

Universidade Federal do Amazonas – UFAM
Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia – ICET
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos
Amazônicos - PPGCTRA

Thiago Lourenço Gomes

**Obtenção de micro e nanocelulose a partir de biomassa
lignocelulósica de resíduo da casca do Ingá-Cipó (*Inga
edulis* Mart.) via tratamento químico**

Itacoatiara – AM

2022

Thiago Lourenço Gomes

Obtenção de micro e nanocelulose a partir de biomassa lignocelulósica de resíduo da casca do ingá-Cipó (*Inga edulis* Mart.) via tratamento químico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos como pré-requisito para obtenção do título de mestre na Universidade Federal do Amazonas.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Margarida do Carmo de Souza

Itacoatiara – AM

2022

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

G633o Gomes, Thiago Lourenço
Obtenção de micro e nanocelulose a partir de biomassa
lignocelulósica de resíduo da casca do ingá-Cipó (*Inga edulis* Mart.)
via tratamento químico / Thiago Lourenço Gomes . 2022
56 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Luiz Pereira da Costa
Coorientadora: Margarida Carmo de Souza
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos
Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. *Inga edulis* Mart.. 2. Celulose. 3. Caracterização. 4. Hidrólise
ácida. I. Costa, Luiz Pereira da. II. Universidade Federal do
Amazonas III. Título

À minha família, noiva e amigos, pelo incentivo e
Compreensão nos momentos de ausência.

Agradecimentos

À Deus, por me conceder saúde e força para conseguir superar todas as dificuldades que surgiram em meu caminho durante toda a trajetória.

Aos meus pais, Francisco Ferreira Gomes e Jucimara Ferreira Gomes, por serem meu alicerce e porto seguro, que sempre me motivaram a nunca desistir dos meus sonhos, muito obrigado, por todo amor, carinho e confiança depositados em mim.

À Ane Caroline Mar Correa, minha noiva, que em todos os momentos esteve ao meu lado, que me ajudou a superar as crises e dificuldade, nos momentos mais difíceis em que falei que não dava, você estava ali, pra me levantar e fazer seguir em frente, muito obrigado, por todo amor, carinho, companheirismo e confiança.

À Francieli Lourenço Gomes, Ana Paula de Souza Lourenço e toda a família, por sempre me incentivarem a seguir o caminho dos estudos e contribuírem na minha formação como pessoa.

Ao meu orientador e coorientadora, Luiz Pereira da Costa e Margarida do Carmo de Souza, pelas orientações, sugestões, disponibilidade, incentivo, paciência e dedicação, sempre buscando o melhor resultado para este trabalho.

Aos colegas de laboratório, Isabela Cavalcante do Nascimento, João Tiago Teixeira Soares e João Batista Bezerra dos Santos, por auxiliarem nos procedimentos experimentais e sempre ajudarem com uma palavra de motivação.

À FAPEAM (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas) pelo apoio financeiro concedido para a realização do trabalho.

À UFAM, pelo acolhimento e ensinamento durante esses anos.

A todos os amigos que estiveram ao meu lado durante essa trajetória e fizeram parte direta ou indiretamente dessa conquista, meu muito obrigado.

*“Deus está te ensinando a ser forte
Nem tudo aquilo que é mal vem pra morte
É pra você crescer!”*

(Nathália Braga)

Resumo

A busca por materiais sustentáveis que sejam não poluentes e de fácil degradação, ocasiona um aumento gradativo em estudos direcionados a utilização de matéria-prima renovável, buscando gerar produtos não agressivos ao meio ambiente, mantendo sua qualidade e desempenho. Os frutos do ingá-cipó (*Inga edulis* Mart.) família (Fabaceae), geram resíduos que podem vir a ser utilizados como fonte de biomassa lignocelulósica, material este que é a maior fonte de carbono renovável no mundo, este material é composto principalmente por três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina. O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de micro e nanocelulose cristalina a partir da biomassa lignocelulosica da casca do fruto do ingá-cipó via tratamento químico, assim como realizar sua caracterização físico-química e morfológica. As cascas foram submetidas a uma extração sequencial de hemicelulose e lignina, seguido da síntese da micro e nanocelulose por hidrólise ácida. O material obtido foi caracterização através infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para a observação dos grupos funcionais presentes e microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o objetivo de observar a morfologia. Através das análises de FTIR foi possível constatar a presença dos grupos funcionais típicos de celulose. As imagens provenientes do MET, auxiliaram a visualização da micro e nanocelulose cristalina, onde é possível observar feixes alongados e finos, organizado lado a lado.

Palavras-chave: *Inga edulis* Mart., celulose, caracterização, hidrólise ácida.

Abstract

The search for new sustainable materials causes a gradual increase in studies aimed at the use of renewable raw materials, seeking to generate products that are not aggressive to the environment, maintaining their quality and performance. The fruits of the ingá-vine (*Inga edulis* Mart.) family (Fabaceae), generate residues that are great sources of lignocellulosic biomass, a material that is the largest source of renewable carbon in the world, this material is mainly composed of three polymers: cellulose, hemicellulose and lignin. The pre-sent work aimed to obtain crystalline micro and nanocellulose from lignocellulosic biomass from the peel of the ingá-cipó fruit via chemical treatment, as well as to carry out its physicochemical and morphological characterization. The peels were subjected to a sequential extraction of hemicellulose and lignin, followed by the synthesis of micro and nanocellulose by acid hydrolysis. The material obtained was characterization through infrared with Fourier transform (FTIR) for the observation of the functional groups present and transmission electron microscopy (TEM) with the objective of observing the morphology. Through FTIR analysis, it was possible to verify the presence of typical cellulosic functional groups. The images from the TEM, helped the visualization of the crystalline micro and nanocellulose, where it is possible to observe elon-gated and thin beams, organized side by side.

Keywords: *Inga edulis* Mart., cellulose, characterization, acid hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pé de ingá-cipó	17
Figura 2 - Fruto do ingá-cipó	17
Figura 3 - Organização da parede celular vegetal.....	19
Figura 4 - Estruturas unitárias de monômeros que podem constituir uma molécula de hemicelulose	20
Figura 5 - Estruturas: a) Lignina simplificada b) Alcoóis monoligóis.....	21
Figura 6 - Estrutura da celulose, com representação da glicose, celobiose e das interações intra e intermolécula	22
Figura 7 - Fluxograma do processo de transformação da celulose.....	23
Figura 8 - Ação da hidrólise ácida sob a celulose dando origem a nanocelulose	25
Figura 9 - Efeito do pré-tratamento sob material de estudo	27
Figura 10 - Mecanismo reacional da hidrólise ácida	28
Figura 11 - Gráfico que demonstra o crescente aumento de artigos publicados relacionados a palavra-chave nanocelulose.....	29
Figura 12 - Fluxograma das etapas do tratamento da matéria prima. A) Casca com polpa B) Casca após a despolpa C) Lavagem com água corrente D) Casca pós-secagem.....	30
Figura 13 - A) Tratamento com água B) Tratamento alcalino C) Branqueamento	31
Figura 14 - Sistema montado para realização das hidrólises.	32
Figura 15 - Aspectos físicos da casca do ingá-cipó durante as etapas de pré-tratamento A) in natura B) Pós-tratamento alcalino C) Pós branqueamento....	34
Figura 16 - Licor negro proveniente da etapa de tratamento alcalino	35
Figura 17 - Soluções coloidais das hidrólises realizadas a 45 °C	36
Figura 18 - Soluções coloidais das hidrólises realizadas a 60 °C	37
Figura 19 - Vista superior dos materiais obtidos após centrifugação das hidrólises de 45 °C	38
Figura 20 - Material centrifugado seco	38

Figura 21 - Espectroscopia de FTIR do material obtido através da hidrólise de 60 °C e 30 min.....	40
Figura 22 - Imagem de MEV da casca do ingá-cipó in natura.....	41
Figura 23 - Imagem de MET da fibra celulósica da hidrolise em 45 °C e 60 m´	42
Figura 24 - Imagem MET da NCC obtida da hidrolise de 45 °C e 60 min, ampliação da figura 23.....	43
Figura 25 - Carvão gerado através do processo de hidrólise ácida	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimento das hidrólises de 45° C centrifugadas a 4000 rpm..... 39

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BLC	Biomassa Lignocelulosica
DRX	Difração de Raios X
IVTF	Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NC	Nanocelulose
NCB	Nanocelulose Bacteriana
NCC	Nanocelulose Cristalina
NFC	Nanofibra de Celulose
CMC	Carboximetilcelulose

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. JUSTIFICATIVA.....	15
3. OBJETIVOS.....	16
3.1. OBJETIVO GERAL	16
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
4.1. INGÁ-CIPÓ (<i>Inga edulis</i>).....	16
4.2. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	18
4.3. HEMICELULOSE	19
4.4. LIGNINA.....	21
4.5. CELULOSE	22
4.6. NANOCELULOSE.....	24
4.7. NANOCELULOSE CRISTALINA.....	25
4.8. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DA NANOCELULOSE CRISTALINA VIA TRATAMENTO QUÍMICO.....	26
4.9. APLICAÇÕES DA NANOCELULOSE	28
5. MATERIAIS E MÉTODOS	30
5.1. PREPARAÇÃO DO PÓ.....	30
5.2. PRÉ TRATAMENTO DA AMOSTRA.....	30
5.3. HIDRÓLISE ÁCIDA.....	32
5.4. CARACTERIZAÇÃO	33
5.4.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	33
5.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO (MEV E MET).....	33
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
6.1. ASPECTO VISUAL DAS AMOSTRAS	34
6.2. LICOR NEGRO	35
6.3. HIDRÓLISES	36
6.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	39
6.5. MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO (MEV E MET)	41
6.6. CARVÃO	43
7. CONCLUSÃO	45

8. FUTURAS PERSPECTIVAS	45
9. REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

A Amazônia é o maior bioma presente no Brasil, cobrindo nove estados, com cerca de 5 milhões de km² equivalente a mais de 50% do território nacional, apresenta predominância de floresta ombrófila densa e sua extensa vegetação faz com que este bioma ostente a maior biodiversidade no mundo, tanto em fauna quanto em flora (IBGE, 2022; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2022).

Dentro de toda a biodiversidade do bioma amazônico encontra-se o ingá-cipó (*Inga edulis* Mart.) que é uma árvore frutífera perene, pertencente à família Fabaceae (Leguminosae). Esta espécie apresenta ampla distribuição na América Central e do Sul, ocorrendo em vários biomas no Brasil, como Mata Atlântica, Caatinga, Cerrado e Amazônia, sendo o Amazonas o principal produtor nacional (FREITAS *et al.*, 2018; PIREDA *et al.*, 2018). Suas folhas são utilizadas na produção de medicamentos anti-inflamatórios, seus frutos geralmente são consumidos *in natura* e recentemente vêm sendo adotadas técnicas de recuperação de áreas degradadas com a utilização do *I. edulis*, devido seu potencial de fixação de nitrogênio no solo (MENEZES *et al.*, 2018; EMBRAPA, 2020).

O fruto do *I. edulis*, é constituído por casca (vagem), semente e polpa, sendo a casca o componente majoritário do fruto, cerca de 53% de sua massa (FALCÃO *et al.* 2000). Essas vagens são grande fonte de biomassa lignocelulósica (BLC) e acabam sendo desperdiçadas tornando-se matéria orgânica no solo. Este material é composto principalmente por três polímeros: lignina, celulose e hemicelulose, sendo materiais abundantes, renováveis e apresentam um grande potencial na aplicação de produtos químicos sustentáveis, (ILANIDIS *et al.*, 2021), como na produção de embalagens biodegradáveis e biomateriais aplicados a medicina (DUBEY *et al.*, 2020; FONSECA-GARCÍA; JIMÉNEZ-REGALADO; AGUIRRE-LOREDO, 2021).

A celulose é um dos principais polímeros das BLCs, é o polímero orgânico biodegradável mais abundante no mundo, sendo gerado aproximadamente 10¹¹ – 10¹² toneladas ao ano (CHU *et al.*, 2020). Tradicionalmente é utilizado nas indústrias têxteis e de papel, no entanto, com o avanço da nanotecnologia e pesquisas relacionadas à aplicação de materiais provenientes de BLC, a nanocelulose (NC), passou a ser aplicada em processos mais sofisticados (MA

et al., 2021; TIAN *et al.*, 2022) como reforço em filmes de quitosana (PIRES *et al.*, 2022) e filamento para impressora 3D (ROSA *et al.*, 2022). As NCs vêm ganhando mais visibilidade nos últimos anos, devido as suas características físico-químicas exclusivas como: dispensabilidade, alta resistência, flexibilidade mecânica, biodegradabilidade, biocompatibilidade e pelo fato de ser um material proveniente de fonte renovável, até o ano de 2017, mais de 4500 patentes relacionadas a NC e foram registradas (SHI *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2020).

A nanocelulose pode ser classificada principalmente em três grupos, que são: Nanocelulose cristalina (NCC), nanofibras de celulose (NFC) e nanocelulose bacteriana (NCB). Elas apresentam composição química semelhantes, entretanto diferem-se nas suas características físicas, como o tamanho da partícula, morfologia e cristalinidade (PERUMAL *et al.*, 2022; PRADHAN *et al.*, 2022).

2. JUSTIFICATIVA

O ingá-cipó (*Inga edulis* Mart.) é uma planta de fácil acesso no estado do Amazonas, sendo o principal produtor nacional, entretanto não existem grandes lavouras, sua produção se dá por meio do extrativismo. Encontram-se relatos na literatura da utilização de seus frutos e folhas como fitoterápicos com ação anti-inflamatória, sua madeira é utilizada na construção civil, assim como no uso ambiental, na recuperação de áreas degradadas (JUSTINO *et al.*, 2017; PIREDA *et al.*, 2018).

