

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
(CEFET-MG)**

**ANA FLÁVIA CORRÊIA DE ARAÚJO**

**NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS A PARTIR DAS FIBRAS VEGETAIS E  
SUAS APLICAÇÕES**

**BELO HORIZONTE**

**2022**

ANA FLÁVIA CORRÊIA DE ARAÚJO

**NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS A PARTIR DAS FIBRAS VEGETAIS E  
SUAS APLICAÇÕES**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Bacharel em Química Tecnológica.  
Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ívina Paula de Souza.  
Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Kláudia M. M. N.  
Silva.

**BELO HORIZONTE**

**2022**

**Ana Flávia Corrêia de Araújo**

**NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS A PARTIR DAS FIBRAS VEGETAIS E  
SUAS APLICAÇÕES**

**Trabalho de conclusão de curso do  
Bacharelado em Química Tecnológica  
CEFET-MG**

**Belo Horizonte, 21 de novembro de 2022**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ívina Paula de Souza  
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Kláudia Maria Machado Neves Silva  
(co-orientadora – UFMG)**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Esther Maria Ferreira Lucas  
(avaliadora – CEFET-MG)**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Priscila Pereira Silva Caldeira  
(avaliadora – CEFET-MG)**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força para realizar meus sonhos e superar as dificuldades.

Aos meus pais e meu irmão pelo amor, apoio e incentivo na minha jornada acadêmica e profissional.

Às minhas queridas amigas Bruna, Marcella e Mayara, por toda ajuda oferecida, pela sincera amizade e pela cumplicidade. Em especial, à Bruna por estar comigo desde o primeiro dia em que iniciamos nossa jornada na Química.

Às minhas orientadoras Ívina e Kláudia, pelos ensinamentos transmitidos ao longo da realização deste trabalho, pela paciência, pelo suporte no tempo que lhes coube, pelas correções e os incentivos.

À banca avaliadora, por terem aceitado o convite e pelas considerações propostas. Esther e Priscila, agradeço por suas contribuições na minha jornada acadêmica.

Aos meus professores, por toda dedicação ao ensinar e por toda ajuda oferecida ao longo dos anos.

Ao CEFET-MG pelo ambiente que me tornou a profissional que sou hoje.

Aos meus amigos que, direta ou indiretamente, fizeram parte desta conquista.

## RESUMO

**ARAÚJO, A. F. C. de; SOUZA, I. P.; SILVA, K. M. M. N.**

### **NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS A PARTIR DAS FIBRAS VEGETAIS E SUAS APLICAÇÕES**

Os nanocristais de celulose são biomateriais sustentáveis obtidos de fibras naturais, são biodegradáveis, possuem baixo custo e baixa toxicidade. Suas características físicas e químicas permitem que sejam modificados e funcionalizados para aplicação em compostos de diferentes áreas, melhorando propriedades mecânicas, de barreira, ópticas, magnéticas, entre outras. O uso de nanocristais de celulose nas áreas da biomedicina, farmacêutica e industrial são de grande interesse e ainda é necessário o desenvolvimento de novas pesquisas que aprimorem sua utilização. Nesse cenário, este trabalho teve como objetivo promover uma revisão bibliográfica sobre os nanocristais de celulose obtidos a partir das fibras de coco e sisal, investigando as características, propriedades e avaliando suas aplicações a partir de dados disponíveis na literatura. O desenvolvimento foi realizado por meio de estudos bibliográficos com uma abordagem qualitativa para compreender os resultados até então obtidos. Os nanocristais de celulose possuem um papel industrial e ambiental importante, pois podem ser obtidos por meio da hidrólise ácida de espécies vegetais que estão disponíveis em grande diversidade e abundância na natureza e, devido a biodegradabilidade, sua utilização diminui problemas relacionados ao descarte de materiais. Diante disso, existe grande estímulo para a utilização das fibras vegetais para a obtenção de nanocristais de celulose e sua posterior incorporação em materiais para obtenção de propriedades melhoradas.

**Palavras-chave:** Celulose. Fibras vegetais. Nanocristais de celulose.

## ABSTRACT

**ARAÚJO, A. F. C. de; SOUZA, I. P.; SILVA, K. M. N.**

### **CELLULOSE NANOCRYSTALS OBTAINED FROM VEGETABLE FIBERS AND THEIR APPLICATIONS**

Cellulose nanocrystals are sustainable biomaterials obtained from natural fibers, they are biodegradable, have low cost and low toxicity. Their physical and chemical characteristics allow them to be modified and functionalized for application in compounds of different areas, improving mechanical, barrier, optical, and magnetic properties, among others. The use of cellulose nanocrystals in biomedicine, pharmaceutical, and industrial areas are of great interest and the development of new research to improve their use is still necessary. In this scenario, this work aimed to promote a review on cellulose nanocrystals obtained from coconut and sisal fibers, investigating the characteristics, properties, and evaluating their applications based on data available in the literature on the subject. The development was carried out through bibliographic studies with a qualitative approach to understand the results obtained so far. Cellulose nanocrystals have an important industrial and environmental role, because they can be obtained through the acid hydrolysis of plant species that are available in great diversity and abundance in nature, and due to their biodegradability, their use reduces problems related to the disposal of materials. In view of this, there is a great stimulus for the use of vegetable fibers to obtain cellulose nanocrystals and their subsequent incorporation into materials to obtain improved properties.

**Keywords:** Cellulose. Plant Fibers. Cellulose nanocrystals.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1 – Representação da estrutura da celulose.....</b>	<b>2</b>
<b>Figura 2 – Micrografias eletrônicas de transmissão das a) nanofibrilas de celulose, b) nanocristais de celulose e c) micrografia eletrônica de varredura da celulose bacteriana</b>	<b>2</b>
<b>Figura 3 – Esquema de uma célula vegetal .....</b>	<b>4</b>
<b>Figura 4 – Vista frontal de fragmentos da parede celular de células da cebola (<i>Allium cepa</i>).....</b>	<b>5</b>
<b>Figura 5 – Diagrama da organização da parede celular .....</b>	<b>6</b>
<b>Figura 6 – Corte transversal da célula de pinheiro (<i>Pinus palustris</i>) mostrando as camadas da parede secundária (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>), a parede primária (Pr), e a lamela média mais espessa no canto da célula.....</b>	<b>7</b>
<b>Figura 7 – Representação da associação dos componentes da estrutura dos materiais lignocelulósicos.....</b>	<b>8</b>
<b>Figura 8 – Fórmula estrutural da D-glicose.....</b>	<b>10</b>
<b>Figura 9 – Representação espacial da molécula de β-D-glicose .....</b>	<b>10</b>
<b>Figura 10 – Representação da reação de ciclização da molécula de D-glicose e seus estereoisômeros .....</b>	<b>11</b>
<b>Figura 11 – Posição espacial dos átomos na conformação cadeira dos estereoisômeros da D-glicose.....</b>	<b>11</b>
<b>Figura 12 – Representação da estrutura da celobiose.....</b>	<b>12</b>
<b>Figura 13 - Representação das ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas presentes na estrutura da celobiose .....</b>	<b>12</b>
<b>Figura 14 – Ilustração da estrutura de uma microfibrila de celulose com as seguintes correspondências: (A) imagem de força atômica da parede celular primária da epiderme de cebola; (B) microfibrila única de celulose composta de cadeias de (1→4)-β-D-glucano; (C) corte transversal de uma microfibrila de celulose; (D) regiões cristalinas de celulose com um alinhamento preciso de glucanos; (E) formas possíveis de microfibrilas em corte transversal .....</b>	<b>13</b>
<b>Figura 15 – Representação da formação da fibra de celulose com as seguintes correspondências: (A) filamento de células da fibra; (B) seção transversal da célula mostrando as paredes primária e secundária; (C) fragmento da camada intermediária da parede secundária mostrando microfibrilas de celulose (brancos) e espaços interfibrilares (pretos); (D) fragmento de uma microfibrila mostrando microfibrilas</b>	

(brancos) e espaços interfibrilares (pretos); (E) estrutura de microfibrilas ordenadas: micelas; (F) fragmento de uma micela mostrando partes de moléculas de celulose em forma de cadeia; (G) resíduos de glicose ligados por um átomo de oxigênio.....	14
<b>Figura 16 – Estruturas químicas das unidades de açúcar que compõem a hemicelulose</b>	<b>15</b>
<b>Figura 17 – Modelo típico de estrutura química da hemicelulose</b> .....	<b>16</b>
<b>Figura 18 – Estruturas químicas dos precursores da lignina</b> .....	<b>17</b>
<b>Figura 19 – Estruturas químicas das unidades principais da lignina</b> .....	<b>17</b>
<b>Figura 20 – Modelo estrutural da lignina presente em gimnospermas</b> .....	<b>18</b>
<b>Figura 21 – Diagrama de divisão entre as fibras naturais e não naturais</b> .....	<b>20</b>
<b>Figura 22 – Ilustração da morfologia do fruto do <i>Cocos nucifera</i> L.</b> .....	<b>22</b>
<b>Figura 23 – Fibras obtidas da casca do coco verde</b> .....	<b>23</b>
<b>Figura 24 – Lavoura cultivada com <i>Agave sisalana</i></b> .....	<b>24</b>
<b>Figura 25 – Fibras de sisal estendidas ao sol para secagem</b> .....	<b>25</b>
<b>Figura 26 – Microscopias de transmissão eletrônica da dispersão seca de nanocristais de celulose derivados de a) tunicados (animais invertebrados marinhos), b) bactéria, c) rami (<i>Bohmeria nivea</i>), e d) sisal</b> .....	<b>27</b>
<b>Figura 27 – Microscopias óticas das cascas de coco (i) não branqueadas, (ii) após branqueamento brando e (iii) após branqueamento agressivo</b> .....	<b>28</b>
<b>Figura 28 – Micrografias eletrônicas de varrimento da fibra de coco (a) sem tratamento, (b) após o pré-tratamento e (c) após o branqueamento</b> .....	<b>29</b>
<b>Figura 29 – Micrografia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose obtidos a partir das fibras de sisal</b> .....	<b>30</b>
<b>Figura 30 – Modificação de superfície dos materiais celulósicos por adsorção de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)</b> .....	<b>31</b>
<b>Figura 31 – Modificações de superfície dos materiais celulósicos por meio de ligação covalente, no sentido horário: esterificação com ácido sulfúrico, esterificação com haleto de ácido carboxílico, esterificação com anidrido ácido, esterificação com epóxido, uretanização com cianatos, carboxilação com n-oxil tetrametilpiperidina (TEMPO), carboximetilação com ácido acético halogenado, silanização com clorossilanos</b> .....	<b>31</b>
<b>Figura 32 – Micrografias de transmissão eletrônica da solução de nanocristais de celulose obtidos da fibra de coco verde</b> .....	<b>33</b>

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> – Composição química de materiais lignocelulósicos (%) .....	9
--	---

**LISTA DE QUADROS**

<b>Quadro 1</b> – Diferenças entre as moléculas de celulose e hemicelulose .....	16
<b>Quadro 2</b> – Características das nanoceluloses .....	26

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<b>cm</b>	Centímetros, $10^{-3}$ metros
<b>CSFN</b>	Câmara Setorial de Fibras Naturais
<b>CTAB</b>	Brometo de cetiltrimetilamônio
<b>DNFI</b>	<i>Discover Natural Fibres Initiative</i> , Iniciativa Descubra as Fibras Naturais, traduzido do inglês
<b>Embrapa</b>	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
<b>ha</b>	Hectare, $10^4$ metros quadrados
<b>MPa</b>	Megapascals, $10^6$ Pascal
<b>nm</b>	Nanômetros, $10^{-9}$ metros
<b>µm</b>	Micrômetro, $10^{-6}$ metros
<b>TEMPO</b>	N-oxil tetrametilpiperidina

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$\alpha$	Letra grega alfa
$\beta$	Letra grega beta
$\mu$	Micro, $10^{-6}$ metros

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>CÉLULA VEGETAL .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....</b>	<b>8</b>
3.1	Celulose .....	9
3.2	Hemiceluloses .....	14
3.3	Lignina .....	16
3.4	Constituintes menores.....	18
<b>4</b>	<b>FIBRAS VEGETAIS.....</b>	<b>20</b>
4.1	Fibra de coco .....	21
4.2	Fibra de sisal .....	23
<b>5</b>	<b>NANOCELULOSE.....</b>	<b>26</b>
5.1	Nanocristais de celulose .....	27
5.2	Aplicações .....	32
5.2.1	Em nanocompósitos .....	32
5.2.2	Biológicas .....	34
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>36</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>37</b>

## 1 INTRODUÇÃO

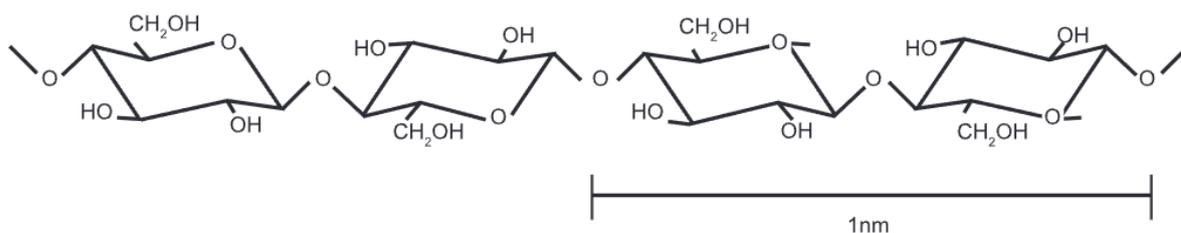
As fibras encontradas na natureza são denominadas fibras naturais e possuem origem vegetal, animal ou mineral (MARINELLI et al., 2008). De acordo com a *Discover Natural Fibres Initiative (DNFI)*, a produção mundial de fibras naturais atingiu 31,6 milhões de toneladas em 2020, 33,3 milhões de toneladas em 2021 e é estimado uma produção de 32,6 milhões de toneladas em 2022 (TOWNSEND, 2022). Dentre as fibras naturais, as fibras de origem vegetal apresentam baixa toxicidade e são biodegradáveis. Nesse contexto, apresentam vantagens em relação as fibras sintéticas, sendo, portanto, alvo de grande interesse (MACHADO et al., 2014; PIRES, 2009).

As fibras sintéticas possuem alto desempenho ao serem empregadas como materiais de reforço, aumentando a resistência e a rigidez de matrizes. Entretanto, elas são produzidas com matérias-primas de fontes não renováveis e apresentam baixa velocidade de degradação (MEGIATTO JUNIOR, 2006). Por outro lado, as fibras vegetais são obtidas de fontes renováveis, o que culmina em menor impacto ambiental, além de apresentarem baixo custo (DUMANLI, 2017; MARTIN et al., 2009; MEGIATTO JUNIOR, 2006).

O Brasil está entre os produtores de fibras vegetais mais importantes do mundo (GALVANI; FÉLIX, 2017). A produção de fibras vegetais está distribuída de maneira não homogênea no território nacional com maior incidência nas regiões Norte e Nordeste. Em 2018, a economia brasileira produziu cerca de 500 mil toneladas de fibras vegetais, gerando cerca de 350 milhões reais/ano, processo que envolveu cerca de 300 mil trabalhadores do plantio a indústria (ARAÚJO, 2021). De acordo com a Câmara Setorial de Fibras Naturais (CSFN), as fibras de bambu, coco, juta e malva, piaçava, seda e sisal possuem destaque no panorama brasileiro (ARAÚJO, 2021; SECCHI; PADILHA; RODRIGUES, 2018).

