

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**TEREZA LONGARAY RODRIGUES**

**PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DOS RESÍDUOS DE  
CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.)**

**Bagé**

**2024**

**TEREZA LONGARAY RODRIGUES**

**PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DOS RESÍDUOS DE  
CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.)**

Dissertação apresentada ao Curso de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Gabriela Silveira da Rosa

**Bagé**

**2024**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

R696p Rodrigues, Tereza Longaray

Produção de nanofibras de celulose a partir dos resíduos de  
casca de acácia-negra (Acacia mearnsii De Wild.) / Tereza  
Longaray Rodrigues.

125 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2024.

"Orientação: André Ricardo Felkl de Almeida".

1. Resíduo lignocelulósico. 2. Nanomaterial. 3. Celulose.  
4. Eco-friendly. I. Título.

**Tereza Longaray Rodrigues**

**PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DOS RESÍDUOS DE CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (Acacia mearnsii De Wild.)**

Dissertação/Tese apresentada ao Programa de (Nome do Programa) da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre/Doutor em (Área do mestrado ou doutorado).

Dissertação defendida e aprovada em: 01 de dezembro de 2023.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida  
Orientador  
(Unipampa)

---

Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe  
(UFSM)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mariana Agostini de Moraes  
(UNICAMP)



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 01/12/2023, às 12:00, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Eduardo Hiromitsu Tanabe, Usuário Externo**, em 01/12/2023, às 15:28, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Mariana Agostini de Moraes, Usuário Externo**, em 04/12/2023, às 15:29, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1310842** e o código CRC **3FD62671**.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por seu infinito amor e misericórdia.

À minha família por todo apoio nos dias difíceis, especialmente ao meu pai, pela compreensão por minhas ausências, incentivo em buscar meus sonhos, e amor incondicional, vocês são e sempre serão a minha base em toda e qualquer estação. Ao Marco por todo amor, apoio, compreensão, cumplicidade, parceria, e por ser esse mar de calma.

Aos meus maravilhosos orientadores, prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida e prof<sup>ta</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela Silveira da Rosa, que estiveram ao meu lado durante essa árdua (porém maravilhosa) jornada. Minha mais sincera gratidão pelos puxões de orelha, que me estimularam a dar meu melhor, e também pelos incentivos em seguir em frente nessa carreira. Tenham certeza de que este trabalho só foi possível devido à orientação e dedicação de cada um de vocês, serei eternamente grata pelos anos de parceria na pesquisa!

Ao pessoal do grupo da Acácia: Paula, Júlio Cardoso, Ana, Deyvid, André, Marco e Isabela, por toda ajuda nos experimentos, risadas, conhecimentos compartilhados, dedicação, amizade, e por acreditarem nesse trabalho. Minha mais sincera gratidão também ao Nicolas, Júlio Chilanti e à Daniela, que mesmo não estando trabalhando oficialmente conosco sempre nos socorreram nos dias difíceis. Que venham mais neutralizações e verificações de pH!

Aos técnicos dos laboratórios da Engenharia Química 1101, 1111, 2107 e 2108, Valéria Mesquita Rondon, Thays Ritta Soares, Cecília Cougo, Ricardo Zottis, Vanessa Rosseto e Anderson Cagliari, por estarem sempre dispostos a ajudar.

Aos técnicos dos laboratórios 1304 e 2106 da Engenharia de Alimentos, Luciano Almeida e Candice Dias, por todo auxílio especialmente nas etapas finais do trabalho.

Aos professores Dr. Wladimir Hernandez Flores, Dr. André Gündel, Dr. Flavio André Pavan e Dr. Eduardo Ceretta Moreira pelas análises de caracterização.

Ao Grupo de Pesquisa em Engenharia de Processos e Sistemas Particulados (GPEPSP) por todo apoio, trocas de experiências e oportunidades.

“Eu o instruirei e o ensinarei no caminho que você deve seguir; eu o aconselharei e cuidarei de você”.

Salmos 32:8 (NVI)

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o reaproveitamento dos resíduos da casca de acácia-negra a fim de empregá-la como matéria-prima para a produção de nanocelulose. Para isto, avaliou-se a performance de três pré-tratamentos químicos (alcalino, *acetosolv* e *organosolv*) baseado no seu rendimento e teor de lignina *klason* residual no material. O pré-tratamento alcalino apresentou os melhores resultados, promovendo uma remoção completa de lignina *klason*. Desta forma, foi desenvolvido um planejamento experimental fatorial 2<sup>3</sup> visando avaliar a influência dos parâmetros concentração (4-8% m/v), temperatura (50-80°C) e tempo de processo (1,5-3,5 h) na obtenção de um material rico em celulose. O planejamento fatorial indicou que os melhores resultados foram atingidos ao empregar solução de NaOH 6% (m/v), a 65°C durante 2,5h, permitindo redução no teor de lignina de 90,94% e rendimento de 63,24%. A etapa de branqueamento promoveu a obtenção de um material rico em celulose com rendimento de 78,28±1,48% e sem a presença de lignina. A análise termogravimétrica do material confirmou a redução no teor de lignina e hemicelulose, sugerindo, ainda, um aumento na cristalinidade do material como resultado dos pré-tratamentos. A análise de DRX indicou a presença de celulose do tipo I, bem como corroborou a remoção de componentes não-celulósicos e o aumento na cristalinidade após cada etapa do pré-tratamento. A confirmação da eficiência dos procedimentos empregados foi obtida pela microscopia eletrônica de varredura, a qual indicou alterações morfológicas condizentes com o descrito anteriormente. Na busca por rotas de produção de nanocelulose ambientalmente amigáveis, foi possível observar que o emprego da técnica de ultrassom de alta intensidade promoveu a obtenção das nanofibras de celulose (CNF) por meio da ultrasonicação de uma suspensão de celulose microcristalina 1% (m/v), em temperatura ambiente por 30 min. O rendimento do procedimento foi correspondente a 3,01±0,52%, promovendo a obtenção de nanopartículas com diâmetro entre 9 e 28 nm, conforme indicado pela análise de microscopia de força atômica. Foi possível identificar a presença de grupos funcionais característicos das CNF através na análise de FTIR, bem como uma redução em algumas bandas. A respeito da análise de DRX, identificou-se que foram mantidos os planos cristalinos (011), (-111), (022) e (-231) característicos da presença de celulose tipo I. Observou-se, ainda, uma redução no índice de cristalinidade de 88,14 para 52,21% relacionada a alterações nos cristalitos em virtude do procedimento ultrassônico. A análise termogravimétrica indicou uma redução na estabilidade térmica relacionada a alteração no índice de cristalinidade do material. Por fim, foi possível concluir que o emprego dos resíduos da casca de acácia-negra na forma de material precursor para obtenção de celulose, e posteriormente nanocelulose, consiste em uma alternativa promissora a respeito do seu reaproveitamento. No entanto, vale ressaltar que ainda são necessários estudos aprofundados acerca dos efeitos das condições experimentais do ultrassom de alta intensidade nas propriedades morfológicas e cristalinas das nanofibrilas de celulose.

Palavras-chave: Resíduo lignocelulósico; nanomaterial; celulose; *eco-friendly*.



## ABSTRACT

The present work aimed to reuse the black wattle bark residues in order to use it as raw material for the production of nanocellulose. Thus, it was carried out an evaluation of three chemical pretreatments (alkaline, *acetosolv*, and *organosolv*) based on its yield and lignin *klason* residual on material. The alkaline pretreatment promoted the obtaining of best results, leading to a complete removal of *klason* lignin. Therefore, it was developed an experimental factorial design  $2^3$  aiming to evaluate the influence of parameters concentration (4-8% m/v), temperature (50-80°C) and reaction time (1.5-3.5 h) in obtaining of cellulose rich material. This study indicated that the best results were achieved by the employment of NaOH solution 6% (m/v), at 65°C for 2.5 h, allowing a 90.94% reduction in *klason* lignin content and a yield equal to 63.24%. The bleaching step promoted the obtaining of a rich-cellulose material with a yield of  $78.28 \pm 1.48\%$  without the presence of lignin. Thermogravimetric analysis indicated a reduction in the lignin and hemicellulose content, also suggesting an increase in the crystallinity of the material after the employment of each pretreatment step. XRD analysis suggested the presence of type I cellulose, as well as corroborated the removal on non-cellulosic compounds and the increase in crystallinity after the pretreatments. SEM analysis confirmed the alkaline pretreatment efficiency, indicating morphological changes consistent with described earlier. Aiming to use eco-friendly procedures, it was observed that the HIUS procedure promoted the obtaining of cellulose nanofibrils by the ultrasonication of a suspension of microcrystalline cellulose 1% (wt%), at room temperature for 30 minutes. The yield obtained was equal to  $3.01 \pm 0.52\%$ , promoting the obtaining of nanoparticles with diameter in the range of 9 to 28 nm, as indicated by the atomic force microscopy. It was possible to notice the presence of functional groups that characterizes CNF by the FTIR analysis, as well as the reduction of some bands due to the HIUS mechanism. Regarding the XRD analysis, it was notice that the crystalline planes (011), (-111), (022) and (-231) were maintained indicating the presence of cellulose type I. It was also observed a reduction on crystallinity index of 88.14 to 52.21% which was related to the ultrasonic procedure. Thermogravimetric analysis indicated a reduction on thermal stability related to an alteration on material crystallinity, as well as to the drying method. Finally, it was possible to conclude that the use of black wattle bark residues as raw material for cellulose obtaining is a potential alternative related to its reuse. However, it was detected the need for further studies about the effect of high intensity ultrasound experimental conditions on crystalline and morphological properties of cellulose nanofibers.

Keywords: Lignocellulosic residue; nanomaterial; cellulose; eco-friendly.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Região de origem da Acácia-negra na Austrália.....	17
Figura 2 – Países com plantio de Acácia-negra no mundo.....	19
Figura 3 – Diagrama estrutural dos resíduos lignocelulósicos .....	27
Figura 4 – Estrutura química da celulose .....	28
Figura 5 – Polimorfos de celulose e rotas de obtenção .....	29
Figura 6 – Monômeros da hemicelulose .....	30
Figura 7 – Monômeros da lignina.....	31
Figura 8 – Alteração na estrutura lignocelulósicas após o pré-tratamento.....	33
Figura 9 – Propriedades da nanocelulose .....	38
Figura 10 – Aspecto morfológico da nanocelulose (a) cristalina (casca de acácia-negra) e (b) fibrilada (bagaço de laranja).....	39
Figura 11 – Mecanismo de produção da nanocelulose via hidrólise acida .....	42
Figura 12 – Mecanismo de ação do método oxidação-TEMPO.....	45
Figura 13 – Mecanismo do ultrassom de alta intensidade.....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – <i>Ranking</i> de municípios gaúchos produtores de Acácia-negra .....	20
Tabela 2 – Aplicações da Acácia-negra e seus subprodutos .....	21
Tabela 3 – <i>Ranking</i> dos municípios gaúchos produtores de casca de Acácia-negra .....	23
Tabela 4 – Propriedades da casca de Acácia-negra esgotada.....	24

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais aspectos da Acácia-negra ( <i>Acacia mearnsii</i> De Wild.) .....	18
Quadro 2 – Composição de diferentes resíduos agroindustriais .....	26
Quadro 3 – Aplicações dos resíduos lignocelulósicos .....	32
Quadro 4 – Aplicação de pré-tratamentos a diferentes biomassas .....	34
Quadro 5 – Variações na polpação <i>organosolv</i> .....	37
Quadro 6 – Comparação de propriedades em relação ao tipo de nanocelulose.....	40
Quadro 7 – Classificação dos métodos de produção de nanocelulose .....	41

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1.	Acácia-negra.....	17
2.1.1.	Aspectos gerais.....	17
2.1.2.	Aplicações da acácia-negra.....	21
2.1.3.	Propriedades da casca de acácia-negra esgotada.....	23
2.2.	Resíduos lignocelulósicos.....	24
2.2.1.	Aspectos gerais.....	24
2.2.1.1.	Celulose.....	28
2.2.1.2.	Hemicelulose.....	29
2.2.1.3.	Lignina.....	30
2.2.2.	Desenvolvimento tecnológico no reaproveitamento de resíduos.....	31
2.2.3.	Pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos.....	32
2.2.3.1.	Alcalino.....	35
2.2.3.2.	Organosolv.....	36
2.3.	Nanocelulose.....	37
2.3.1.	Aspectos gerais.....	37
2.3.2.	Métodos para obtenção da nanocelulose.....	41
2.3.2.1.	Hidrólise ácida.....	42
2.3.2.2.	Hidrólise enzimática.....	43
2.3.2.3.	Oxidação-TEMPO.....	44
2.3.2.4.	Ultrassom de alta intensidade (HIUS).....	45
2.3.3.	Produção de nanocelulose a partir de resíduos agroindustriais.....	47
4.	ARTIGOS.....	48
4.1.	Artigos publicados.....	48
4.1.1.	Artigo 1 (Revista da 17ª Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa – Congrega Urcamp).....	48
4.1.2.	Artigo 2 (Revista Environmental Science and Pollution Research).....	61
4.2.	Artigos para publicação.....	75

4.2.1.	Artigo 3 (Submetido na Revista da 18ª Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa – Congrega Urcamp).....	75
4.2.2.	Artigo 4 (A ser submetido na revista Materials Chemistry and Physics).....	84
3.	CONCLUSÃO.....	102
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
	REFERÊNCIAS.....	105

## 1. INTRODUÇÃO

A acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) consiste em uma planta nativa da região sudeste da Austrália a qual, devido à sua fácil adaptação a diferentes condições ambientais e alta produtividade, foi introduzida em outras regiões do planeta, inclusive no Brasil <sup>1,2</sup>. A inserção da acacicultura em solo brasileiro se deu no ano de 1918, concentrando-se predominantemente no estado do Rio Grande do Sul, e sendo realizada principalmente por pequenos e médios produtores, que atualmente são responsáveis por aproximadamente 60% das plantações <sup>2-5</sup>.

