; CORDEIRO, A. L.; UHLMANN, P.; WELZEL, P. R. "Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces – toward the understanding and control of wettability for different applications". *Advances in Colloid and Interface Science*, **222**, 2015.

GU, J.; CATCHMARK, J. M. "Polylactic acid composites incorporating casein functionalized cellulose nanowhiskers". *Journal of Biological Engineering*, **7**, 2013.  
HAAG, C. "As sementes da discórdia". *Pesquisa Fapesp*, **158**, 2009.

HERRERA, M. A., MATHEW, A. P., & OKSMAN, K. "Gas permeability and selectivity of cellulose nanocrystals films (layers) deposited by spin coating". *Carbohydrate Polymers*, **112**, 2014.

HUANG, C.; ZHAO, C.; LI, H.; ZIONG, L.; CHEN, X.; LUO, M.; CHEN, X. "Comparison of different pretreatments on the synergistic effect of cellulase and xylanase during the enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse". *RSC Advances*, **8**, 2018.

HUNDERTMARCK, C. L. C.; KARNOPP, E.; DO NASCIMENTO, J. A. M. "História econômica do ciclo da borracha: reflexos no território do vale do Acre". *Anais do III Simpósio Latino-Americano de Estudos de Desenvolvimento Regional (SLAEDR)*. Ijuí - RS, 2023. vol. 3, p. 1-15.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. "Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview". *Journal of Composite Materials*, **40**, 2006.  
HWEE, E. A.; TANAKA, Y. "Structure of natural rubber". *Trends in Polymer Science*, **3**, 1993.

IBÁ – Indústria brasileira de árvores. Relatório anual IBÁ 2022. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022-compactado.pdf>>. Acesso em ago. 2023.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. PAM – Produção Agrícola Municipal. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html>>. Acesso em ago. 2023.

IOELOVICH, M. “Cellulose as a nanostructured polymer: a short review”. *BioResources*, **3**, 2008.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. “Biofibres and biocomposites”. *Carbohydrate Polymers*, **71**, 2008.

IRFAN, M.; RABEL, S.; BUKHTAR, Q.; QADIR, M.I.; JABEEN, F.; KHAN, A. “Orally disintegrating films: A modern expansion in drug delivery system”. *Saudi Pharmaceutical Journal*, **24**, 2016.

JONOOBI, M.; KHAZAEIAN, A.; TAHIR, P. M.; AZRY, S. S.; OKSMAN, K. “Characteristics of cellulose nanofibers isolated from rubberwood and empty fruit bunches of oil palm using chemo-mechanical process”. *Cellulose*, **18**, 2011.

KAMPHUNTHONG, W.; HORNSBY, P.; SIRISINHA, K. “Isolation of cellulose nanofibers from para rubberwood and their reinforcing effect in poly(vinyl alcohol) composites”. *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, 2012.

KARGARZADEH, H.; AHMAD, I.; ABDULLAH, I.; DUFRESNE, A.; ZAINUDIN, S. Y.; SHELTAMI, R. M. “Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers”. *Cellulose*, **19**, 2012.

KARGARZADEH, H., IOELOVICH, M., AHMAD, I., THOMAS, S., & DUFRESNE, A. “Methods for Extraction of Nanocellulose from Various Sources”. IN: *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*. Hanieh KARGARZADEH, H.; AHMAD, I.; THOMAS, S.; DUFRESNE, A. (Eds.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.

KHAN, M. F. S.; AKBAR, M.; XU, Z.; WANG, H. “A review on the role of pretreatment technologies in the hydrolysis of lignocellulosic biomass of corn stover”. *Biomass and Bioenergy*, **155**, 2021.

KILLMANN, W.; HONG, L. T. “Rubberwood - the success of an agricultural by-product”. *Unasylva*, **51**, 2000.

KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. “A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass”. *Bioresource Technology*, **199**, 2016.