No entanto, não se encontra relatos na literatura referentes à utilização das cascas dos frutos do ingá-cipó. Devido sua alta disponibilidade e pelo fato de ser uma biomassa lignocelulósica, acredita-se que o isolamento de celulose em escala micro e nano pode se tornar uma saída para aplicação dessas cascas, evitando seu desperdício e agregando valor a um material que até então se tornaria lixo.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Obter micro e nanocelulose cristalina utilizando como matéria-prima a casca do fruto ingá-cipó (*Inga edulis*) via tratamento químico.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair micro e nanocelulose da casca do fruto do ingá-cipó;
- Avaliar o efeito do tempo e temperatura durante a hidrólise ácida da casca do ingá-cipó;
- Realizar análise de rendimento;
- Realizar a caracterização físico-química e morfológica do material obtido.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. INGÁ-CIPÓ (*Inga edulis*)

O gênero Ingá (Fabaceae) abrange cerca de 300 espécies e está amplamente distribuída por toda a América tropical, o Brasil é o país que concentra a maior variedade, sendo possível encontrar mais de 130 espécies, distribuídas pelo território nacional (FIGUEIREDO et al., 2014; PORTO et al., 2017; TCHUENMOGNE et al., 2013). Dentre elas encontra-se o ingá-cipó (*Inga edulis* Mart), espécie que ocorre em locais não inundados ou temporariamente inundados. Na fase adulta o pé apresenta uma copa densa e larga, podendo chegar a uma altura de 15-20 m em locais abertos e até 40 m em florestas e seu tronco apresenta um diâmetro entre 30 e 60 cm (ABRIL SALTOS et al., 2018; FALCÃO et al. 2000; ROLLO et al., 2016)

O Ingazeiro possui grande potencial de fixação de nitrogênio molecular no solo, sendo muito utilizada no reflorestamento de áreas degradadas auxiliando na sua recuperação (ANDRADE et al., 2015; FREITAS, A. F. et al., 2020). Seus frutos e folhas também são comumente utilizados na medicina popular, apresentando ação anti-inflamatória, contribuindo no tratamento de artrite e reumatismo (ALVES et al., 2020; LIMA; SANTOS; LA PORTA, 2018).

A figura 1 demonstra um pé de ingá-cipó em local aberto, localizado no bairro São Jorge na cidade de Itacoatiara – AM.

Figura 1 - Pé de ingá-cipó



Fonte: O Autor (2021)

O fruto do *I. edulis* é uma vagem com coloração verde de formato cilíndrico com 25,00 – 40,00 cm de comprimento, que geralmente contém dentro de si, cerca de 8 a 15 sementes envolvidas por um arilo algodonoso branco, macio e adocicado, sendo a parte comestível do fruto (FREITAS *et al.*, 2018). Na figura 2 é possível observar a vagem assim como as sementes circundadas pelo arilo.

Figura 2 - Fruto do ingá-cipó



Fonte: www.todafruta.com.br/inga-cipo

Estudos demonstraram que as folhas do *I. edulis* é um material rico em flavonoides, estes que já apresentaram propriedades bioativas em ensaios químicos e biológicos *in vitro* (SILVA *et al.*, 2013). Tauchen e colaboradores (2016) detectaram que as folhas e o pericarpo do *I. edulis* apresentaram ação antioxidante promissora, com valores de $795,7 \pm 25,4 \mu\text{g TE/mg}$ de extrato para o extrato das folhas e $645,7 \pm 33,9 \mu\text{g TE/mg}$ de extrato para o extrato com pericarpo. Alves e colaboradores (2019) relataram a presença de vicentina-2 um polifenol di-C-glicosil em extrato das folhas do *I. edulis*, este composto apresenta propriedades antioxidantes, hepatoprotetoras, anti-inflamatórias e anticancerígenas.

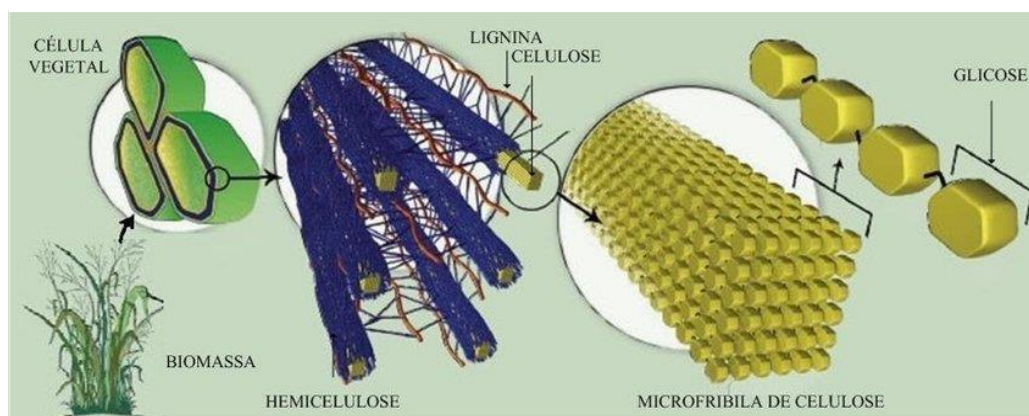
Materiais lignocelulósicos provenientes de frutos e árvores são geralmente produzidos pelas suas cascas, caules, folhas e sementes. São resíduos ricos em carboidratos e podem ser destinados a inúmeras aplicações como na produção de combustíveis e biomateriais (MATHIAS; KUMAR; RANGARAJAN, 2019).

4.2. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica (BLC) é considerada a maior fonte de carbono renovável na terra, estima-se que sejam gerados cerca de 181,5 bilhões de toneladas do material seco anualmente no mundo, esse material é proveniente principalmente de resíduos agrícolas e florestais, sendo que os resíduos agrícolas apresentam menor teor de lignina em relação aos florestais (CHEN *et al.*, 2022; DU *et al.*, 2022; RANJBAR; KARRABI; SHAHNAVAZ, 2022; UL HAQ *et al.*, 2021). A BLC é constituída por três polímeros principais: celulose (25-50%), hemicelulose (8-50%) e lignina (10-35%) além de outros extrativos como pectina e glicoproteínas, podendo variar dependendo da natureza da biomassa (BIMESTRE *et al.*, 2022; BISWAL *et al.*, 2022; LI, B.; LIU; ZHAO, 2022). A presença destes polímeros faz com que este material seja considerado um substituto promissor para os recursos fósseis na produção de combustíveis, energia e diversos produtos químicos inovadores (HU *et al.*, 2022). Esse material polimérico forma a parede celular vegetal e é responsável pela resistência mecânica, assim como o transporte de água e nutrientes na planta (CIPRIANO *et al.*, 2020).

A BLC é um recurso primoroso para produção de combustíveis e bioprodutos, tornando-se um ótimo substituto aos produtos sintéticos tradicionais geralmente derivados do petróleo (FARIA *et al.*, 2022). Estima-se que a BLC tenha um potencial energético 80 vezes maior que o mundo usa anualmente ($412 \cdot 10^{15}$ kJ). Entretanto se faz necessário tecnologias eficazes de bioconversão da biomassa em bioenergia (CÂMARA *et al.*, 2022; RAHMANI *et al.*, 2022). Da mesma forma várias técnicas e métodos de pré-tratamento já foram desenvolvidos para promover a separação da celulose, hemicelulose e lignina, estes incluem métodos mecânicos, químicos e biológicos, para aplicações dos polímeros de forma individual (JOSEPH *et al.*, 2020; LEE, J.; PARK, 2020; LI, Y.; QI; WAN, 2020; SHEN, 2020). A organização mais comum da parede celular vegetal está representada na figura 3.

Figura 3 - Organização da parede celular vegetal



Fonte: Mota *et al.* (2015)

O pré-tratamento da BLC vem sendo cada vez mais estudado visando encontrar formas de baixo custo, que preservem as frações dos componentes da biomassa e restrinjam a geração de inibidores, para assim direcioná-los à produção de biocombustíveis e produtos químicos com maior valor agregado (JAIN; GHOSH, 2021; UL HAQ *et al.*, 2021).

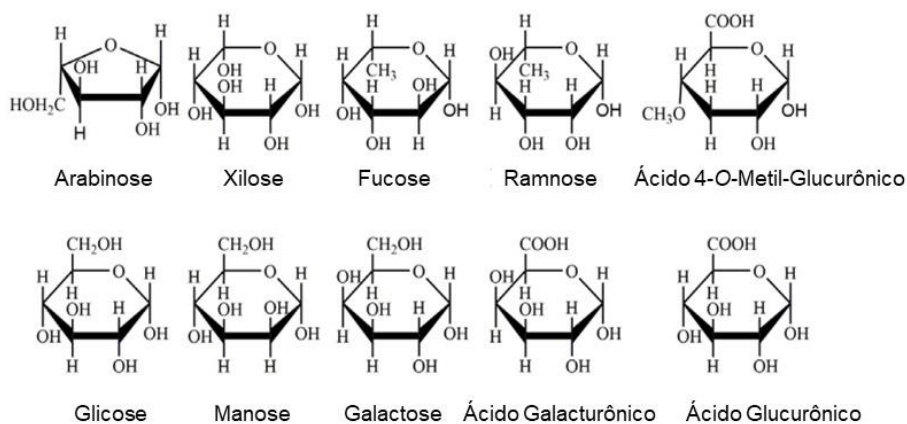
4.3. HEMICELULOSE

A hemicelulose é um polissacarídeo heterogêneo não cristalino, este polímero é encontrado na parede celular das plantas e atua como um elo entre a celulose e a lignina através de ligações de hidrogênio e forças de Van Der

Waals, criando assim a rigidez da biomassa. Diferente da celulose a hemicelulose é composta por dois ou mais monômeros podendo ser xilose, arabinose, manose, glicose, galactose entre outros, a hemicelulose também apresenta várias ramificações em sua estrutura (HUANG *et al.*, 2021; LIU, XINXIN *et al.*, 2019). As estruturas químicas dos monômeros que podem estar presentes em uma hemicelulose estão expostos na figura 4.

A composição de sua estrutura e seu teor varia de acordo com a fonte a qual ela é extraída, entretanto seu grau de polimerização é mais baixo que o da celulose (ZHU *et al.*, 2020). A hemicelulose apresenta ótima hidrofiliabilidade, tornando um recurso promissor para a produção de hidrogéis, entretanto ela degrada-se de forma mais fácil que a celulose quando exposta ao calor ou produtos químicos (LIU *et al.*, 2020).

Figura 4 - Estruturas unitárias de monômeros que podem constituir uma molécula de hemicelulose



Fonte: Liu et al. (2019)

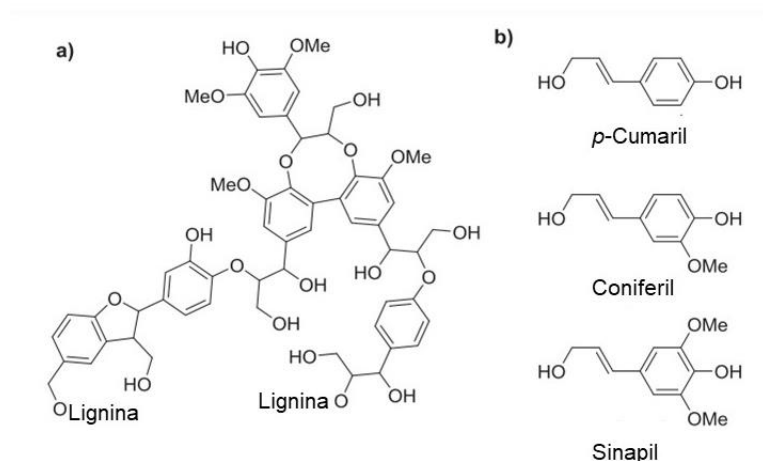
A cada ano que passa, os materiais hemicelulósicos ganham mais aplicações em campos diversos, por exemplo: na agroindústria, fármacos, compostos biomédicos entre outros, essas aplicações ocorrem, devido suas características biodegradáveis, biocompatíveis e não tóxicas, além de apresentarem atividades terapêuticas específicas (CHENG *et al.*, 2020; GÖKKAYA *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2020).

4.4. LIGNINA

A lignina é a segunda maior fonte de carbono orgânico no mundo, aproximadamente 30% de todo o carbono, ficando atrás apenas da celulose. Estima-se que seja gerado cerca de 1,3 bilhão de toneladas por ano de subprodutos de lignina oriundos de atividades industriais (FIGUEIREDO *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2021).

Lignina é uma macromolécula aromática polimérica, tridimensional, não cristalina e apresenta diversas ramificações de forma aleatória (LUCKMAN *et al.*, 2021; YU; KIM, 2020). Sua estrutura é composta por três monômeros principais de fenilpropanoides, (*p*-cumaril, coniferil e sinapil) que recebe o nome de monoligóis, a razão entre esses monômeros difere entre ligninas provenientes de diferentes espécies (KARTHÄUSER *et al.*, 2021; SHAKEEL *et al.*, 2022; TANG *et al.*, 2020), A figura 5 demonstra a estrutura de uma lignina simplificada e a estrutura dos monoligóis, diversos grupos funcionais se ligam a essa estrutura, como hidroxila fenólica aromática e metoxila, grupos carbonila, cetonas, hidroxila alifática primária e secundária e grupos carboxila (POVEDA-GIRALDO; SOLARTE-TORO; CARDONA ALZATE, 2021; SHENG *et al.*, 2021).

Figura 5 - Estruturas: a) Lignina simplificada b) Alcoóis monoligóis



Fonte: Vlaminck *et al.* (2017)

Este polímero liga-se a celulose e hemicelulose através de ligações covalentes hidrogenadas, formando a biomassa lignocelulósica, a lignina atua como uma cola fazendo a união dos três polímeros, desta forma a mesma é responsável por trazer resistência, rigidez e integridade estrutural contra ataques

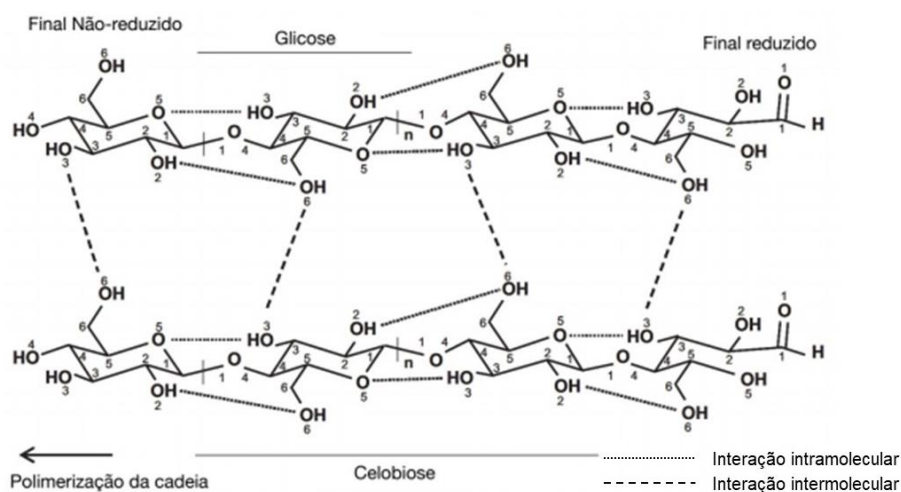
químicos ou biológicos (LIAO *et al.*, 2020; MACEDA *et al.*, 2021; RATH *et al.*, 2022).

Atualmente a maior parte da lignina produzida é utilizada apenas para a produção de calor e energia, ocasionando poluição ambiental e desperdício de recursos aromático, menos de 2% de toda a lignina é aplicado na produção de produtos com valor agregado (NGUYEN *et al.*, 2021).