O cultivo da acácia-negra é realizado visando a obtenção de dois produtos principais, sendo estes a sua madeira e casca. A casca corresponde a cerca de 10 a 12,5% da massa da árvore, sendo considerada a fonte mais abundante de tanino vegetal com elevada qualidade, em que estes compostos representam aproximadamente 30% da sua massa seca <sup>1,3,6-8</sup>. Desta forma, este material é convencionalmente empregado como matéria-prima no processo de extração de taninos em escala industrial, o qual é responsável pela geração de elevados volumes de resíduos denominados casca de acácia-negra esgotada <sup>9-11</sup>. Devido à sua disponibilidade, esta biomassa tem sido alvo de diversas pesquisas visando o seu reaproveitamento, tais como a produção de materiais adsorventes<sup>12-16</sup>, geração de energia<sup>17</sup>, biogás <sup>18</sup>, e produção de nanocelulose <sup>19</sup>.

A nanocelulose é identificada como um material em escala nanométrica amplamente conhecido em decorrência das suas propriedades, as quais envolvem elevada razão de aspecto, baixa densidade, superfície quimicamente adaptável, biodegradabilidade, elevadas propriedades mecânicas, entre outras <sup>20-22</sup>. O emprego de resíduos agroindustriais como matéria-prima na produção de nanocelulose consiste em um tópico de interesse em diversas pesquisas na última década. Desta forma, alguns exemplos de materiais estudados recentemente consistem em cascas de eucalipto<sup>23</sup>, fibras de cacho de frutas de palmeira<sup>24</sup>, casca abacaxi<sup>25</sup>, espiga de milho<sup>26</sup>, mesocarpo de coco verde<sup>27</sup>, fibra de algaroba<sup>28</sup>, casca de soja<sup>29</sup>, casca de cacau<sup>30,31</sup>, fibra de rami<sup>31</sup>, resíduos da casca de acácia-negra<sup>19</sup>, entre outros.

Há diversas rotas para produção deste material, destacando-se os métodos de hidrólise ácida<sup>32,33</sup>, hidrólise enzimática<sup>34,35,29,31,33,36-38</sup>, oxidação-TEMPO<sup>39-41</sup>, ultrassom de alta intensidade<sup>42-48</sup>, e outros. Vale ressaltar que alguns destes métodos promovem a geração de resíduos danosos ao meio ambiente, desta forma, visando minimizar o impacto ambiental,

diversas pesquisas têm sido conduzidas almejando a produção de nanopartículas de celulose através de procedimentos denominados *eco-friendly*. A técnica de ultrassom de alta intensidade (HIUS) consiste em uma metodologia considerada ambientalmente amigável e de baixo custo, quando comparado a outros métodos, em virtude do seu mecanismo de funcionamento, o qual promove a transformação de microfibras de celulose em nanofibras por meio do processo de cavitação<sup>47,49</sup>.

Os estudos a respeito da produção de nanocelulose a partir dos resíduos da casca de acácia-negra se limitam ao emprego da técnica de hidrólise ácida, sendo registrada apenas a produção de nanocristais de celulose<sup>19,50</sup>. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo aliar o reaproveitamento de resíduos agroindustriais da casca de acácia-negra ao emprego da técnica de ultrassom de alta intensidade (HIUS) a fim de produzir nanofibras de celulose, sendo essa uma pesquisa inédita. Para isto, o desenvolvimento do trabalho foi dividido em três etapas: 1) Avaliação de duas biomassas (caroço de azeitona e resíduos da casca de acácia-negra), em que se selecionou a casca de acácia-negra como material precursor nas etapas posteriores; 2) Estudo de diferentes metodologias, bem como uma avaliação das suas condições experimentais, a fim de obter uma fração rica em celulose; e por fim, 3) Produção das nanofibras de celulose via ultrassom de alta intensidade (HIUS).



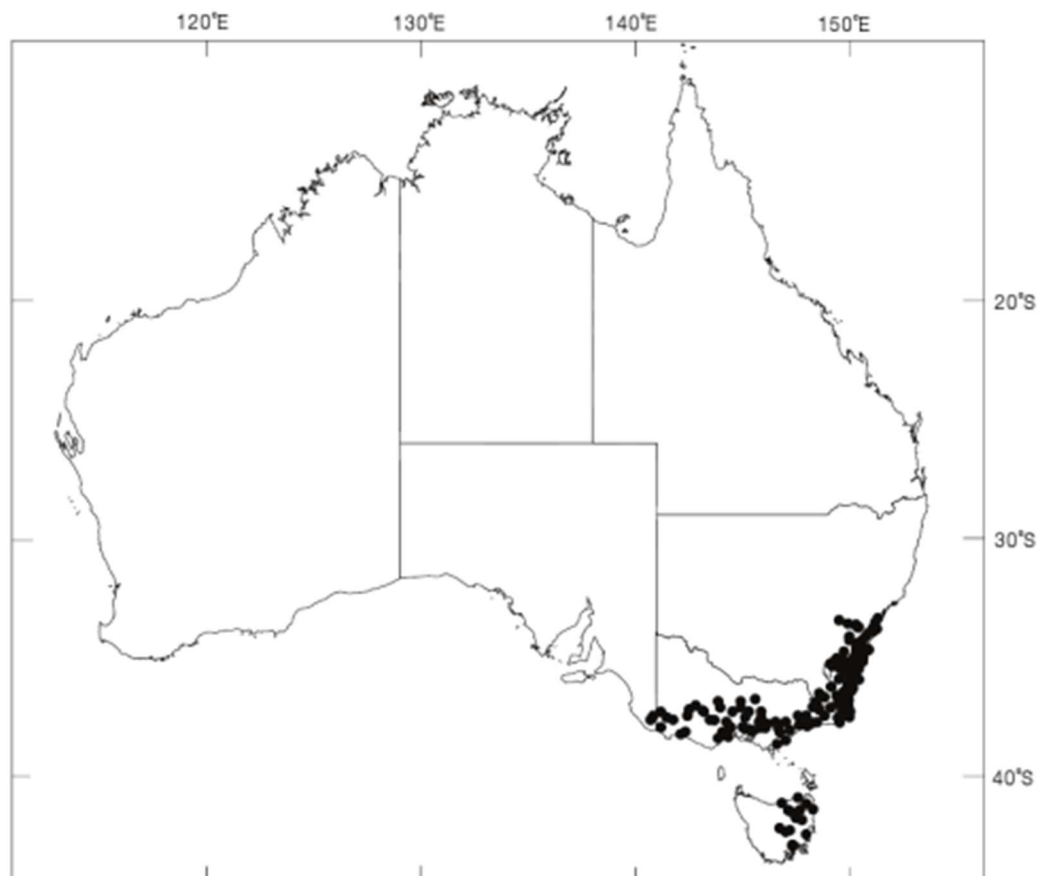
## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Acácia-negra

#### 2.1.1. Aspectos gerais

A Acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) pertence à família *Fabaceae* subfamília *Mimosoideae*, a qual consiste em uma espécie florestal nativa da Austrália que ocorre naturalmente em regiões temperadas, úmidas e sub-úmidas no sudeste do país, entre as latitudes 35 a 44°S, conforme ilustrado pela Figura 1. Esta planta é chamada por diversos nomes, tais como acácia-negra no Brasil, *aromo-negro* no Chile e Argentina, e *black wattle* na Austrália e África do Sul, em que estas nomenclaturas estão relacionadas às características da sua folhagem e coloração escura da casca. O Quadro 1 apresenta os principais aspectos da *Acacia mearnsii* De Wild. <sup>1,51-56</sup>.

Figura 1 - Região de origem da Acácia-negra na Austrália



Fonte: Boland et al. <sup>52</sup>

Quadro 1 - Principais aspectos da Acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.)

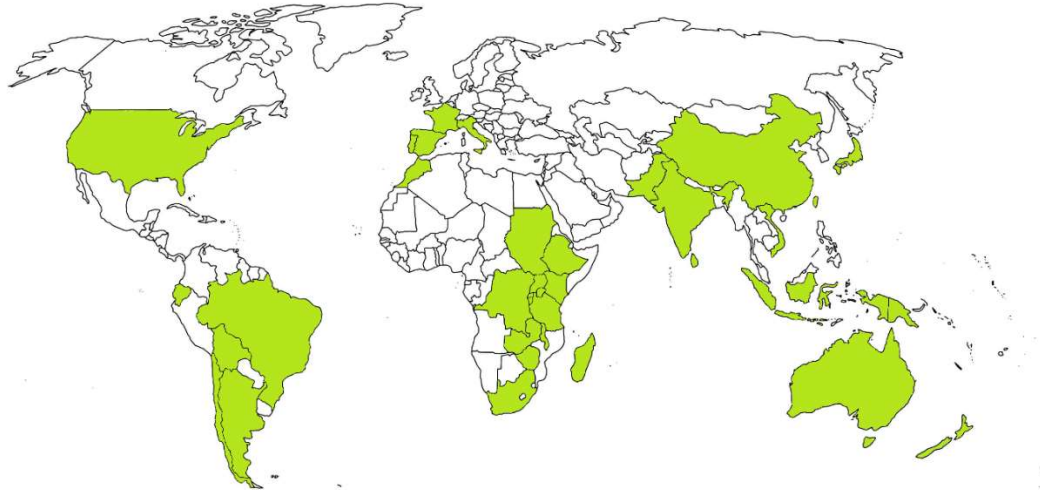
Item	Descrição
Altura	A acácia-negra consiste em um grande arbusto, ou pequena árvore, com altura geralmente na faixa de 6 a 10 m, podendo atingir até 15 m. Possui um tronco principal que geralmente é reto e dominante na maior parte da altura das árvores quando cresce em florestas abertas. Exemplares que crescem “solitários” apresentam copas amplas e estendidas, sendo ramificados deste a sua base e tendo o tronco principal torcido. No caso de exemplares cultivados em plantações o caule é geralmente reto e fino até três quartos da altura total.
Casca	Em árvores mais jovens, e nas partes elevadas de árvores mais velhas, a casca é mais fina, lisa e de cor mais clara. No caso das árvores adultas apresenta coloração geralmente preta-amarronzada, sendo dura e fissurada. Tem elevado teor de taninos.
Folhas	Coloração verde escuro, os brotos novos são suavemente amarelos. As folhas são bipinadas, com 8 a 21 pares de pinas, medindo 1,5 a 4,0 mm de comprimento por 0,5 a 0,75 mm de largura.
Flores	São paniculares terminais ou auxiliares, seu tamanho é semelhante ao das folhas. Compostas por 20 a 30 flores hermafroditas, amarelo-claro, florescem na Austrália entre os meses de outubro e dezembro.
Frutos	Vagens relativamente retas e cobertas de pelos curtos, apresentam comprimento entre 5 e 15 cm e largura de 4 a 8 mm.
Madeira	Alburno muito claro e cerne marrom-claro com manchas avermelhadas bastante duro e resistente, apresenta boa textura e durabilidade baixa a moderada, densidade da madeira seca ao ar oscila entre 550 e 800 kg.m <sup>-3</sup>
Clima	Adapta-se bem a regiões com altitude entre o nível do mar até 850 m; temperatura do mês mais quente/mais frio: 21 a 29°C/-3 a 7°C; incidência de geada: baixa a alta; precipitação: 440-1600 mm por ano.

Fonte: Adaptado de Boland et al. <sup>52</sup> e Kannegiesser <sup>53</sup>

Esta foi introduzida em diversos locais em decorrência da sua fácil adaptação a diferentes condições ambientais, bem como devido à sua alta produtividade <sup>1,2</sup>. A Figura 2

ilustra a distribuição da Acácia-negra no mundo, através da qual é possível perceber que o cultivo desta planta está presente em diversas regiões do planeta. Conforme indicado por Lemmens e Wulijarni-Soetjipto<sup>1</sup>, é possível encontrar grandes plantações na Austrália, Sul e Leste do continente africano, Brasil, Índia, e outras regiões.

Figura 2 – Países com plantio de Acácia-negra no mundo



Fonte: Adaptado de Segura<sup>5</sup>

A Acácia negra é cultivada principalmente no Brasil e na África do Sul, em que o primeiro lidera o *ranking* mundial dos produtores da espécie, produzindo cerca de 170.000 hectares<sup>2</sup>. Segundo a Indústria Brasileira de Árvores (IBA)<sup>57</sup>, em 2019 havia cerca de 9 milhões de hectares plantados de espécies de árvores no Brasil, em que 6,97 milhão de hectares foram ocupados por plantios de eucalipto, 1,64 milhão de hectares por pinus, e 390 mil hectares por outras espécies como a Seringueira, Acácia, Teca e Paricá. A Acácia-negra é considerada a quarta espécie mais cultivada no Brasil para fins comerciais<sup>57</sup>. Seu plantio em larga escala pode ser justificado devido ao seu rápido processo de desenvolvimento, adaptando-se facilmente a diferentes locais, inclusive em regiões com solo degradado, sendo efetivas no controle da erosão<sup>2</sup>. O seu cultivo está relacionado a uma série de benefícios ao solo e plantas ao redor como a restauração de ambientes degradados, sequestro de carbono e a fixação de nitrogênio. A última ocorre de forma eficiente através da sua remoção da atmosfera, bem como em

decorrência da deposição de suas folhas no solo ao seu redor, as quais são ricas no composto 2,54,58.