- KLOCK, U.; DE ANDRADE, A. S. Química da madeira. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/Quimica%20da%20Madeira%202013.pdf>>. Acesso em ago. 2023.
- KOFINAS, P., COHEN, R. E.; HALASA, A. F. "Gas permeability of polyethylene/poly(ethylene-propylene) semicrystalline diblock copolymers". *Polymer*, **35**, 1994.
- KOSHY, R. R., MARY, S. K., THOMAS, S.; POTHAN, L. A. "Environment friendly green composites based on soy protein isolate - A review". *Food Hydrocolloids*, **50**, 2015.
- KUMAR, R., KUMARI, S., RAI, B., DAS, R.; KUMAR, G. "Effect of nano-cellulosic fiber on mechanical and barrier properties of polylactic acid (PLA) green nanocomposite film". *Materials Research Express*, **6**, 2019.
- KUMAR, A.; SOOD, A.; MAITI, P.; HAN, S. S. "Lignin-containing nanocelluloses (LNCs) as renewable and sustainable alternatives: prospects, and challenges". *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **41**, 2023.
- KWAK, H. W.; LEE, H.; PARK, S.; LEE, M. E.; JIN, H.-J. "Chemical and physical reinforcement of hydrophilic gelatin film with di-aldehyde nanocellulose". *International Journal of Biological Macromolecules*, **146**, 2020.
- LAKOVAARA, M.; SIRVIÖ, J. A.; ISMAIL, M. Y.; LIIMATAINEN, H.; SLIZ, R. "Hydrophobic modification of nanocellulose and all-cellulose composite films using deep eutectic solvent as a reaction medium". *Cellulose*, **28**, 2021.
- LAMAMING, J.; SHARUDIN, N. H.; HASHIM, R.; SULAIMAN, O. "Characterization of cellulose microfibrils isolated from rubberwood (*Hevea brasiliensis*)". *International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology*, **6**, 2016.
- LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. "Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process". *Scientific World Journal*, **2014**, 2014.
- LEITE, L. S. F. Preparation and characterization of bionanocomposites based on protein and cellulose nanocrystals by continuous casting. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2020. Tese de doutorado, 243 p.
- LEITE, L. S. F.; MOREIRA, F. K. V.; MATTOSO, L. H. C.; BRAS, J. "Electrostatic interactions regulate the physical properties of gelatin-cellulose nanocrystals nanocomposite films intended for biodegradable packaging". *Food Hydrocolloids*, **113**, 2021.
- LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. "Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review". *Journal of Polymers and the Environment*, **15**, 2007.
- LIM, S. C.; GAN, K. S.; CHOO, K. T. "The characteristics, properties and uses of plantation timbers – rubberwood and *acacia mangium*". *Timber Technology Centre*, **26**, 2003.

LIMA, D. U.; OLIVEIRA, R. C.; BUCKERIDGE, M. S. "Seed storage hemicelluloses as wet-end additives in papermaking". *Carbohydrate Polymers*, **52**, 2003.

LIU, A.; WU, H.; NAEEM, A.; DU, Q.; NI, B.; LIU, H.; LI, Z.; MING, L. "Cellulose nanocrystalline from biomass wastes: an overview of extraction, functionalization and applications in drug delivery". *International Journal of Biological Macromolecules*, **241**, 2023.

LUCEY, J. A.; HORNE, D. S. "Perspectives on casein interactions". *International Dairy Journal*, **85**, 2018.

MAGGIOTTO, S. R.; DE OLIVEIRA, D.; MARUR, C. J.; STIVARI, S. M. S.; LECLERC, M.; WAGNER-RIDDLE, C. "Potential carbon sequestration in rubber tree plantations in the northwestern region of the Paraná State, Brazil". *Acta Scientiarum – Agronomy*, **36**, 2014.

MANKAR, A. R.; PANDEY, A.; MODAK, A.; PANT, K. K. "Pretreatment of lignocellulosic biomass: a review on recent advances". *Bioresource Technology*, **334**, 2021.

MANRICH, A.; MOREIRA, F. K. V.; OTONI, C. G.; LOREVICE, M. V.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C. "Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin". *Carbohydrate Polymers*, **164**, 2017.

MARABEZI, K. Estudo Sistemático das Reações Envolvidas na Determinação dos Teores de Lignina e Holocelulose em Amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar. São Carlos, Instituto de Química, USP, 2009. Dissertação de mestrado, 142 p.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. "Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **18**, 2008.