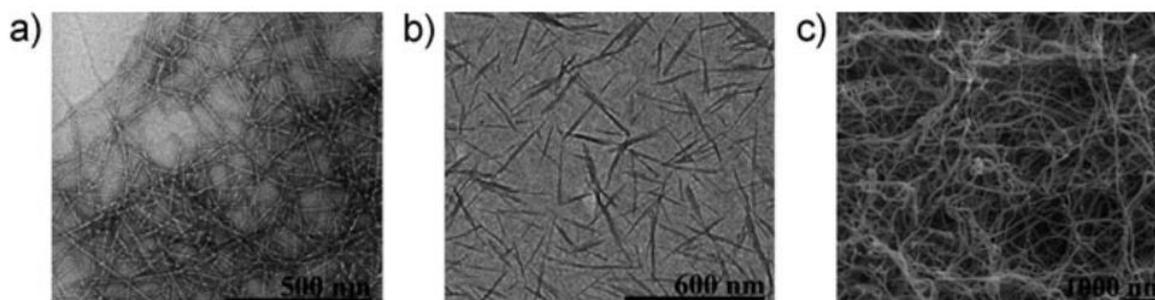
O uso de materiais naturais em aplicações biológicas e industriais tem crescido significativamente (DUMANLI, 2017; MARTIN et al., 2009). A produção brasileira de fibras vegetais aliada a abundância e a grande diversidade de plantas existentes, faz do Brasil um território propício para o desenvolvimento de pesquisas e implantação de projetos que culminem em novas metodologias para o desenvolvimento de produtos com aplicação industrial (ARAÚJO, 2021; CUNICO et al., 2021; DRUMOND; WIEDMAN, 2017; MARINELLI et al., 2008; MARTIN et al., 2009).

As fibras vegetais lignocelulósicas são compostas majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero natural formado por unidades do monossacarídeo  $\beta$ -D-glicose, é abundante, renovável e biodegradável (COSTA et al., 2016; D' ALMEIDA et al., 1988). A estrutura da celulose está representada na Figura 1 (p. 2).

**Figura 1 – Representação da estrutura da celulose**

Fonte: (FORNARI JUNIOR, 2017).

Os materiais celulósicos em tamanho nanométrico são chamados de nanocelulose, possuem alta resistência, baixa densidade, alta cristalinidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade (OPREA; PANAITESCU, 2020). São divididas em três tipos: nanocristais de celulose, nanofibrilas de celulose e celulose bacteriana. Possuem a celulose como a matéria-prima básica, mas são obtidas de maneiras diferentes: as nanofibrilas de celulose são isoladas por processos mecânicos; a celulose bacteriana é biosintetizada por estirpes bacterianas específicas; e os nanocristais de celulose são isolados por hidrólise ácida das fibras de celulose (DUMANLI, 2017; KLEMM et al., 2011). As estruturas das nanoceluloses estão representadas na Figura 2.

**Figura 2 – Micrografias eletrônicas de transmissão das a) nanofibrilas de celulose, b) nanocristais de celulose e c) micrografia eletrônica de varredura da celulose bacteriana**

Fonte: (KLEMM et al., 2011).

Os nanocristais de celulose são partes cristalinas das fibras naturais da celulose, possuem formato de bastão (DUMANLI, 2017) e são de grande interesse devido suas propriedades químicas, ópticas e eletrônicas (DE ALMEIDA et al., 2017). No processo de isolamento, o ácido utilizado degrada os domínios amorfos produzindo nanopartículas altamente cristalinas (SALAS et al., 2014).

Dentre as aplicações da celulose e seus derivados tem-se a utilização como excipientes farmacêuticos, agentes de reforço em compósitos, embalagens plásticas e filmes biodegradáveis (DE ALMEIDA et al., 2017; KLEMM et al., 2011; LIN; DUFRESNE, 2014).

Os nanocristais de celulose têm exibido potencial como material desintegrante e para uso em sistemas de transporte e liberação controlada de fármacos, como reforço em materiais plásticos e de cimento, tintas, revestimentos e cosméticos (DE ALMEIDA et al., 2017; DUMANLI, 2017).

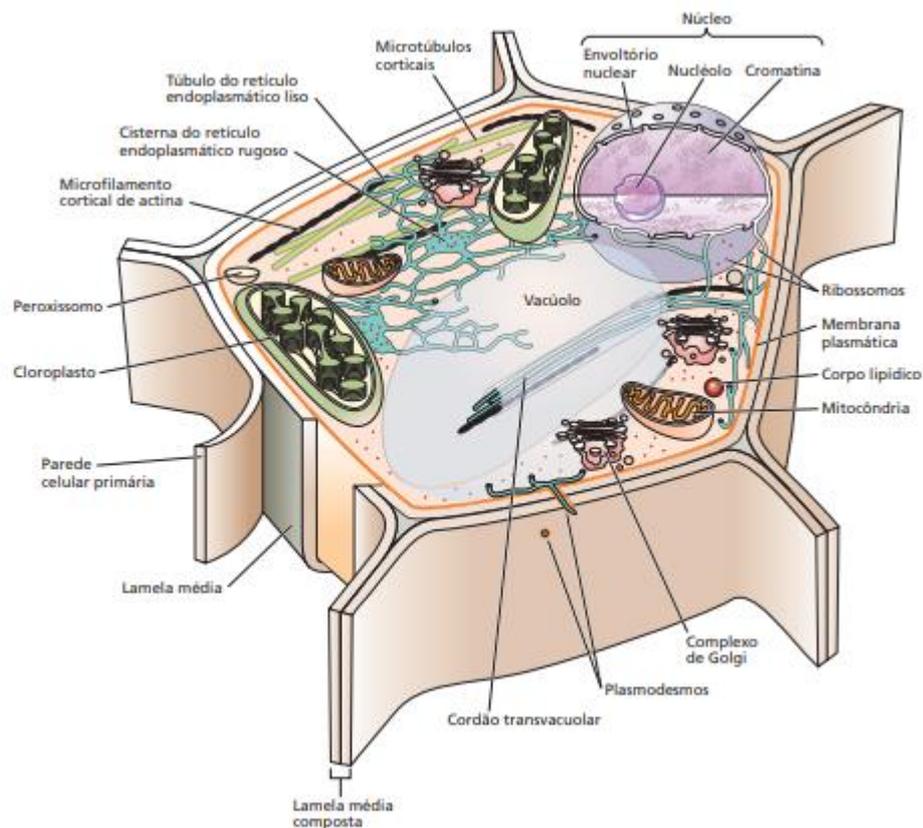
Ademais, nanoceluloses podem adquirir novas propriedades ao serem combinadas com metais. Híbridos de nanocelulose com metais que apresentam propriedades bacterianas de detecção e absorção melhoradas, são necessários para a administração de fármacos e são de grande interesse nessas formulações, devido a sua liberação prolongada e a resistência microbiana (OPREA; PANAITESCU, 2020).

O objetivo desse trabalho é promover um estudo sobre as aplicações dos nanocristais de celulose obtidos a partir de fibras de origem vegetal. Mais especificamente os objetivos a serem alcançados são investigar as características e propriedades dos nanocristais de celulose obtidos a partir das fibras de coco e sisal e avaliar suas aplicações a partir de dados obtidos na literatura.

## 2 CÉLULA VEGETAL

As células são unidades organizadas que compõem a estrutura dos organismos vivos. As células vegetais possuem uma organização eucariótica básica composta por núcleo, citoplasma e organelas subcelulares, tudo envolto pela membrana plasmática. Além disso, elas possuem uma camada delimitadora específica denominada parede celular, uma das estruturas que distingue as células vegetais das células animais (CRANG; LYONS-SOBASKI; WISE, 2018; EVERT, 2006; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014; TAIZ et al., 2017). O esquema de uma célula vegetal está representado na Figura 3.

**Figura 3 – Esquema de uma célula vegetal**



Fonte: (TAIZ et al., 2017).

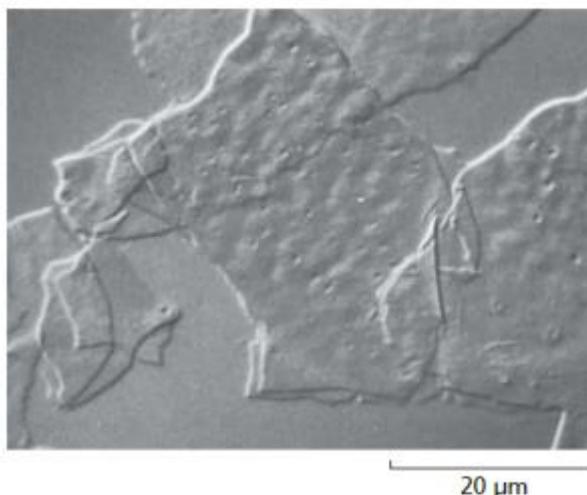
De maneira mais ampla, a parede celular é formada por uma rede celulósica inserida em uma matriz de polissacarídeos, proteínas e outros polímeros, que alteram suas propriedades físicas e químicas. Ela define a textura do tecido, o tamanho e a forma da célula, além de contribuir para a forma final dos órgãos vegetais (EVERT, 2006; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014; TAIZ et al., 2017).

É essencial para processos funcionais, de crescimento e desenvolvimento das plantas. A parede determina a resistência mecânica das estruturas vegetais, realiza a adesão celular,

atua como barreira de difusão, barreira estrutural e química, barreira contra perda de água e invasão de patógenos (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014; TAIZ et al., 2017).

A parede celular é classificada em primária ou secundária, de acordo com estágio de desenvolvimento da célula. A parede primária é formada durante o crescimento da célula e a secundária, após seu crescimento. Em geral, a parede primária é uma camada delgada e de arquitetura simples que forma o limite mais externo da célula, atua como uma barreira de proteção física e como uma barreira química seletiva. É constituída de celulose, hemicelulose, pectina e proteínas (FORNARI JUNIOR, 2017; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014; TAIZ et al., 2017). Para ilustrar, a Figura 4 apresenta a vista frontal de fragmentos da parede celular de células da cebola (*Allium cepa*), obtidas com microscópio óptico.

**Figura 4 – Vista frontal de fragmentos da parede celular de células da cebola (*Allium cepa*)**

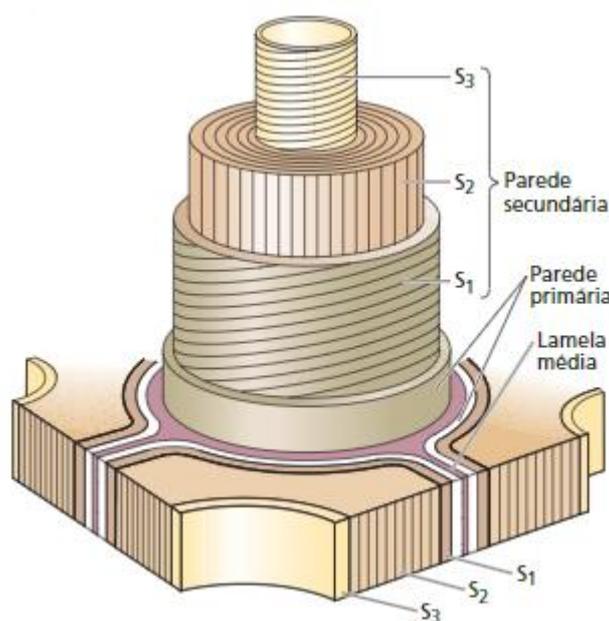


Fonte: (MCCANN et al., 1990; ZHANG et al., 2014; ROLAND et al., 1982 apud TAIZ et al., 2017) – adaptado.

Normalmente, a composição da parede primária é dada por 30-40% de pectinas, 25-30% de celulose, 20-30% de hemicelulose, cerca de 5-10% de proteínas e outros componentes menores, mas essas proporções variam entre as espécies, fases de desenvolvimento e pela ação de enzimas. Essa constituição oferece a parede primária um arranjo flexível e resistente, essa flexibilidade permite a expansão da área de superfície da parede durante o crescimento celular (SANTOS, 2007; TAIZ et al., 2017). As paredes primárias de células adjacentes são unidas por uma camada delgada rica em pectina denominada de lamela média (FORNARI JUNIOR, 2017; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014; SANTOS, 2007; TAIZ et al., 2017). A combinação da parede primária e da lamela média é designada por lamela média composta (CRANG; VASSILYEV, 2003 apud CRANG; LYONS-SOBASKI; WISE, 2018).

A parede secundária, quando existente, é formada entre a membrana plasmática e a parede primária (CRANG; LYONS-SOBASKI; WISE, 2018; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014; SANTOS, 2007). Ela é composta por até três camadas concêntricas formadas sequencialmente, nomeadas  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  (CRANG; LYONS-SOBASKI; WISE, 2018; FORNARI JUNIOR, 2017; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014; TAIZ et al., 2017). A externa  $S_1$  é encontrada adjacente a parede primária, a camada  $S_2$  é intermediária e a camada  $S_3$  circunda a cavidade celular (CRANG; LYONS-SOBASKI; WISE, 2018). O diagrama da organização da parede celular está representado na Figura 5.

**Figura 5 – Diagrama da organização da parede celular**

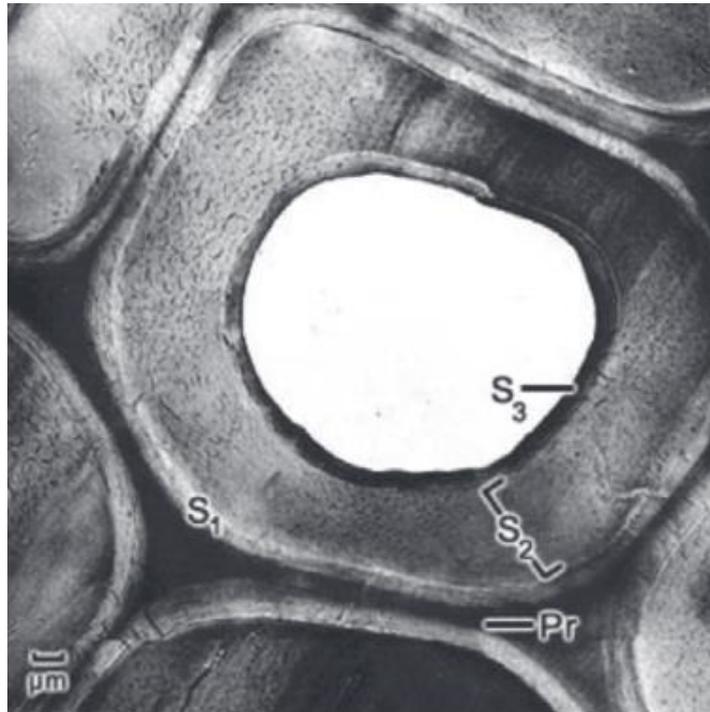


Fonte: (TERASHIMA et al., 2004; TERASHIMA et al., 2009 apud TAIZ et al., 2017) – adaptado.

As camadas mais externas são mais finas e a camada intermediária é mais espessa. Essa camada intermediária é composta por um alto teor de microfibrilas de celulose que formam uma estrutura rígida e empacotada, que fornece alta resistência física às forças de compressão e tração geradas externamente (FORNARI JUNIOR, 2017; TAIZ et al., 2017). A estabilidade das propriedades mecânicas é determinada pela arquitetura da parede e pelas interações físicas entre os polímeros formadores, tais propriedades resistem mesmo após a morte celular (TAIZ et al., 2017). Nas fibras vegetais, é na camada intermediária que são encontrados os seus três constituintes mais abundantes: a celulose, hemicelulose e lignina (FORNARI JUNIOR, 2017; SANTOS, 2007; TAIZ et al., 2017).