A introdução da espécie em solo brasileiro foi feita em meados de 1918, no município de São Leopoldo localizado no estado do Rio Grande do Sul, a partir de sementes provenientes da África do Sul. Nesta ocasião foram plantadas cerca de 700 árvores, tendo como objetivo a avaliação do emprego da madeira desta espécie como material precursor na geração de energia. Atualmente, seu cultivo é concentrado no estado do Rio Grande do Sul, sendo o seu plantio distribuído nas regiões da Serra Gaúcha, Depressão Central (vales dos Rios Caí, Taquari e Sinos), Encosta Superior e Inferior do Nordeste e Serra Sudeste, estando presente em 84 municípios dos 497 totais do estado gaúcho. O cultivo é explorado em aproximadamente 700 propriedades distribuídas em cerca de 30 municípios, sendo realizado majoritariamente por pequenos e médios produtores, os quais representam cerca de 60% das plantações<sup>2-5,58,59</sup>. A Tabela 1 apresenta o *ranking* dos municípios gaúchos responsáveis pela produção de acácia-negra.

Tabela 1 – *Ranking* de municípios gaúchos produtores de acácia-negra

	Município	Área (ha)		Município	Área (ha)
1°	Encruzilhada do Sul	14.107	12°	São Jerônimo	1.657
2°	Piratini	10.490	13°	Bagé	1.483
3°	Triunfo	9.328	14°	Dom Feliciano	1.338
4°	Canguçu	6.435	15°	Cristal	1.298
5°	Candiota	4.060	16°	Camaquã	1.129
6°	Amaral Ferrador	2.567	17°	Pantano Grande	1.114
7°	Arroio Grande	2.073	18°	Capela de Santana	808
8°	Butiá	2.064	19°	Eldorado do Sul	677
9°	Pinheiro Machado	1.983	20°	Hulha Negra	502
10°	Herval	1.886	21°	Linha Nova	485
11°	Montenegro	1.725		Outros	8.664
				Total	75.873

Fonte: Ageflor<sup>59</sup>

No ano de 2019, o estado gaúcho se destacou, dentro da região Sul do Brasil, apresentando aproximadamente 90 mil hectares para cultivo de árvores como seringueira, acácia, teca e paricá, dos quais cerca de 75.900 hectares correspondem ao plantio de acácia-negra, sendo importante ressaltar o fato de que são plantadas entre 2 a 2,5 mil árvores por hectare <sup>57,59</sup>.

### 2.1.2. Aplicações da acácia-negra

O investimento na produção de acácias-negras tem como principal objetivo a obtenção de madeira e cascas em decorrência da sua aplicabilidade e valor comercial, estas por sua vez são empregadas na obtenção de subprodutos os quais compreendem um amplo espectro, conforme indicado na Tabela 2. Vale ressaltar que, de acordo com Cosmo, Gleriani e Novaroski <sup>60</sup> (2020), o seu cultivo está principalmente relacionado, à extração de taninos presentes em suas cascas, em que este segmento florestal ocupa a terceira posição no estado do Rio Grande do Sul.

Tabela 2 - Aplicações da Acácia-negra e seus subprodutos

Material	Aplicação
Casca	Extração de taninos utilizado para curtimento de couros, ácido tânico, ácido gálico para produtos químicos, insumos para tintas, composto para perfuração de poços de petróleo, inibidores de corrosão, defloculantes para produção de cerâmicas, matéria-prima para adesivos e resinas, flocculantes para tratamento de água e efluentes, insumos para o setor sucroalcooleiro e aditivos para nutrição animal
Madeira	Matéria-prima para celulose, papel, madeira aglomerada, carvão vegetal, energia e construção civil
Bagaço	Material resultante do processo extrativo da casca de acácia, pode ser utilizado como combustível para caldeiras, composto orgânico e recobrimento de solo visando o aumento da fertilidade

*continua*

---

Cinzas da caldeira	Material resultante da combustão de lenha, pode ser utilizado no tratamento de efluentes ou incorporado em solos de lavoura, promovendo o equilíbrio e melhorando sua produtividade
Coivara	Galhos restantes do processo de colheita florestal podem ser transformados em biomassa para produção de energia limpa ou conservar no próprio local de colheita visando a ciclagem de nutrientes

---

Fonte: Adaptado de SETA<sup>61</sup>

As cascas de acácia-negra representam entre 10 e 12,5% da sua massa sendo consideradas a fonte mais abundante de tanino vegetal no mundo, visto que produzem este composto naturalmente com elevada qualidade, em que o seu teor pode chegar a 30% do peso, em base seca, da casca a depender das condições de manejo<sup>1,6-8</sup>. No Rio Grande do Sul, o seu emprego como fonte de taninos teve início no ano de 1941 pela Sociedade Extrativa de Tanino de Acácia Ltda. (Seta), e em 1948 pela TANAC S. A., as quais abastecem o mercado interno brasileiro até os dias atuais e produzem excedente para exportação<sup>2</sup>.

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2019 a produção de casca de acácia-negra teve um aumento em cerca de 29,4% na quantidade, bem como uma valorização em aproximadamente 36,4%, sendo o estado do Rio Grande do Sul responsável pela produção da quantidade majoritária do material. Em 2021, o Brasil produziu cerca de 153 005 toneladas de casca de acácia-negra tendo um valor de produção correspondente a cerca de 75 734 mil reais, em que o estado do Rio Grande do Sul foi responsável pela produção em sua totalidade<sup>62</sup>. A Tabela 3 apresenta o *ranking* dos dez maiores produtores de casca de acácia-negra em solo gaúcho.

Uma vez produzidas, as cascas de acácia-negra são encaminhadas para a indústria a fim de promover a extração dos compostos taninos. De acordo com Silva<sup>11</sup>, tradicionalmente, este processo é realizado em batelada através de um sistema de autoclaves verticais pressurizadas, utilizando água como solvente. Ao final do procedimento obtém-se dois produtos, um extrato de tanino de baixa concentração (TBC), composto por cerca de 10% de sólidos em massa, e a casca de acácia-negra esgotada, a qual é encaminhada para outras aplicações conforme descrito anteriormente<sup>9-11</sup>. Este material não apresenta valor comercial conhecido, sendo recentemente

alvo de diversos estudos a respeito do seu reaproveitamento devido às suas propriedades e composição química.

Tabela 3 – *Ranking* de municípios gaúchos produtores de casca de acácia-negra

Cidade	Quantidade produzida (Ton)	Valor da produção (mil reais)
Encruzilhada do Sul	47100	16956
Gramado-Canela	28563	19880
Jaguarão	14456	9396
Montenegro	14067	7804
Camaquã	13001	3592
Arroio Grande	12890	8379
São Jeronimo	12554	6777
Santa Maria do Herval	12000	9600
Pinheiro Machado	6568	2562
Pelotas	4629	2879

Fonte: IBGE (2022)

### 2.1.3. Propriedades da casca de acácia-negra esgotada

O processo de extração de taninos provenientes da casca de acácia-negra promove a geração de um elevado volume de resíduos, em que, no ano de 2016, foram geradas aproximadamente 40.000 toneladas de biomassa residual <sup>63</sup>. Considerando a sua disponibilidade, este material tem sido alvo de diversas pesquisas tendo em vista o seu reaproveitamento. Vale ressaltar que estas pesquisas estão diretamente relacionadas com as suas propriedades, as quais foram sintetizadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades da casca de Acácia-negra esgotada

Propriedade	Valor	Referência
$\rho_{real}$ (kg/m <sup>3</sup> )	1471,4	
$\rho_{aparente}$ (kg/m <sup>3</sup> )	219,8	12
Porosidade	0,85	
Carbono fixo (%)	9,89 <sup>3</sup> -20,1 <sup>2</sup>	
Cinzas (%)	3,8 <sup>2</sup> -6,3 <sup>3</sup>	
Matéria volátil (%)	76,2 <sup>2</sup> -82,76 <sup>3</sup>	
Umidade (%)	3,05 <sup>3</sup> -57,6 <sup>2</sup>	14,16,64
C (%)	48,08 <sup>1</sup> -51,4 <sup>2</sup>	
H (%)	5,2 <sup>2</sup> -6,64 <sup>1</sup>	
S (%)	0,1	
N (%)	1,4 <sup>2</sup> -1,49 <sup>1</sup>	
Extrativos (%)	26,3	
Holocelulose	42,5	65
Lignina	20,5	
Cinzas	2,1	

Fonte: Autora (2023)

Desta forma, a literatura reporta o emprego da casca de acácia-negra esgotada como material precursor em diversos segmentos, tais como na produção de materiais adsorventes <sup>12-16,66</sup>, geração de energia <sup>17</sup>, biogás <sup>18</sup> e produção de nanocelulose <sup>50</sup>. Assim, o emprego deste resíduo visando o desenvolvimento de novos materiais mostra-se uma linha de pesquisa promissora, principalmente em virtude do fato de que ainda há poucas pesquisas neste sentido, justificando a importância do desenvolvimento do presente trabalho.

## 2.2. Resíduos lignocelulósicos

### 2.2.1. Aspectos gerais

A agricultura consiste em uma das bases da economia brasileira devido à sua elevada contribuição no produto interno bruto (PIB), exportações e o auxílio no controle da inflação



(PÊSSOA, 2009). Em 2021 o PIB do agronegócio brasileiro cresceu cerca de 8,36%, alcançando uma participação de 27,4% no PIB do país<sup>67</sup>. Destaca-se que as agroindústrias estão relacionadas a atividades fundamentais dentro da sociedade, tais como a produção de biocombustíveis (etanol, biodiesel, biogás), insumos químicos (biofertilizantes, surfactantes, ésteres, ácidos orgânicos), alimentos, ração animal, energia, materiais (polímeros, resinas, fibras), entre outras<sup>68</sup>.

Com o crescimento do setor agroindustrial, é importante ressaltar que ocorreu um aumento proporcional na geração de resíduos, os quais podem ser sólidos, líquidos ou gases<sup>68,69</sup>. A sua produção pode ser relacionada a diversos problemas ambientais devido às suas características, a depender do tipo de resíduo, os quais vão desde a contribuição no efeito estufa, até a contaminação de mananciais devido ao elevado teor de matéria orgânica. Desta forma, diversas pesquisas têm sido realizadas acerca do seu controle, tratamento e reaproveitamento a fim de reduzir os impactos ambientais gerados, tendo como destaque o estudo de resíduos sólidos, os quais podem também ser denominados resíduos lignocelulósicos<sup>68</sup>. Os resíduos lignocelulósicos representam cerca de 60% da biomassa vegetal disponível, sendo constituídos essencialmente por cascas, caroços e bagaços<sup>69-71</sup>.

A sua composição química é dada majoritariamente por três polímeros estruturais, sendo estes: celulose, hemicelulose e lignina. os quais são unidos em um complexo lignocelulósico e constituem a estrutura vegetal, apresentando-se em várias proporções. No entanto, conforme ilustrado pelo Quadro 2, é possível encontrar outros compostos em quantidade inferior, tais como extrativos, amido, proteínas, cinzas e ácidos graxos, em que o teor de cada componente varia de acordo com alguns fatores tais como espécie, disposição e sazonalidade da planta de origem<sup>72-76</sup>.