MARKOVIC, G.; VISAKH, P. M. "Cellulose based rubber nanocomposites". IN: *Rubber based bionanocomposites. Preparation*. VISAKH, P. M. (Ed.). New York, Springer, 2017, p. 807-851.

MARTINS, D.; MIGLIORINI, F. L.; TEODORO, K. B. R.; FACURE, M. H. M.; CORRÊA, D. S. "Nanocompósitos poliméricos". IN: *Nanotecnologia aplicada a polímeros*. SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. (Eds.). São Paulo, Blucher, 2022, p. 133-170.

MATEO, S., PEINADO, S., MORILLAS-GUTIÉRREZ, F., LA RUBIA, M. D.; MOYA, A. J. "Nanocellulose from agricultural wastes: Products and applications—a review". *Processes*, **9**, 2021

MENDES, J. F.; NORCINO, L. B.; MARTINS, H. H. A.; MANRICH, A.; OTONI, C. G.; CARVALHO, E. E. N.; PICCOLI, R. H.; OLIVEIRA, J. E.; PINHEIRO, A. C. M.; MATTOSO, L. H. M. "Correlating emulsion characteristics with the properties of

active starch films loaded with lemongrass essential oil". *Food Hydrocolloids*, **100**, 2020.

MENG, L.; LI, S.; YANG, W.; SIMONS, R.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L. "Improvement of interfacial interaction between hydrophilic starch film and hydrophobic biodegradable coating". *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **7**, 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*, **22**, 2018.

MOOIBROEK, H.; CORNISH, K. "Alternative sources of natural rubber". *Appl Microbiol Biotechnol*, **53**, 2000.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites". *Chemical Society Reviews*, **40**, 2011.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, M. J. Procedimentos para Análise Lignocelulósica. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/883400>>. Acesso em ago. 2023.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. "Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers". *Cellulose*, **15**, 2008.

MORE, P. R.; PEGU, K.; ARYA, S. S. "Development and characterization of taro starch-casein composite bioactive films functionalized by micellar pomegranate peel extract (MPPE)". *International Journal of Biological Macromolecules*, **220**, 2022.

MOREIRA, F. K. V. Desenvolvimento de Nanocomósitos Poliméricos Biodegradáveis a partir de Pectina, Amido e Nanofibras de Celulose. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado, 181 p.

MORELLI, C. L.; MARCONCINI, J. M.; PEREIRA, F. V.; BRETAS, R. E. S.; BRANCIFORTI, M. C. "Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from balsa wood". *Macromolecular Symposia*, **319**, 2012.

MUTHULAKSHMI, L., VARADA RAJULU, A., RAMAKRISHNA, S., THOMAS, S.; PRUNCU, C. I. "Development of biocomposite films from natural protein sources for food packaging applications: Structural characterization and physicochemical properties". *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, 2022.

NASCIMENTO, D. M.; ALMEIDA, J. S.; VALE, M. S.; LEITÃO, R. C.; MUNIZ, C. R.; DE FIGUEIRÊDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F. "A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: proposition of technological pathways". *Industrial Crops and Products*, **93**, 2016.

NECHYPORCHUK, O.; KÖHNKE, T. "Regenerated casein-nanocellulose composite fibers via wet spinning". *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **7**, 2019.

NORDIN, N.; OTHMAN, S. H.; KADIR BASHA, R.; ABDUL RASHID, S. "Mechanical and thermal properties of starch films reinforced with microcellulose fibres". *Food Research*, **2**, 2018.

NOVO, L. P.; BRAS, J.; GARCÍA, A.; BELGACEM, N.; CURVELO, A. A. S. "Subcritical water: a method for green production of cellulose nanocrystals". *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **3**, 2015.

OJOGBO, E.; JARDIN, J.; MEKONNEN, T. H. "Robust and sustainable starch ester nanocomposite films for packaging applications". *Industrial Crops & Products*, **160**, 2021.

ONYEAKA, P. O.; DAI, H.; FENG, X.; WANG, H.; FU, Y.; YU, Y.; ZHU, H.; CHEN, H.; MA, L.; ZHANG, Y. "Effect of different types of nanocellulose on the structure and properties of gelatin films". *Food Hydrocolloids*, **144**, 2023.