4.5. CELULOSE

A celulose é o macropolímero natural mais abundante na biosfera, e está sendo cada vez mais utilizado como reforço em materiais, pois o mesmo apresenta boas propriedades mecânicas, alta rigidez e cristalinidade (BHAT *et al.*, 2019; DONGRE; SURYAWANSHI, 2021). O polímero é composto por dímeros de glicose e recebe o nome de celobiose, seus monômeros se ligam de forma linear com orientação de 180° de um para o outro, que são unidos por ligações glicosídicas β -1-4, estendendo-se lateralmente, dando origem aos cristais finos e alongados de celulose, as cadeias são mantidas unidas por ligações de hidrogênio e forças de van der Waals, em cada monômero repetido possui um metilol e dois grupos hidroxila, estes grupos são os responsáveis pela natureza hidrofílica do material formando uma estrutura cristalina (LIU *et al.*, 2022a; MOKHENA; JOHN, 2020; WU; HE, 2019). As interações presentes na celulose são mostradas na figura 6.

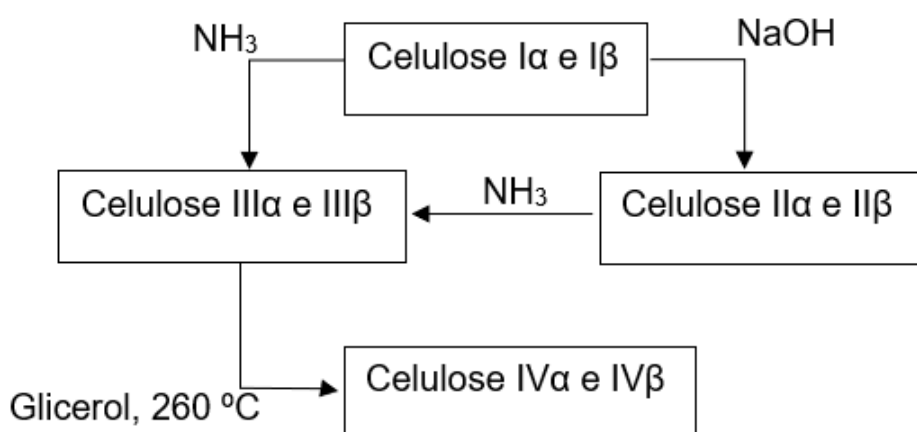
Figura 6 - Estrutura da celulose, com representação da glicose, celobiose e das interações intra e intermoléculas



Fonte: Adaptado de Pena Jr. (2019)

Fontes de celulose diferentes geram cristais celulósicos diferentes, os métodos de obtenção também podem influenciar consideravelmente a forma cristalina do material, gerando alomorfos de celulose. Estes alomorfos podem ser classificados em 4 tipos de celulose (I, II, III e IV). A celulose I, pode ser encontrado em dois tipos I α e I β , e é a forma cristalina nativa, a celulose II é considerada a celulose I quando recuperada, através de processo de solvatação ou tratamento químico, podendo ser ácido ou básico, celulose III é gerada através da modificação da celulose I e II ocasionada pela amônia e a celulose IV é formada com a modificação da celulose III, podendo ocorrer através da elevação de temperatura com glicerol (MAJUMDAR *et al.*, 2020; RANA, A. K.; FROLLINI; THAKUR, 2021; SRIVASTAVA *et al.*, 2020). A figura 7 mostra os tratamentos esquematizados, os quais geram a conversão dos polimorfos de celulose.

Figura 7 - Fluxograma do processo de transformação da celulose



Fonte: O Autor (2022)

A busca por novos materiais poliméricos que possuam alta disponibilidade, baixo custo e de fácil degradação em comparação aos polímeros derivados do petróleo, faz com que a celulose e seus derivados sejam cada vez mais utilizados em diversos ramos (KOUADRI; SATHA, 2018; MAHMUD; ROSENTRATER, 2019).

A celulose pode ser classificada de duas formas, cristalina e não cristalina, sua classificação está diretamente ligada as suas propriedades, a celulose não cristalina apresenta uma estrutura desorganizada que a torna mais fácil de degradar por reagentes químicos ou enzimas, enquanto a cristalina possui

características mais atrativas para aplicações em biomateriais como: hidrofiliçidade, grande área superficial e biodegradabilidade (RABBI et al., 2020; WANG et al., 2021).

4.6. NANOCELULOSE

A nanocelulose é um nanomaterial natural, que apresenta características particulares como, alta área superficial, morfologia única, alta resistência, módulo específicos, alta porosidade, boa rigidez e é um material renovável (DUEÑAS-MAS et al., 2018; PRADHAN et al., 2022). Devido ao alto consumo de materiais poliméricos é notório a necessidade de buscar novos polímeros de natureza renovável e que sejam de fácil degradação, evitando assim sua escassez e ocasionando uma diminuição dos resíduos e conseqüentemente a poluição ambiental. Atualmente grande parte dos polímeros que vem sendo utilizados são provenientes do petróleo, os quais não são renováveis e apresentam grande dificuldade de degradação ocasionando poluição (LOUIS; VENKATACHALAM; GUPTA, 2022; TAN *et al.*, 2022).

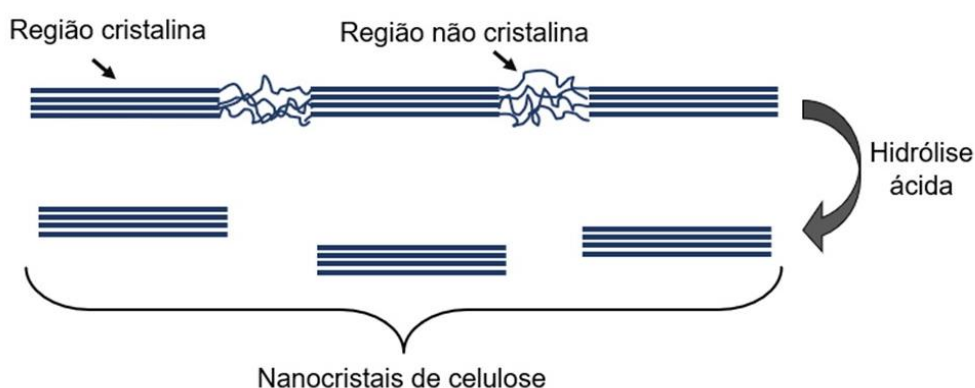
Inúmeras pesquisas relevantes relacionadas a extração de nanocelulose são conduzidas por todo o mundo, a partir de diversas biomassas diferentes, sendo comumente isolada de plantas e/ou resíduos agroindustriais, este material pode ser dividido em três tipos: nanocristais de celulose (NCC), nanofibras de celulose (NFC) e nanocelulose bacteriana (NCB), a nanocelulose pode ser produzida utilizando diversos métodos, sendo o mais utilizado o método de hidrólise ácida com ácido sulfúrico concentrado, onde forma uma suspensão carregada negativamente oriundas dos grupos éster de sulfato, o que gera uma maior estabilidade coloidal (BACHA, 2022; KHUI; RAHMAN; BAKRI, 2021; LANGARI *et al.*, 2019). Para a celulose ser considerada nano, é necessário que ela apresente em sua estrutura ao menos uma das dimensões menor que 100 nm. geralmente as nanofibras apresentam um tamanho de 20 – 100 nm de diâmetro com comprimento em micrometros, já a nanocelulose cristalina apresenta um diâmetro entre 5 – 20 nm (MEHANNY *et al.*, 2021; NAZ; ALI; ZIA, 2019).

4.7. NANOCELULOSE CRISTALINA

A celulose nanocristalina expõe diversas propriedades funcionais de grande interesse na industrial atual, como forte resistência mecânica, transparência, biodegradabilidade e maleabilidade. O NCC é uma estrutura alongada como uma haste de forma cilíndrica, lembrando um bastonete, similar a uma agulha, seus cristais têm um diâmetro de 5 – 20 nm com um comprimento de 100 – 500 nm. Além de sua morfologia em nanoescala, a nanocelulose cristalina também apresenta outras características únicas, como grande área de superfície ($\sim 150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), alto índice de cristalinidade ($>70\%$), alta resistência à tração (7500 MPa) e baixa densidade ($\sim 1,6 \text{ g cm}^{-3}$) (MIYASHIRO; HAMANO; UMEMURA, 2020; NAZ; ALI; ZIA, 2019; PRADHAN *et al.*, 2022).

Tipicamente a NCC é extraída através de hidrólise ácida empregando um ácido forte, processo esquematizado na figura 8, comumente sendo empregado o ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido bromídrico (HBr), neste método o ácido realiza a fragmentação da celulose, pois o ácido cliva a ligação glicosídica β -1-4, devido a cinética da reação na parte não cristalina ser maior que na fase cristalina, faz com que a região não cristalina da celulose seja clivada mais fácil e rapidamente, gerando os materiais cristalinos em nano escala (PATIL *et al.*, 2022; RASHID *et al.*, 2022; ZHENG *et al.*, 2019). Segundo Yadav e colaboradores (2021), a zona cristalina é cerca de 54 – 88% da celulose.

Figura 8 - Ação da hidrólise ácida sob a celulose dando origem a nanocelulose



Fonte: O Autor (2022)

É possível encontrar na literatura inúmeras aplicações de nanocelulose cristalina, devido suas características físicas e químicas o material pode ser aplicado tanto em cosméticos e biomédicos, quanto para matérias que necessitam de maior resistência mecânica, como a indústria automobilística, proteção balística entre outros (BAGHEL; REDDY; SINGH, 2021; RANA; GUPTA, 2020; TORGBO; QUAN; SUKYAI, 2021).

4.8. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DA NANOCELULOSE CRISTALINA VIA TRATAMENTO QUÍMICO

A nanocelulose pode ser extraída por diversos métodos, levando em consideração a biomassa vegetal proveniente, esses processos utilizam rotas, químicas, mecânicas ou enzimáticas (BACHA, 2022; SONG *et al.*, 2018). Essas rotas podem ser consideradas de cima para baixo, quando aplicadas as técnicas químicas e mecânicas e de baixo para cima quando utilizado os métodos enzimáticos (ZAKI *et al.*, 2021a).

A extração de nanocelulose cristalina via hidrólise ácida, baseia-se em duas etapas principais, 1º pré-tratamento de deslignificação e 2º separação em componentes em nanoescala. O pré-tratamento se faz necessário para deixar o conteúdo celulósico mais susceptível a hidrólise ácida, ocasionando uma melhora na etapa de separação (FAROOQ *et al.*, 2022; MASLENNIKOV *et al.*, 2022; TAN *et al.*, 2022).

O método químico via hidrólise ácida é o mais comumente utilizado no ramo industrial. Neste método inicialmente a matéria prima passa por um pré-tratamento onde inclui o processo que adiciona-se solução alcalina geralmente hidróxido de sódio ou potássio (NaOH e KOH) à amostra com o objetivo de eliminar ceras residuais, gorduras naturais, pectina e parcialmente a hemicelulose e lignina, seguido de uma purificação da polpa, etapa de branqueamento onde pode ser empregado, peróxido de hidrogênio (H₂O₂), clorito de sódio (NaClO₂), hipoclorito de sódio (NaClO), estes que são os principais clareadores empregados nesse processo, com o intuito de eliminar a lignina restante presente na biomassa (MARAKANA; DEY; SAINI, 2021; VARSHNEY; MISHRA; GUPTA, 2021; ZAKI *et al.*, 2021). Na figura 9 é possível observar o que ocorre com a matéria prima durante o pré-tratamento.

Figura 9 - Efeito do pré-tratamento sob material de estudo



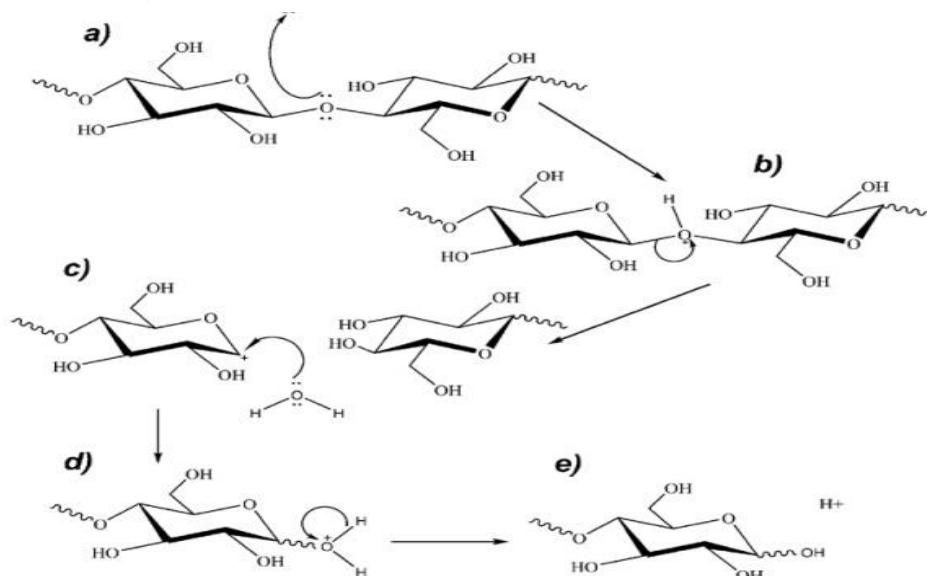
Fonte: Adaptado de Ferreira et al. (2019)

A eficiência da hidrólise ácida pode ser influenciada por diversos fatores, sendo eles: concentração do ácido, tempo, temperatura, além do pré-tratamento adotado (KHORAIRI *et al.*, 2021). Coelho *et al.* (2018) demonstraram a importância do pré-tratamento em seu trabalho, onde relataram que o bagaço da uva pré-tratado apresentou um índice de 80,1% de celulose, enquanto o bagaço não tratado apontou uma redução drástica, sendo detectado apenas 19,3% de celulose.

A hidrólise ácida é o método comumente aplicado devido seu baixo custo, pouco consumo de energia e tempo. Baseia-se no fato que, a cinética de reação na parte não cristalina é maior que na parte cristalina, devido que na fase não cristalina as cadeias são desordenadas, enquanto na fase cristalina é totalmente ordenada, como foi observado na figura 8 (ALMASHHADANI *et al.*, 2022; AMORIM *et al.*, 2020).

A hidrólise acarreta a clivagem das ligações glicosídicas β -1-4, o catalisador (ácido concentrado) protona o oxigênio da ligação glicosídica gerando uma instabilidade no átomo de oxigênio, ocasionando a quebra da ligação polimérica e assim fazendo com que a molécula fique susceptível a entrada de novos grupos funcionais na celulose via esterificação, dessa forma expandido as aplicações (LEE, ; HAMID; ZAIN, 2014; SHI, *et al.*, 2020; Brenes *et al.* 2021) o mecanismo de hidrólise ácida está exemplificado na figura 10.