Quadro 2 – Composição de diferentes resíduos agroindustriais

Resíduos	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Impurezas <sup>1</sup> (%)	Referência
Sisal	51-78	-	7-14	2,0	77
Algodão	79-87	3-10	4-6	03-,6	
Resíduo de pupunha	34,23	21,29	19,48	4,56	78
Bagaço de cana-de-açúcar	38-50	25-30	20-30	5-20	79
Resíduo de erva-mate	34,85	24,77	25,78	14,60	80
Palha de milho	32,32	29,39	19	-	81
Palha de sorgo	43,3	23,8	21,7	-	82
Casca de arroz	36,7-37,7	16,7-17,3	21,3-22,1	-	
Casca de acácia-negra	42,5 <sup>2</sup>		20,5	27,3	50
Bagaço de laranja	40,33	8,66	29,04	21,96	83
Bagaço de azeitona	20,1-40,4	18,5-32,2	16,23-48,4	0,57-3,3	84-87

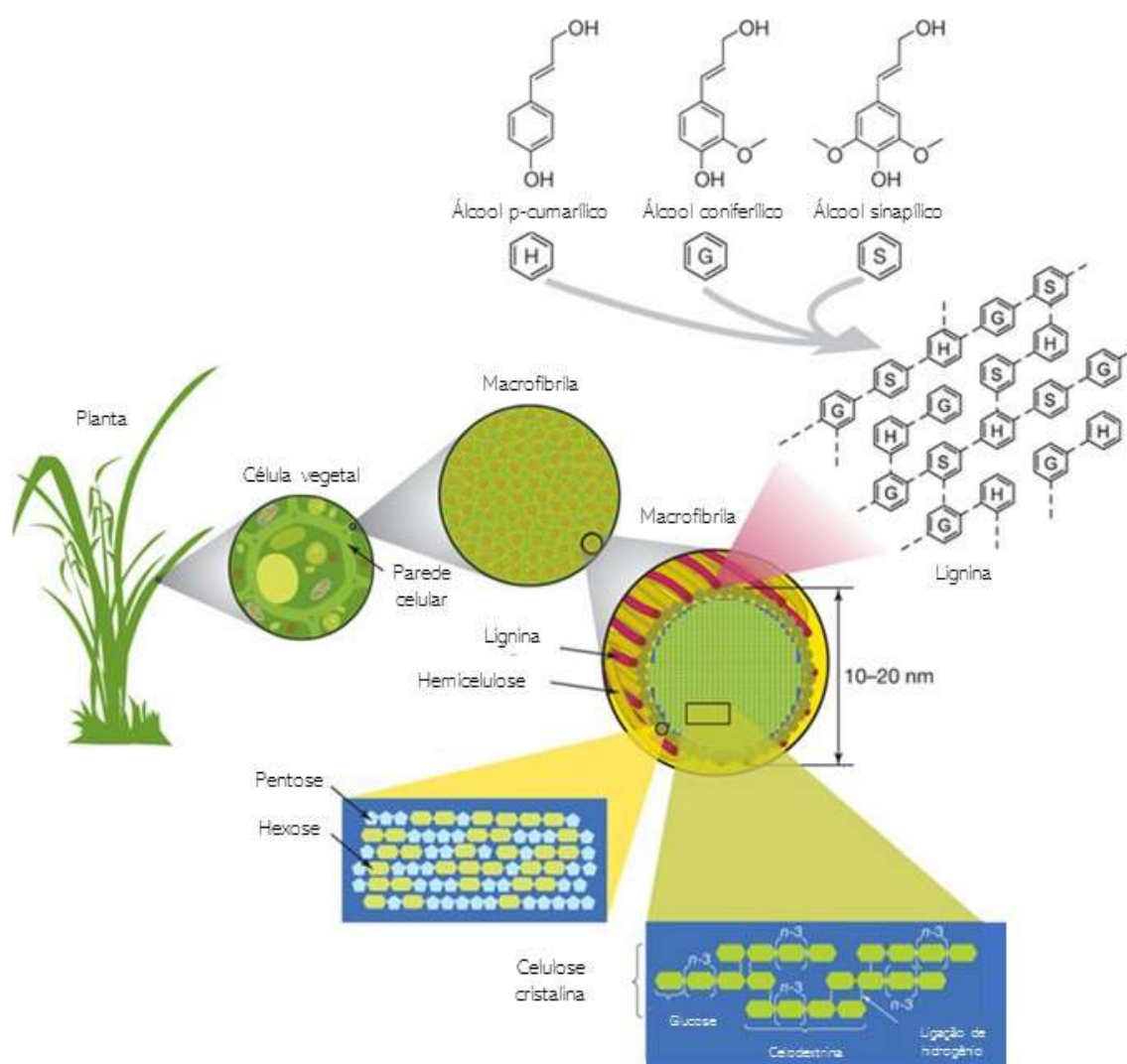
Fonte: Autora (2021)

<sup>1</sup> Relativo a componentes como cinzas, extrativos, ceras, entre outros.

<sup>2</sup> O valor apresentado por Taflick (2017) corresponde ao teor de holocelulose, o qual é representado pelo somatório dos teores de celulose e hemicelulose

A estrutura do complexo lignocelulósico é dada pela presença de microfibras de celulose compostas por fibras elementares com diâmetro entre 10 e 20 nm, as quais são associadas entre si por meio de compostos não-celulósicos (lignina e hemicelulose), conforme ilustrado pela Figura 3<sup>88,89</sup>. Estes componentes são unidos entre si por meio de interações físicas e ligações covalentes<sup>89-91</sup>. Vale ressaltar que a estrutura composta por estes componentes está diretamente relacionada com vários aspectos necessários para a sobrevivência das plantas, tais como a sua integridade estrutural, impermeabilização, e resistência a ataques microbianos<sup>92</sup>.

Figura 3 - Diagrama estrutural dos resíduos lignocelulósicos

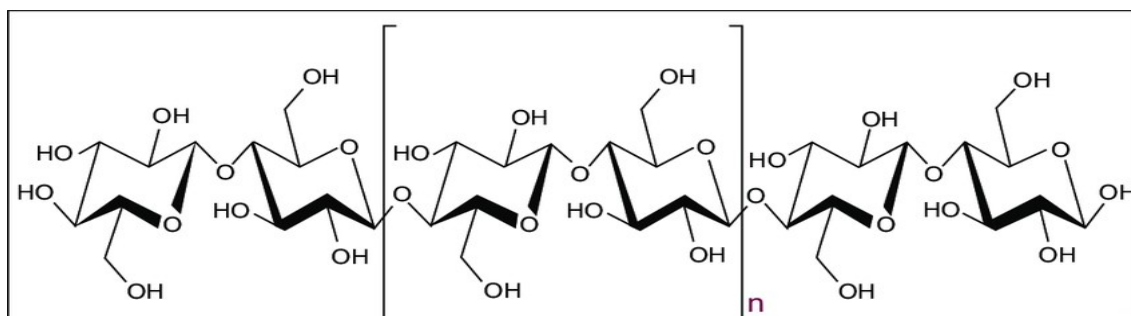


Fonte: Adaptado de Potters, Gothem e Schutte<sup>89</sup>.

### 2.2.1.1.Celulose

A celulose é o principal componente da parede celular vegetal, conhecida como um dos polímeros naturais mais importantes, sendo o constituinte majoritário das plantas, no entanto, também pode ser produzida por algas, bactérias e tunicados<sup>93</sup>. Este polímero apresenta uma cadeia linear rígida composta por unidades de glicose, as quais são interligadas por ligações  $\beta$  (1,4) glicosídicas, formando cadeias lineares que interagem entre si através de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Estas, por sua vez, são responsáveis pela formação das fibras de celulose, onde em cada unidade de glicose existem três grupos de hidroxila livres conectadas aos carbonos 2, 3 e 6 do anel (Figura 6). As suas ligações glicosídicas são suscetíveis a fenômenos como a hidrólise e a oxidação, resultando na degradação da molécula<sup>88,94,95</sup>.

Figura 4 - Estrutura química da celulose



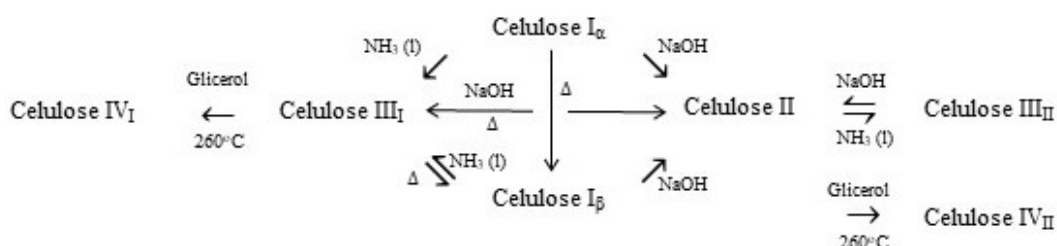
Fonte: George e Sabapathi (2015)

A sua estrutura é composta por dois domínios: amorfo e cristalino, sendo o primeiro mais suscetível aos processos de hidrólise química e enzimática, e o segundo apresenta maior resistência a estes ataques<sup>81</sup>. De acordo com Marabezi<sup>96</sup>, as regiões cristalinas ocorrem em decorrência da abundância de ligações de hidrogênio, promovendo uma interação entre as suas moléculas com grande intensidade. Há quatro principais polimorfos identificados de celulose denominados como I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> e IV<sub>II</sub>, os quais são diferenciados entre si de acordo com a sua origem, modo de obtenção e características dos planos cristalino<sup>88,95,97</sup>.

De acordo com Festucci-Buselli et al.<sup>88</sup>, a celulose dos tipos I e II são encontradas na natureza, enquanto que os outros polimorfos podem ser obtidos apenas de forma artificial por meio de tratamentos térmicos e químicos, em que algumas destas rotas são consideradas

reversíveis e outras irreversíveis, conforme ilustrado pela Figura 7 <sup>95,97</sup>. A celulose I, também chamada celulose nativa, é considerada o polimorfo mais abundante, sendo predominante em algas, bactérias, e na maioria das plantas <sup>88,92</sup>. Esta, por sua vez, ocorre na forma de dois alomorfos denominados celulose  $I_\alpha$  e  $I_\beta$ , onde a celulose  $I_\alpha$  é predominantemente produzida por algas e bactérias, enquanto que a celulose  $I_\beta$  está presente em plantas como a madeira e o algodão <sup>88,92,95,97</sup>.

Figura 5 - Polimorfos de celulose e rotas de obtenção



Fonte: Argyropoulos e Menachem <sup>95</sup>

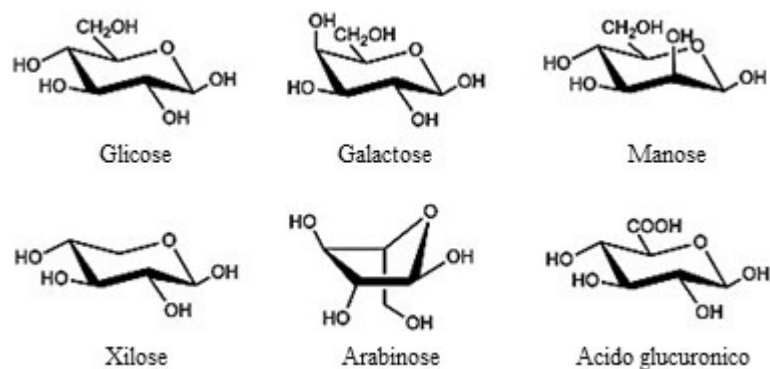
As aplicações da celulose compreendem um amplo espectro, desde a produção de polpas celulósicas, revestimentos, membranas, adsorventes até a obtenção de fibras naturais, em que a celulose pode ser utilizada como matriz principal, dispersa em outra matriz polimérica ou ainda na forma de um de seus derivados <sup>74,77,94</sup>. As principais fontes de celulose para uso industrial são madeira e fibra de algodão <sup>95</sup>. A literatura indica, ainda, a extração de celulose de resíduos lignocelulósicos devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade, bem como à possibilidade de reaproveitamento da biomassa <sup>98</sup>.

### 2.2.1.2. Hemicelulose

A hemicelulose representa entre 20 e 30% da composição do material lignocelulósico, sendo pertencente à classe dos carboidratos. A sua estrutura química é formada pelas mesmas unidades monoméricas que a celulose, o que as difere consiste no seu arranjo, em que a hemicelulose apresenta uma cadeia ramificada e curta, em contraste com a cadeia linear e longa da celulose <sup>99-101</sup>. De acordo com Bonechi et al. <sup>99</sup>, a hemicelulose consiste em uma mistura de polissacarídeos composta pelos açúcares xilose, arabinose, glicose, galactose, manose e

ramnose (Figura 5). A sua natureza amorfa e desordenada confere algumas características, tais como sua elevada solubilidade em água e meios alcalinos, bem como baixa resistência física e química<sup>99,101</sup>.

Figura 6 - Monômeros da hemicelulose



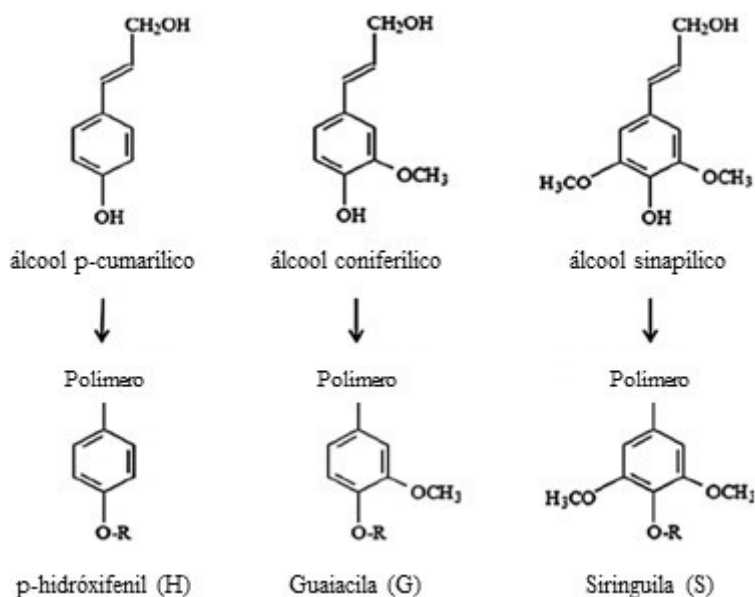
Fonte: Adaptado de Li et al.<sup>101</sup>

É comumente utilizada na produção de enzimas, ração para animais, revestimentos, adesivos, remédios, aditivos plásticos, impressões têxteis, nanopartículas, combustíveis, entre outros compostos<sup>90,100</sup>.

### 2.2.1.3. Lignina

A lignina é o segundo polímero natural mais abundante na natureza, ficando atrás apenas da celulose, sendo um composto amorfo com estrutura tridimensional altamente ramificada e insolúvel em água, a qual é constituída por unidades estruturais de fenilpropano interligadas por meio de diferentes tipos de ligações<sup>74,95,102</sup>. A sua estrutura química é resultado da oxidação radical de três álcoois hidróxicinâmicos (álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico) os quais diferem em grau de metoxilação. A abundância dos álcoois está diretamente relacionada com fatores tais como tipo, espécie, origem e variabilidade genética, composição química e propriedades estruturais da lignina. Estes compostos dão origem a três monômeros fenilpropanóides base denominados guaiacila (G), singuila (S) e p-hidróxifenil (H) (Figura 4), os quais estão diretamente relacionados com a rigidez estrutural da biomassa lignocelulósica<sup>99,103</sup>.