OTONI, C. G., AVENA-BUSTILLOS, R. J., AZEREDO, H. M. C., LOREVICE, M. V., MOURA, M. R., MATTOSO, L. H. C.; MCHUGH, T. H. "Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables—A Review". *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **16**, 2017.

OTONI, C. G.; AZEREDO, H. M. C.; MATTOS, B. D.; BEAUMONT, M.; CORREA, D. S.; ROJAS, O. J. "The Food–Materials Nexus: Next Generation Bioplastics and Advanced Materials from Agri-Food Residues". *Advances materials*, **33**, 2021.

OTONI, C. G.; LODI, B. D.; LOREVICE, M. V.; LEITÃO, R. C.; FERREIRA, M. D.; DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. "Optimized and scaled-up production of cellulose-reinforced biodegradable composite films made up of carrot processing waste". *Industrial Crops and Products*, **121**, 2018.

OU, Z.; ZHOU, Q.; RAO, X.; YANG, H.; HUO, C.; DU, X. "Cellulose isolated from waste rubber wood and its application in PLA based composite films". *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, **9**, 2021.

OYMACI, P.; ALTINKAYA, S. A. "Improvement of barrier and mechanical properties of whey protein isolate based food packaging films by incorporation of zein nanoparticles as a novel bionanocomposite". *Food Hydrocolloids*, **54**, 2016.

PÄÄKKO, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTRÖM, T. "Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels". *Biomacromolecules*, **8**, 2007.

PADHI, S.; SINGH, A.; ROUTRAY, W. "Nanocellulose from agro-waste: a comprehensive review of extraction methods and applications". *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **22**, 2023.

PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. "Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on

interpreting cellulase performance". *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, **10**, 2010.

PARRA-SERRANO, L. J.; PIVA, M. E. M.; CERCHIARI, A. M. F.; DE LIMA, I. L.; GARCIA, J. N. "Use of *Hevea brasiliensis* rubberwood for glutam beam production". *Floresta e Ambiente*, **25**, 2018.

PATIL, S.; BHARIMALLA, A. K.; NADANATHANGAM, V.; DHAKANE-LAD, J.; MAHAPATRA, A.; JAGAJANANTHA, P.; SAXENA, S. "Nanocellulose reinforced corn starch-based biocomposite films: composite optimization, characterization and storage studies". *Food Packaging and Shelf Life*, **33**, 2022.

PEREIRA DE ABREU, D. A.; LOSADA, P. P.; ÂNGULO, I.; CRUZ, J. M. "Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging". *European Polymer Journal*, **43**, 2007.

PEREIRA, P. H. F., WALDRON, K. W., WILSON, D. R., CUNHA, A. P., DE BRITO, E. S., RODRIGUES, T. H. S., ROSA, M. F.; AZEREDO, H. M. C. "Wheat straw hemicelluloses added with cellulose nanocrystals and citric acid. Effect on film physical properties". *Carbohydrate Polymers*, **164**, 2017.

PHANTHONG, P.; REUBROYCHAREON, P.; HAO, X.; XU, G.; ABDULA, A.; GUAN, G. "Nanocellulose: Extraction and application". *Carbon Resources Conversion*, **1**, 2018.

PICCHIO, M. L.; LINCK, Y. G.; MONTI, G. A.; GUGLIOTTA, L. M.; MINARI, R. J.; IGARZABAL, C. I. A. "Casein films crosslinked by tannic acid for food packaging applications". *Food Hydrocolloids*, **84**, 2018.

PIRES, J. R. A., SOUZA, V. G. L.; FERNANDO, A. L. "Valorization of energy crops as a source for nanocellulose production – Current knowledge and future prospects". *Industrial Crops and Products*, **140**, 2019.

PRADHAN, D., JAISWAL, A. K.; JAISWAL, S. "Emerging technologies for the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass". *Carbohydrate Polymers*, **285**. 2022.

PRIYADARSHAN, P. M.; GONÇALVES, P. S.; OMOKHAFE, K. O. "Breeding *Hevea* Rubber". IN: JAIN, S. M.; PRIYADARSHAN, P. M. (Eds.). *Breeding plantation tree crops: tropical species*. New York, Springer, 2008, p. 469-522.