O número de camadas observadas varia conforme o tipo celular. Nas fibras e nos materiais lenhosos, por exemplo, são mais observadas paredes secundárias com duas ou três camadas (CRANG; LYONS-SOBASKI; WISE, 2018; FORNARI JUNIOR, 2017; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014; TAIZ et al., 2017). Na Figura 6 está representado um corte transversal da célula de pinheiro (*Pinus palustris*) mostrando as camadas que a compõem.

**Figura 6 – Corte transversal da célula de pinheiro (*Pinus palustris*) mostrando as camadas da parede secundária (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>), a parede primária (Pr), e a lamela média mais espessa no canto da célula**



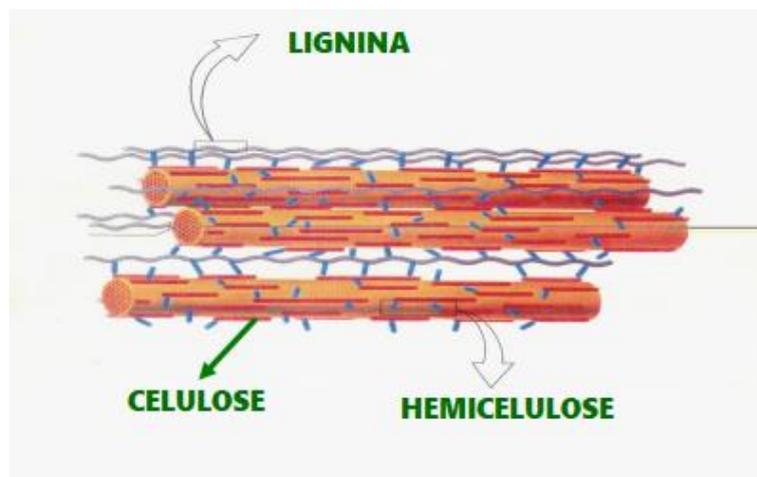
Fonte: (CRANG; VASSILYEV, 2003 apud CRANG; LYONS-SOBASKI; WISE, 2018).

### 3 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos, também denominados de matéria vegetal (SOARES; ROSSELL, 2004), são aqueles constituídos por três componentes principais, a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Também possuem em sua constituição outros compostos orgânicos e inorgânicos em quantidade inferior, nomeados de constituintes menores (D' ALMEIDA et al., 1988). De maneira geral, são separados em seis grupos: resíduos agrícolas, madeira de lei, madeira de conífera, resíduos celulósicos, biomassa herbácea e resíduos sólidos urbanos (CARDONA; QUINTERO; PAZ, 2010). Ainda, são oriundos de plantas aquáticas, culturas agrícolas e outras substâncias vegetais (HON, 1996; KUMAR et al., 2009; PÉREZ et al., 2002).

A estrutura lignocelulósica está presente na parede celular de vegetais, ela é composta por cadeias de celulose associadas as hemiceluloses e a lignina (SHLESER, 1994 apud PEREIRA, 2006), conforme está representado na Figura 7.

**Figura 7 – Representação da associação dos componentes da estrutura dos materiais lignocelulósicos**



Fonte: (PEREIRA JR. et al., 2008 apud OGATA, 2013) – adaptado.

As fibras provenientes de madeira ou gramíneas possuem uma composição de 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose, 20-28% de lignina e constituintes menores (BOBLETER, 1994; COSTA et al., 2016; SILVA et al., 2009) e esses teores variam entre as espécies vegetais. Algumas fontes de materiais lignocelulósicos e seus respectivos teores de constituintes estão representados na Tabela 1 (p. 9). Ademais, a diferença de composição pode ocorrer entre as partes de um mesmo vegetal conforme a idade, a fase de crescimento e as condições de crescimento e desenvolvimento (JEFFRIES, 1994).

**Tabela 1** – Composição química de materiais lignocelulósicos (%)

Fonte lignocelulósica	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Constituintes menores
Algodão	95	2	0,9	0,4
Bagaço	40	30	20	10
Caule de milho	35	25	35	5
Espiga de milho	45	35	15	5
Fibra de coco	32-43	10-20	43-49	4,5
Juta	71,5	13,6	13,1	1,8
Linho macerado	71,2	20,6	2,2	6,0
Linho não macerado	62,8	12,3	2,8	13,1
Madeira dura	43-47	25-35	16-24	2-8
Madeira macia	40-44	25-29	25-31	1-5
Sisal	73,1	14,2	11,0	1,7

Fonte: (HON, 1996) – adaptado.

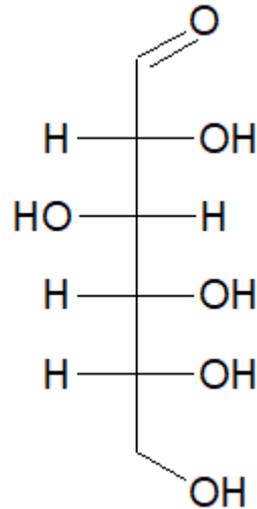
A celulose, as hemiceluloses e a lignina possuem em suas estruturas grupos funcionais disponíveis para reações como hidroxilas, ácidos carboxílicos, insaturações e anéis fenólicos. Assim, a partir de modificações químicas nesses grupos é possível a obtenção de materiais com variadas aplicações e propriedades otimizadas (HON, 1996).

### 3.1 Celulose

A celulose é um polímero natural que apresenta uma longa cadeia não ramificada. Quimicamente esse polímero é definido como um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo  $\beta$ -D-glicose (D' ALMEIDA et al., 1988; EVERT, 2006; FORNARI JUNIOR, 2017; GONÇALVES, 2009; PÉREZ et al., 2002; RAMOS, 2003; TAIZ et al., 2017). A composição química geral da celulose é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , em que “n” corresponde ao grau de polimerização das moléculas de glicose (EVERT, 2006; FORNARI JUNIOR, 2017). De forma natural, a molécula de glicose é encontrada na configuração D (SANTOS DA SILVA, 2021; SILVA; FREITAS FILHO; FREITAS, 2018). A estrutura da molécula de D-glicose está apresentada na Figura 8 (p. 10).

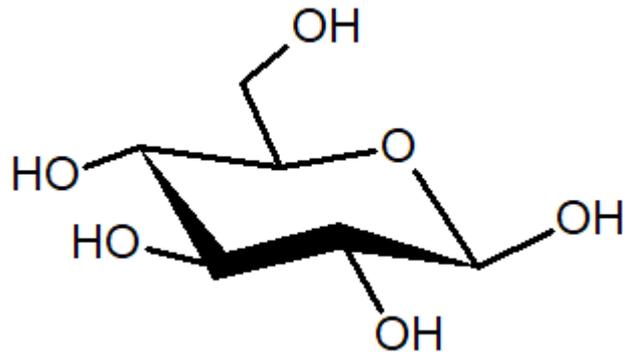
Em solução aquosa, 99,6% das moléculas de D-glicose estão na forma piranosídica (LEHNINGER; COX, 2014 apud SILVA; FREITAS FILHO; FREITAS, 2018). A ciclização da molécula ocorre por meio de um ataque nucleofílico intramolecular em que o grupo hidroxila presente no carbono 5 reage com o grupo aldeído presente no carbono 1 formando um anel estável de seis átomos chamado de glicopiranosídeo (D' ALMEIDA et al., 1988; DA SILVA, 2011; SILVA; FREITAS FILHO; FREITAS, 2018). Na Figura 9 (p. 10) está representada a configuração espacial da molécula de  $\beta$ -D-glicose.

**Figura 8 – Fórmula estrutural da D-glicose**



Fonte: (FORNARI JUNIOR, 2017) – adaptado.

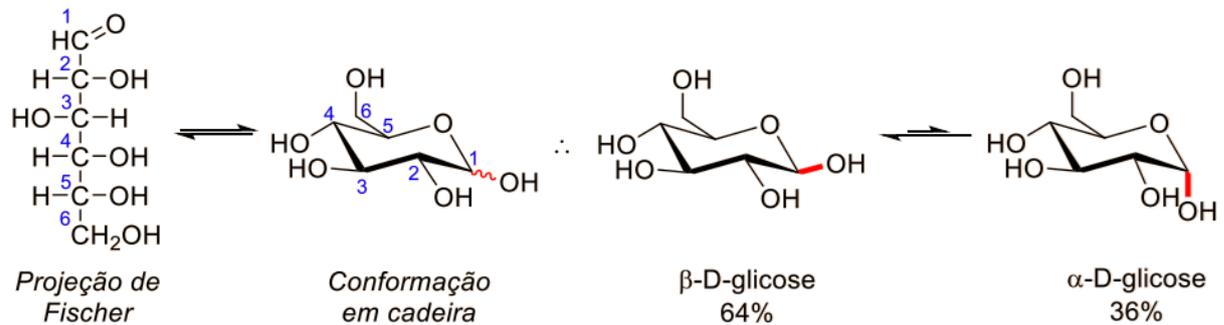
**Figura 9 – Representação espacial da molécula de  $\beta$ -D-glicose**



Fonte: (FORNARI JUNIOR, 2017) – adaptado.

Um centro assimétrico, denominado carbono anomérico, é formado com a reação de ciclização. De acordo com a posição espacial da hidroxila localizada no carbono anomérico são gerados dois anômeros,  $\alpha$  e  $\beta$ . Quando a hidroxila está na posição equatorial a molécula é denominada  $\beta$ -D-glicose, já na posição axial é denominada  $\alpha$ -D-glicose (DA SILVA, 2011; SANTOS DA SILVA, 2021; ROSLUND et al., 2008 apud SILVA; FREITAS FILHO; FREITAS, 2018). Na Figura 10 (p. 11) está representado a reação de ciclização da molécula de D-glicose e seus estereoisômeros.

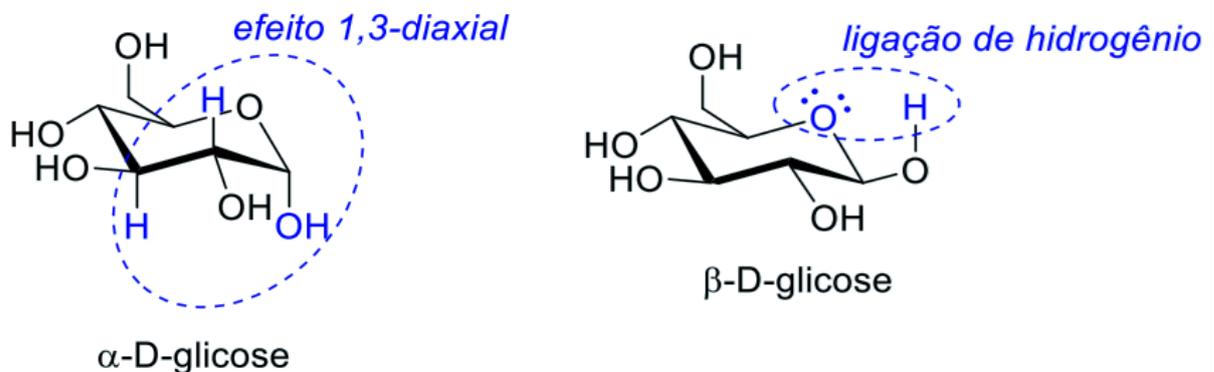
**Figura 10 – Representação da reação de ciclização da molécula de D-glicose e seus estereoisômeros**



Fonte: (SILVA; FREITAS FILHO; FREITAS, 2018) – adaptado.

Em solução aquosa há predomínio do anômero  $\beta$ , devido a diminuição do efeito estérico 1,3-diaxial e o favorecimento da ligação de hidrogênio entre a hidroxila e o oxigênio localizado no anel (DA SILVA, 2011; SILLA et al., 2014 apud SILVA; FREITAS FILHO; FREITAS, 2018), conforme está representado na Figura 11.

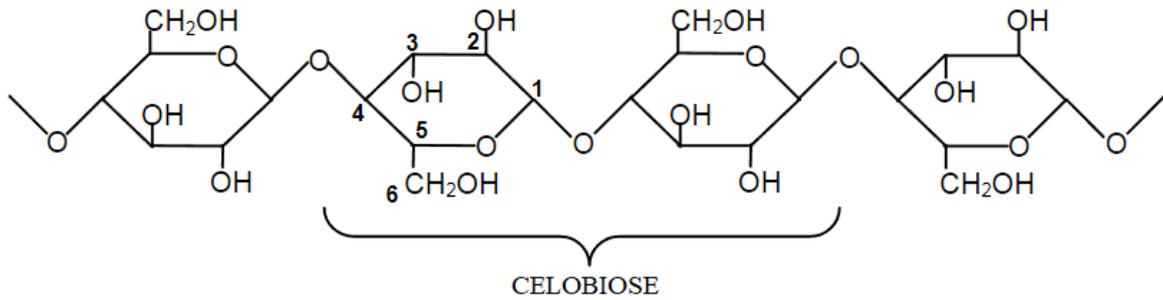
**Figura 11 – Posição espacial dos átomos na conformação cadeira dos estereoisômeros da D-glicose**



Fonte: (SILVA; FREITAS FILHO; FREITAS, 2018) – adaptado.

As unidades do monossacarídeo são ligadas entre si por meio de ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$ , formando a celobiose, que é definida como a unidade de repetição das cadeias de celulose (EVERT, 2006; FORNARI JUNIOR, 2017; PURWADI, 2006). Na Figura 12 (p. 12) está representada a estrutura da celobiose.

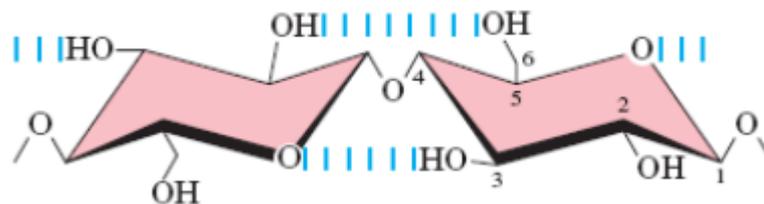
**Figura 12 – Representação da estrutura da celobiose**



Fonte: (PURWADI, 2006) – adaptado.

Os grupos hidroxila presentes na celobiose são responsáveis pelas ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular que favorecem a união da estrutura molecular, resultando no empacotamento intermolecular e no arranjo cristalino (D' ALMEIDA et al., 1988; FORNARI JUNIOR, 2017). As interações intramoleculares são responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias e as intermoleculares pela formação da fibra vegetal (D' ALMEIDA et al., 1988). Na Figura 13 estão representadas as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas presentes na estrutura da celobiose.