Figura 7 - Monômeros da lignina



Fonte: Adaptado de Moon et al.<sup>21</sup>

Industrialmente, pode-se obter a lignina através do processo de fabricação de papel, o qual envolve a separação química ou mecânica das fibras celulósicas da biomassa. O resultado do processo de deslignificação é a produção de uma ampla gama de tipos de lignina, em que as suas propriedades dependem do tipo de processo de deslignificação adotado e em qual estágio do processo a lignina foi isolada<sup>95</sup>. A lignina é empregada como precursora na produção de óleos, ácido acético, vanilina, resinas fenol-formaldeído e gás de síntese<sup>74</sup>.

### 2.2.2. Desenvolvimento tecnológico no reaproveitamento de resíduos

A abundância dos resíduos lignocelulósicos, aliada à sua composição e à necessidade do desenvolvimento sustentável, promoveu a concepção de pesquisas acerca do seu emprego como matéria-prima na obtenção de materiais com maior valor agregado<sup>74,104</sup>. Estes têm sido objeto de estudo de diversas pesquisas, as quais compreendem um amplo espectro que vai desde a geração de energia até a produção de reforços mecânicos, conforme ilustrado pelo Quadro 3.

Quadro 3 – Aplicações dos resíduos lignocelulósicos

Aplicação	Referência
Produção de biogás	105-109
Biocombustível	110-113
Extração de celulose	114,115
Geração de bioenergia	83,116-119
Materiais adsorventes	87,120-125
Produção de acetato de celulose	81,94,126-130
Extração de compostos fenólicos	131-133
Compósito cimentício	134,135
Substrato para fermentação	136
Produção de nanocelulose	23,26,38,50,78,80,137-141
Produção de enzimas	142,143

Fonte: Autora (2022)

Conforme indicado anteriormente, os resíduos lignocelulósicos têm promovido o desenvolvimento de diversas pesquisas acerca do seu reaproveitamento, permitindo novas possibilidades dentro do campo da inovação tecnológica. Observa-se uma variedade de aplicações possíveis, o que justifica o seu potencial como matéria-prima não convencional em diversos setores, tais como alimentício, energia, combustíveis, tratamento de efluentes, construção, entre outros. Vale ressaltar o fato de que a aplicação do resíduo está diretamente relacionada com a sua composição química<sup>74,104</sup>. Desta forma, a depender da sua finalidade, é necessário promover o emprego de pré-tratamentos visando a obtenção de materiais livres de compostos que possam interferir em sua aplicação.

### 2.2.3. Pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos

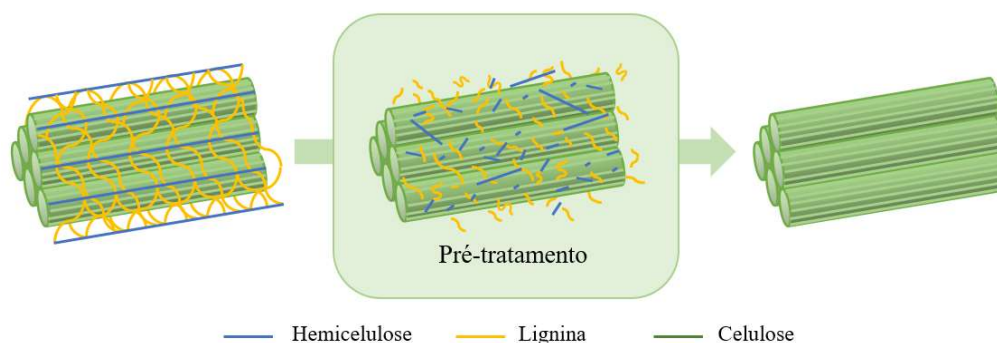
A estrutura complexa das biomassas lignocelulósicas consiste em um dos principais obstáculos no que se refere ao fracionamento da celulose, hemicelulose e lignina para diferentes aplicações. Tal fato ocorre em virtude de diversos fatores físico-químicos, estruturais e composicionais que dependem do tipo de biomassa, e promovem uma resistência da biomassa



a etapas posteriores, tais como reações químicas de hidrólise enzimática, hidrólise ácida, acetilação, entre outras<sup>90,144</sup>. Alguns destes aspectos consistem na forma como a lignina protege as fibras de celulose, recobrimento das fibras de celulose pela hemicelulose, grau de cristalinidade, área superficial e resistência das fibras de celulose, morfologia celular, porosidade, concentração e distribuição de lignina, em que biomassas com elevados teores de lignina tendem a ser mais recalcitrantes, dificultando o seu pré-tratamento<sup>145,146</sup>.

Assim, os pré-tratamentos vêm como uma ferramenta que tem como principal objetivo superar a recalcitrância das biomassas, tendo em vista a remoção completa ou parcial de hemicelulose, lignina e outros compostos, bem como promover um aumento na acessibilidade às fibras de celulose, conforme ilustrado pela Figura 8<sup>21,50,90</sup>. Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas acerca da obtenção de frações ricas em celulose proveniente de biomassas. Assim, é importante ressaltar que o processo de isolamento da celulose é fortemente influenciado pela presença de outras substâncias, tais como gorduras, ceras, proteínas e pectina, as quais podem ser removidas através de extração com solventes orgânicos. Desta forma, antes do emprego dos pré-tratamentos é de extrema importância o emprego de uma etapa com esta finalidade<sup>21,50,90,147,148</sup>.

Figura 8 – Alteração na estrutura lignocelulósica após o pré-tratamento



Fonte: Autora (2023)

Os pré-tratamentos podem ser classificados como físicos (moagem, ultrassom de alta intensidade), biológicos (microorganismos decompositores), químicos (pré-tratamento hidrotérmico, polpação *organosolv*, oxidação úmida, pré-tratamento em meio ácido ou básico) e físico-químicos (explosão a vapor, microondas)<sup>149,150</sup>. Vale ressaltar que há prós e contras em

relação a cada tipo de pré-tratamento. Os físicos, apesar da simplicidade, apresentam elevado custo energético; os físico-químicos por sua vez têm elevada eficiência, no entanto a produção de inibidores é elevada, o que também pode ser observado nos pré-tratamentos químicos; em relação aos biológicos é possível afirmar que, apesar da elevada eficiência, estes necessitam de longos períodos reacionais<sup>150,151</sup>. Considerando as vantagens e desvantagem de cada procedimento, os pré-tratamentos químicos podem ser alternativas promissoras devido ao custo energético relativamente baixo, simplicidade de procedimentos e rapidez nos processos, os quais são comumente utilizados nas indústrias<sup>90,150</sup>. De acordo com Lee, Hamid e Zain<sup>90</sup>, os pré-tratamentos químicos são os mais utilizados no isolamento de fibras de celulose tendo como objetivo a produção de nanocelulose, por exemplo. Alguns exemplos de pré-tratamentos químicos estão apresentados no Quadro 4. Conforme observado por Zeng et al.<sup>152</sup>, a eficiência de um dado pré-tratamento está relacionada ao tipo de biomassa em estudo, havendo uma variedade de procedimentos disponíveis, tais como hidrólise ácida, hidrólise alcalina, *organosolv*, delignificação oxidativa, líquido iônico, entre outros.

Quadro 4 – Aplicação de pré-tratamentos a diferentes biomassas

Pré-tratamento	Biomassa	Referência
Alcalino	Casca de noz	141
	Fibras de juta	153
	Fibras de Curauá	154
	Fibra de Piaçava	155
	Fibras de Sisal	156
	Bainha foliar de palmeira	130
Hidrotérmico	Mesocarpo de dendê	157
	Bagaço de cana-de-açúcar	158
	Bagaço de cana-de-açúcar	159
<i>Organosolv</i>	Mesocarpo de dendê	157
	Palha de milho	160
	Casca de coco de babaçu	161
	Bagaço de cana-de-açúcar	129

Fonte: Autora (2023)

Vale ressaltar que estes procedimentos estão disponíveis com variações em termos de pH, temperatura, tipos de catalisadores e tempo de reação<sup>90</sup>. Se tratando do tratamento de fibras naturais, as metodologias mais usuais relatadas na literatura consistem nos pré-tratamentos alcalino e *organosolv*.

### 2.2.3.1. Alcalino

O pré-tratamento alcalino consiste em um procedimento amplamente empregado no fracionamento de biomassas lignocelulósicas devido ao seu custo de operação relativamente baixo, baixa degradação de holocelulose, entre outros fatores<sup>162</sup>. Os reagentes comumente utilizados consistem nos hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e amônio, em que o hidróxido de sódio se destaca devido à sua elevada eficiência, apresentando rendimento entre 40 e 55%<sup>73,90,151,163</sup>. O seu mecanismo de funcionamento é baseado na degradação de compostos não-celulósicos por meio da quebra das ligações estruturais entre lignina e carboidratos por meio da saponificação das ligações éster intermoleculares, e destruição da estrutura da lignina através da quebra das ligações glicosídicas<sup>90,164,165</sup>. A respeito dos efeitos do procedimento na estrutura da celulose, a literatura reporta o seu intumescimento, aumento na superfície interna, redução no grau de polimerização e cristalinidade<sup>90,166</sup>.

A eficiência do procedimento está diretamente relacionada com aspectos como estrutura física e composição química da biomassa, bem como condições experimentais empregadas, apresentando melhores resultados especialmente em madeiras duras, culturas herbáceas e resíduos agrícolas devido ao seu teor de lignina relativamente baixo. Vale ressaltar que a dissolução de hemicelulose e lignina depende significativamente das condições experimentais empregadas, em que a aplicação de condições severas pode acarretar em reações de condensação da lignina, as quais formam ligações carbono-carbono entre as subunidades de lignina, limitando a sua remoção<sup>166,167</sup>.

A literatura reporta, ainda, o emprego do tratamento alcalino associado a etapa de branqueamento, em que se destacam o uso do peróxido de hidrogênio e de soluções tampão acetato. Quando associado ao uso de peróxido de hidrogênio faz com que ocorra a solubilização da hemicelulose, bem como a oxidação da estrutura da lignina e sua consequente dissolução no meio reacional<sup>149</sup>. Com relação ao branqueamento realizado com solução tampão acetato,

ocorre a degradação da lignina remanescente da etapa de deslignificação por meio da ação oxidante do clorito de sódio presente na solução empregada, sendo esta etapa comumente empregada junto ao pré-tratamento alcalino<sup>168,169</sup>.

#### 2.2.3.2. *Organosolv*

O método *organosolv* é considerado um tipo de pré-tratamento ambientalmente amigável devido ao fato de que utiliza solventes menos agressivos ao meio ambiente, tais como: ácido acético, acetona, etanol e outros solventes que possam ser recuperados e reutilizados<sup>157</sup>. Também há a possibilidade do emprego de catalisadores como ácido acético, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, hidróxido de sódio, cloreto de cálcio, amônia, tricloreto de alumínio, trissulfato ferroso, trissulfato de alumínio, antraquinona, ácido oxálico e ácido sulfônico<sup>170</sup>. Este pré-tratamento age através da solubilização da lignina e hemicelulose permitindo a obtenção de uma fração relativamente pura de celulose<sup>90</sup>.

O seu mecanismo de funcionamento é dado pelo ataque das ligações ácido-éster entre a lignina e a hemicelulose devido à ação das hidroxilas presentes nos solventes com grupo funcional álcool<sup>90</sup>. Desta forma, ocorre a quebra, ou fragmentação, da lignina através da clivagem das ligações  $\alpha$ - e  $\beta$ -aryl-éter seguido de dissolução. As ligações  $\alpha$ -aryl-éter são mais facilmente hidrolisáveis, porém, as ligações  $\beta$ -aryl-éter são mais frequentes e também quebradas, sob certas condições nos processos *organosolv*. A polpação *organosolv* apresenta várias vantagens como a redução na poluição ambiental devido à ausência de solventes sulfurosos; eficiente remoção da lignina e hemicelulose pouco degradadas permitindo a recuperação destes compostos e possível reaproveitamento, colaborando com a viabilidade econômica do processo; baixo custo para construção de plantas, indicando a possibilidade de operação em escala de médio porte; permite uma fácil recuperação dos solventes através da operação unitária de destilação; e promove uma separação dos componentes lignocelulósicos com pureza relativamente alta<sup>73,90,170</sup>.

A preocupação com os efeitos ambientais, bem como com a viabilidade dos procedimentos fez com que diversas pesquisas fossem realizadas no sentido de promover adaptações ao pré-tratamento via *organosolv*, onde, a depender do solvente utilizado, a técnica recebe um novo nome, conforme indicado no Quadro 5.

Quadro 5 – Variações na polpação *organosolv*

Processo	Características
Lignol	A polpação baseada em etanol e água
ASAM	Método a base de sulfito, antraquinona e metanol em meio alcalino
Kraft	Polpação em meio alcalino a elevadas temperaturas
Acetosolv	Polpação com ácido acético/ácido clorídrico
Etanosolv	Polpação com etanol/hidróxido de sódio
Avidel	Polpação com ácido acético e fórmico

Fonte: Souza<sup>157</sup>

Diante do exposto, o emprego de pré-tratamentos químicos em biomassas residuais mostra-se uma etapa de grande valia, permitindo a obtenção de frações ricas em celulose com elevado nível de pureza visando o seu emprego na produção de materiais com maior valor agregado, tais como carboximetilcelulose<sup>171</sup>, acetato de celulose<sup>94,114,127,128,160</sup>, estabilizante de emulsão<sup>172</sup>, hidrogel<sup>129,173</sup>, filmes biodegradáveis<sup>174,175</sup>, membrana de ultrafiltração<sup>81</sup>, nanowhiskers<sup>158,176</sup>, nanocelulose<sup>50,171,177-179</sup>, entre outros.