RAIA, R. Z.; IWAKIRI, S.; TRIANOSKI, R.; DE ANDRADE, A. S.; BONFATTI JUNIOR, E. A. "Influência da extração de látex nas propriedades físicas e químicas da madeira de *Hevea brasiliensis*". *Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, **9**, 2018.

RAJESHKUMAR, G.; DEVNANI, G. L.; MARAN, J. P.; SANJAY, M. R.; SIENGCHIN, S.; AL-DHABI, N. A.; PONMURUGAN, K. "Characterization of novel natural cellulosic fibers from purple bauhinia for potential reinforcement in polymer composites". *Cellulose*, **28**, 2021.

- RANADHEERA, C. S.; LIYANAARACHCHI, W. S.; CHANDRAPALA, J.; DISSANAYAKE, M. "Utilizing unique properties of caseins and the casein micelle for delivery of sensitive food ingredients and bioactives". *Trends in Food Science & Technology*, **57**, 2016.
- RATNASINGAM, J.; RAMASAMY, G.; IORAS, F.; KANER, J.; WENMING, L. "Production potential of rubberwood in Malaysia: its economic challenges". *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, **40**, 2012.
- REHAN, F.; AHMED, N.; GUPTA, M. "Casein nanomicelle as an emerging biomaterial – a comprehensive review". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **179**, 2019.
- REID, M. S.; VILLALOBOS, M.; CRANSTON, E. D. "Benchmarking cellulose nanocrystals: from the laboratory to industrial production". *Langmuir*, **33**, 2017.
- REZENDE, C. A.; DE LIMA, M. A.; MAZIERA, P.; DE AZEVEDO, E. R.; GARCIA, W.; POLIKARPOV, I. "Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility". *Biotechnology for Biofuels*, **4**, 2011.
- RIYAPHAN, J.; PHUMICHAI, T.; NEIMSUWAN, T.; WITAYAKRAN, S.; SUNGSING, K.; KAVEETA, R.; PHUMICHAI, C. "Variability in chemical and mechanical properties of Pará rubber (*Hevea brasiliensis*) trees". *ScienceAsia*, **41**, 2015.
- ROJAS-LEMA, S.; NILSSON, K.; TRIFOL, J.; LANGTON, M.; GOMEZ-CATURLA, J.; BALART, R.; GARCIA-GARCIA, D.; MORIANA, R. "Faba bean protein films reinforced with cellulose nanocrystals as edible food packaging material". *Food Hydrocolloids*, **121**, 2021.
- ROJO, E.; PERESON, M. S.; SAMPSON, W. W.; HOEGER, I. C.; VARTIAINEN, J.; LAINE, J.; ROJAS, O. J. "Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films". *Green Chemistry*, **17**, 2015.
- ROMAN, M. "Toxicity of Cellulose Nanocrystals: A Review". *Industrial Biotechnology*, **11**, 2015.
- ROMAN, M.; WINTER, W. T. "Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose". *Biomacromolecules*, **5**, 2004.
- RUVOLO-FILHO, A.; MARCONCINI, J. M. "Selection criteria for recycled polyolefins from urban wastes by using TG analysis". *Materials Research*, **10**, 2007.
- SAKDAPIPANICH, J. T.; ROJRUTHAI, P. "Natural rubber: biosynthesis, structure, properties and application". IN: *Natural Rubber Materials*. THOMAS, S.; CHAN, C. H.; POTHEN, L. A.; RAJISHA, K. R.; MARIA, H. J. (Eds.). Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2014, p. 28-52.

SALGADO, P. R., ORTIZ, C. M., MUSSO, Y. S., DI GIORGIO, L.; MAURI, A. N. (2015). "Edible films and coatings containing bioactives". *Current Opinion in Food Science*, **5**, 2015.

SANTOS, G. R.; MOTHÉ, C. G. "Prospecção e perspectivas da borracha natural, *Hevea brasiliensis*". *Analytica*, **26**, 2007.

SANTOS, F. A.; DE QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. "Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol". *Química Nova*, **35**, 2012.

SEELLY, J. K. "The theory and practice of sodium chlorite bleaching". *The journal of the society of dyers and colourists*, **76**(8), 1960.