**Figura 13 - Representação das ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas presentes na estrutura da celobiose**



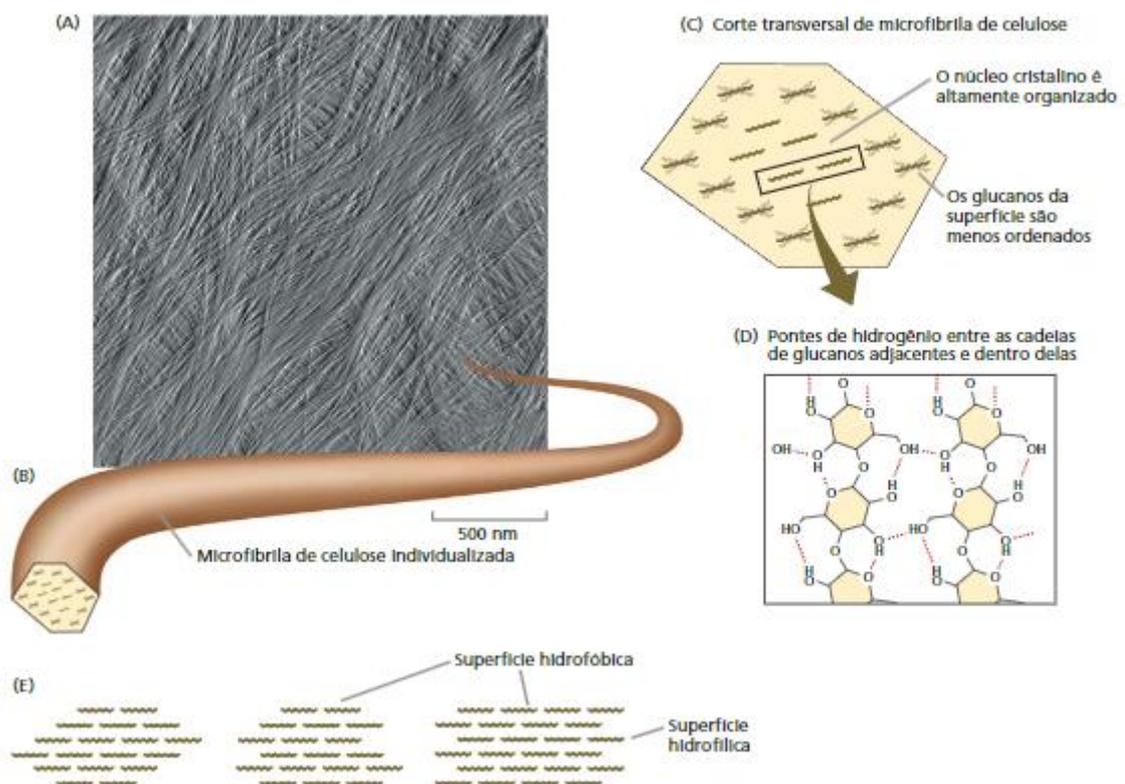
Fonte: (FRAGAL et al., 2016).

As macromoléculas de celulose são materiais distintos, em uma mesma estrutura é possível a existência de mais de um tipo de arranjo físico. A estrutura da cadeia polimérica é apresentada de acordo com a orientação da celulose, ela pode estar nas formas cristalina ou amorfa (D' ALMEIDA et al., 1988; FORNARI JUNIOR, 2017). Na forma cristalina, as moléculas de D-glicose estão dispostas de maneira regular e reprodutível, e na forma amorfa estão dispostas de maneira não organizada. As regiões cristalinas são chamadas de micelas, nessas regiões a fibra possui maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação. Nas

regiões amorfas, as fibras possuem maior flexibilidade (D' ALMEIDA et al., 1988; EVERT, 2006; FORNARI JUNIOR, 2017).

Para a formação da fibra vegetal, primeiro ocorre o alinhamento das moléculas de celulose formando as microfibrilas (D' ALMEIDA et al., 1988; EVERT, 2006; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014). Estas são estruturas estreitas que fortalecem a parede celular e são formadas por 18 a 24 cadeias paralelas de ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  das unidades de D-glicose (TAIZ et al., 2017). A Figura 14 ilustra a estrutura de uma microfibrila de celulose.

**Figura 14 – Ilustração da estrutura de uma microfibrila de celulose com as seguintes correspondências: (A) imagem de força atômica da parede celular primária da epiderme de cebola; (B) microfibrila única de celulose composta de cadeias de (1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucano; (C) corte transversal de uma microfibrila de celulose; (D) regiões cristalinas de celulose com um alinhamento preciso de glucanos; (E) formas possíveis de microfibrilas em corte transversal**

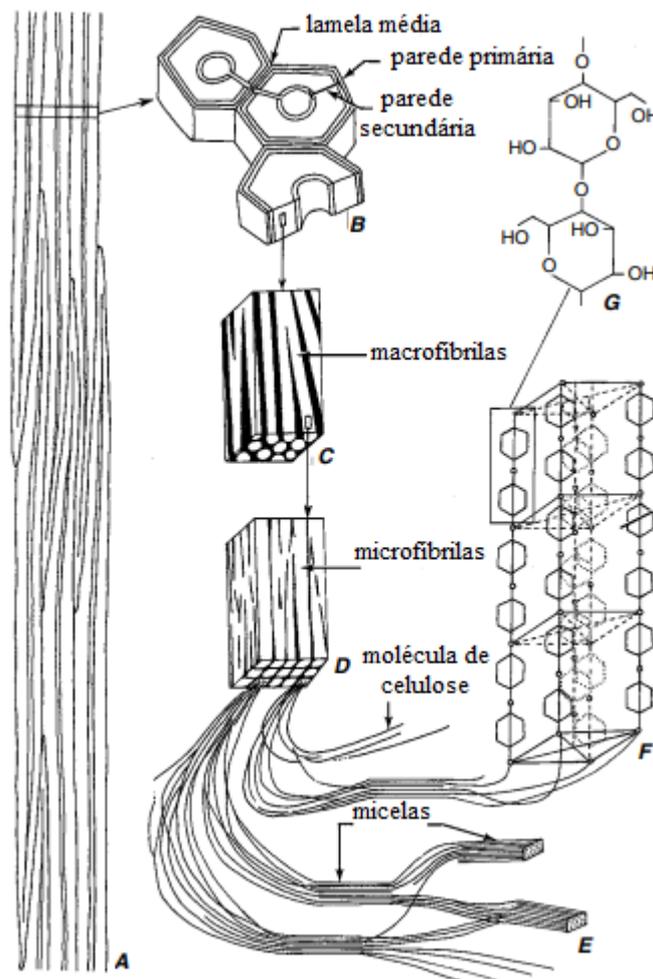


Fonte: (DE MATTHEWS et al., 2006; ZHANG et al., 2014 apud TAIZ et al., 2017).

As microfibrilas se unem formando finos filamentos que se enrolam uns nos outros (EVERT, 2006; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014), formando as macrofibrilas, elas são mais comuns em tecidos com maior grau de cristalinidade da celulose (TAIZ et al., 2017). As

macrofibrilas se ordenam para formar as paredes celulares da fibra (D' ALMEIDA et al., 1988). A Figura 15 ilustra a representação da formação das fibras de celulose.

**Figura 15 – Representação da formação da fibra de celulose com as seguintes correspondências: (A) filamento de células da fibra; (B) seção transversal da célula mostrando as paredes primária e secundária; (C) fragmento da camada intermediária da parede secundária mostrando macrofibrilas de celulose (brancos) e espaços interfibrilares (pretos); (D) fragmento de uma macrofibrila mostrando microfibrilas (brancos) e espaços interfibrilares (pretos); (E) estrutura de microfibrilas ordenadas: micelas; (F) fragmento de uma micela mostrando partes de moléculas de celulose em forma de cadeia; (G) resíduos de glicose ligados por um átomo de oxigênio.**



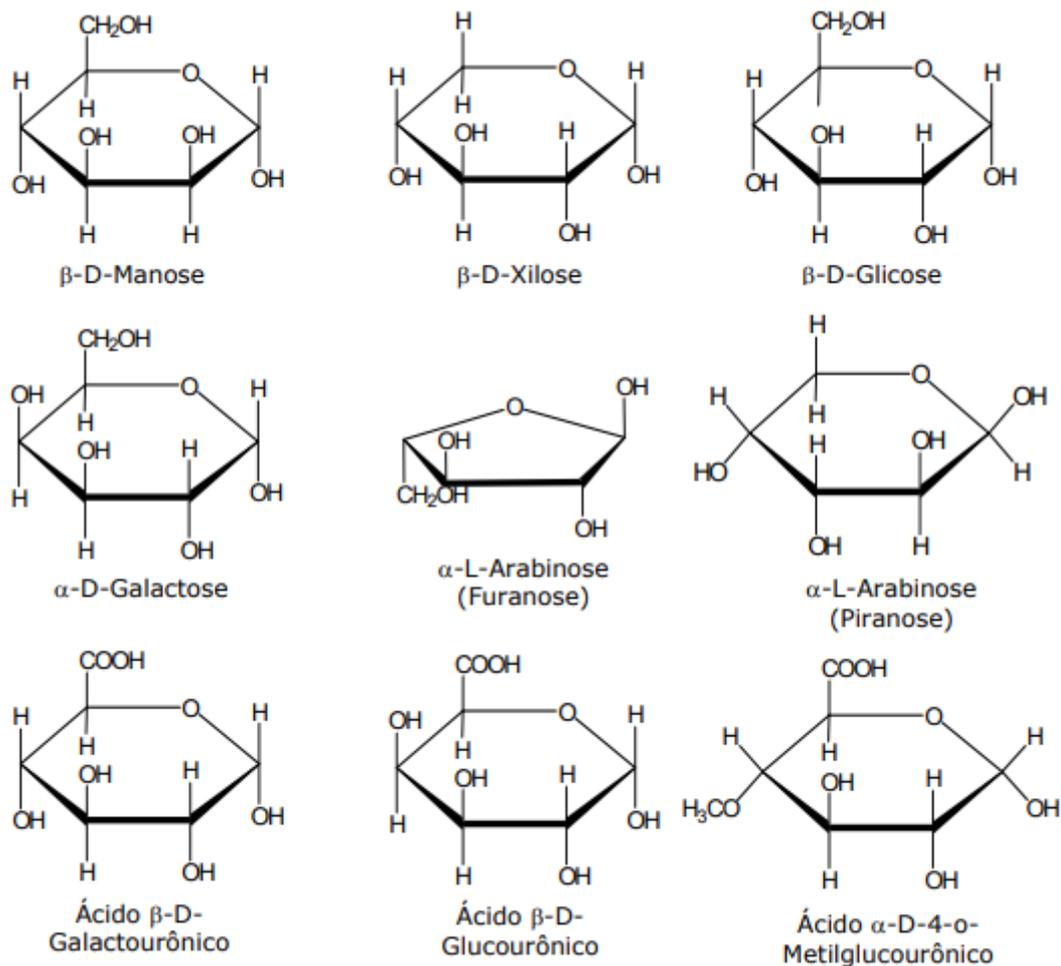
Fonte: (ESAU, 1977 apud EVERT, 2006) – adaptado.

### 3.2 Hemiceluloses

Hemicelulose designa uma classe de polissacarídeos que possuem baixa massa molecular e são encontrados associados com a celulose nos tecidos das plantas (D' ALMEIDA et al., 1988; PETTERSEN, 1984). Possui caráter amorfo e é composto por pentoses e hexoses, sendo sua composição química geral uma pentose  $(C_5H_8O_4)_n$  e uma hexose  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , em que “n” corresponde ao grau de polimerização das moléculas.

Abrange proporções variadas dos produtos da condensação das unidades de açúcar: xilose, manose, glicose, arabinose, galactose e ácidos urônicos (D' ALMEIDA et al., 1988; FORNARI JUNIOR, 2017; PÉREZ et al., 2002; PETTERSEN, 1984), com no mínimo dois tipos de açúcar por constituição do polímero hemicelulósico (D' ALMEIDA et al., 1988). As estruturas químicas das unidades de açúcar estão representadas na Figura 16.

**Figura 16 – Estruturas químicas das unidades de açúcar que compõem a hemicelulose**



Fonte: (D' ALMEIDA et al., 1988 apud VÁSQUEZ, 2007) – adaptado.

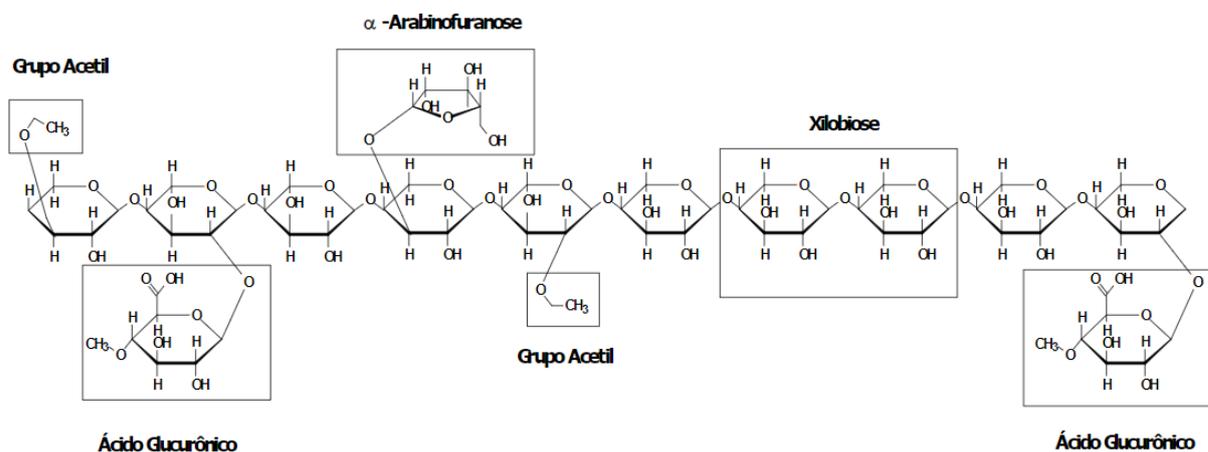
O grau de polimerização da cadeia de hemicelulose varia entre 80 e 200 unidades. Possui uma estrutura semelhante à da celulose, entretanto apresenta um grau de polimerização bem menor (FORNARI JUNIOR, 2017). No Quadro 1 (p. 16) estão apresentadas as principais características que diferenciam as moléculas de celulose e hemiceluloses.

**Quadro 1** – Diferenças entre as moléculas de celulose e hemicelulose

Celulose	Hemicelulose
Unidades de glicose ligadas entre si	Várias unidades de açúcar (xilose, manose, glicose, galactose, arabinose e ácidos urônicos) ligadas entre si
Grau de polimerização elevado	Grau de polimerização baixo
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
Formação de regiões amorfas e cristalinas	Formação de regiões amorfas
Atacada lentamente por ácido mineral diluído quente	Atacada rapidamente por ácido mineral diluído quente
Insolúvel em álcali	Solúvel em álcali

Fonte: (D' ALMEIDA et al., 1988) – adaptado.

A hemicelulose pode apresentar cadeias ramificadas ou lineares, forma ligações de hidrogênio com a celulose, ligações covalentes com a lignina e ligações éster com unidades acetil e ácidos hidroxicinâmicos (FORNARI JUNIOR, 2017; RAMOS, 2003). Na Figura 17 está representada uma estrutura típica da hemicelulose. Na estrutura vegetal, a função da hemicelulose é distanciar e posicionar as estruturas responsáveis pela resistência mecânica e interligar sítios de feixes rígidos (FORNARI JUNIOR, 2017). As características e o teor de hemicelulose variam de acordo com o material vegetal, tipo de tecido, fase e condições de crescimento (D' ALMEIDA et al., 1988; RAMOS, 2003).