Figura 10 - Mecanismo reacional da hidrólise ácida

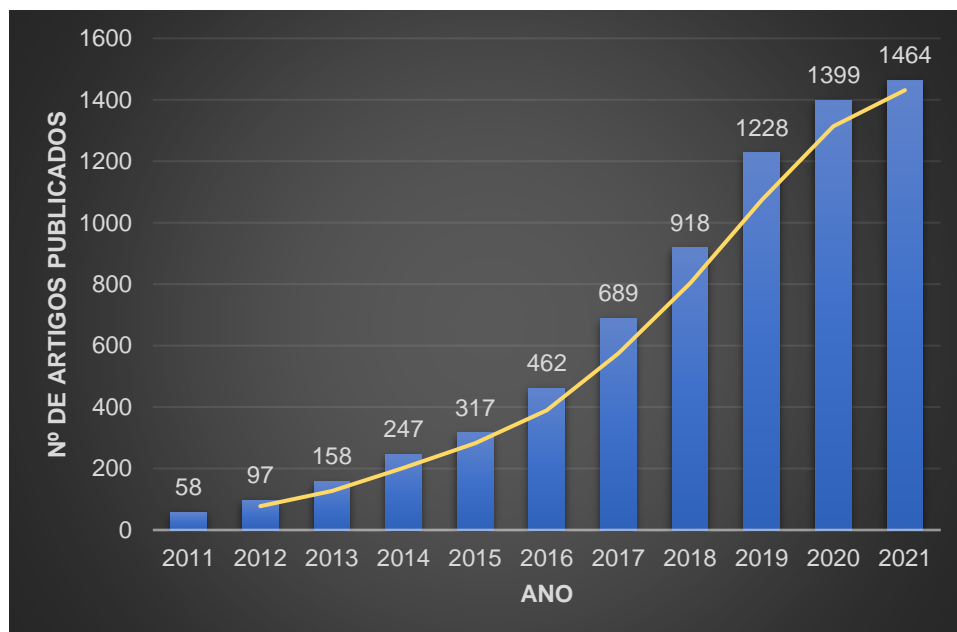


Fonte: Ogeda e Petri (2010)

4.9. APLICAÇÕES DA NANOCELULOSE

Atualmente, os materiais verdes vêm ganhando mais notoriedade, pelo fato de serem provenientes de fontes renováveis, sustentáveis e de fácil degradação, e é visto com bons olhos como ótimos substituintes para produtos derivados do petróleo (TRACHE *et al.*, 2020). A utilização da nanocelulose como material nano tecnológico vem ganhando atenção em pesquisas acadêmicas e na utilização industrial, devido as suas características únicas, como morfologia, cristalinidade, propriedades mecânicas, área superficial, biodegradabilidade e não toxicidade. Durante os anos de 2010 e 2017, foram registradas mais de 4500 patentes relevantes de nanocelulose em todo o mundo (CURVELLO; RAGHUWANSHI; GARNIER, 2019; SHI, Y. *et al.*, 2022). Na figura 11, é possível notar o aumento de publicações relacionadas a nanocelulose nos últimos 10 anos.

Figura 11 - Gráfico que demonstra o crescente aumento de artigos publicados relacionados a palavra-chave nanocelulose



Fonte: Web of Science (2022)

O estudo da aplicação de nanocelulose em nanogéis no campo da biomedicina vem ganhando visibilidade devido a combinação dos géis com os colóides, as suas dimensões fazem com que o encapsulamento de medicamentos seja realizado em escala nano, assim melhorando algumas características dos fármacos, como aumento de solubilidade de uma substância hidrofóbica, alta capacidade de carga assim como liberação controlada, o emprego da nanocelulose visa potencializar a entrega do fármaco em local específico amenizando efeitos colaterais (NICU; CIOLACU; CIOLACU, 2021; SHI, Y. *et al.*, 2022).

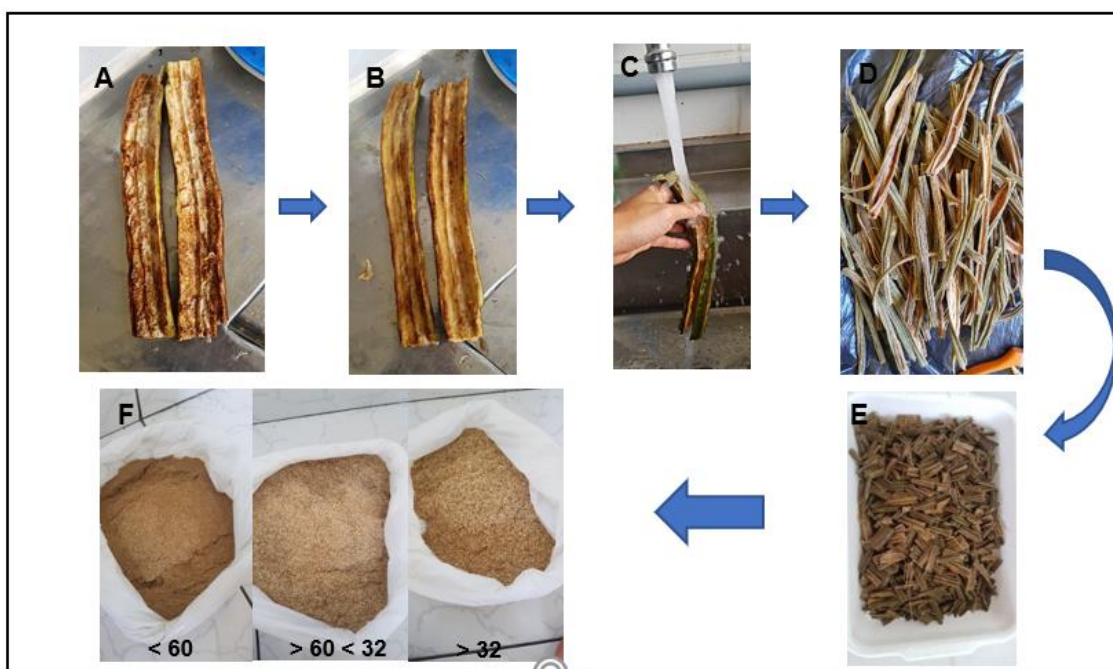
Shalauddin e colaboradores (2022) produziram um nanosensor baseado em uma matriz de nanocelulose-polipirrol, sendo assim livre de metais, e realizaram um estudo experimental eletroanalítico com o objeto de testar a eficiência desse nanosensor na detecção de paracetamol e ciprofloxacina.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. PREPARAÇÃO DO PÓ

Os frutos do ingá-cipó foram comprados de feirantes locais no município de Itacoatiara – AM. Inicialmente foi realizado a despolpa das cascas, seguida de uma lavagem com água. A secagem do material foi feita em estufa a 60 ± 2 °C, durante 24 h, de forma sequencial as cascas foram trituradas em moinho de facas do tipo Willey, o material triturado foi então peneirado até obterem-se partículas com um tamanho aproximado de 60 mesh (250 μ m), conforme apresentado na figura 12 (Metodologia adaptada de AVINASH *et al.*, 2021).

Figura 12 - Fluxograma das etapas do tratamento da matéria prima. A) Casca com polpa B) Casca após a despolpa C) Lavagem com água corrente D) Casca pós-secagem E) Casca triturada F) Casca peneirada



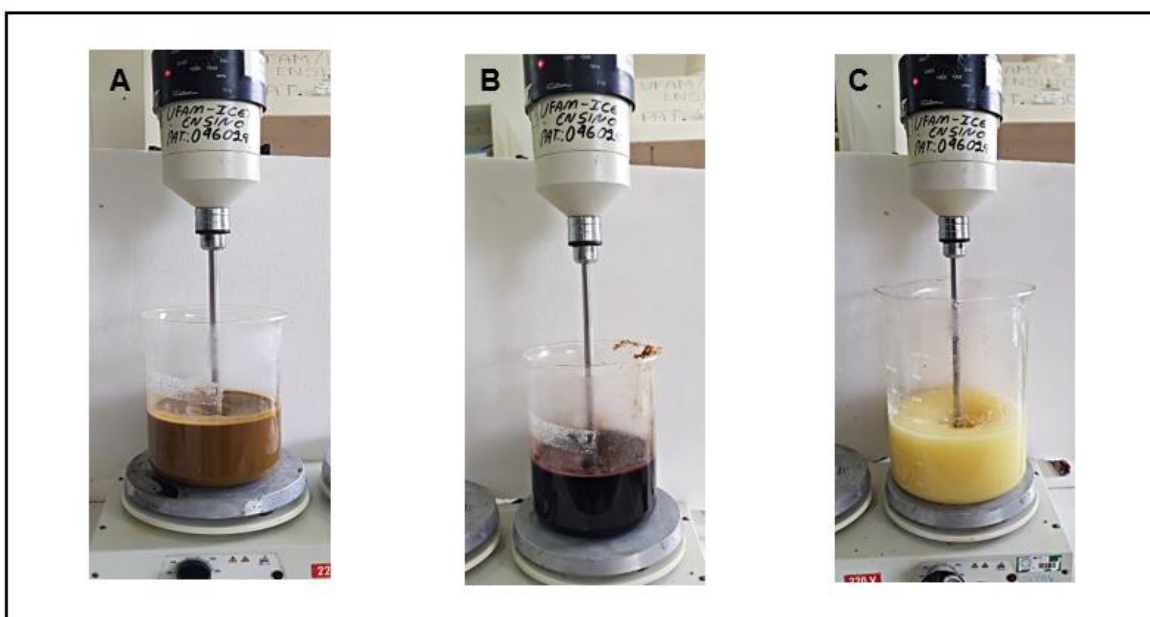
Fonte: O Autor (2021)

5.2. PRÉ TRATAMENTO DA AMOSTRA

O material obtido com tamanho granulométrico menor que 60 mesh, foi submetido a uma extração sequencial de hemicelulose e lignina metodologia adaptada de Bongao *et al.* (2020) e Rosa *et al.* (2010). Inicialmente o material passou por um tratamento com água, onde 100 g foram dispersas em 1 L de água destilada e aquecido até a temperatura de 90 °C, após atingir a temperatura o material ficou durante 20 min sob agitação mecânica, posteriormente foi

realizada uma filtração a vácuo, esta etapa teve como objetivo a eliminação de materiais solúveis em água, assim como a retirada de impurezas e parte da hemicelulose. Em seguida foi realizado o tratamento alcalino, utilizando 1 L de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, esta etapa foi realizada em duplicata e os dois tratamentos foram feitos durante uma hora a temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob agitação mecânica. Os tratamentos alcalinos tiveram a finalidade de eliminar lignina e hemicelulose presentes no material. A solução foi novamente filtrada e em sequência o pó foi submetido a 4 lavagens com água destilada, onde foi utilizado 500 mL, sob agitação com uma duração de 10 minutos em cada lavagem, para eliminar resíduos superficiais de solução de hidróxido de sódio. Após as lavagens encaminhou-se a amostra para estufa a uma temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Por último foi realizado a etapa de branqueamento, onde utilizou-se hipoclorito de sódio comercial (NaClO) 2,5% na proporção de 1:20 (m/V) durante uma hora a uma temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação. A solução foi filtrada a vácuo e secada em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h (Metodologia adaptada de Rosa et al. 2010 e Bongao et al. 2020). Os tratamentos com água, base e etapa de branqueamento estão expostos na figura 13.

Figura 13 - A) Tratamento com água B) Tratamento alcalino C) Branqueamento

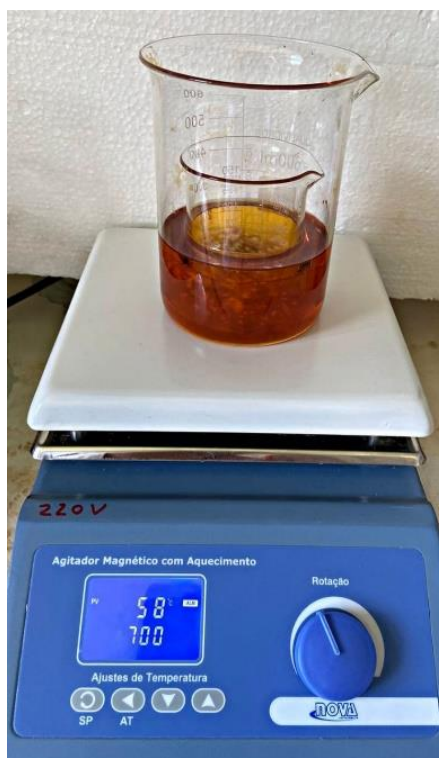


Fonte: O Autor (2022)

5.3. HIDRÓLISE ÁCIDA

A síntese da micro e nanocelulose foi realizada através de hidrólise ácida, utilizando ácido sulfúrico 64%. Foi pesado 5 g do material pré-tratado em um becker e foi adicionado o ácido em uma proporção 1:10 (m/V). Para realizar esse procedimento foi montado um sistema de banho de óleo com chapa magnética conforme mostrado na figura 14, tal sistema auxilia o controle da temperatura da hidrólise fazendo com que a mesma variasse menos. As condições de hidrólise foram variadas a fim de avaliar o efeito da temperatura e tempo de hidrólise. Foram adotadas as temperaturas de 45 e 60 ± 3 °C, com os tempos de 30, 45, 60 min. Após a hidrólise foi adicionado o dobro do volume de água destilada para parar a reação e conseqüentemente com a diluição do ácido a solução foi filtrada a vácuo.

Figura 14 - Sistema montado para realização das hidrólises.



Fonte: O Autor (2022)

A solução filtrada foi refrigerada a uma temperatura de 10 °C para posterior centrifugação. A solução foi depositada em tubos Falcon de 15 mL e centrifugada a 4000 rpm durante 10 min, processo este que foi realizado 5 vezes.

O material final obtido foi então encaminhado para proceder com sua caracterização.

5.4. CARACTERIZAÇÃO

Tanto as soluções coloidais quanto o material centrifugado foram encaminhados a Universidade Federal Sergipe – UFS, para realizar sua caracterização, físico-química e morfológica. Através de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de raios X (DRX), Microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (MEV e MET). Entretanto pequenas porções das amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) localizado na cidade de Manaus – AM, para uma caracterização prévia.

5.4.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os grupos funcionais do material foram investigados aplicando a espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (AGILENT, Modelo: Cary 630) equipado com um dispositivo ATR (Refletância Total Atenuada). As amostras foram inseridas no equipamento e foram registrados em uma faixa de varredura de 650 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 8 cm^{-1} e 128 varreduras.

Esta análise foi feita no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) localizado na cidade de Manaus - AM.