SENA NETO, A. R.; ARAUJO, M. A. M.; SOUZA, F. V. D.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. "Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites". *Industrial Crops and Products*, **43**, 2013.

SEYDIBEYOĞLU, M. Ö.; DOGRU, A.; WANG, J.; RENCHECK, M.; HAN, Y.; WANG, L.; SEYDIBEYOĞLU, E. A.; ZHAO, X.; ONG, K.; SHTKIN, J. A.; ES-HAGHI, S. S.; BHANDARI, S.; OZCAN, S.; GARDNER, D. J. "Review on Hybrid Reinforced Polymer Matrix Composites with Nanocellulose, Nanomaterials, and Other Fibers". *Polymers*, **15**, 2023.

SHAH, Y. A., BHATIA, S., AL-HARRASI, A., AFZAAL, M., SAEED, F., ANWER, M. K., KHAN, M. R., JAWAD, M., AKRAM, N.; FAISAL, Z. "Mechanical Properties of Protein-Based Food Packaging Materials". *Polymers*, **15**, 2023.

SHAO, H.; ZHANG, Y.; PAN, H.; JIANG, Y.; QI, J.; ZIAO, H.; ZHANG, S.; LIN, T.; TU, L.; XIE, J. "Preparation of flexible and UV-blocking films from lignin-containing cellulose incorporated with tea polyphenol/citric acid". *International Journal of Biological Macromolecules*, **207**, 2022.

SHIGEMATSU, A.; MIZOUE, N.; KAJISA, T.; YOSHIDA, S. "Importance of rubberwood in wood export of Malaysia and Thailand". *New Forests*, **41**, 2011.

SHU, F., GUO, Y., HUANG, L., ZHOU, M., ZHANG, G., YU, H., ZHANG, J.; YANG, F. "Production of lignin-containing nanocellulose from poplar using ternary deep eutectic solvents pretreatment". *Industrial Crops and Products*, **177**, 2022.

SILVA, A. P. M., OLIVEIRA, A. V., PONTES, S. M. A., PEREIRA, A. L. S., SOUZA FILHO, M. DE SÁ M.; ROSA, M. F.; AZEREDO, H. M. C. "Mango kernel starch films as affected by starch nanocrystals and cellulose nanocrystals". *Carbohydrate Polymers*, **211**, 2019b.

SILVA, M. J.; CLARO, P. I. C.; DA SILVA, J. C.; SCALOPPI JÚNIOR, E. J.; GONÇALVES, P. S.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C. "Evaluation of the physicochemical properties of natural rubber from *Hevea brasiliensis* clones". *Industrial Crops and Products*, **171**, 2021.

- SILVA, N. N.; CASANOVA, F.; PINTO, M. S.; DE CARVALHO, A. F.; GAUCHERON, F. "Micelas de caseína: dos monômeros à estrutura supramolecular". *Brazilian Journal of Food Technology*, **22**, 2019a.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. "Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos". *Quim. Nova*, **32**, 2009.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. "Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications". *Polymers*, **2**, 2010.
- SIRACUSA, V. "Food packaging permeability behaviour: A report". *International Journal of Polymer Science*, 2012.
- SOHAIL, S. S.; WANG, B.; BISWAS, M. A. S.; OH, J.-H. "Physical, morphological, and barrier properties of edible casein films with wax applications". *Journal of Food Science*, **71**, 2006.
- SUHAG, R., KUMAR, N., PETKOSKA, A. T.; UPADHYAY, A. "Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review". *Food Research International*, **136**, 2020.
- TARRÉS, Q.; PELLICER, N.; BALEA, A.; MERAYO, N.; NEGRO, C.; BLANCO, A.; DELGADO-AGUILAR, M.; MUTJÉ, P. "Lignocellulosic micro/nanofibers from wood sawdust applied to recycled fibers for the production of paper bags". *International Journal of Biological Macromolecules*, **105**, 2017.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). T19 m-54: Holocellulose in wood. Atlanta, USA, 1954.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). T 264 om-8: Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta, USA, 1988.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). T 211 om-02: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Atlanta, USA, 2002.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). T13M-54: Klason lignin analysis. Atlanta, USA, 2002.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). TAPPI 204 cm-97: Solvent extractives of wood and pulp. Atlanta, USA, 2007.
- TEIXEIRA, E. M.; CORREA, A. C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. "Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers". *Cellulose*, **17**, 2010.
- TEOH, Y. P.; DON, M. M.; UJANG, S. "Assessment of the properties, utilization, and preservation of rubberwood (*Hevea brasiliensis*): a case study in Malaysia". *Journal of Wood Science*, **57**, 2011.
- TOMASULA, P. M. "Using dairy ingredients to produce edible films and biodegradable packaging materials". IN: *Dairy-Derived Ingredients: Food and*