**Figura 17** – Modelo típico de estrutura química da hemicelulose

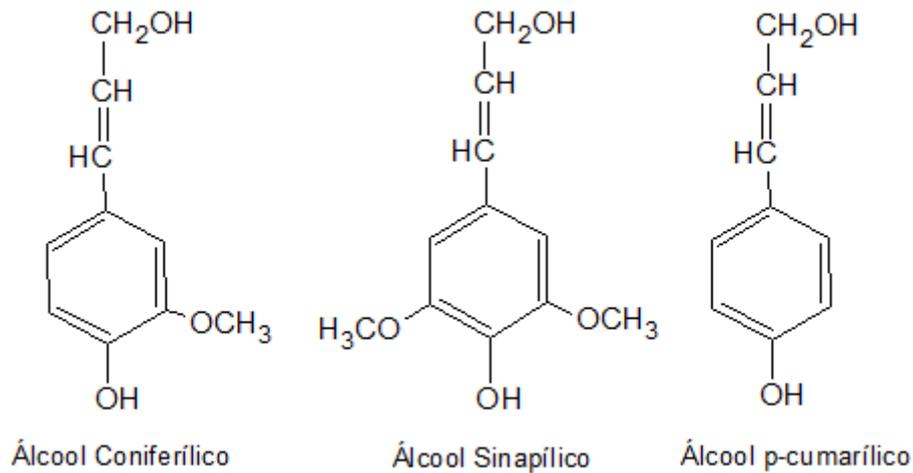
Fonte: (MUSSATTO, 2022 apud VÁSQUEZ, 2007) – adaptado.

### 3.3 Lignina

A lignina é um polímero natural caracterizado pela presença de grupos fenólicos em sua estrutura. É proveniente da polimerização de três monômeros: álcool coniferílico ou coniferol, álcool sinapílico e álcool p-cumarílico, suas estruturas estão representadas na

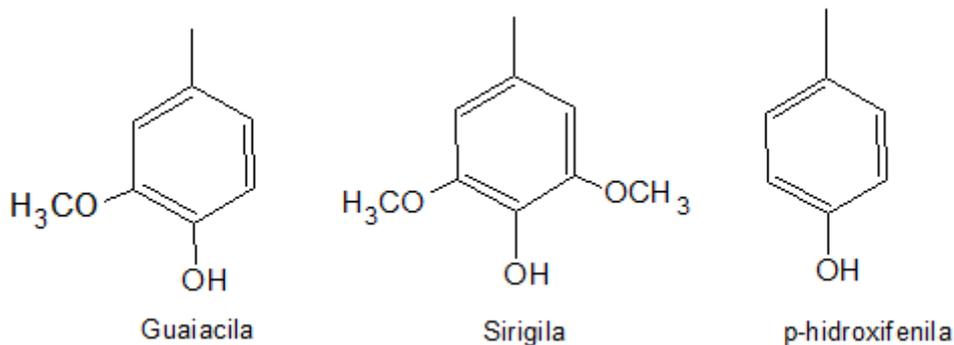
Figura 18. A polimerização dos precursores é mediada por enzimas e gera uma macromolécula tridimensional arranjada em três principais unidades: p-hidroxifenila, siringila e guaiacila, suas estruturas estão representadas na Figura 19 (D' ALMEIDA et al., 1988; FORNARI JUNIOR, 2017; JEFFRIES, 1994; PÉREZ et al., 2002; PETTERSEN, 1984; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014).

**Figura 18 – Estruturas químicas dos precursores da lignina**



Fonte: (IQBAL; KYAZZE; KESHAVARZ, 2013) – adaptado.

**Figura 19 – Estruturas químicas das unidades principais da lignina**



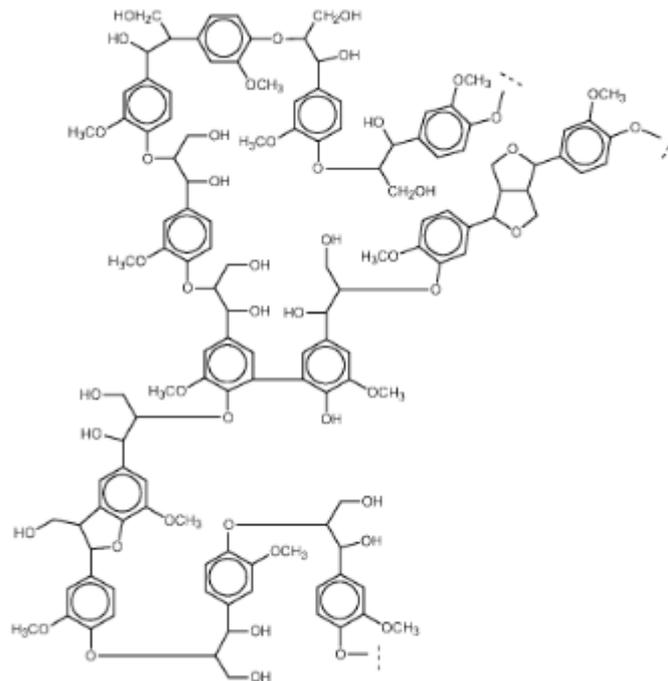
Fonte: (FORNARI JUNIOR, 2017) – adaptado.

A constituição da lignina não é a mesma em todas as plantas, a quantidade de cada monômero difere de acordo com a espécie de origem, órgãos, tecidos e frações da parede celular (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014), assim não possui uma estrutura química única, e é considerada como uma classe de materiais correlatos (D' ALMEIDA et al., 1988). De maneira geral, a macromolécula formada é heterogênea, amorfa, ramificada e as unidades principais são ligadas por ligações C-C e ligações aril-éter (JEFFRIES, 1994; PÉREZ et al.,

2002; PETERSEN, 1984). Um modelo da estrutura da lignina presente em gimnospermas está representado na Figura 20.

Na parede celular vegetal, a lignina é encontrada agregada as hemiceluloses por meio de ligações covalentes. Possui função estrutural e sua principal atribuição é manter a união da estrutura. Também confere rigidez a parede celular vegetal e age como uma membrana protetora para a celulose. Atua no transporte interno de água, nutrientes e metabolitos, confere resistência ao ataque por microrganismos e apresenta considerável resistência mecânica (D'ALMEIDA et al., 1988; FORNARI JUNIOR, 2017; PÉREZ et al., 2002; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014).

**Figura 20 – Modelo estrutural da lignina presente em gimnospermas**



Fonte: (PÉREZ et al., 2002).

### 3.4 Constituintes menores

Os constituintes menores são compostos orgânicos e inorgânicos presentes em quantidades variáveis nas espécies vegetais, porém não participam da constituição química da parede celular. Eles são divididos em duas classes: extrativos e não extrativos. Os extrativos são constituídos de gorduras, ceras, ácidos graxos, álcoois, componentes da resina etc.; e os

não extrativos de sulfatos, pectinas, fosfatos, oxalatos e carbonatos (D' ALMEIDA et al., 1988; PETTERSEN, 1984).

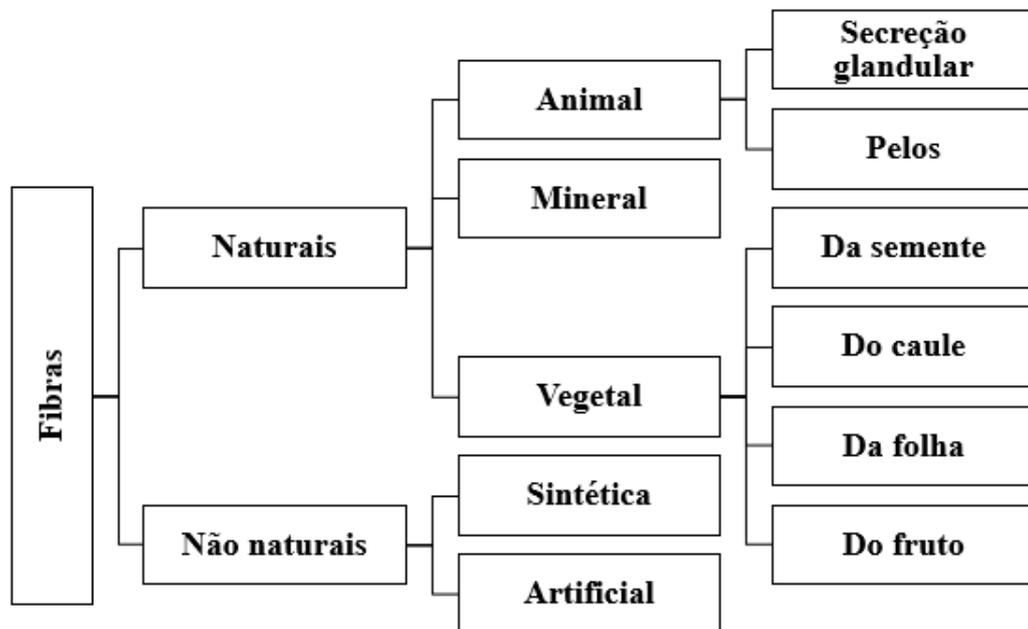
A presença dessas substâncias é ditada por fatores genéticos e ecológicos, sendo que as composições e proporções variam de acordo com a espécie vegetal, idade e local de ocorrência. Os componentes orgânicos conferem características como cor, cheiro, sabor e resistência natural ao apodrecimento. De maneira geral, os componentes orgânicos e inorgânicos combinados, desempenham funções fisiológicas, atuando no metabolismo, como reservas energéticas ou como parte de mecanismos de defesa contra ataques microbianos (D' ALMEIDA et al., 1988; JANSSON et al., 2009; PETTERSEN, 1984).

#### 4 FIBRAS VEGETAIS

As fibras são divididas em naturais e não naturais, as fibras naturais são aquelas extraídas de elementos de origem natural e as não naturais são aquelas produzidas pelo homem. As fibras não naturais podem ser sintéticas ou artificiais, as sintéticas são produzidas a partir de reagentes petroquímicos e as artificiais por meio da transformação química de matérias-primas naturais (ALCÂNTARA, 1996).

Já as fibras naturais são aquelas que possuem origem vegetal, animal ou mineral que não são sintéticas ou artificiais. Elas são encontradas na natureza e podem ser utilizadas “*in natura*” ou após seu beneficiamento. As fibras naturais vegetais são usualmente designadas por materiais lignocelulósicos e possuem visibilidade devido à grande diversidade e abundância de plantas existentes (MARINELLI et al., 2008; TICOALU; ARAVINTHAN; CARDONA, 2010). Na Figura 21 está representada a divisão entre as fibras naturais e não naturais.

Figura 21 – Diagrama de divisão entre as fibras naturais e não naturais



Fonte: (KUASNE, 2008) – adaptado.

As fibras naturais vegetais são classificadas em fibras da semente, do caule, da folha e do fruto (KUASNE, 2008). As plantas das quais essas fibras são originárias também podem ser classificadas de acordo com o objetivo de seu cultivo. Quando a planta é cultivada visando a utilização das fibras, ela é tida como primária, mas se as fibras são subprodutos do beneficiamento da planta, ela é secundária (TICOALU; ARAVINTHAN; CARDONA, 2010).

As fibras vegetais são provenientes de recursos renováveis e sustentáveis (FARUK et al., 2012); são materiais biodegradáveis; estão disponíveis em grande variedade; possuem propriedades mecânicas de interesse econômico como resistência mecânica, ao fogo, à abrasão, e ao cisalhamento; e apresentam baixo custo (MARINELLI et al., 2008). Devido a biodegradabilidade, a utilização das fibras vegetais diminui problemas relacionados a reciclagem e descarte de materiais (HANNIENEM; HUGHES, 2010 apud CERQUEIRA et al., 2018). Além disso, é possível utilizar os resíduos gerados pela produção de outros produtos, reforçando a utilização das fibras como uma alternativa ambientalmente correta (CUNICO et al., 2021).

#### **4.1 Fibra de coco**

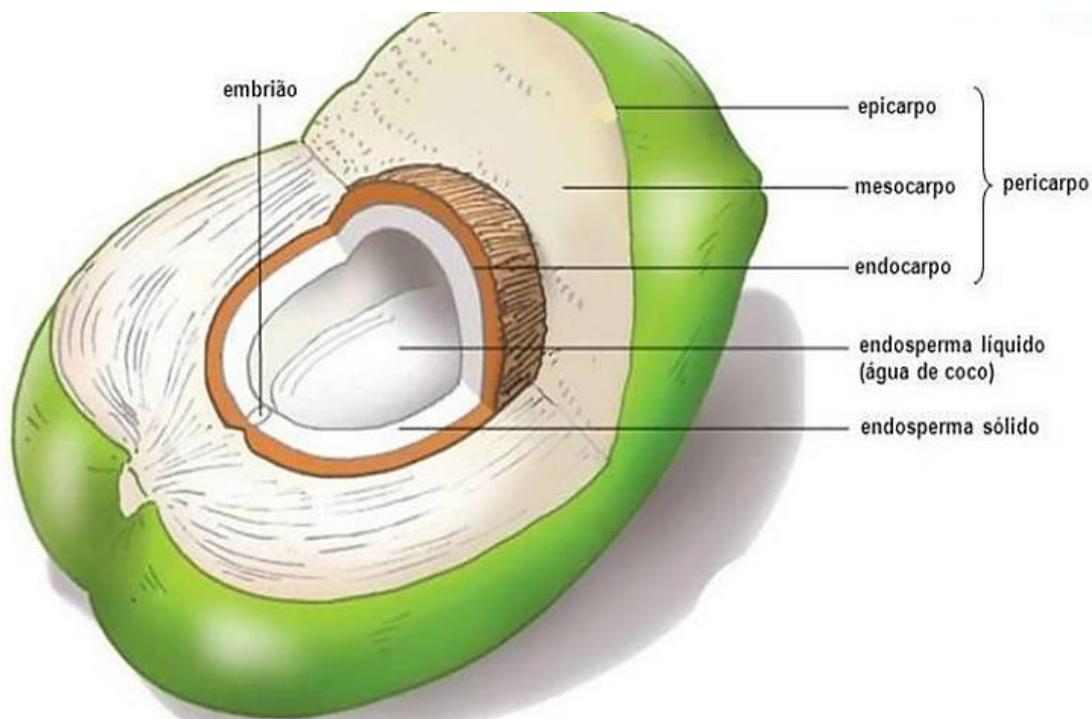
O coqueiro é uma palmeira de origem asiática e clima tropical, seu cultivo ocorre em cerca de 86 países (TAVARES, 2010; TEODORO et al., 2022). No Brasil, o cultivo do coqueiro ocorre em uma área de 187,5 mil ha com a produção de 1,6 bilhão de frutos (BRAINER, 2021). Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (Embrapa), o gênero *Cocos* é constituído espécie *Cocos nucifera* L., que possui as variedades *Typica* (variedade Gigante) e *Nana* (variedade Anã), sendo que os híbridos conhecidos são resultado do cruzamento entre elas (TEODORO et al., 2022).

O coqueiro possui grande relevância na economia: sua exploração gera empregos e renda; seu fruto é utilizado como alimento, óleo e cosméticos; sua raiz, folhas e casca geram subprodutos de interesse econômico; além de ser utilizado como planta paisagística (ARAGÃO et al., 2002; TEODORO et al., 2022; TEULAT et al., 2000). O fruto é formado por 30% de polpa e 70% de casca, sendo que as fibras são retiradas do mesocarpo, localizado entre o endocarpo (casca interna) e o epicarpo (casca externa). O mesocarpo possui uma espessura entre 3 e 5 cm, e é composto por fibras curtas e longas (ROSA et al., 2002 apud MORBECK, 2017; SAPUAN, 2005 apud RAZERA, 2006). Na Figura 22 (p. 22) está representada a morfologia do fruto do *Cocos nucifera* L.

A utilização do coco é vantajosa, pois é um material biodegradável, reciclável, possui baixo custo, resiste a altas temperaturas, possui propriedades mecânicas como rigidez e dureza e pode ser modificado quimicamente (PANNIRSELVAM et al., 2005; SENHORAS, 2004). Os rejeitos do processamento do coco maduro são usados como combustível para caldeiras, beneficiamento de fibras, manufatura e substrato para plantas (CEMPRE, 1998 apud FREITAS ROSA et al., 2001; SENHORAS, 2004). Entretanto, o resíduo gerado a partir do processamento do coco verde é descartado, devido a umidade e as características de suas

fibras. Esse resíduo é disposto em aterros e lixões, gerando problemas devido ao grande e crescente volume (FREITAS ROSA et al., 2001).