## 2.3. Nanocelulose

### 2.3.1. Aspectos gerais

A nanocelulose consiste em um material em escala nanométrica que pode ser obtido a partir da parede celular de madeira, resíduos agroindustriais, bactérias e tunicados, apresentando uma gama de propriedades interessantes, tais como sua elevada razão de aspecto (entre 10 e 100), baixa densidade (aproximadamente 1,5 g.cm<sup>-3</sup>), elevada área superficial, hidrofiliçidade, elevada cristalinidade, transparência óptica, biodegradabilidade, biocompatibilidade, elevada abundância natural, elevadas propriedades mecânicas, superfície com grupos hidroxila reativos que permitem a funcionalização da superfície visando a obtenção de diferentes propriedades, uniformidade, durabilidade, entre outras, conforme ilustrado pela Figura 9<sup>20-22,36,180</sup>.

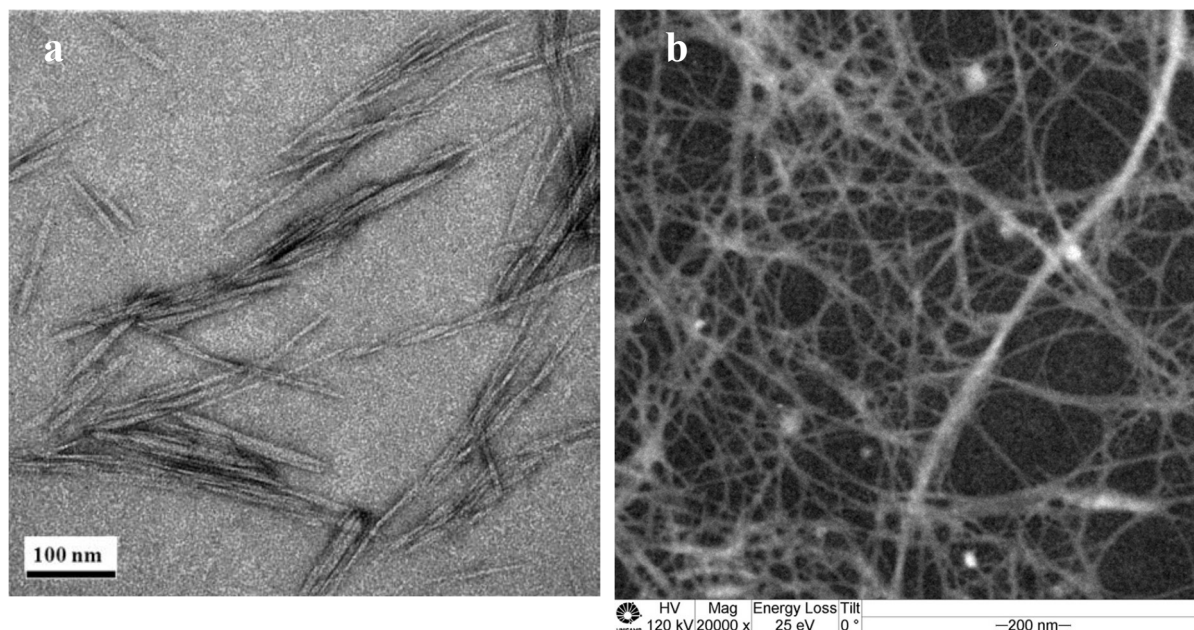
Figura 9 – Propriedades da nanocelulose



Fonte: Autora (2023)

De modo geral, as nanocelulose podem ser classificadas em três grupos, sendo estes, celulose nanocristalina (CNC), celulose nanofibrilada (CNF) e nanocelulose bacteriana (BNC), a depender das suas dimensões, propriedades morfológicas, razão de aspecto, cristalinidade, entre outras<sup>20,22,148,180</sup>. Vale ressaltar que tais características estão relacionadas com fatores como matéria-prima e rota para obtenção das nanopartículas, conforme observado por Sacui et al.<sup>181</sup> em um estudo a respeito de nanopartículas de celulose produzidas via diferentes matérias-primas e metodologias. Se tratando do emprego de biomassas como material precursor na obtenção das nanopartículas de celulose, há duas possibilidades de materiais a serem obtidos, celulose nanocristalina (CNC) ou nanofibrilada (CNF), as quais podem ser ilustradas pela Figura 10.

Figura 10 – Aspecto morfológico da nanocelulose (a) cristalina (casca de acácia-negra) e (b) fibrilada (bagaço de laranja)



Fonte: Adaptado de Taflick et al.<sup>19</sup> e Mariño et al.<sup>182</sup>

O Quadro 6 apresenta a variedade de nomenclaturas empregadas pela literatura para a nanocelulose, bem como as principais rotas de produção, matéria-prima e suas principais características.

Quadro 6 - Comparação das propriedades em relação ao tipo de nanocelulose

Tipo	Nomes		Fontes	Produção e dimensões	
Nanofibras de celulose	MFC	Celulose microfibrilada/ microfibras/ microfibrilas	Madeira (madeira dura e macia), fibras de sementes (algodão, coco, etc.), fibras liberianas (linho, cânhamo, juta, kenaf, rami, etc.), gramíneas (bagaço, bambu, etc.), animais marinhos (tunicado), algas e fungos	Pré-tratamento: químico ou enzimático Tratamento mecânico Diâmetro: 5-60 nm Tamanho: vários µm	
	NFC	Celulose nanofibrilada/ celulose nanofibrilar, nanofibras, nanofibrilas			
	CNF	Nanofibrilas de celulose / nanofibras de celulose			
Celulose nanocristalina	NCC	Celulose nanocristalina			Hidrólise ácida Diâmetro: 5-70 nm Tamanho: 110-250 nm (de celulose vegetal); 100 nm- vários µm (de celulose proveniente de tunicados, algas e bactéria)
	MCC	Celulose microcristalina			
	CNC	Nanocristais de celulose			
	CMC	Microcristais de celulose			
	CNW	Nanowhiskers de celulose			
		Cristais de celulose em forma de bastão			
		Nanobastões			
Microcristais, nanocristais					
Nanocelulose bacteriana	BC	Celulose bacteriana	<i>Bactéria: Komagataeibacter, Zoogloea, Sarcina, Salmonella, Rhizobium, pseudomonas, Escherichia</i>	Cultura bacteriana Diâmetro: 20-100 nm	
		Celulose microbiana			
		Biocelulose			

Fonte: Adaptado de Blanco et al.<sup>180</sup>



### 2.3.2. Métodos para obtenção da nanocelulose

O mecanismo de produção de nanocelulose envolve o fracionamento das cadeias de celulose em nanopartículas, em que há uma variedade de métodos comumente empregados para esta finalidade, tais como hidrólise ácida<sup>19,28,29,41,176,183,184</sup>, hidrólise enzimática<sup>37,140,185-187</sup>, ultrassom de alta intensidade<sup>42-46,188</sup>, hidrólise ácida assistida por ultrassom<sup>38,189-191</sup>, oxidação-TEMPO<sup>39-41</sup>, microfluidização de alta pressão<sup>192-194</sup>, moinho de bolas<sup>139,195</sup>, líquido iônico<sup>27,196,197</sup>, entre outros. Estes procedimentos podem ser classificados como biológicos, químicos e mecânicos, conforme disposto no Quadro 7.

Quadro 7 – Classificação dos métodos de produção de nanocelulose

Classificação	Método
Biológico	Hidrólise enzimática
Químico	Hidrólise ácida, líquido iônico, oxidação-TEMPO
Mecânico	Microfluidização de alta pressão, ultrassonificação, e moinho de bolas

Fonte: Adaptado de Phanthong et al.<sup>22</sup>, Li et al.<sup>194</sup> e Khalid et al.<sup>20</sup>

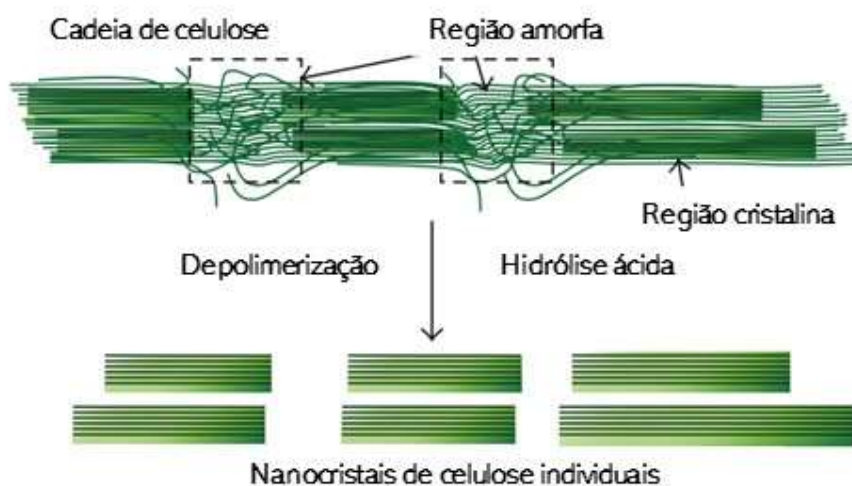
Vale ressaltar que cada metodologia resulta na obtenção de materiais com diferentes propriedades, tais como morfologia, grau de polimerização, cristalinidade, propriedades físicas e químicas, entre outras<sup>22,198</sup>. De acordo com Lee, Hamid e Zain<sup>90</sup>, o principal desafio a ser superado a fim de permitir a comercialização da nanocelulose consiste no emprego de elevada quantidade de energia na desintegração mecânica da celulose em nanopartículas. Desta forma, pesquisadores têm desenvolvido rotas de produção de nanocelulose as quais envolvem a combinação de procedimentos químicos, biológicos e mecânicos visando um aumento na eficiência dos processos<sup>22,90</sup>. No entanto, segundo Phanthong et al.<sup>22</sup>, se tratando da produção de nanocelulose em escala industrial, o emprego de processos com várias etapas consiste em uma barreira econômica, devido ao custo elevado de reagentes, operação e manutenção de equipamentos operando em ambientes ácidos, dificuldade associada ao tratamento dos resíduos ácidos provenientes de processos como a hidrólise ácida, e o elevado consumo de energia requerido pelos tratamentos mecânicos. Portanto, a alternativa mais adequada consiste no

emprego de métodos que permitam a extração direta de nanocelulose proveniente de biomassas<sup>22</sup>.

### 2.3.2.1. Hidrólise ácida

A hidrólise ácida consiste na metodologia mais tradicional para produção de nanocelulose, a qual é considerada mais eficiente, permitindo uma redução no consumo de energia<sup>90,199</sup>. O seu mecanismo envolve a solubilização dos domínios amorfos através da clivagem hidrolítica das ligações  $\beta$ -1,4 glicosídicas das cadeias de celulose pela ação dos íons hidrônio, restando apenas os domínios cristalinos, os quais são mais resistentes ao ataque químico (Figura 11)<sup>20,35,196</sup>.

Figura 11 – Mecanismo de produção da nanocelulose via hidrólise ácida



Fonte: Lee, Hamid e Zain<sup>90</sup>

Observa-se ainda, uma redução no grau de polimerização dos nanocristais de celulose devido ao processo de hidrólise<sup>199</sup>. Os reagentes comumente empregados são os ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico, maleico e bromídrico, sendo o primeiro o mais popular, em que a sua concentração fica em torno de 50 a 72%, a depender da biomassa em estudo<sup>90,196,199</sup>. Trache et al.<sup>199</sup> afirmam que o tratamento ácido pode também promover a hidrólise de pectina e hemicelulose residuais por meio da conversão dos polissacarídeos em açúcares simples.

De acordo com Grzabka-Zasadzinska, Amietszajew e Borysiak<sup>196</sup>, a morfologia e estrutura nanométrica da celulose podem ser relacionadas às condições experimentais empregadas, tais como origem da matéria-prima, tipo de ácido utilizado, concentração do ácido, tempo de reação e temperatura<sup>90,191</sup>. O emprego de soluções altamente concentradas pode acarretar na degradação da celulose em açúcares, no entanto, em baixas concentrações as fibras podem ser pouco dispersas e se agregarem<sup>191</sup>. Vale ressaltar que a estrutura cristalina da celulose precursora também pode influenciar no tamanho das nanopartículas obtidas via hidrólise ácida, bem como no seu rendimento. Conforme indicado pela literatura, materiais compostos por celulose II são mais suscetíveis à hidrólise devido às diferentes estruturas cristalográficas presentes e à sua menor cristalinidade quando compara à celulose I. É possível encontrar na literatura o emprego da hidrólise ácida junto de outras técnicas, tais como o ultrassom de baixa intensidade<sup>191,196</sup>.

#### 2.3.2.2. Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática envolve o emprego de enzimas as quais promovem a conversão dos domínios amorfos, presentes na celulose, em açúcares simples<sup>22,35,36</sup>. A literatura relata o emprego de diferentes classes de enzimas na produção de nanocelulose, em que as celulases consistem nas principais enzimas utilizadas<sup>35,36,198</sup>. De acordo com Ribeiro et al.<sup>36</sup>, a fim de realizar a hidrólise completa da celulose, é necessário o emprego de até dois ou três tipos de enzimas, visto que cada uma delas é capaz de interagir melhor com diferentes regiões da cadeia de celulose, conforme exposto nos itens que se seguem.