5.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO (MEV E MET)

As análises microscópicas foram realizadas no Centro Multiusuário em Nanotecnologia (CMNano) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). A morfologia do material *in natura* foi analisada usando microscópio eletrônico de varredura (HITACHI, Modelo: TM 3000) a uma tensão de aceleração de 5 kV. Já o tamanho e forma da NCC foram examinados usando microscópio eletrônico de

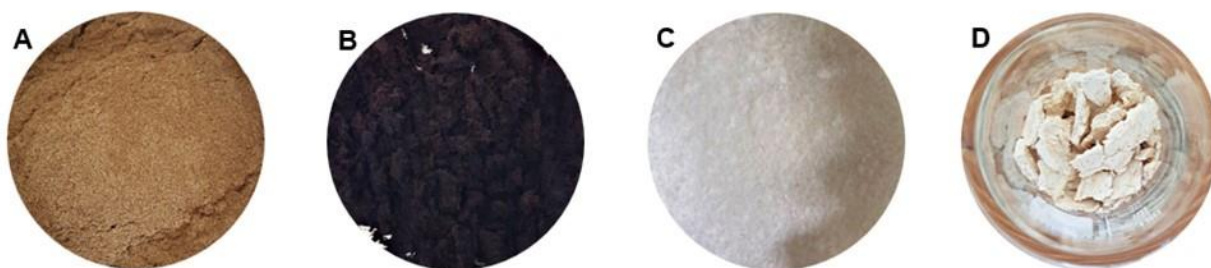
transmissão (JEOL, Modelo: JEM 1400 Plus) a uma tensão de aceleração de 120 kV.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. ASPECTO VISUAL DAS AMOSTRAS

Durante os procedimentos experimentais, foram realizadas observações quanto o aspecto visual da amostra, durante cada etapa de tratamento, podendo ser observado na figura 15.

Figura 15 - Aspectos físicos da casca do ingá-cipó durante as etapas de pré-tratamento A) *in natura* B) Pós-tratamento alcalino C) Pós branqueamento D) Material seco pós branqueamento



Fonte: O Autor (2022)

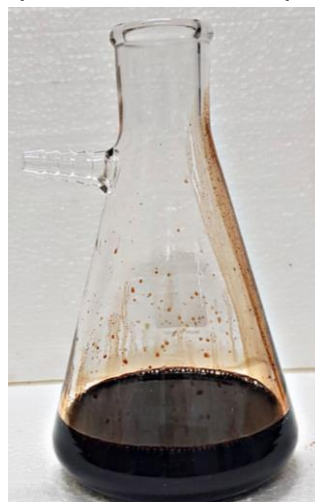
Após o tratamento alcalino é observado um escurecimento na coloração da amostra, isso se dá devido a solução alcalina solubilizar parte da lignina e hemicelulose presentes no material e assim iniciar o processo de dissociação da biomassa lignocelulósica, quebrando as ligações lignina-hemicelulose-celulose (RAHMANI *et al.*, 2022), gerando um licor negro (figura 16). A solubilização da lignina acontece pelo fato da base forte NaOH realizar a clivagem das ligações dos éteres nos grupos fenol tipo α -aril e β -aril e β -arílicos do tipo não fenólico, o que resulta em um aumento da hidrofiliabilidade da lignina (PRAJAPATI; KANGO, 2022)O tratamento alcalino é muito utilizado nessa etapa de deslignificação por três fatores principais, que são: (i) alta eficiência na remoção de lignina; (ii) remoção efetiva de grupos acetil e substituições urônicas da hemicelulose e (iii) o baixo custo, ocasionando uma redução da polimerização e aumento da área superficial da biomassa lignocelulósica, entretanto acarreta uma leve redução na cristalinidade da celulose, devido acarretar à hidrólise de éteres e redução no

grau do polimerização (ŁUKAJTIS *et al.*, 2018; STANLEY *et al.*, 2022). Posteriormente, quando realizada a lavagem do material o mesmo diminuiu um pouco sua coloração escura, essa diminuição de intensidade de cor é devido a retirada da lignina que estava presente de forma superficial na amostra. Como a lignina é uma molécula complexa com diversos grupos funcionais diferentes, se faz necessário o tratamento de branqueamento da biomassa para a realizar a retirada de lignina restante. Aparentemente, o processo de branqueamento mostrou-se eficiente, deixando parte das fibras de celulose expostas. Entretanto durante os processos de hidrólise foi constatado o escurecimento da amostra, essa nova coloração pode estar ligada a presença de lignina residual no material, uma vez que sua eliminação é complexa devido sua interação forte com a celulose e hemicelulose.

6.2. LICOR NEGRO

O licor negro é um sub-produto gerado através do tratamento alcalino, este apresenta alto teor de lignina. Os grupos funcionais presentes em sua estrutura como metóxi, fenólico, alcoólico, carbonil e aldeído, faz com a lignina apresente um potencial na aplicação em biocombustíveis e outros produtos de maior valor agregado (FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2017; JI *et al.*, 2022). Morya e colaboradores (2022) relatam que o licor negro proveniente do pré-tratamento de material lignocelulósico lenhoso pode apresentar até 42% de lignina em sua composição.

Figura 16 - Licor negro proveniente da etapa de tratamento alcalino



Fonte: O Autor (2022)

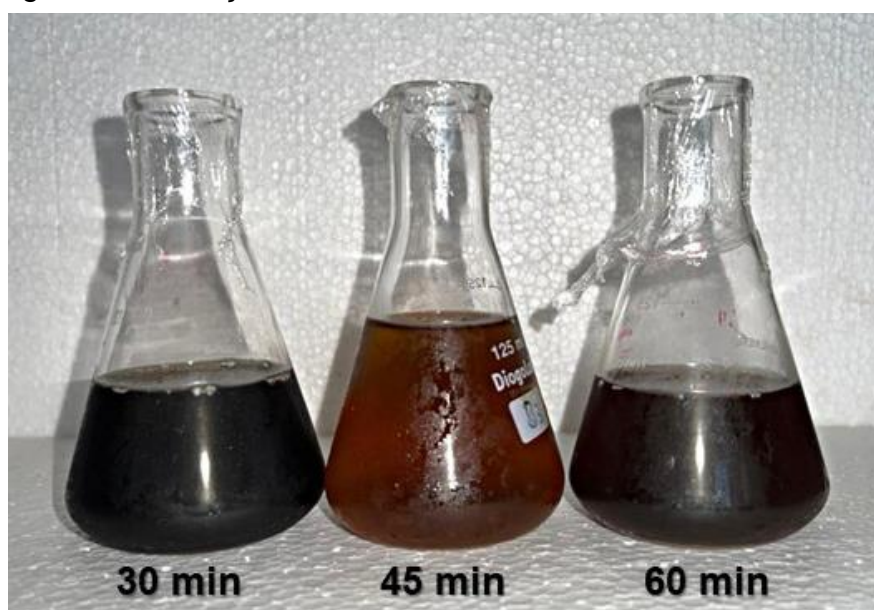
Este licor pode ser submetido a um processo de acidificação, levando o pH pra próximo de 3 para realizar a precipitação de lignina, em contrapartida esse processo pode vir a gerar sais, o que acaba dificultado sua posterior separação (LIU et al., 2022b). Curmi e colaboradores (2022) despolimerizaram a lignina do licor negro oriundo de cavaco de madeira dura, através do processo de gaseificação supercrítica da água e extraíram compostos fenólicos da fase líquida do licor negro utilizando acetato de etila. Desta forma é visto com bons olhos a utilização do licor negro proveniente deste trabalho, para futuros estudos e aplicações deste material.

A lignina proveniente de biomassa, vem sendo cada vez mais utilizada em diversos meios. Wang e colaboradores (2022a) utilizaram nanofibras de carbono derivada de lignina alcalina na produção de eletrocatalisador livre de metal, enquanto Yi e colaboradores (2022) adicionaram lignina a um hidrogel a base de carboximetil xilano e notaram que sua presença melhorou as propriedades mecânicas do hidrogel, como tensão de compressão e tenacidade.

6.3. HIDRÓLISES

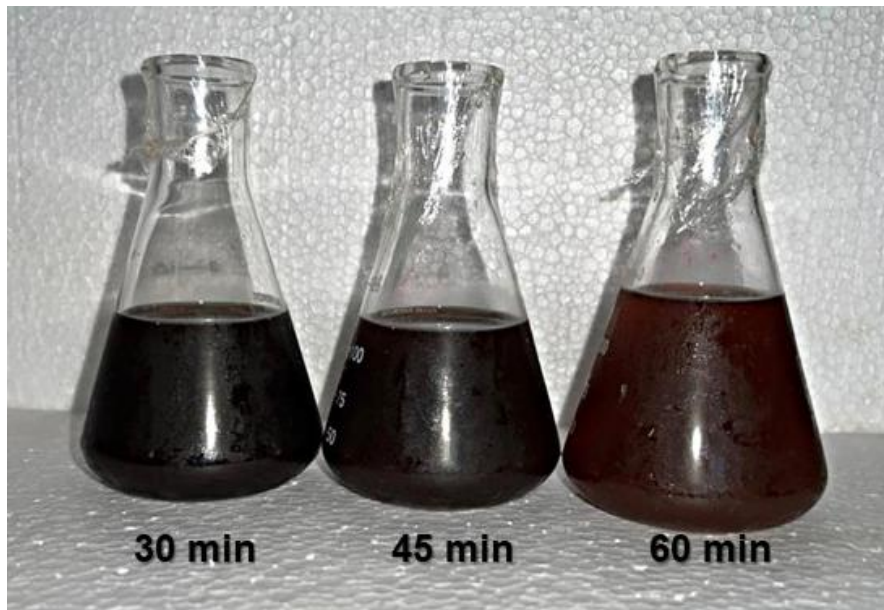
Os filtrados da hidrólise estão expostos nas figuras 17 e 18.

Figura 17 - Soluções coloidais das hidrólises realizadas a 45 °C



Fonte: O Autor (2022)

Figura 18 - Soluções coloidais das hidrólises realizadas a 60 °C

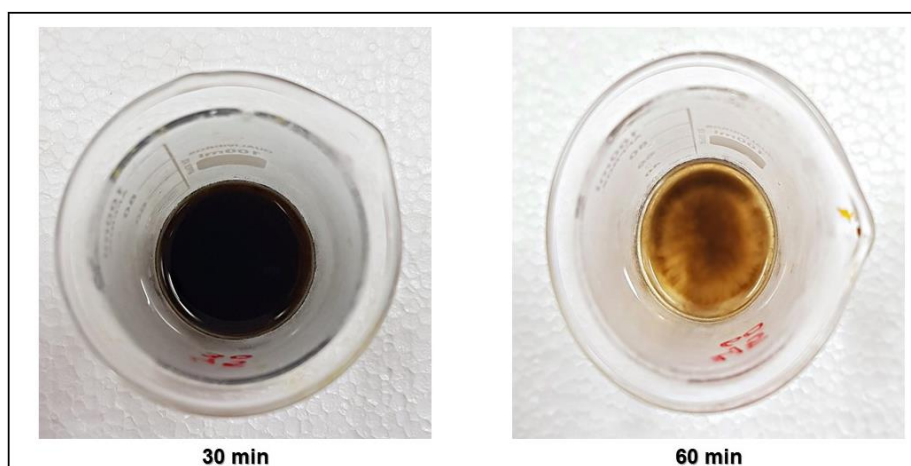


Fonte: O Autor (2022)

Como já descrito, as amostras voltaram a uma tonalidade escura, após as hidrólises resultando em soluções turvas, o que pode acusar a presença de material micro e nano celulósico suspenso em solução, o que pode ser notado após deixar as soluções hidrolisadas em repouso, onde foi observado material precipitado. Segundo Salas *et al.* (2014) soluções com alta concentração de nanocelulose cristalina dispersos formam um ordenamento helicoidal e conforme sua caracterização reológica forma um cristal líquido, conforme sua organização onde a água fica contida em uma matriz polimérica hidrofílica e assume propriedades de um fluido.

As soluções coloidais foram centrifugadas a 4000 rpm, para a obtenção dos cristais suspensos, entretanto esse processo foi parcialmente eficiente, devido que apenas as soluções hidrolisadas a temperatura de 45 °C, decantaram parte do material, já as soluções que foram hidrolisadas a 60 °C permaneceram-se turvas e o material presente não decantou. Isso pode ter ocorrido devido a influência da temperatura de hidrólise sob o tamanho do material obtido, pois uma maior temperatura diminui o tamanho dos cristais temperaturas maiores tendem a diminuir o tamanho da celulose cristalina (Wang *et al.*, 2020). Os materiais centrifugados são apresentados nas figuras 19.

Figura 19 - Vista superior dos materiais obtidos após centrifugação das hidrólises de 45 °C



Fonte: O Autor

É possível notar que a hidrólise de 45 °C e 30 min tem coloração mais forte que a de 60 min na mesma temperatura, essa coloração está relacionada a quantidade de material suspenso presente na amostra, pois devido a centrifugação ser realizada a uma rotação de 4000 rpm os cristais menores, não puderam ser recuperados, ocasionando uma menor quantidade presente na amostra de 60 min. Bongao e colaboradores (2020) relataram que quanto maior o tempo de hidrólise menores são as dimensões dos cristais obtidos. Este mesmo efeito também foi notado por Ilyas e seus colaboradores (2021).

Os materiais centrifugados foram condicionados em tubos de ensaio rosqueados conforme figura 20 e secados em estufa para realizar sua análise de rendimento presente na tabela 1.