**Figura 22 – Ilustração da morfologia do fruto do *Cocos nucifera* L.**



Fonte: (UZUNIAN; BIRNER, 2009 apud MORBECK, 2017).

Assim, são necessárias novas alternativas para reutilização das cascas do coco verde. Quando comparadas com outras fibras vegetais, as cascas de coco verde apresentam um alto teor de lignina, por um lado esse fator contribui para sua elevada tenacidade e durabilidade, mas por outro lado limita sua utilização como fonte de nanocristais de celulose (NASCIMENTO et al., 2016; ROSA et al., 2009, 2010). Contudo, pesquisas que tinham como objetivo a obtenção de nanocristais de celulose a partir de cascas de coco verde conseguiram atingir seu objetivo. Nascimento et al. (2016) descreveram métodos de transformação da fibra em nanocristais de celulose com elevados rendimento, pureza, índice de cristalinidade e estabilidade térmica. Rosa et al. (2010) verificaram que um maior teor residual de lignina correspondia a uma maior estabilidade térmica dos nanocristais de celulose, averiguando que eles podem ser obtidos a partir das fibras de coco verde utilizando hidrólise ácida. Na Figura 23 (p. 23) estão representadas as fibras obtidas da casca do coco verde.

**Figura 23 – Fibras obtidas da casca do coco verde**



Fonte: (MATTOS et al., 2011).

#### **4.2 Fibra de sisal**

O sisal é uma planta tropical, de origem mexicana, que foi introduzida no Brasil em 1903 (DANTAS et al., 2021). É uma planta adaptável em regiões semiáridas, devido a resistência a estiagens prolongadas e a presença de estruturas de defesa contra as condições áridas, dessa forma, a produção brasileira de sisal é maior no Nordeste. O clima quente e a alta luminosidade favorecem seu cultivo nos estados da Bahia, Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará. De acordo com as características citadas, o cultivo do sisal se torna economicamente satisfatório, pois ele é realizado em áreas pouco favoráveis ao desenvolvimento de outras culturas (ALVES; SANTIAGO; LIMA, 2005; DA SILVA et al., 2011).

No gênero *Agave*, a espécie *Agave sisalana* é a espécie cultivada de maior predominância, devido a extração das fibras contidas em suas folhas, em que se obtém de 3 a 5% do seu peso em fibra (CARNEIRO et al., 2014; DA SILVA et al., 2011; MARTIN et al., 2009). Na Figura 24 (p. 24) está representada a espécie *Agave sisalana*. As fibras de sisal correspondem a cerca de 70% da produção comercial de fibras duras no mundo (MARTIN et al., 2009). Quando comparadas com outras fibras naturais, as fibras do sisal possuem alta resistência ao impacto, à tração e flexão. Além das aplicações na indústria automobilística, na fabricação de cordas, artesanato e indústria de papel, as fibras são utilizadas como reforço em

cimentos, placas de gesso, resinas, matrizes poliméricas e bionanocompósitos (MARTIN et al., 2009; SIBANI et al., 2012).

**Figura 24 – Lavoura cultivada com *Agave sisalana***



Fonte: (DA SILVA et al., 2011).

As fibras de sisal têm sido utilizadas como uma fonte de celulose para a obtenção de nanocristais, devido a sua grande disponibilidade e ao baixo custo, isso permite a obtenção de nanopartículas com novas propriedades, o aumento na variedade e quantidade de aplicações dos materiais celulósicos, como também o melhoramento das propriedades dos materiais em que eles são aplicados (LIU et al., 2015; RODRIGUEZ; THIELEMANS; DUFRESNE, 2006). Filho et al. (2009) descreveram a obtenção de nanocristais de celulose regulares e puros a partir da polpa de sisal. Rodriguez; Thielemans; Dufrense (2006) utilizaram nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal como reforço de matriz polimérica. Liu et al. (2015) relataram a utilização de nanocristais de celulose obtidos da fibra de sisal para estabilização de emulsões e inferiram sua utilização nas áreas de alimentos, cosméticos distribuição de medicamentos, engenharia de tecidos, e outros. Na Figura 25 (p. 25) estão representadas as fibras de sisal.

**Figura 25 – Fibras de sisal estendidas ao sol para secagem**



Fonte: (ALVES; SANTIAGO; LIMA, 2005).

## 5 NANOCELULOSE

Nanomateriais possuem dimensões que variam em uma escala de 1-100 nm, em pelo menos uma dimensão, essas dimensões são intermediárias entre as das moléculas e das partículas submicrométricas. Suas propriedades físicas, químicas e biológicas são distintas das espécies moleculares e dos sólidos típicos devido a efeitos de tamanho e de superfície. Por exemplo, o aumento da área superficial por volume ao diminuir o tamanho médio da partícula dos materiais (DE ALMEIDA et al., 2017; MARTINS; TRINDADE, 2012; UFLYAND; DZHARDIMALIEVA, 2018). As propriedades como pequeno tamanho de partícula, forma variada e alta área superficial tornam os nanomateriais atrativos em diversos segmentos como alimentício, eletrônico, energia, farmacêutico, cosmético, medicina, segurança, ambiental e industrial (MARTINS; TRINDADE, 2012; PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010; UFLYAND; DZHARDIMALIEVA, 2018).

Nanocelulose é o termo que define materiais celulósicos encontrados em plantas, animais e bactérias, que são isolados na faixa nanométrica, esses materiais combinam as propriedades da celulose e dos materiais em nanoescala (KLEMM et al., 2011; LIN; DUFRESNE, 2014). Apresentam propriedades de interesse como hidrofiliabilidade, possibilidade de modificação química, elevada área superficial e formação de estruturas organizadas (DUMANLI, 2017).

As nanoceluloses são classificadas em três tipos, de acordo com as dimensões, funções e métodos de preparação: nanofibrilas de celulose, nanocristais de celulose e nanocelulose bacteriana. Elas possuem a celulose como bloco de construção básico, mas são obtidas de maneiras diferentes (DUMANLI, 2017; KLEMM et al., 2011). No Quadro 2 estão apresentadas características dos três tipos de nanoceluloses.

**Quadro 2** – Características das nanoceluloses

Tipos de nanocelulose	Sinônimos	Métodos de produção	Diâmetro médio
Nanofibrilas de celulose	Celulose microfibrilada, microfibrilas de celulose, celulose nanofibrilada	Homogeneização de alta pressão, microfluidização, moagem e cryocrushing	5-60 nm
Nanocristais de celulose	Celulose nanocristalina, cristais, whiskers, microcristais de celulose em forma de bastão	Hidrólise ácida	3-50 nm
Nanocelulose bacteriana	Celulose bacteriana, celulose microbiana, biocelulose	Biossíntese de glicose e álcool	10-100 nm

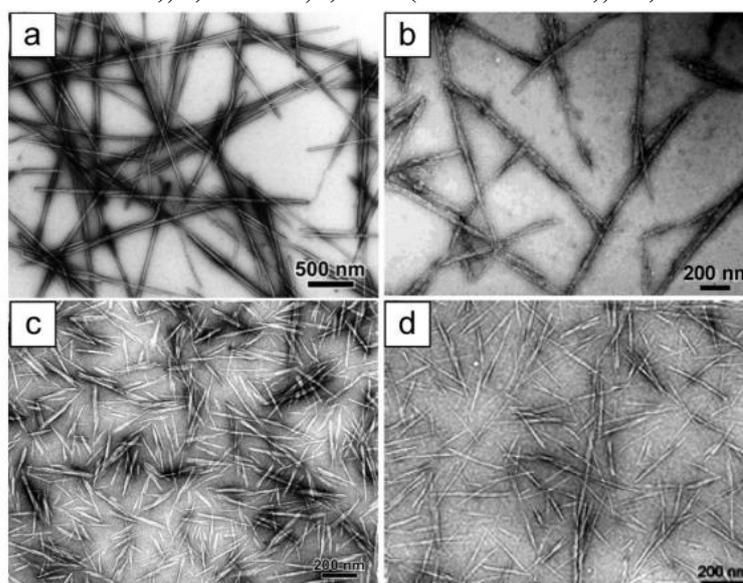
Fonte: (DUMANLI, 2017; KLEMM et al., 2011) – adaptado.

## 5.1 Nanocristais de celulose

Nanocristais de celulose são domínios cristalinos isolados pela remoção das regiões amorfas de uma fonte celulósica por meio de hidrólise ácida. Apresentam geometrias diferentes que dependem da fonte celulósica e das condições do processo de obtenção (KLEMM et al., 2011). O diâmetro e o comprimento podem variar de acordo com o grau de cristalinidade da fonte celulósica, sendo que o diâmetro compreende valores entre 3-50 nm e o comprimento entre 50 nm e 3  $\mu\text{m}$  (DUMANLI, 2017).

O principal método de isolamento dos nanocristais de celulose é por meio da reação química de hidrólise, empregando ácidos fortes. A cinética de hidrólise ocorre de maneira mais rápida nos domínios amorfos da celulose em comparação com os domínios cristalinos. Isso porque, as regiões amorfas apresentam um grau de desorganização natural em suas moléculas, favorecendo a acessibilidade de ácidos fortes e a hidrólise das cadeias nestas regiões. Enquanto, as regiões cristalinas possuem maior resistência ao ataque ácido devido ao grau de organização das moléculas e permanecem intactas (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; MARTINS, 2016). Após o ataque ácido, são produzidos nanocristais de celulose com formato semelhante a hastes, com morfologia e cristalinidade semelhantes as fibras celulósicas originais (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). Na Figura 26 estão apresentadas as microscopias de transmissão eletrônica da dispersão seca de nanocristais de celulose.

**Figura 26 – Microscopias de transmissão eletrônica da dispersão seca de nanocristais de celulose derivados de a) tunicados (animais invertebrados marinhos), b) bactéria, c) rami (*Bohmeria nivea*), e d) sisal**



Fonte: (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

Para a obtenção de nanocristais de celulose a partir de fibras de coco, Rosa et al. (2010) iniciaram a metodologia realizando a lavagem das fibras para remoção das impurezas presentes na superfície externa, e a dispersão em água para remoção dos extratos solúveis. Martins (2016) e Rosa et al. (2010) utilizaram um pré-tratamento alcalino com uma solução de hidróxido de sódio para solubilizar as hemiceluloses, ligninas, proteínas e pectinas presentes. Em seguida, submeteram as fibras a um processo de deslignificação, também chamado de branqueamento, para remoção da lignina residual. De acordo com Martins (2016), a retirada da lignina facilita a extração dos nanocristais de celulose, pois ela age como um aglutinante natural impedindo a separação das fibras por meio da hidrólise ácida.

Rosa et al. (2010) descreveram um método de deslignificação utilizando uma solução aquosa contendo clorito de sódio e ácido acético glacial, realizado em dois níveis, sendo um mais brando, com uma etapa, e o outro mais agressivo, com quatro etapas. Por meio da metodologia empregada, obtiveram eficácia na remoção da lignina, comprovando que um processo mais agressivo aumenta a eficiência da deslignificação. Na Figura 27 estão apresentadas as microscopias óticas das cascas de coco após os processos de branqueamento.

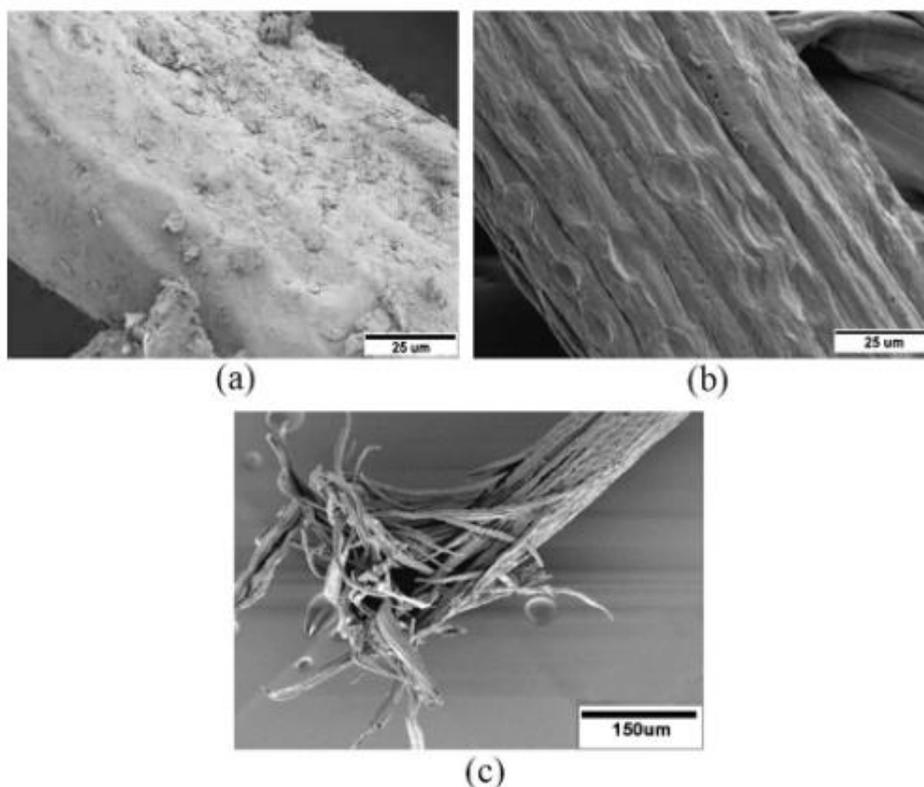
**Figura 27 – Microscopias óticas das cascas de coco (i) não branqueadas, (ii) após branqueamento brando e (iii) após branqueamento agressivo**



Fonte: (ROSA et al., 2010) – adaptado.

Na Figura 28 (p. 29) estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura para as fibras de coco. De acordo com Rosa et al. (2010), o branqueamento acarretou em uma desfibrilação parcial e na abertura dos feixes das fibras. Isso evidencia que as etapas de pré-tratamento alcalino e branqueamento são necessárias para uma posterior hidrólise ácida eficiente.

**Figura 28 – Micrografias eletrônicas de varrimento da fibra de coco (a) sem tratamento, (b) após o pré-tratamento e (c) após o branqueamento**

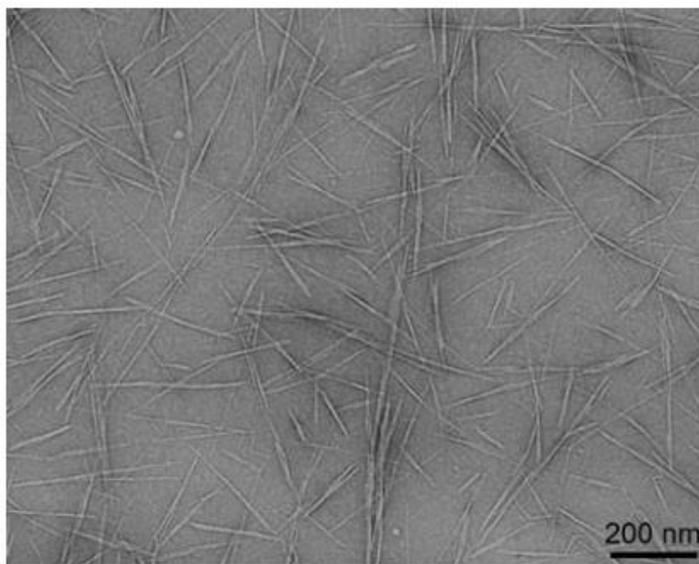


Fonte: (ROSA et al., 2010).