- Endoglucanases (EG, endo-1,4- $\beta$ -D-glucanase, EC 3.2.1.4) - região amorfa;
- Exoglucanase (1,4- $\beta$ -D-glucan-celobiohidrolase, EC 3.2.1.91) - hidroliza o fim das cadeias progressivamente produzindo celobiose como produto majoritário, e
- $\beta$ -glucosidade (BG, cellobiase,  $\beta$ -D-glucosídeo glucanohidrolase, EC 3.2.1.21) - hidroliza celobiose para glucose e libera glicose das extremidades não redutoras dos celooligossacarídeos solúveis.

Vale ressaltar o cuidado necessário com as condições experimentais empregadas, visto que fatores como temperatura e pH dependem do tipo de enzima utilizada, em que estas operam em uma determinada faixa de valores<sup>35,37</sup>. Outro fator importante consiste na presença de

impurezas remanescentes das etapas de pré-tratamento, tais como a lignina, a qual pode interferir negativamente no ataque das enzimas à celulose<sup>35</sup>.

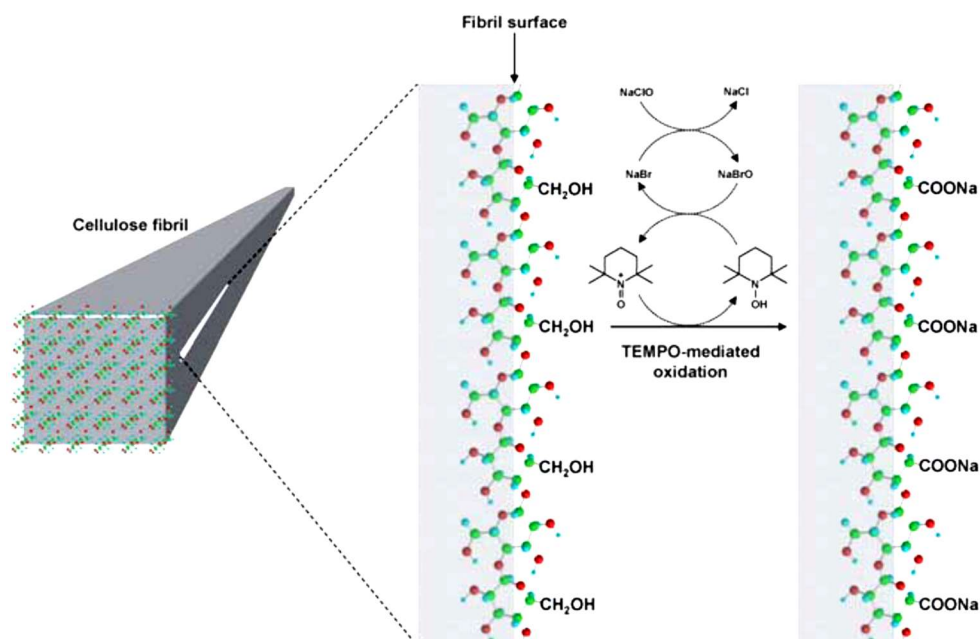
É importante considerar que as enzimas promovem a degradação dos domínios amorfos da celulose sem atacar os domínios cristalinos, fazendo com que os grupos hidroxila da celulose nanocristalina sejam preservados. Tal comportamento viabiliza futuras modificações na estrutura das nanopartículas, expandindo o seu potencial comercial<sup>199</sup>. Esta metodologia apresenta custo menos elevado quando comparada à hidrólise ácida devido ao fato de não envolver o emprego de soluções ácidas que promovem problemas como a corrosão, bem como requer menos energia para fibrilação mecânica e aquecimento<sup>199</sup>, no entanto seu rendimento é inferior<sup>36</sup>. Qing et al.<sup>198</sup> relataram a produção de fibras curtas e rígidas ao combinar as técnicas de hidrólise enzimática e microfluidização, por exemplo, obtendo um material com propriedades mecânicas melhoradas.

#### 2.3.2.3.Oxidação-TEMPO

Este procedimento geralmente ocorre na superfície das fibras da celulose, bem como nos seus domínios amorfos, os quais são dispersos na solução aquosa, sendo comumente empregado junto de algum método mecânico a fim de realizar a homogeneização do material obtido<sup>199</sup>. O seu mecanismo de funcionamento envolve a desintegração da celulose em nanocelulose através do emprego do reagente 2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oxil (TEMPO) junto de agentes oxidantes<sup>90,198</sup>.

O procedimento é baseado na oxidação catalítica promovida pelo reagente TEMPO, o qual acarreta na geração de forças repulsivas interfibrilares através da conversão dos grupos hidroxila primários, presentes na estrutura da celulose, em grupos carboxilato (Figura 12), os quais podem ser relacionados com uma fibrilação rápida e fácil<sup>22,198,200</sup>. Esta técnica permite, ainda, a obtenção de nanofibras de celulose com elevada razão de aspecto, que, junto da presença dos grupos carboxilato, permite aplicações promissoras no que se refere ao reforço mecânico de polímeros<sup>39,40</sup>.

Figura 12 – Mecanismo de ação do método oxidação-TEMPO



Fonte: Isogai et al.<sup>200</sup>

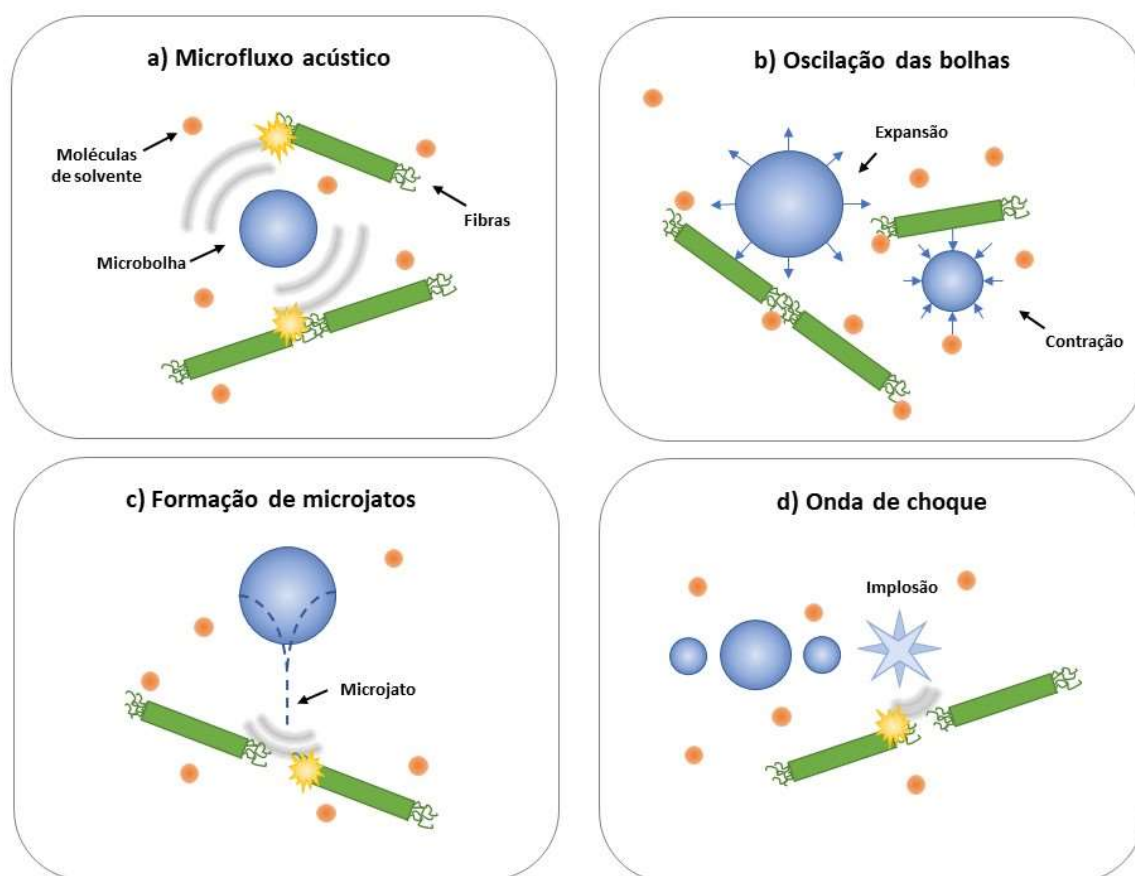
Apesar dos aspectos positivos, há algumas desvantagens associadas ao emprego desta metodologia, tais como a toxicidade dos reagentes, tempo de reação, e limitação à oxidação de grupos hidroxila específicos localizados nos nanocristais de celulose<sup>199</sup>. A literatura apresenta o emprego do método em conjunto com outros métodos, tais como a hidrólise enzimática<sup>198</sup>.

#### 2.3.2.4. Ultrassom de alta intensidade (HIUS)

A técnica de ultrassom de alta intensidade (HIUS) consiste em um método mecânico empregado na obtenção de nanocelulose baseado nas forças hidrodinâmicas do ultrassom<sup>49</sup>. Este envolve o emprego de elevada potência ( $10\text{-}1000\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) e baixa frequência (20-100 kHz), acarretando em interações físicas e químicas devido à geração de microbolhas e sua implosão, conforme ilustrado pela Figura 13. O mecanismo de funcionamento do HIUS envolve dois estagios básicos, sendo estes a nucleação e a dinâmica das bolhas envolvendo a sua expansão, oscilação e colapso<sup>201</sup>. Os principais aspectos envolvidos durante o processo consistem na defibrilação, transferência de calor e massa, homogeneização e desaglomeração<sup>201</sup>.

Durante o procedimento a energia ultrassônica é absorvida pelas moléculas de líquido, promovendo a geração de oscilações mecânicas as quais resultam na formação, expansão e implosão de bolhas microscópicas<sup>49</sup>. Estas por sua vez geram energia ultrassônica em que o choque destas ondas com a superfície das fibras de celulose promove a erosão das ligações de hidrogênio intermoleculares presentes na estrutura das microfibras, resultando na produção das nanofibras de celulose<sup>47,201</sup>. A literatura indica que a eficiência da técnica de HIUS na produção de nanopartículas de celulose está diretamente relacionada a diversos fatores, tais como temperatura, intensidade, concentração, tempo reacional, distancia da ponteira, tamanho das microfibras de celulose, entre outros<sup>43,47,48,202,203</sup>.

Figura 13 – Mecanismo do ultrassom de alta intensidade



Fonte Adaptado de Hoo et al.<sup>201</sup>

O consumo de elevada quantidade de energia consiste em uma das maiores desvantagens da técnica de HIUS, no entanto, o seu aspecto *eco-friendly* em decorrência da geração de

resíduos menos danosos ao meio ambiente, quando comparado a outros métodos, torna-o mais atraente. A metodologia de ultrassom de alta intensidade é considerada uma tecnologia com elevada eficiência na produção de nanocelulose, sendo também empregada na obtenção das nanopartículas a partir de resíduos agroindustriais<sup>49</sup>.

### 2.3.3. Produção de nanocelulose a partir de resíduos agroindustriais

Diante do apelo relacionado ao desenvolvimento sustentável, o emprego de resíduos agroindustriais e florestais na forma de materiais precursores para produção de nanocelulose tem sido objeto de estudo de diversas pesquisas. Assim, a literatura apresenta diversos trabalhos neste sentido, empregando como matéria-prima diversos materiais, entre eles: cascas de eucalipto<sup>23</sup>, resíduo de semente de acerola<sup>204</sup>, resíduos madeireiros da Amazônia<sup>205</sup>, fibras de cacho de frutas de palmeira<sup>24</sup>, casca de abacaxi<sup>25</sup>, espiga de milho<sup>26</sup>, mesocarpo de coco verde<sup>27</sup>, pseudocaule da bananeira<sup>206</sup>, fibras de caule de uva<sup>207</sup>, casca de soja<sup>29</sup>, fibra de Rami<sup>31</sup>, casca de cacau<sup>30</sup>, fibra do cajueiro<sup>208</sup>, bagaço de cana-de-açúcar<sup>209</sup>, casca de arroz<sup>178</sup>, casca de acácia-negra<sup>19</sup>, entre outros. Conforme apresentado na literatura, os estudos a respeito da produção de nanocelulose a partir dos resíduos da casca de acácia-negra ainda se limitam à obtenção de celulose nanocristalina<sup>19,50</sup>. Diante do exposto, ainda não há relatos da produção de celulose nanofibrilada a partir desta biomassa residual, sendo uma lacuna interessante a ser explorada.

Os estudos a respeito da nanocelulose não se limitam apenas à sua extração a partir de biomassas, mas também a sua aplicação nos mais diversos setores. Na última década, por exemplo, a literatura reportou o seu emprego em compósitos cimentícios<sup>210</sup>, sensor de umidade<sup>211</sup>, reforço mecânico de filmes<sup>29,30,209,212-219</sup>, aplicações biomédicas<sup>201,220</sup>, aditivo em batom<sup>221</sup>, hidrogel, criogel e aerogel<sup>173,191,222-229</sup>, adsorvente<sup>230-234</sup>, compósitos biopoliméricos<sup>28,138,235-237</sup>, papel<sup>238,239</sup>, embalagens inteligentes<sup>137,240</sup>, entre outras. Neste contexto, é possível perceber o potencial promissor dos resíduos agroindustriais e florestais como matéria-prima para a produção de nanopartículas de celulose, bem como as possibilidades tecnológicas resultantes destes estudos, justificando o desenvolvimento de pesquisa mais aprofundadas a respeito deste assunto.