Figura 20 - Material centrifugado seco



Fonte: O Autor (2022)

Tabela 1 - Rendimento das hidrólises de 45° C centrifugadas a 4000 rpm

Tempo de hidrólise (min)	Rendimento (g)
30	0,2435
60	0,1515

Fonte: O Autor (2022)

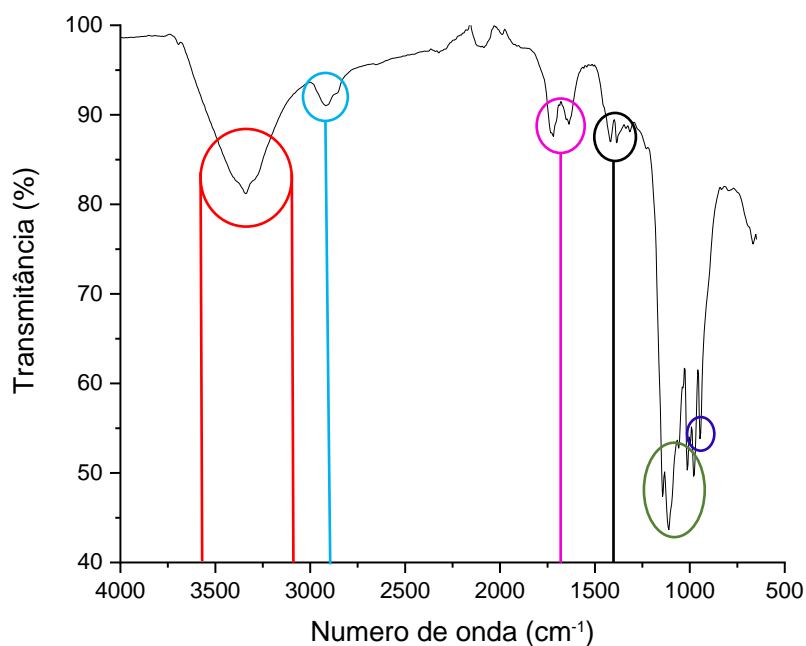
A hidrólise que ocorre pelo tempo de 30 min apresentou rendimento de 0,2435 g (4,85%) enquanto a de 60 min teve um rendimento de 0,1515 g (3,03%), a diferença de rendimento está ligada a diminuição dos cristais de celulose e devido a centrifuga de baixa rotação para a obtenção de material em escala nano, acredita-se que maior parte da NCC hidrolisada a 60 min, manteve-se suspensa em solução, como já citado por Bongao e colaboradores (2020). Portanto, acredita-se que o material obtido após centrifugação seja apenas microcelulose, pois o maior rendimento foi proveniente do menor tempo e temperatura de hidrólise. Levando em consideração que a centrifuga é de apenas 4000 rpm, ela não é eficiente para a sedimentação da nanocelulose cristalina o que explica a ineficiência da centrifugação das hidrólises de 60 °C, fazendo com que não fosse possível obter uma tabela de rendimento do material. Logo grande parte do material extraído permanece suspenso na solução coloidal. Dificultando a comparação do rendimento de nanocelulose cristalina com outros trabalhos.

O processo de hidrólise gerou uma grande quantidade de subproduto, muito parecido com um carvão, este carvão apresenta certa similaridade a um biochar. Notou-se que com a adição de mais etapas de pré tratamento a quantidade de carvão gerada diminuía. O biochar é um produto com alto teor de carbono proveniente de processos térmicos relacionadas a biomassa com baixos níveis de oxigênio (KAMARUDIN *et al.*, 2022).

6.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A figura 25 mostra o espectro de FTIR da amostra que foi hidrolisado a 60 °C e 30 min, essa espectroscopia foi realizada para observar os grupos funcionais presentes na estrutura e demonstrar se o material que estava sendo obtido apresentava picos característicos nanocelulose.

Figura 21 - Espectroscopia de FTIR do material obtido através da hidrólise de 60 °C e 30 min



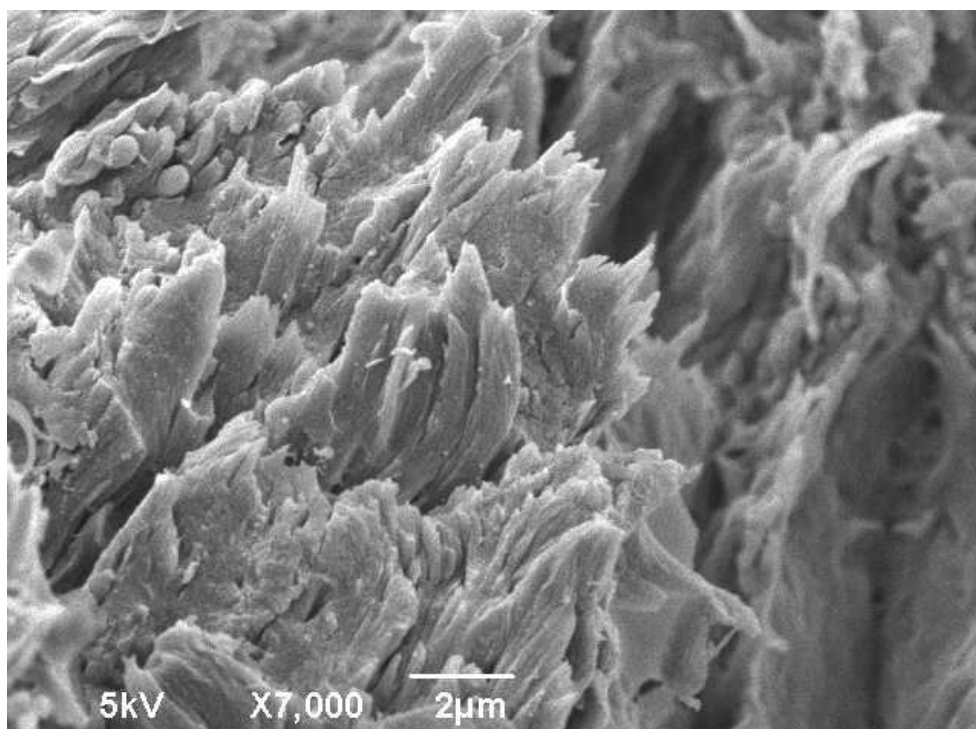
Fonte: O Autor (2022)

A presença de uma banda larga na faixa de 3200 a 3600 cm^{-1} , área circulado em vermelho, corresponde a vibração de alongamento de O-H, a banda em torno de 2900 cm^{-1} equivale ao estiramento das ligações C-H, que está representada pela cor azul claro (SQUINCA *et al.*, 2020). A banda destacada pela cor rosa em uma faixa entre 1650 e 1700 cm^{-1} é atribuída a curvatura de grupos carbonila de ésteres. Os sinais com destaque em preto em aproximadamente 1350 e 1400 cm^{-1} são típicos de flexão das ligações C-H e movimento de tesoura do grupo C-H₂ (NAIR; SAMBHUDEVAN; SHANKAR, 2019). As bandas na faixa de 1000 a 1125 cm^{-1} realçadas pela cor verde, podem ser atribuídos a vibrações das ligações C-O-C e estiramento das ligações C-OH, presentes no anel piranose e glicose, enquanto o último sinal que está na cor azul escuro em aproximadamente 900 cm^{-1} é referente a vibração de balanço da ligação C-H, a alta intensidade desses picos demonstra certa cristalinidade do material e pode ser devido as ligações β -glicosídicas dos monômeros de glicose da celulose, mostrando assim que a região amorfa foi removida (CHENG *et al.*, 2020; ILYAS *et al.*, 2021; KHAN *et al.*, 2021).

6.5. MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO (MEV E MET)

A figura 22 mostra uma imagem de MEV da fibra do ingá-cipó *in natura*. As figuras 23 e 24 apresentam imagens de MET dos materiais suspensos na solução coloidal que foi hidrolisada por 45 °C por 60 min.

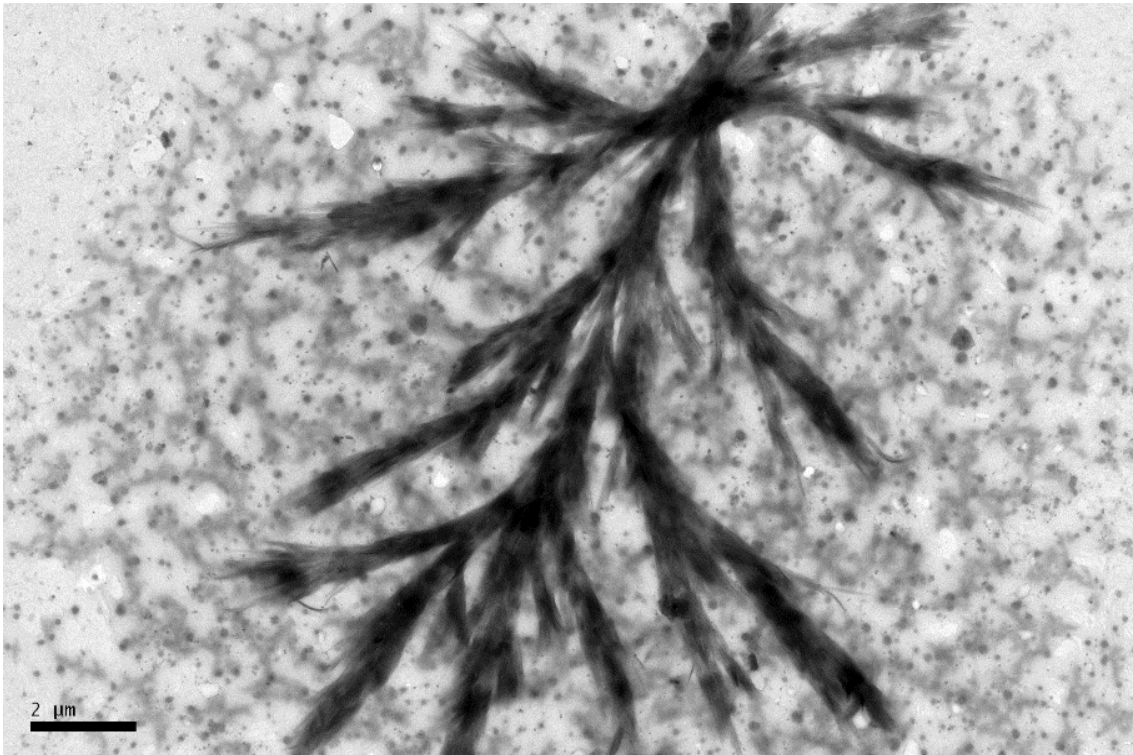
Figura 22 - Imagem de MEV da casca do ingá-cipó *in natura*



Fonte: O Autor (2022)

Nota-se que a morfologia das fibras do material *in natura*, apresenta os componentes não celulósicos agregados. De acordo com Biswal e colaboradores (2022) os componentes não celulósicos das BLC são hemicelulose e lignina em maior quantidade, assim como pectina e glicoproteínas em quantidade menor. (MZIMELA *et al.*, 2020) obtiveram uma imagem similar quando fizeram MEV do bagaço da cana de açúcar. O material *in natura* apresenta uma superfície aparentemente lisa, isso se dá devido a presença de ceras superficiais, algo que já havia sido notado por Saelee *et al.* (2016) em seu trabalho, quando fizeram imagens MEV do bagaço de cana-de-açúcar. Pode ser observado também a presença de materiais não celulósicos na superfície da fibra, o que pode ser pectina ou outras impurezas (SANKHLA; SARDAR; NEOGI, 2021).

Figura 23 - Imagem de TEM da fibra celulósica da hidrólise em 45 °C e 60 min

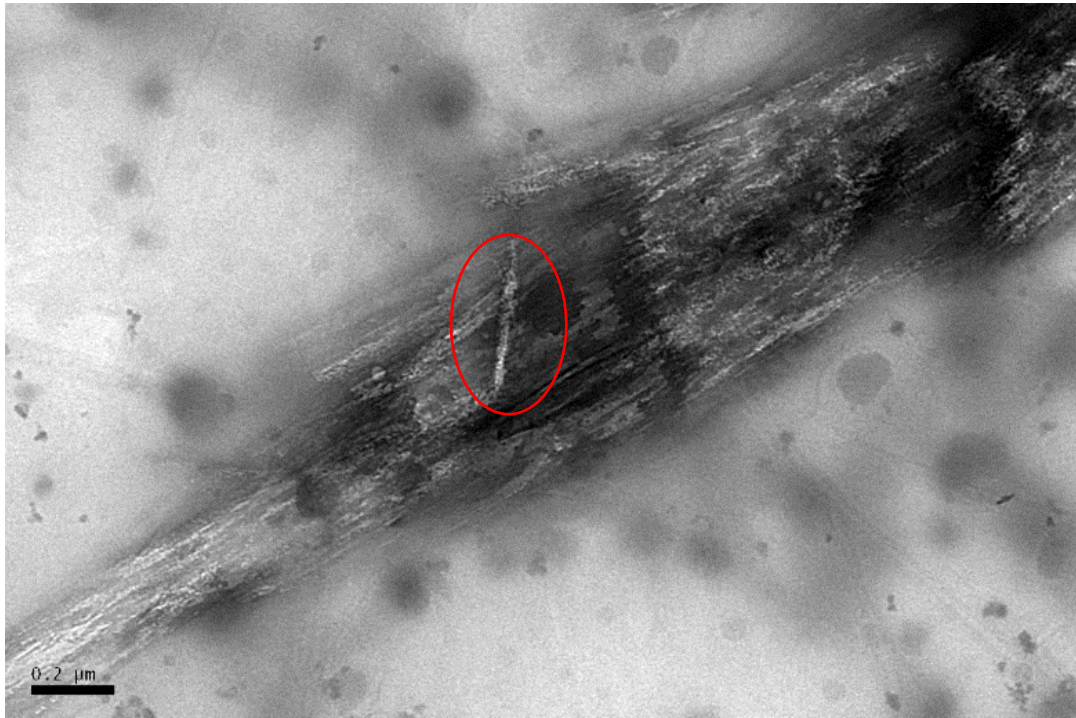


Fonte: O Autor (2022)

O MET é uma técnica bastante conhecida e utilizada para analisar a morfologia em escala nanométrica das NCCs seja em suspensão, quanto em estado sólido.

Na figura 23 é possível notar uma grande fibra de celulose junto de vários pontos pequenos em formato de esferas. Essas pequenas esferas apresentam características parecidas com a lignina em nanoescala. Tang e colaboradores (2020) ressaltam vários métodos de extração de nanopartículas de lignina, os métodos como auto-montagem e precipitação ácida, apresentam lignina em forma esférica em suas análises de MET. Deste modo o escurecimento da amostra durante a hidrólise ácida, pode estar ligado a presença dessas partículas de lignina em nanoescala, pois as mesmas precipitam-se em pH ácido e no MET se tornaram visíveis.

Figura 24 - Imagem MET da NCC obtida da hidrólise de 45 °C e 60 min, ampliação da figura 23



Fonte: O Autor (2022)

Na figura 24, podemos notar presença de nanocelulose cristalina. Através do MET é possível observar que os cristais são finos e alongados, e tornam-se visível inúmeros feixes em formato de agulha alinhados lado a lado, devido à alta força das ligações de hidrogênio ocasionados pela presença da ligação glicosídica β -1-4 conformadas a 180° eles se alinham de forma organizada extendendo-se lateralmente algo que já foi notado por diversos pesquisadores (CHU *et al.*, 2020; SAINORUDIN *et al.*, 2021). Ao centro da imagem, circulado em vermelho é possível notar um cristal de nanocelulose disperso, o que demonstra o formato de agulha da NCC.

6.6. CARVÃO

Após a filtragem do material hidrolisado foi obtido um resíduo com características físicas de um carvão como já citado anteriormente, este subproduto foi encaminhado para análises na Universidade Federal de Sergipe, este pode vir a ser utilizado como biochar, sendo direcionado a aplicações como

agente adsorvente e corretor de solo. Na figura 25 está presente parte do carvão produzido nas reações de hidrólise.