Nutraceutical Uses. CORREDIG, M. (Ed.). Sawston, Woodhead Publishing, 2009, p. 589-624.

TRAORÉ, M.; KAAL, J.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A. "Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood". *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **153**, 2016.

TUERXUN, D.; PULINGAM, T.; NORDIN, N. I.; CHEN, Y. W.; KAMALDIN, J. B.; JULKAPLI, N. B. M.; LEE, H. V.; LEO, B. F.; JOHAN, M. R. B. "Synthesis, characterization and cytotoxicity studies of nanocrystalline cellulose from the production waste of rubber-wood and kenaf-bast fibers". *European Polymer Journal*, **116**, 2019.

VALENCIA, L.; ARUMUGHAN, V.; JALVO, B.; MARIA, H. J.; THOMAS, S.; MATHEW, A. P. "Nanolignocellulose extracted from environmentally undesired *prosopis juliflora*". *ACS Omega*, **4**, 2019.

VANDERFLEET, O. M.; REID, M. S.; BRAS, J.; HEUX, L.; GODOY-VARGAS, J.; PANGA, M. K. R.; CRANSTON, E. D. "Insight into thermal stability of cellulose nanocrystals from new hydrolysis methods with acid blends". *Cellulose*, **26**, 2019.  
VIANNA JUNIOR, A. S.; COSTA, R. A.; GIANNINI, H. "Nanocompósitos poliméricos a base de nanocristais de celulose". *Semioses*, **10**, 2016.

VENTURA, C.; PINTO, F.; FERREIRA, P. J. T.; LOURENÇO, A. F. "On the toxicity of cellulose nanocrystals and nanofibrils in animal and cellular models". *Cellulose*, **27**, 2020.

VINISQUI, A. M. Aplicação do Método de Amostragem de Bitterlich para Obtenção de Estimativas de Látex em um Povoamento de *Hevea Brasiliensis*. 2023. Monte Carmelo, Bacharelado em Engenharia Florestal – UFU, 2023. Trabalho de conclusão de curso, 41 p.

WU, L.-M.; LIAO, S.-Q.; QU, P.; ZHOU, R.-J.; WANG, B.-X. "Structural characterization of natural rubber recent research advancements". *Advanced Materials Research*, **1052**, 2014.

WUSIGALE; LIANG, L.; LUO, Y. "Casein and pectin: structures, interactions, and applications". *Trends in Food Science & Technology*, **97**, 2020.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis". *Fuel*, **86**, 2007.

YAO, Y.; WANG, H.; WANG, R.; CHAI, Y. "Preparation and characterization of homogeneous and enhanced casein protein-based composite films via incorporating cellulose microgel". *Scientific Reports*, **9**, 2019.

YU, Z.; SUN, L.; WANG, W.; ZENG, W.; MUSTAPHA, A.; LIN, M. "Soy protein-based films incorporated with cellulose nanocrystals and pine needle extract for active packaging". *Industrial Crops & Products*, **112**, 2018.

ZALESKA, H.; TOMASIK, P.; LII, C.-Y. "Formation of carboxymethyl cellulose – casein complexes by electrosynthesis". *Food Hydrocolloids*, **16**, 2002.

ZHU, H.; LUO, W.; CIESIELSKI, P. N.; FANG, Z.; ZHU, J. Y.; HENRIKSSON, G.; HIMMEL, M. E.; HU, L. "Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications". *Chemical Reviews*, **116**, 2016.

ZUBAIR, M.; ULLAH, A. "Recent advances in protein derived bionanocomposites for food packaging applications". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **60**, 2020.