Rodriguez; Thielemans; Dufresne (2006) relataram uma metodologia semelhante para a obtenção de nanocristais de celulose a partir de fibras de sisal. Nessa metodologia as fibras sofreram um pré-tratamento com uma solução de hidróxido de sódio e, em seguida, passaram por um processo de branqueamento com uma solução contendo partes iguais de clorito de sódio e tampão de acetato. Posteriormente, passaram por hidrólise ácida utilizando o ácido sulfúrico, e foram obtidos nanocristais de celulose com um rendimento de 30% do peso original do sisal. Na Figura 29 (p. 30) está apresentada a micrografia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose obtidos.

Habibi; Lucia; Rojas (2010) relataram uma metodologia genérica para a obtenção dos nanocristais de celulose, que compreende a hidrólise ácida do material celulósico puro sob condições de temperatura, agitação e tempo controlados. A suspensão resultante desse processo é diluída com água e lavada em sucessivas centrifugações. Em seguida é realizada uma diálise para remoção de moléculas de ácido livre. Ainda relataram que os ácidos sulfúrico e clorídrico são os mais utilizados nos processos de isolamento, mas que a utilização dos ácidos fosfórico, bromídrico e nítrico também tem sido reportada por Kumar et al. (2009).

**Figura 29 – Micrografia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose obtidos a partir das fibras de sisal**



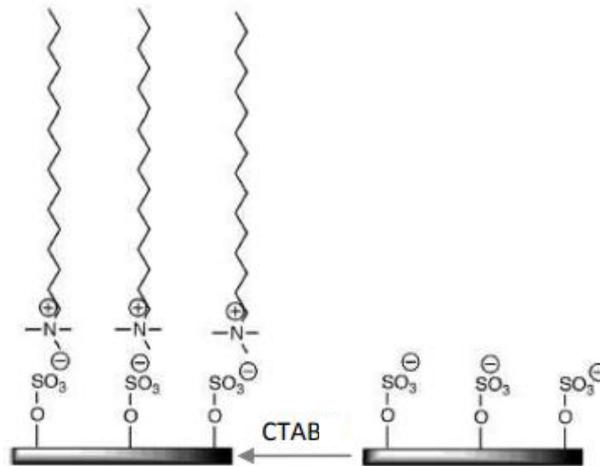
Fonte: (RODRIGUEZ; THIELEMANS; DUFRESNE, 2006).

Habibi; Lucia; Rojas (2010) e Klemm et al. (2011) explicaram que as funcionalidades da superfície dos nanocristais de celulose dependem do ácido utilizado durante o processo de hidrólise ácida. O uso do ácido clorídrico gera partículas pouco carregadas negativamente, isso limita a capacidade de dispersão, formando suspensões aquosas que tendem a flocular. Entretanto, o uso do ácido sulfúrico gera mais partículas negativas, favorecendo a reação dos grupos hidroxila superficiais, produzindo ésteres sulfatados que promovem melhor dispersão em água. Peng et al. (2011) e Teixeira et al. (2011) também relataram que os grupos ésteres sulfatados com cargas negativas presentes na superfície dos nanocristais isolados com ácido sulfúrico aumentam a estabilidade da suspensão devido a repulsão eletrostática.

Devido à presença de grupos hidroxilas é possível realizar modificações químicas na superfície dos nanocristais de celulose como acetilação, carboxilação, esterificação, entre outros, com o objetivo de melhorar a adesão superficial nas matrizes. A funcionalização pode ocorrer com a inserção do agente modificador por adsorção na superfície do material celulósico ou por reações covalentes. O próprio método de isolamento dos nanocristais de celulose por hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico pode ser considerado uma funcionalização, devido a inserção de grupos sulfato na superfície da celulose. Os processos de modificação química devem alterar apenas a superfície, mantendo a morfologia e preservando a integridade do cristal (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; KLEMM et al., 2011; PENG et al., 2011; TAIPINA, 2012). Nas Figuras 30 e 31 (p. 31) estão apresentados

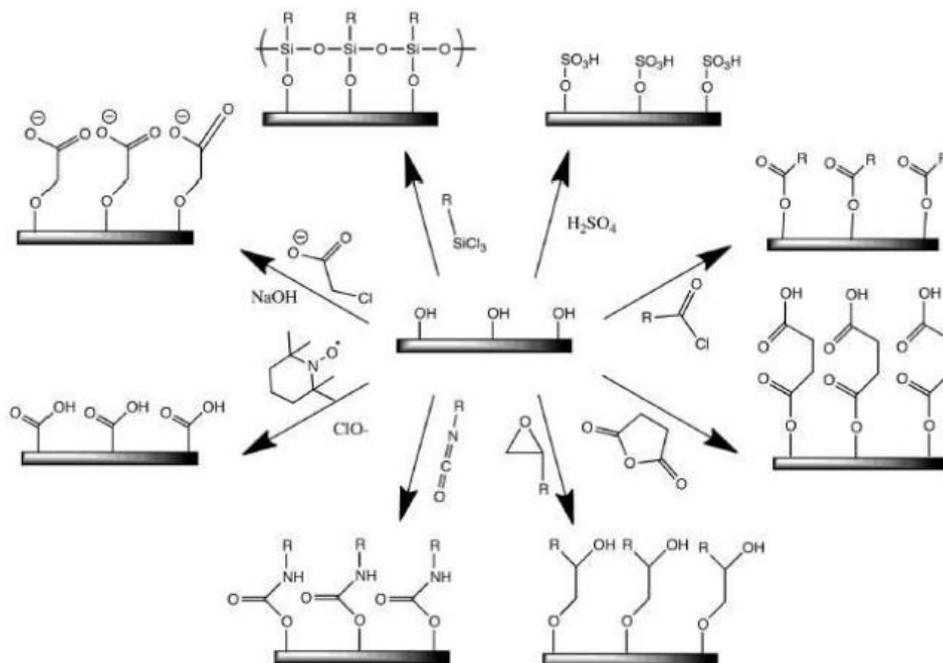
exemplos de funcionalizações que podem ocorrer na superfície dos materiais celulósicos por meio de adsorção e de reações covalentes, respectivamente.

**Figura 30 – Modificação de superfície dos materiais celulósicos por adsorção de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)**



Fonte: (TAIPINA, 2012) – adaptado.

**Figura 31 – Modificações de superfície dos materiais celulósicos por meio de ligação covalente, no sentido horário: esterificação com ácido sulfúrico, esterificação com haleto de ácido carboxílico, esterificação com anidrido ácido, esterificação com epóxido, uretanização com cianatos, carboxilação com n-oxil tetrametilpiperidina (TEMPO), carboximetilação com ácido acético halogenado, silanização com clorossilanos**



Fonte: (TAIPINA, 2012) – adaptado.

## 5.2 Aplicações

### 5.2.1 Em nanocompósitos

Materiais nanocompósitos possuem pelo menos um componente com dimensões nanométricas, apresentam propriedades melhoradas quando comparados a compósitos convencionais e são classificados de acordo com sua matriz (MORAES; BOTAN; LONA, 2014). Para a preparação de nanocompósitos poliméricos com celulose, podem ser utilizados polímeros sintéticos e naturais. Eles são obtidos por meio da incorporação física de nanopartículas de celulose nas matrizes, sendo que as propriedades resultantes irão depender das características dos materiais incorporados, da matriz e da interação matriz/reforço (SILVA et al., 2009). Essas interações tendem a aumentar em escala nanométrica e por consequência as propriedades do material também (MORAES; BOTAN; LONA, 2014). Costa et al. (2016) demonstraram que filmes poliméricos de matrizes biodegradáveis incorporados com nanocristais de celulose possuem suas propriedades térmicas, mecânicas e de barreiras melhoradas.

Em 1995, Favier et al. (1995) foram os pioneiros obtendo materiais nanocompósitos por meio da fundição de filmes a partir de uma mistura de látex e nanocristais de celulose obtidos de tunicados, animais invertebrados marinhos. Utilizaram baixo teor de nanocristais, mas os materiais apresentaram propriedades mecânicas melhoradas. Anglès e Dufresne (2000) relataram a obtenção de nanocompósitos em uma matriz de amido de milho plastificado com glicerol tendo como reforço uma suspensão coloidal de nanocristais de celulose obtidos de tunicados. De acordo com Lima; Borsali (2004), materiais a base de amido reforçados com nanocristais de celulose tem suas propriedades termomecânicas melhoradas e sua biodegradabilidade mantida.

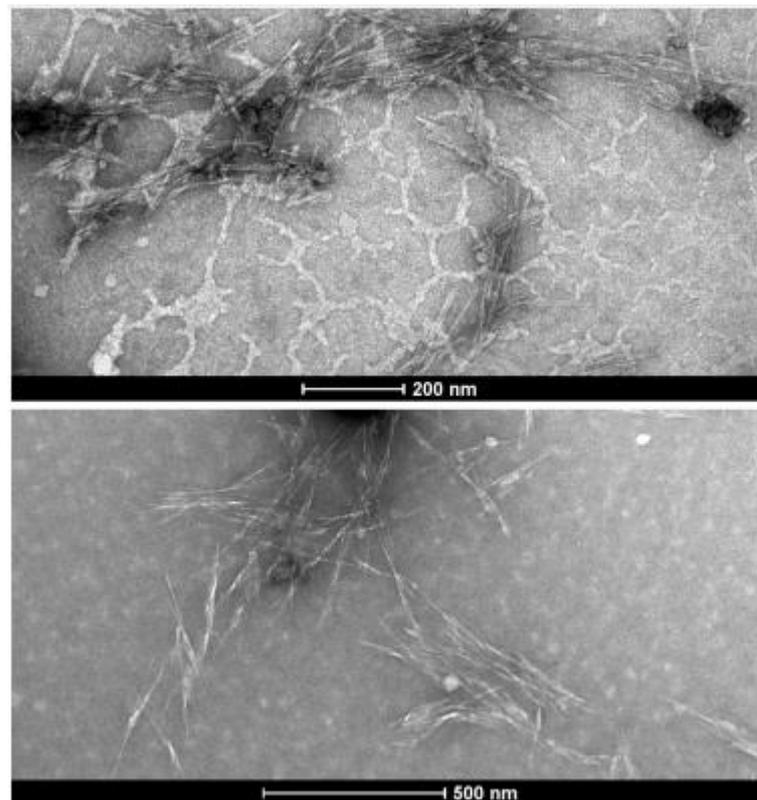
Cao; Dong e Li (2007) relataram a obtenção de filmes nanocompósitos incorporados com nanocristais de celulose em uma matriz de poliuretano, que apresentou aumento significativo no módulo de *Young*, razão entre a tensão aplicada e a elongação resultante (HESSEL et al., 2016), e na resistência à tração. Os nanocristais foram preparados por hidrólise ácida a partir de fibras de linho e apresentaram uma dispersão uniforme na matriz. De acordo com Silva et al. (2009), a incorporação de nanocristais de celulose leva ao aumento da resistência mecânica nos compósitos e, na maioria dos sistemas, a concentração é de 10% em massa, uma concentração acima desse valor, causa a separação de fases comprometendo as propriedades mecânicas.

### 5.2.1.1 Melhoria de propriedades mecânicas e de barreira

Machado et al. (2014) descreveram a obtenção de nanocristais de celulose a partir de fibras de coco verde, a metodologia utilizada era iniciada por um pré-tratamento alcalino utilizando uma solução de hidróxido de sódio seguido por um processo de deslignificação utilizando hipoclorito de sódio e uma solução de ácido acético, para o isolamento dos nanocristais de celulose utilizaram a hidrólise ácida com ácido sulfúrico. Desenvolveram filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol e incorporaram os nanocristais de celulose obtidos, avaliaram propriedades mecânicas e de barreira.

Na Figura 32 estão apresentadas as micrografias de transmissão eletrônica dos nanocristais de celulose obtidos pelos pesquisadores. Os nanocristais apresentaram comprimentos mínimos e máximos de 98 nm e 430 nm, respectivamente, largura de  $5,6 \pm 0,98$  nm e grau de cristalinidade de 69,1% (MACHADO et al., 2014).

**Figura 32 – Micrografias de transmissão eletrônica da solução de nanocristais de celulose obtidos da fibra de coco verde**



Fonte:(MACHADO et al., 2014).

As propriedades mecânicas avaliadas foram tensão máxima, módulo de *Young* e percentual de deformação. Com a incorporação dos nanocristais de celulose nos filmes biodegradáveis foram observadas alterações nas propriedades mecânicas das formulações. A tensão descreve a intensidade da força interna aplicada em uma área, é uma resposta interna

do objeto sobre as forças aplicadas externamente (MASCIA, 2006). Na pesquisa realizada, os nanocristais de celulose aumentaram a tensão máxima dos filmes em até 1.109% em relação ao grupo controle, com isso houve a diminuição do percentual de deformação em até 93,3%. Por meio do módulo de *Young* é possível avaliar a rigidez de um material (HESSEL et al., 2016), foi observado um aumento no módulo de 3,22 MPa para 34,19 MPa com a incorporação de 0,30% de nanocristais de celulose, um aumento de aproximadamente 1.062%. Os filmes preparados foram armazenados durante 90 dias, a 23 °C e 60% de umidade relativa do ar, após esse período apresentaram estabilidade em relação as propriedades mecânicas (MACHADO et al., 2014).

Também foram avaliadas as seguintes propriedades de barreira: atividade de água, solubilidade em água e umidade. Por meio da atividade de água é possível avaliar o teor de água livre em alimentos e determinar a capacidade de conservação, propagação microbiana e ocorrência de reações químicas, assim, é de grande interesse a redução da atividade em embalagens de produtos alimentícios (KOHMANN, 2013; MACHADO et al., 2014). Os nanocristais de celulose diminuíram a atividade de água dos filmes em que foram incorporados de 0,727 para até 0,639, e reduziram os valores de umidade em até 84,39%. Para a avaliação da solubilidade em água, os filmes ficaram submersos em água por 24 horas sob constante agitação, após o tempo determinado eles estavam inteiros e flexíveis. A incorporação de 0,30% de nanocristais de celulose diminuiu a solubilidade dos biopolímeros em água de 42,55% para até 12,05% (MACHADO et al., 2014).

### 5.2.2 Biológicas

No cenário biomédico, a utilização da nanocelulose é propícia devido as suas propriedades físicas e químicas relacionadas a superfície e suas propriedades biológicas: biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade. Na indústria farmacêutica, a celulose é muito utilizada como excipiente para matrizes carregadas com fármacos, por exemplo, em comprimidos de administração oral. Entretanto, as nanoceluloses ainda são estudadas para sua utilização em sistemas mais avançados como em comprimidos de liberação prolongada de fármacos e excipiente carreador de fármaco (LIN; DUFRESNE, 2014).

Jackson et al. (2011) investigaram o uso de nanocristais de celulose como excipiente de entrega de medicamentos e a sua capacidade para vincular antibióticos solúveis em água. Obtiveram nanocristais por meio da hidrólise ácida com elevado grau de cristalinidade, e por meio deles, a tetraciclina e a doxorrubicina, foram liberadas completamente durante o período

de um dia. Demonstraram que a superfície dos nanocristais de celulose modificada por meio da ligação de tensoativos catiônicos, resultava no aumento do potencial zeta. Essa modificação de superfície também possibilitou a ligação de agentes anticancerígenos hidrofóbicos não ionizados, promovendo a sua liberação controlada por vários dias.