Figura 25 - Carvão gerado através do processo de hidrólise ácida



Fonte: O Autor (2022)

Tradicionalmente o biochar é produzido através da pirólise de material vegetal (KAMARUDIN *et al.*, 2022), acredita-se que o processo de hidrólise pode ser uma nova forma viável de produção de biochar. Dentre as formas de utilização de biochar a mais comum utilizada é como agente adsorvente, podendo ser encontrado diversos trabalhos onde o biochar é produzido de uma fonte de resíduo agroindustrial ou florestal, por exemplo, Li e colaboradores (2022) elaboraram biochars provenientes de lascas de madeira de amora e canela, que foram utilizados como adsorventes para remover cádmio (Cd) e atrazina (At) da água e obtiveram resultados satisfatórios em suas aplicações.

Outra forma de se utilizar biochar, pode ser na correção de deficiências do solo, Ng e colaboradores (2022) utilizaram biochar produzido da casca do amendoim modificado com fosforo (P), e investigaram sua eficiência para correção do solo e influência sob a qualidade do desenvolvimento da planta medicinal *Pseudostellaria heterophylla*. Notaram que o biochar modificado com 3% de fosforo estimulou o rendimento do tubérculo.

7. CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado, foi verificado que é possível extrair micro e nanocelulose cristalina da casca do fruto do ingá-cipó via hidrólise ácida, tal extração pode ser confirmado pelas imagens do MET. Através da espectroscopia de FTIR pode observar a presença dos grupos funcionais típicos da molécula de celulose, levando a crer a eficiência do trabalho.

Os pré-tratamentos realizados antecedendo o processo de hidrólise mostraram-se satisfatórios. O licor negro, um subproduto gerado em grande quantidade durante o pré-tratamento, pode vir a ser reaproveitado em novos estudos para a obtenção de lignina, assim como o carvão gerado através do processo de hidrólise pode vir a ser utilizado como um biochar.

8. FUTURAS PERSPECTIVAS

Os resultados do trabalho mostram-se satisfatórios, para futuras perspectivas vale a pena considerar a adição de mais etapas de tratamento alcalino assim como branqueamento do material, para uma maior eficiência da remoção de lignina presente no material. Com uma otimização do processo para elevar o rendimento, considera-se destinar a nanocelulose produzida para a tentativa de produzir álcool em gel, substituindo a carboximetilcelulose (CMC). Os subprodutos gerados durante todo o processo, também devem vir a serem explorados para futuras aplicações, é visto com bons olhos realizar a caracterização do carvão gerado na hidrólise, para a produção de biochar.

9. REFERÊNCIAS

- ABRIL SALTOS, R. V. *et al.* “Crecimiento inicial de *Eugenia stipitata*, *Inga spectabilis* e *Inga edulis* en Napo, Ecuador”. **Agronomía Mesoamericana**, v. 29, n. 2, p. 275, 2018.
- ALMASHHADANI, A. Q. *et al.* “Nanocrystalline cellulose isolation via acid hydrolysis from non-woody biomass: Importance of hydrolysis parameters”. **Carbohydrate Polymers**, v. 286, p. 119285, 2022.
- ALVES, G. DE A. D. *et al.* “Obtainment of an enriched fraction of *Inga edulis*: identification using UPLC-DAD-MS/MS and photochemopreventive screening”. **Preparative Biochemistry and Biotechnology**, v. 50, n. 1, p. 28–36, 2020.
- AMORIM, J. D. P. DE *et al.* “Plant and bacterial nanocellulose: production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review”. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 851 – 869, 2020.
- ANDRADE, F. R. *et al.* “Formulação de substratos alternativos na formação inicial de mudas de ingazeiro”. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 14, n. 4, p. 234–239, 2015.
- AVINASH, G. P. *et al.* “Polymer extraction from processed lignocellulosic biomass water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) for the potential biological activities”. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 9218–9226, 2021.
- BACHA, E. G. “Response Surface Methodology Modeling, Experimental Validation, and Optimization of Acid Hydrolysis Process Parameters for Nanocellulose Extraction”. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 40, p. 176–185, 2022.
- BAGHEL, R. S.; REDDY, C. R. K.; SINGH, R. P. “Seaweed-based cellulose: Applications, and future perspectives”. **Carbohydrate Polymers**, v. 267, p. 118241, 2021.
- BHAT, A. H. *et al.* “Cellulose an ageless renewable green nanomaterial for medical applications: An overview of ionic liquids in extraction, separation and dissolution of cellulose”. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 750–777, 2019.
- BIMESTRE, T. A. *et al.* “Hydrodynamic cavitation for lignocellulosic biomass pretreatment: a review of recent developments and future perspectives”. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 9, n. 1, p 1-16 1 dez. 2022
- BISWAL, A. K. *et al.* Composition and yield of non-cellulosic and cellulosic sugars in soluble and particulate fractions during consolidated bioprocessing of poplar biomass by *Clostridium thermocellum*. **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**, v. 15, n. 1, 2022.

BONGAO, H. C. *et al.* “Micro/nanocellulose from waste Pili (*Canarium ovatum*) pulp as a potential anti-ageing ingredient for cosmetic formulations”. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 275-280, 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Amazônia, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/ptbr/assuntos/ecossistemas-1/biomas/amazonia>. Acesso em: 20 de Fev. 2022.

CÁMARA, E. *et al.* “Data mining of *Saccharomyces cerevisiae* mutants engineered for increased tolerance towards inhibitors in lignocellulosic hydrolysates”. **Biotechnology Advances**, p. 107947, 2022.

CHEN, X. *et al.* “Structure–property–degradability relationships of varisized lignocellulosic biomass induced by ball milling on enzymatic hydrolysis and alcoholysis”. **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**, v. 15, n. 1, 2022.

CHENG, M. *et al.* “Facile and rapid one–step extraction of carboxylated cellulose nanocrystals by H₂SO₄/HNO₃ mixed acid hydrolysis”. **Carbohydrate Polymers**, v. 231, 2020.

CHU, Y. *et al.* “Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review”. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 116892, 2020.

CIPRIANO, D. F. *et al.* “Potential and limitations of ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy to determine the lignin content of lignocellulosic feedstock”. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, 2020.

CURMI, H. *et al.* “Extraction of phenolic compounds from sulfur-free black liquor thanks to hydrothermal treatment before the production of syngas for biofuels”. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 181, p. 105489, 2022.

CURVELLO, R.; RAGHUWANSHI, V. S.; GARNIER, G. “Engineering nanocellulose hydrogels for biomedical applications”. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 267, p. 47–61, 2019.

DONGRE, M.; SURYAWANSHI, V. B. “Analysis of cellulose based nanocomposites & potential applications”. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, p. 3476–3482, 2021.

DU, Z. *et al.* “Driving an in vitro multienzymatic cascade of laminaribiose biosynthesis from non-food cellulose with balancing the precursor supply”. **Industrial Crops and Products**, v. 182, 2022.

DUBEY, A. *et al.* “Functionally gradient magnesium-based composite for temporary orthopaedic implant with improved corrosion resistance and osteogenic properties”. **Biomedical Materials (Bristol)**, v. 16, n. 1, 2021.

EMBRAPA. Seleção de estirpes de rizóbio de alta eficiência na fixação de nitrogênio para *Inga edulis* Mart. Em condições estéreis. Boletim de pesquisa e desenvolvimento, n. 103, p. 22, 2020.

FALCÃO, M. D. A.; Clement, C. R. “Fenologia e produtividade do Ingá-Cipó (*Inga edulis*) na Amazônia Central”. **Acta amazônica**, v. 30 n.2, p. 173-180, 2000.

FARIA, B. DE F. H. *et al.* “Evaluation of weight loss and high heating value from biomasses during fungal degradation by NIR spectroscopy”. **Fuel**, v. 320, 2022.

FAROOQ, A. *et al.* “Novel Pretreatment Performance Evaluation for Cellulose Nanofibrils Extraction from *Ficus natalensis* Barkcloth”. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 4, p. 1547–1559, 2022.

FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J. *et al.* “Lignin depolymerization for phenolic monomers production by sustainable processes”. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, p. 622–631, 2017.

FIGUEIREDO, M. F. *et al.* “Intraspecific and interspecific polyploidy of Brazilian species of the genus *Inga* (Leguminosae: Mimosoideae)”. **Genetics and Molecular Research**, v. 13, n. 2, p. 3395–3403, 2014.

FIGUEIREDO, P. *et al.* “Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications”. **Progress in Materials Science**, v. 93, p. 233–269, 2018.

FONSECA-GARCÍA, A.; JIMÉNEZ-REGALADO, E. J.; AGUIRRE-LOREDO, R. Y. “Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers”. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, p. 117009, 2021.

FREITAS, A. F. *et al.* “*Inga edulis* Mart. intercropped with pasture improves soil quality without compromising forage yields”. **Agroforest Systems**, v. 94, p. 2355–2366, 2020.

FREITAS, F. A. *et al.* “Biological evaluation and quantitative analysis of antioxidant compounds in pulps of the Amazonian fruits bacuri (*Platonia insignis* Mart.), ingá (*Inga edulis* Mart.), and uchi (*Sacoglottis uchi* Huber) by UHPLC-ESI-MS/MS”. **Journal of Food Biochemistry**, v. 42, n. 1, 2018.

GÖKKAYA, D. S. *et al.* “The Journal of Supercritical Fluids Hydrothermal gasification of the isolated hemicellulose and sawdust of the white poplar (*Populus alba* L.)”. **J. of Supercritical Fluids**, v. 162, p. 104846, 2020.

HU, B. *et al.* “Advances on the fast pyrolysis of biomass for the selective preparation of phenolic compounds”. **Fuel Processing Technology**, v. 237, 2022.

HUANG, L. Z. *et al.* “Recent Developments and Applications of Hemicellulose From Wheat Straw: A Review”. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, p. 440, 2021

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE atualiza limites de municípios no mapa da Amazônia legal. Geociências, 2021. DISPONÍVEL EM: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012->

agencia-de-noticias/noticias/30958-ibge-atualizalimites-de-municipios-no-mapa-da-amazonia-legal. ACESSO EM: 20 FEV. 2022.

ILANIDIS, D. *et al.* "Effects of redox environment on hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass under acidic conditions". **Bioresource Technology**, v. 319, p. 124211, 2021.

ILYAS, R. A. *et al.* "Effect of hydrolysis time on the morphological, physical, chemical, and thermal behavior of sugar palm nanocrystalline cellulose (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr)". **Textile Research Journal**, v. 91, n. 1–2, p. 152–167, 2021.

JAIN, V.; GHOSH, S. "Biotransformation of lignocellulosic biomass to xylitol: an overview". **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-19, 2021

JESÚS DUEÑAS-MAS, M. *et al.* "Modified nanocellulose as promising material for the extraction of gold nanoparticles". **Microchemical Journal**, v. 138, p. 379–383, 2022.

JI, H. *et al.* "A hydrotrope pretreatment for stabilized lignin extraction and high titer ethanol production". **Bioresources and Bioprocessing**, v. 9, n. 1, 2022.

JOSEPH, B. *et al.* "Cellulose nanocomposites: Fabrication and biomedical applications". **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, n. 4, p. 223–237, 2020.

JUSTINO, G. C. *et al.* "Nitrogen used strategies of nodulated amazonian legume: *Inga edulis*". **Journal of Tropical Forest Science**, v. 29, n. 1, p. 1-9, 2017.

KAMARUDIN, N. S. *et al.* "Biochar: A review of its history, characteristics, factors that influence its yield, methods of production, application in wastewater treatment and recent development". **Biointerface Research in Applied Chemistry**. v. 12. n. 6, p. 7914-7926, 2021.

KARTHÄUSER, J. *et al.* "Lignin and lignin-derived compounds for wood applications—A review". **Molecules**. v. 26, n. 9, p. 2533, 2021.

KHAN, A. *et al.* "Isolation and production of nanocrystalline cellulose from conocarpus fiber". **Polymers**, v. 13, n. 11, 2021.

KHORAIRI, A. N. S. A. *et al.* "A Review on Agro-industrial Waste as Cellulose and Nanocellulose Source and Their Potentials in Food Applications". **Food Reviews International**, p. 1-26, 2021.

KHUI, P. L. N.; RAHMAN, M. R.; BAKRI, M. K. BIN. "A review on the extraction of cellulose and nanocellulose as a filler through solid waste management". **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, 2021.

KOUADRI, I.; SATHA, H. "Extraction and characterization of cellulose and cellulose nanofibers from *Citrullus colocynthis* seeds". **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 787–796, 2018.

LANGARI, M. M. *et al.* "Isolation of Nanocellulose from Broomcorn Stalks and Its Application for Nanocellulose/Xanthan Film Preparation". **Chemistry Select**, v. 4, n. 41, p. 11987–11994, 2019.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: Structure and chemical process. **Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

LEE, J.; PARK, K. Y. "Impact of hydrothermal pretreatment on anaerobic digestion efficiency for lignocellulosic biomass: Influence of pretreatment temperature on the formation of biomass-degrading byproducts". **Chemosphere**, v. 256, p. 127116, 2020.

LI, B.; LIU, N.; ZHAO, X. "Response mechanisms of *Saccharomyces cerevisiae* to the stress factors present in lignocellulose hydrolysate and strategies for constructing robust strains". **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**, v. 15, n. 1, p. 1-20, 2022.

LI, Y.; QI, B.; WAN, Y. "Separation of monosaccharides from pretreatment inhibitors by nanofiltration in lignocellulosic hydrolysate: Fouling mitigation by activated carbon adsorption". **Biomass and Bioenergy**, v. 136, p. 105527, 2020.

LIAO, J. J. *et al.* "Current advancement on the isolation, characterization and application of lignina". **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 162, p. 985-1024, 2020.

LIMA, N. M.; SANTOS, V. N. C.; LA PORTA, F. A. "Chemodiversity, bioactivity and chemosystematics of the genus *Inga* (FABACEAE): A brief review". **Revista Virtual de Quimica**, p. 459-473, 2018.

LIU, H. *et al.* "Biomedical Applications of Hemicellulose-Based Hydrogels". **Current Medicinal Chemistry**, v. 27, n. 28, p. 4647–4659, 2020.

LIU, W. *et al.* "Cellulose Nanopaper: Fabrication, Functionalization, and Applications". **Nano-Micro Letters**, v. 14, n. 1, p. 1-27, 2022a.

LIU, XIAOCHEN *et al.* "Activated carbon induced hydrothermal carbonization for the treatment of cotton pulp black liquor". **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102733, 2022b.

LIU, XINXIN *et al.* "Hemicellulose from Plant Biomass in Medical and Pharmaceutical Application: A Critical Review". **Current Medicinal Chemistry**, v. 26, n. 14, p. 2430–2455, 2019.

LOUIS, A. C. F.; VENKATACHALAM, S.; GUPTA, S. "Innovative strategy for rice straw valorization into nanocellulose and nanohemicellulose and its application". **Industrial Crops and Products**, v. 179, p. 114695, 2022.