Villanova et al. (2011) utilizaram nanocristais de celulose obtidos a partir das fibras de eucalipto como estabilizante, com o objetivo de melhorar as propriedades físico-químicas e de fluxo dos excipientes poliméricos para a preparação de comprimidos de liberação controlada por compressão direta. Relataram que a presença dos nanocristais afetou, de maneira positiva, o tamanho e a distribuição de tamanho do excipiente de esferas, que eram estáveis durante os testes de compressão e em contato com a água. Além disso, por meio de testes de viabilidade, os excipientes apresentaram-se atóxicos, e por meio dos testes de dissolução, o excipiente proposto formou matrizes capazes de liberar fármacos por doze horas.

## **6 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Por meio desse trabalho foi possível desenvolver um referencial teórico a respeito dos nanocristais de celulose obtidos a partir de fibras de origem vegetal. A utilização das fibras de coco obtidas a partir do processamento do coco verde é uma alternativa para a diminuição do descarte desse resíduo em lixões, diminuindo assim o volume de lixo gerado. Por outro lado, as fibras de sisal por serem cultivadas em ambientes mais áridos, suas plantações podem ser estabelecidas em ambientes impróprios para a sobrevivência de outras culturas, podendo, assim, gerar renda para populações carentes, além de ser uma matéria-prima de fácil sobrevivência.

Características como baixo custo, origem renovável, propriedades mecânicas de interesse, diminuição de resíduos, e a grande disponibilidade geram estímulo para a utilização das fibras vegetais para a obtenção de partículas em escala nanométrica. A principal via de obtenção dos nanocristais de celulose é a hidrólise ácida, muitas metodologias abordam o uso dos ácidos sulfúrico e clorídrico, ademais, também são relatados processos realizados anteriormente a hidrólise com o objetivo de remover as hemiceluloses e ligninas presentes nas fibras. Os nanocristais de celulose são utilizados em muitas aplicações melhorando propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e outras, sendo por isso utilizados em reforço de nanocompósitos, excipientes de medicamentos, entrega controlada de fármacos, entre outros.

## REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, M. R. A Química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320–330, 1996.
- ALVES, M. O.; SANTIAGO, E. G.; LIMA, A. R. M. **Diagnóstico socioeconômico do setor sisaleiro do nordeste brasileiro**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2005. v. 4
- ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tuniein whiskers nanocomposites: structural analysis. **Macromolecules**, v. 33, n. 22, p. 8344–8353, 2000.
- ARAÚJO, K. DA S. **A eficácia da participação institucionalizada na política agrícola: um estudo de caso da câmara setorial de fibras naturais**. Tese (Doutorado em Políticas públicas, estratégias e desenvolvimento) —Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 14 dez. 2021.
- AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612–626, mar. 2005.
- BOBLETER, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. **Progress in Polymer Science**, v. 19, n. 5, p. 797–841, 1994.
- BRAINER, M. S. DE C. P. Coco: produção e mercado. **Caderno Setorial ETENE**, v. 6, n. 206, p. 1–13, dez. 2021.
- CAO, X.; DONG, H.; LI, C. M. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 3, p. 899–904, mar. 2007.
- CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4754–4766, jul. 2010.
- CARNEIRO, F. DOS S. et al. Embriogênese somática em Agave sisalana Perrine: indução, caracterização anatômica e regeneração. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 44, n. 3, p. 294–303, set. 2014.
- CERQUEIRA, E. A. et al. **PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM FIBRAS VEGETAIS: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**. In: CONIC-SEMESP. **Anais...São Caetano do Sul: Universidade Paulista**, 2018. Disponível em: <<https://www.conic-semesp.org.br/anais/anais-conic.php?ano=2018&idautor=47005105877&act=pesquisar>>. Acesso em: 20 mar. 2021
- COSTA, S. S. et al. Estudo prospectivo sobre a obtenção e incorporação de nanocristais de celulose em filmes biodegradáveis. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 1104–1114, 2016.

CRANG, R.; LYONS-SOBASKI, S.; WISE, R. **Plant Anatomy: a concept-based approach to the structure of seed plants**. 1ª ed. [s.l.] Springer Cham, 2018.

CUNICO, N. R. et al. Fibras vegetais para produção de polpa celulósica. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 11, p. 101930–101941, 3 nov. 2021.

D' ALMEIDA, M. L. O. et al. **Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2ª edição ed. São Paulo: IPTESP; CTCP, 1988. v. 1

DA SILVA, C. O. Efeito anomérico em carboidratos: fatos e hipóteses. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 4, p. 235–246, 2011.

DA SILVA, O. R. R. F. et al. “**Sisal com tecnologia Embrapa para a geração de emprego e renda na agricultura familiar do Nordeste**”. EMBRAPA Campina Grande EMBRAPA, , 2011. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/57900/1/Folder-Cultivares-de-Sisal-da-Embrapa-Algodao.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2022

DANTAS, E. S. B. et al. **Sisal**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/sisal/pre-producao/caracteristicas-das-especies-e-relacoes-com-o-ambiente/cultivares>>. Acesso em: 18 out. 2022.

DE ALMEIDA, A. O. et al. Alternativas de uma fibra vegetal. **Pesquisa FAPESP**, n. 253, p. 70–73, mar. 2017.

DRUMOND, P. M.; WIEDMAN, G. **Bambus no Brasil: da Biologia à tecnologia**. 1ª ed. Rio de Janeiro: ICH, 2017.

DUMANLI, A. G. Nanocellulose and its composites for biomedical applications. **Current Medicinal Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 512–528, 2 out. 2017.

EVERT, R. F. **Esau's Plant Anatomy - meristems, cells, and tissues of the plant body: their structure, function, and development**. 3ª ed. [s.l.] Wiley Interscience, 2006.

FARUK, O. et al. **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010**. **Progress in Polymer Science**, nov. 2012.

FAVIER, V. et al. Polymers for advanced technologies nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 6, p. 351–355, 1995.

FILHO, A. J. F. S. et al. **Preparação e caracterização de nanocristais de celulose a partir de polpa de eucalipto e sisal**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Anais...Foz do Iguaçu: 2009. Disponível em:

<<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/830.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2022

FORNARI JUNIOR, C. C. M. **Fibras vegetais para compósitos poliméricos**. Ilhéus: EDITUS, 2017.

FRAGAL, B. et al. **Polissacarídeos: reatividade de compostos orgânicos II**. São Paulo: [s.n.].

FREITAS ROSA, M. DE et al. **Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde** Av. das Américas. Fortaleza: [s.n.]. Disponível em:

<[https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPAT/7874/1/ct\\_61.pdf](https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPAT/7874/1/ct_61.pdf)>. Acesso em: 18 out. 2022.

GALVANI, F.; FÉLIX, C. G. S. **Desempenho de desfibrador comercial para espécies vegetais do Pantanal**. Corumbá: [s.n.]. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/169438/1/CT-115-galvani.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2022.

GONÇALVES, C. **Aplicação De Agentes Oxidantes No Pré-Tratamento Do Bagaço De Cana-De-Açúcar E Sua Influência Na Aplicação De Agentes Oxidantes No Pré-Tratamento Do Bagaço De Cana-De-Açúcar E Sua Influência Na Sacarificação Da Celulose**. Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos—São Caetano do Sul: Instituto Mauá de Tecnologia, 2009.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 9 jun. 2010.

HESSEL, R. et al. Determinação do módulo de Young em sólidos a partir da medida da velocidade do som pelo método do tempo de voo. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 38, n. 2, jun. 2016.

HON, D. N.-S. Functional Natural Polymers: A New Dimensional Creativity in Lignocellulosic Chemistry. Em: HON, D. N.-S. (Ed.). **Chemical Modification of Lignocellulosic Materials**. New York, Basel, Hong Kong: Macel Dekker, Inc., 1996. p. 1–370.

IQBAL, H. M. N.; KYAZZE, G.; KESHAVARZ, T. Advances in the valorization of lignocellulosic materials by biotechnology: An overview. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 3157–3176, 2013.

JACKSON, J. K. et al. The use of nanocrystalline cellulose for the binding and controlled release of drugs. **International journal of nanomedicine**, v. 6, p. 321–330, 2011.

JANSSON, M. B. et al. **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. [s.l.] De Gruyter, 2009. v. 1

JEFFRIES, T. W. Biodegradation of lignin and hemicelluloses. Em: RATLEDGE, C. (Ed.). **Biochemistry of microbial degradation**. [s.l.] 1994 Springer Science+Business Media, 1994. p. 233–277.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 6 jun. 2011.

KOHMANN, L. M. **Atividade de água em alimentos: reações que ocorrem nos diferentes níveis de atividade de água e sua influência na conservação de alimentos**. Rio Grande do Sul: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br>>.

KUASNE, A. **Fibras Têxteis**. Araranguá, 2008.

- KUMAR, P. et al. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3713–3729, 2009.
- LIMA, M. M. DE S.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 771–787, 6 abr. 2004.
- LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302–325, 1 out. 2014.
- LIU, H. et al. Study of Pickering emulsion stabilized by sulfonated cellulose nanowhiskers extracted from sisal fiber. **Colloid and Polymer Science**, v. 293, n. 3, p. 963–974, 27 fev. 2015.
- MACHADO, B. A. S. et al. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275–1282, 1 ago. 2014.
- MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: Uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92–99, 2008.
- MARTIN, A. R. et al. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 40–46, 2009.
- MARTINS, D. F. **Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim Mombaça na produção de nanocristais de celulose com diferentes estruturas polimórficas**. Tese (Doutorado em Química)—Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, abr. 2016.
- MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.
- MASCIA, N. T. **Teoria das tensões**. Campinas: [s.n.].
- MATTOS, A. L. DE et al. Painéis elaborados com resíduos da casca de coco verde. **EMBRAPA**, v. 35, p. 1–3, dez. 2011.
- MEGIATTO JUNIOR, J. D. **Fibras de sisal: estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica**. Tese (Doutorado em Físico-Química)—São Carlos: Universidade de São Paulo, 2006.
- MORAES, S. B. DE; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 18–21, 2014.
- MORBECK, F. L. **Caracterização do mesocarpo de coco verde e sua aplicação como compósito**. Dissertação (Mestrado em Ciências)—Seropédica: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, fev. 2017.

NASCIMENTO, D. M. DO et al. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 66–75, 25 dez. 2016.

OGATA, B. H. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2013.

OPREA, M.; PANAITESCU, D. M. Nanocellulose hybrids with metal oxides nanoparticles for biomedical applications. **Molecules**, v. 25, n. 18, 4 set. 2020.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.

PENG, B. L. et al. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 5, p. 1191–1206, out. 2011.

PEREIRA, R. E. **Avaliação Do Potencial Nacional De Resíduos Agrícolas Para a Produção De Etanol**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

PÉREZ, J. et al. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. **International Microbiology**, v. 5, n. 2, p. 53–63, 2002.

PETTERSEN, R. C. The Chemical Composition of Wood. Em: [s.l.: s.n.]. p. 57–126.

PIRES, J. S. C. **Fibras naturais: características químicas e potenciais aplicações**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Biológicas)—Botucatu: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2009.

PURWADI, R. **Continuous ethanol production from dilute-acid hydrolyzates: detoxification and fermentation strategy**. Doutorado em Filosofia—Göteborg: Chalmers University of Technology, 2006.

RAMOS, L. P. The Chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 863–871, 15 maio 2003.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Raven | Biologia Vegetal**. 8ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan LTDA, 2014.

RAZERA, I. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. Tese (Doutorado em Físico-Química)—São Carlos: Universidade de São Paulo, 2006.

RODRIGUEZ, N. L. G. DE; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, v. 13, n. 3, p. 261–270, 2006.

ROSA, M. F. et al. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5196–5202, 2009.

- ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83–92, 23 maio 2010.
- SALAS, C. et al. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 383–396, 2014.
- SANTOS DA SILVA, M. **Quiralidade: a outra face dos medicamentos - conceitualização e contextualização**. Pelotas: UFPel, 2021.
- SANTOS, D. M. M. DOS. **Célula Vegetal: parede celular**. Jaboticabal, 2007. Disponível em:  
<<https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/biologia/DURVALINAMARIAM.DOSSANTOS/TEXT0-200.pdf>>. Acesso em: 22 set. 2022
- SECCHI, M.; PADILHA, A. C. M.; RODRIGUES, R. G. **Fibras Naturais Vegetais Na Indústria Têxtil Brasileira: Uma Análise Baseada No Modelo Estrutura-Conduto-Desempenho (Ecd)**. VI Simpósio da Ciência do Agronegócio. **Anais...**Porto Alegre: out. 2018.
- SENHORAS, E. M. Oportunidades da cadeia agroindustrial do coco verde: do coco verde nada se perde, tudo se desfruta. **Urutágua**, n. 5, 2004.
- SIBANI, B. et al. Sisal fiber: a potencial raw material for handmade paper. **Indian Pulp & Paper Technical Association**, v. 24, n. 2, p. 37–44, jun. 2012.
- SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.
- SILVA, R. O.; FREITAS FILHO, J. R.; FREITAS, J. C. R. D-glicose, uma biomolécula fascinante: história, propriedades, produção e aplicação. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 875–891, 1 jul. 2018.
- SOARES, P. A.; ROSSELL, C. E. V. **Conversão da Celulose pela tecnologia Organosolv**. São Paulo: NAIPPE/USP, 2004. v. 3
- TAIPINA, M. DE O. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química)—Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- TAIZ, L. et al. **Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal**. 6<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Artmed, 2017.
- TAVARES, M. F. DE F. **Pós-coco: agregação de valor na cadeia produtiva do coco verde**. ESPM São Paulo, maio 2010. Disponível em: <<https://acervo-digital.espm.br/Central%20de%20Cases%20ESPM/pos-coco.pdf>>. Acesso em: 17 out. 2022
- TEIXEIRA, E. DE M. et al. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63–66, jan. 2011.

TEODORO, A. V. et al. **Coco. EMBRAPA**, 24 jan. 2022. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/coco#:~:text=O%20g%C3%AAnero%20Cocos%20%C3%A9%20constitu%C3%ADdo,dos%20cruzamentos%20entre%20essas%20variedades.>>. Acesso em: 17 out. 2022

TEULAT, B. et al. An analysis of genetic diversity in coconut (*Cocos Nucifera*) populations from across the geographic range using sequence-tagged microsatellites (SSRs) and AFLPs. **Theoretical and Applied Genetics**, v. 100, p. 764–771, mar. 2000.

TICOALU, A.; ARAVINTHAN, T.; CARDONA, F. **A review of current development in natural fiber composites for structural and infrastructure applications**. Southern Region Engineering Conference. **Anais...**Toowoomba: University of Southern Queensland, 12 nov. 2010.

TOWNSEND, T. **World Natural Fibre Update**. Discover Natural Fibres Initiative, , 7 set. 2022. Disponível em: <<https://dnfi.org/dnfi-world-natural-fibre-update>>. Acesso em: 30 set. 2022

UFLYAND, I. E.; DZHARDIMALIEVA, G. I. General Introduction. Em: **Nanomaterials preparation by thermolysis of metal chelates**. [s.l.] Springer Series on Polymer and Composite Materials, 2018. p. 1–23.

VÁSQUEZ, M. P. **Desenvolvimento de processo de hidrólise enzimática e fermentação simultâneas para a produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar**. Doutorado em Ciências—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, out. 2007.

VILLANOVA, J. C. O. et al. Pharmaceutical acrylic beads obtained by suspension polymerization containing cellulose nanowhiskers as excipient for drug delivery. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 42, n. 4, p. 406–415, 18 mar. 2011.