LUCKMAN, S. S. *et al.* "Influence of the incorporation of Kraft lignin to the urea-formaldehyde adhesive on the technological properties of conventional chipboards". **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 49, n. 131, 2021.

ŁUKAJTIS, R. *et al.* "Optimization of saccharification conditions of lignocellulosic biomass under alkaline pre-treatment and enzymatic hydrolysis". **Energies**, v. 11, n. 4, 2018.

MA, C. *et al.* "Multifunctional Lignin-Based Composite Materials for Emerging Applications". **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, p. 511, 2021.

MACEDA, A. *et al.* "Lignin: composition, synthesis and Evolution". **Madera y Bosques**, v. 27, n. 2, 2021.

MAHMUD, N.; ROSENTRATER, K. A. "Life-cycle assessment (LCA) of different pretreatment and product separation technologies for butanol bioprocessing from oil palm frond". **Energies**, v. 13, n. 1, 2019.

MAJUMDAR, R. *et al.* "Recovery of Cellulose Nanofiber from Lignocellulosic Biomass: Recent Trends and Applications". **Current Analytical Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 917–935, 2020.

MARAKANA, P. G.; DEY, A.; SAINI, B. "Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: Synthesis, characterization, modification, and potential applications". **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106606, 2021.

MASLENNIKOV, A. *et al.* "Recycled Paper Sludge (RPS)-Derived Nanocellulose: Production, Detection and Water Treatment Application". **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 12, n. 6, 2022.

MATHIAS, D. J.; KUMAR, S.; RANGARAJAN, V. "An investigation on citrus peel as the lignocellulosic feedstock for optimal reducing sugar synthesis with an additional scope for the production of hydrolytic enzymes from the aqueous extract waste". **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 20, 2019.

MEHANNY, S. *et al.* "Spanish poplar biomass as a precursor for nanocellulose extraction". **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 15, 2021.

MENEZES, C. W. G. DE *et al.* "*Iphimeis dives* (Coleoptera Chrysomelidae): First Report on *Inga edulis* (Fabaceae) in Brazil and Data on its Biology". **Florida Entomologist**, v. 101, n. 2, p. 345–347, 2018.

MIYASHIRO, D.; HAMANO, R.; UMEMURA, K. "A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocellulose and carbon nanotubes". **Nanomaterials**, v. 10, n. 2, p. 186, 2020.

MOKHENA, T. C.; JOHN, M. J. "Cellulose nanomaterials: new generation materials for solving global issues". **Cellulose**, v. 27, n. 3, p. 1149-1194, 2020.

MORYA, R. *et al.* "Recent advances in black liquor valorization". **Bioresource Technology**, v. 350, p. 126916, 2022.

MOTA, F. A. S. *et al.* "Pirólise da biomassa lignocelulósica: Uma revisão pyrolysis of lignocellulose biomass: A review". **Rev. GEINTEC**, v. 5, p. 2511-2525, 2015.

- MZIMELA, Z. N. T. *et al.* “Comparison of cellulose extraction from sugarcane bagasse through alcali”. **Materials Research**, v. 21, n. 6, 2020.
- NAIR, A. R.; SAMBUDEVAN, S.; SHANKAR, B. “Synthesis, characterization and dye removal properties of cellulose nanocrystals embedded natural rubber latex composite”. **Cellulose chemistry and technology**, v. 53, p. 263-270, 2019.
- NAZ, S.; ALI, J. S.; ZIA, M. “Nanocellulose isolation characterization and applications: a journey from non-remedial to biomedical claims”. **Bio-Design and Manufacturing**. v. 2, n. 3, p. 187-212, 2019.
- NG, C. W. W. *et al.* “Effects of phosphorus-modified biochar as a soil amendment on the growth and quality of *Pseudostellaria heterophylla*”. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 2022.
- NGUYEN, L. T. *et al.* “Valorization of industrial lignin to value-added chemicals by chemical depolymerization and biological conversion”. **Industrial Crops and Products**, v. 161, p. 113219, 2021.
- NICU, R.; CIOLACU, F.; CIOLACU, D. E. “Advanced functional materials based on nanocellulose for pharmaceutical/medical applications”. **Pharmaceutics**, v. 13, n. 8, p. 1125, 2021.
- Ogeda, T. L.; Petri, D. F. “Hidrólise enzimática de biomassa”. **Química nova**, v. 33 n. 7, p. 1549-1558, 2021.
- PATIL, T. V. *et al.* “Nanocellulose, a versatile platform: From the delivery of active molecules to tissue engineering applications”. **Bioactive Materials**, v. 9, p. 566–589, 2022.
- PERUMAL, A. B. *et al.* “Nanocellulose: Recent trends and applications in the food industry”. **Food Hydrocolloids**, v. 127, p. 107484, 2022.
- PIREDA, S. *et al.* “Morpho–anatomical and ultrastructural analysis of extrafloral nectaries in *Inga edulis* (Vell.) Mart. (Leguminosae)”. **Nordic Journal of Botany**, v. 36, n. 7, p. 1–11, 2018.
- PIRES, J. R. A. *et al.* “Micro and nanocellulose extracted from energy crops as reinforcement agents in chitosan films”. **Industrial Crops and Products**, v. 186, p. 115247, 2022.
- PORTO, D. S. *et al.* “Symbiotic effectiveness of bradyrhizobium ingae in promoting growth of *Inga edulis* mart. Seedlings”. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 41, 2017.
- POVEDA-GIRALDO, J. A.; SOLARTE-TORO, J. C.; CARDONA ALZATE, C. A. “The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review.” **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 110688, 2021.
- PRADHAN, D. *et al.* “Emerging technologies for the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass”. **Carbohydrate Polymers**, v. 285 p. 119258, 2022.

PRAJAPATI, B. P.; KANGO, N. "Evaluation of alkali black liquor recycling for rice straw delignification and its effect on enzymatic saccharification". **Industrial Crops & Products**, v. 180, 2022.

RABBI, M. A. *et al.* "Ag impregnated sub-micrometer crystalline jute cellulose particles: Catalytic and antibacterial properties". **Carbohydrate Polymers**, v. 233, p. 115842, 2020.

RAHMANI, A. M. *et al.* "Pretreatment methods to enhance solubilization and anaerobic biodegradability of lignocellulosic biomass (wheat straw): Progress and challenges". **Fuel**, v. 319, 2022.

RANA, A. K.; FROLLINI, E.; THAKUR, V. K. "Cellulose nanocrystals: Pretreatments, preparation strategies, and surface functionalization". **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 1554–1581, 2021.

RANA, S. S.; GUPTA, M. K. "Isolation of nanocellulose from hemp (*Cannabis sativa*) fibers by chemo-mechanical method and its characterization". **Polymer Composites**, v. 41, n. 12, p. 5257–5268, 2020.

RANJBAR, F. M.; KARRABI, M.; SHAHNAVAZ, B. "Bioconversion of wheat straw to energy via anaerobic co-digestion with cattle manure in batch-mode bioreactors (Experimental investigation and kinetic modeling)". **Fuel**, v. 320, 2022.

RASHID, S. *et al.* "Extraction and Characterization of Cellulose and Cellulose Nanowhiskers from Almond Shell Biomass, Metal Removal and Toxicity Analysis". **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 1705–1720, 2022.

RATH, S. *et al.* "Response surface methodology mediated optimization of Lignin peroxidase from *Bacillus mycoides* isolated from Simlipal Biosphere Reserve, Odisha, India". **Journal of Genetic Engineering and Biotechnology**, v. 20, n. 1, 1 dez. 2022.

ROLLO, A. *et al.* "Genetic diversity and hybridization in the two species *Inga ingoides* and *Inga edulis*: potential applications for agroforestry in the Peruvian Amazon". **Annals of Forest Science**, v. 73, n. 2, p. 425–435, 2016.

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, 2010.

ROSA, R. P. *et al.* "Preparation and Characterization of 3D-Printed Biobased Composites Containing Micro- or Nanocrystalline Cellulose". **Polymers**, v. 14, n. 9, p. 1886, 2022.

SAINORUDIN, M. H. *et al.* "Investigation of the Structural, Thermal and Morphological Properties of Nanocellulose Synthesised from Pineapple Leaves and Sugarcane Bagasse". **Current Nanoscience**, v. 18, n. 1, p. 68–77, 2021.

SANKHLA, S.; SARDAR, H. H.; NEOGI, S. “Greener extraction of highly crystalline and thermally stable cellulose micro-fibers from sugarcane bagasse for cellulose nano-fibrils preparation”. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, p. 117030, 2021.

SHAKEEL, U. *et al.* “Structure and integrity of sequentially extracted lignin during poplar (alkaline) pretreatment”. **Process Biochemistry**, v. 117, p. 198–208, 2022.

SHALAUDDIN, M. *et al.* “A metal free nanosensor based on nanocellulose-polypyrrole matrix and single-walled carbon nanotube: Experimental study and electroanalytical application for determination of paracetamol and ciprofloxacin”. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 18, p. 100691, 2022.

SHEN, Y. “A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products”. **Biomass and Bioenergy**, v. 134, p. 105479, 2020.

SHENG, Y. *et al.* “Enzymatic conversion of pretreated lignocellulosic biomass: A review on influence of structural changes of lignina”. **Bioresource Technology**, v. 324, p. 124631, 2021.

SHI, H. *et al.* “Two-step hydrolysis method for monosaccharide composition analysis of natural polysaccharides rich in uronic acids”. **Food Hydrocolloids**, v. 101, 2020.

SHI, Y. *et al.* “Functionalization of nanocellulose applied with biological molecules for biomedical application: A review”. **Carbohydrate Polymers**, v. 285, 2022.

SILVA, E. M. *et al.* “Improving the desorption of *Inga edulis* flavonoids from macroporous resin: Towards a new model to concentrate bioactive compounds”. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 4, p. 558–564, 2013.

SONG, K. *et al.* “A green and environmental benign method to extract cellulose nanocrystal by ball mill assisted solid acid hydrolysis”. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 1169–1175, 2018.

SQUINCA, P. *et al.* “Nanocellulose Production in Future Biorefineries: An Integrated Approach Using Tailor-Made Enzymes”. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 5, p. 2277–2286, 2020.

SRIVASTAVA, D. *et al.* “Electronic band structures of pristine and chemically modified cellulose allomorphs”. **Carbohydrate Polymers**, v. 243, p. 116440, 1 set. 2020. Acesso em: 22 set. 2022.

STANLEY, J. T. *et al.* “Potential pre-treatment of lignocellulosic biomass for the enhancement of biomethane production through anaerobic digestion - A review”. **Fuel**, v. 318, 2022.

TAN, X. *et al.* “Preparation and Characterization of corn husk nanocellulose coating on electrospun polyamide 6”. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, n. 6, p. 4529–4540, 2022.

TANG, Q. *et al.* "Lignin-based nanoparticles: A review on their preparations and applications". **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2471, 2020.

TAUCHEN, J. *et al.* "Phenolic composition, antioxidant and anti-proliferative activities of edible and medicinal plants from the peruvian amazon". **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 26, n. 6, p. 728–737, 1 nov. 2016.

TCHUENMOGNE, A. M. T. *et al.* "Ingacamerounol, a new flavonol and other chemical constituents from leaves and stem bark of *Inga edulis* mart". **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 34, n. 12, p. 3859–3862, 2013.

TIAN, X. *et al.* "Simultaneous adsorption of As(III) and Cd(II) by ferrihydrite-modified biochar in aqueous solution and their mutual effects". **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 2022.

TORGBO, S.; QUAN, V. M.; SUKYAI, P. "Cellulosic value-added products from sugarcane bagasse". **Cellulose**, v. 28, n. 9, p. 5219-5240, 2021.

TRACHE, D. *et al.* "Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications". **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 392, 2020.

UL HAQ, I. *et al.* "Advances in Valorization of Lignocellulosic Biomass towards Energy Generation". **Catalysts**, v. 11, 2021.

VARSHNEY, S.; MISHRA, N.; GUPTA, M. K. "Progress in nanocellulose and its polymer based composites: A review on processing, characterization, and applications". **Polymer Composites**, v. 42, n. 8, p. 3660–3686, 2021.

VLAMINCK, L. *et al.* "Lignin inspired phenolic polyethers synthesized via ADMET: Systematic structure-property investigation". **European Polymer Journal**, v. 95, p 503-513, 2017.

WANG, F. *et al.* "Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage". **Journal of Energy Chemistry**, v. 57, p. 247–280, 2021.

WANG, H. *et al.* "Highly Efficient Preparation of Functional and Thermostable Cellulose Nanocrystals via H₂SO₄ Intensified Acetic Acid Hydrolysis". **Carbohydrate Polymers**, v. 239, 2020.

WANG, Y. *et al.* "B, N, F tri-doped lignin-derived carbon nanofibers as an efficient metal-free bifunctional electrocatalyst for ORR and OER in rechargeable liquid/solid-state Zn-air batteries". **Applied Surface Science**, v. 598, p. 153891, 2022.

WU, J. H.; HE, C. Y. "Advances in Cellulose-Based Sorbents for Extraction of Pollutants in Environmental Samples". **Chromatographia**, v. 82, n. 8, p. 1151-1169, 2019.

YADAV, C. *et al.* "Plant-based nanocellulose: A review of routine and recent preparation methods with current progress in its 51 applications as rheology

modifier and 3D bioprinting”. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, p. 1586-1616, 2021.

YANG, J. *et al.* “Cellulose, hemicellulose, lignin, and their derivatives as multi-components of bio-based feedstocks for 3D printing”. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 116881, 2020.

YI, Y. *et al.* “A green composite hydrogel based on xylan and lignin with adjustable mechanical properties, high swelling, excellent UV shielding, and antioxidation properties”. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 28, 2022.

YU, O.; KIM, K. H. “Lignin to materials: A focused review on recent novel lignin applications”. **Applied Sciences**, v. 10, n. 13, p. 4626, 2020.

YU, S. *et al.* “Nanocellulose from various biomass wastes: Its preparation and potential usages towards the high value-added products. **Environmental Science and Ecotechnology**, v. 5, p. 100077, 2021.

ZAKI, M. *et al.* “Microbial treatment for nanocellulose extraction from marine algae and its applications as sustainable functional material”. **Bioresource Technology Reports**, v. 16, p. 100811, 2021.

ZHENG, D. *et al.* “Isolation and characterization of nanocellulose with a novel shape from walnut (*Juglans regia* L.) shell agricultural waste”. **Polymers**, v. 11, n. 7, 2019.

ZHU, R. *et al.* “Valorization of industrial xylan-rich hemicelluloses into water-soluble derivatives by in-situ acetylation in EmimAc ionic liquid”. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 457–463, 2020.