## 4. ARTIGOS

### 4.1 ARTIGOS PUBLICADOS

#### 4.1.1 Artigo 1 (Revista da 17ª Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa – Congrega Urcamp)



### **AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DA CASCA DE ACÁCIA-NEGRA E CAROÇO DE AZEITONA VIA POLPAÇÃO ACETOSOLV E BRANQUEAMENTO**

**Tereza Longaray Rodrigues<sup>1</sup>, Paula da Cruz Pedroso<sup>2</sup>, Marcilio Machado Morais<sup>3</sup>, Gabriela Silveira da Rosa<sup>3</sup>, André Ricardo Felkl de Almeida<sup>3</sup>**

**1\*- Pós-Graduanda em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA**

**2\*- Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA**

**3\*- Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, [andrealmeida@unipampa.edu.br](mailto:andrealmeida@unipampa.edu.br)**

### ***EVALUATION OF THE PRE-TREATMENT OF BLACK ACACIA BARK AND OLIVE STONES BY ACETOSOLV PULP AND BLEACHING***

Resumo: As atividades de produção de azeite de oliva e extração de taninos da casca de acácia-negra consistem em processos responsáveis pela geração de resíduos lignocelulósicos ricos em celulose, hemicelulose e lignina. A literatura reporta o emprego deste tipo de materiais como precursores na obtenção de frações ricas em celulose. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo a avaliação do emprego de pré-tratamentos para remoção de lignina a fim de promover a extração de celulose proveniente do caroço de azeitona e casca de acácia. O emprego da polpação *acetosolv*, seguida de branqueamento com peróxido de hidrogênio, permitiu a redução no teor de lignina em mais de 90% em ambos materiais. O rendimento global dos pré-tratamentos foi correspondente a aproximadamente 19,90 e 30,23% para o caroço de azeitona e casca de acácia, respectivamente. Tal resultado sugere a necessidade de estudos complementares a respeito da metodologia mais adequada a ser aplicada a fim de aumentar o seu rendimento global. A análise termogravimétrica indicou a presença de compostos lignocelulósicos, bem como os efeitos positivos promovidos pela aplicação dos pré-tratamentos.

Palavras-chave: Resíduos lignocelulósicos; *Acetosolv*; Branqueamento.



*Abstract: The activities of producing olive oil and extracting tannins from black acacia bark consist of processes responsible for the generation of lignocellulosic residues rich in cellulose, hemicellulose and lignin. Literature reports the use of this type of materials as precursors in obtaining cellulose-rich fractions. Thus, this work aims to evaluate the use of pre-treatments in order to promote the extraction of cellulose from olive stones and black acacia bark. The use of acetosolv pulping, followed by bleaching with hydrogen peroxide, allowed a reduction in the lignin content of more than 90% in both materials. The global yield of the pre-treatments corresponded to approximately 19.90 and 30.23% for the olive stones and black acacia bark, respectively, this result suggests the need for further studies regarding the most appropriate methodology to be applied. Thermogravimetric analysis indicated the presence of lignocellulosic compounds, as well as the positive effects promoted by the application of pre-treatments.*

*Keyword: Lignocellulosic wastes; Acetosolv; Bleaching.*

---

## **INTRODUÇÃO**

As questões ambientais têm elevado o interesse por resíduos agroindustriais os quais têm se tornado uma fonte de grande importância para geração de novos produtos, sendo esta uma alternativa em relação ao descarte inadequado em corpos hídricos e solos que pode acarretar em problemas para saúde pública (ROSA, et al. 2011).

O setor agrícola é responsável pela geração de elevadas quantidades de resíduos lignocelulósicos sem aplicação nem valor comercial conhecidos e, desse modo, uma atenção especial tem sido voltada a estes materiais com o intuito de promover uma valorização dos mesmos (PONTES, 2017). Atualmente, diversas pesquisas têm sido realizadas a respeito da valorização destes resíduos, sendo que algumas alternativas conhecidas consistem no desenvolvimento de nanocristais de celulose (PONTES, 2017), produção de energia (MAYER, 2009; CAMPOS, 2016), produção de polpas celulósicas (BIANCH, 1995), obtenção de acetato de celulose (PINTO et al., 2012), extração de compostos lignocelulósicos como lignina e celulose

(SILVA et al., 2009), entre outras aplicações. Em tais pesquisas é importante ressaltar a importância da forma de processamento (SILVA et al., 2009).

A produção de azeite de oliva e a extração de taninos provenientes da acácia-negra consistem em atividades geradoras de grande quantidade de resíduos. Na produção de azeite de oliva cerca de 79% do seu resíduo consiste em bagaço, o qual é composto por aproximadamente 11-24% de caroço. (BÖHMER, 2018). Já a acácia-negra cultivada no Rio Grande do Sul gera um resíduo fibroso proveniente da extração do tanino, sendo que a extração deste composto localizado na casca do tronco de árvore acaba por gerar altas taxas de resíduos sólidos (LINHARES et al., 2016). Neste contexto, vem sendo estudadas alternativas interessantes para o aproveitamento dos referidos resíduos (de oliva e acácia) como aplicação do bagaço da acácia em adsorventes (LÜTKE, 2016), obtenção de farinha através do bagaço da azeitona (JULIO, 2015), extração de compostos fenólicos do bagaço de azeite (BÖHMER, 2018) e a obtenção de nanocompósitos da casca da acácia negra, ou seja, a obtenção de nanocristais de celulose que podem gerar grande valor e torná-lo economicamente viável (TAFLICK, 2017).

Cabe ressaltar que os materiais de estudo do presente trabalho são compostos majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, em que o processo de obtenção da celulose pode ser realizado através da aplicação de pré-tratamentos responsáveis pela remoção, completa ou parcial, de hemicelulose e lignina (KOMURA, 2015). Assim, o presente trabalho apresenta um estudo a respeito da obtenção de celulose proveniente do caroço de azeitona e da casca de acácia a fim de avaliar o pré-tratamento dos materiais de estudo via polpação *acetoso/v* e branqueamento, bem como propor uma alternativa quanto ao beneficiamento dos mesmos.

## **METODOLOGIA**

Utilizou-se como matéria-prima o bagaço de azeitona proveniente da extração de azeite de oliva e a casca de acácia-negra proveniente da extração de tanino. O bagaço de azeitona foi doado pela empresa de azeites Batalha, localizada no município de Pinheiro Machado, na Região da Campanha Gaúcha. O material foi

mantido congelado a  $-20^{\circ}\text{C}$  até ser utilizado. O caroço de azeitona foi separado do bagaço conforme metodologia proposta por Rodrigues (2021). A casca de acácia-negra foi cedida pela empresa Seta S.A., localizada no município de Estância Velha/RS.

Desta forma, ambos materiais foram moídos, sendo o caroço de azeitona em moinho analítico, e a casca de acácia-negra em moinho de facas. Na sequência, realizou-se uma padronização na granulometria dos mesmos através do emprego de um jogo de peneiras (marca Bertel), em que se selecionou a fração com diâmetro inferior a 0,375 mm.

Os extrativos de ambos materiais foram removidos via extração com extrator *soxhlet*, utilizando-se como solventes éter de petróleo, etanol e água destilada, sendo que o tempo de extração com cada um deles foi de 3 h. Após a remoção dos extrativos, as amostras foram encaminhadas para secagem em estufa, com circulação forçada de ar, a  $50^{\circ}\text{C}$  durante 18 h.

A deslignificação dos materiais sem extrativos foi realizada de acordo com o procedimento de polpação *acetosolv* seguido de branqueamento, conforme indicado por Nascimento (2014). Os materiais deslignificados foram caracterizados com relação ao teor de lignina, seguindo os procedimentos descritos na norma TAPPI 222 om-02, e via análise termogravimétrica, considerando os parâmetros utilizados por Rodrigues (2021).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Tabela 1 apresenta os rendimentos das etapas do pré-tratamento aplicado para as duas biomassas, bem como o seu rendimento global. Foi possível perceber que o rendimento global para a amostra de caroço de azeitona e casca de acácia foi de, respectivamente, 19,90% e 30,23%.

Tabela 1: Relação entre rendimento e matéria-prima

<b>Material</b>	$\eta_{\text{deslignificação}} (\%)$	$\eta_{\text{branqueamento}} (\%)$	$\eta_{\text{global}} (\%)$
<b>Caroço de azeitona</b>	29,71	66,98	19,90
<b>Casca de acácia</b>	70,78	42,71	30,23

Fonte: Autores (2021)

A literatura reporta um rendimento global na faixa entre 43,3 a 90,7, ao realizar a deslignificação via *acetosolv* seguida de branqueamento com peróxido de hidrogênio em outras biomassas como eucalipto, caroço de manga e *Miscaranthus sinensis* e, desse modo, os valores obtidos no presente trabalho estão abaixo da faixa indicada (PONTES, 2017; LIGERO *et al.*, 2007; VAZQUEZ *et al.*, 1996). Tal discrepância pode ser associada ao fato de que a eficiência do processo está diretamente relacionada ao método aplicado e ao material precursor, indicando que possivelmente a metodologia empregada não se adaptou adequadamente às biomassas utilizadas (RODRIGUES, 2021).

Durante a etapa de deslignificação ocorre a remoção de lignina e hemicelulose através da quebra das suas ligações (SOUZA, 2018). De acordo com a literatura, esta etapa apresenta rendimento entre 11,2 e 90,7%, a depender da biomassa e de outros fatores reacionais, tais como quantidade de solvente, catalisador, temperatura e tempo de cozimento (LIGERO *et al.*, 2005; VAZQUEZ *et al.*, 1996; BENAR, 1992; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2016; SOUZA, 2018; NASCIMENTO, 2014). Observa-se que o rendimento desta etapa, em ambos materiais utilizados no presente trabalho, apresentou valores dentro da faixa indicada. O rendimento da etapa de branqueamento foi semelhante ao encontrado por Nascimento (2014), que foi de aproximadamente 60%. No presente trabalho, o valor elevado de rendimento desta etapa tanto no caso do caroço de azeitona, quanto na casca de acácia, associado ao baixo rendimento da deslignificação sugere que a primeira etapa pode não ter sido eficiente a ponto de promover a remoção de toda hemicelulose e lignina, especialmente se tratando do caroço de azeitona. Desta forma, boa parte destes compostos foi removida na etapa de branqueamento, sugerindo a necessidade de um estudo mais aprofundado a respeito das condições experimentais

da etapa de deslignificação, visto que estas estão diretamente relacionadas ao rendimento do processo, conforme observado por LIGERO *et al.* (2005), VAZQUEZ *et al.* (1996) e HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.* (2016).

Considerando então que, os resíduos lignocelulósicos são compostos majoritariamente por lignina, hemicelulose e celulose, e o presente trabalho propõe o seu emprego como material precursor na obtenção de polpas celulósicas, utilizou-se como parâmetro de avaliação o teor de lignina. A lignina é um dos polímeros naturais mais abundantes, sendo amorfa com estrutura tridimensional, formada por unidades de fenilpropano. A lignina pode ser empregada na produção de óleos, ácido acético, vanilina, resinas fenol-formaldeído e gás de síntese, após ser retirada da matriz celular (RODRIGUES, 2020)

Na Tabela 2 estão apresentados os teores de lignina inicial e final do Carço de Azeitona e Casca da Acácia. O teor de lignina inicial do caroço de azeitona foi de aproximadamente 46,92%, sendo semelhante ao valor obtido por Soares (2019). A aplicação da polpação *acetosolv* permitiu a redução do teor desses compostos em cerca de 91,16% sendo este um valor semelhante ao obtido por Souza (2018), Rodriguez *et al.*, (2020) e Pontes (2017) onde os valores encontrados pelos mesmos foram de 35,6%, 86,74% e 99,03% ao realizarem a polpação *acetosolv* dos materiais Fibras de dendê, Bagaço cana-de-açúcar e Carço de Manga, respectivamente. Esses resultados confirmam que a polpação *acetosolv* e o branqueamento foram eficientes para o propósito de diminuir, principalmente a quantidade de lignina e, conseqüentemente, a região amorfa. Compreende-se que, a diferença entre os valores encontrados na literatura e os apresentados acima é referente a cultivo, safra e condições de cultivo (NOGUEIRA, 2012).

Tabela 2: Teor de lignina em relação à matéria-prima

<b>Material</b>	<b>Lignina<sub>inicial</sub> (%)</b>	<b>Lignina<sub>final</sub> (%)</b>
<b>Carço de azeitona</b>	46,92±0,03	4,15±0,08
<b>Casca de acácia</b>	37,09±0,93	1,67±1,23

Fonte: Autores (2021)

Em relação à Casca de Acácia-Negra, observou-se que o teor inicial de lignina foi de aproximadamente 37,09%. De acordo com Taflick (2017) as plantas lenhosas típicas são constituídas de 20-28% de lignina e, sendo assim, pode-se dizer que esses valores são devido à diferença na natureza dos materiais precursores.

As Figuras de 1 e 2 ilustram as curvas termogravimétricas, bem como suas respectivas derivadas, das amostras de caroço de azeitona sem extrativos (CAzSE), caroço de azeitona branqueado (CAzBr), casca de acácia sem extrativos (CAcSE) e casca de acácia branqueada (CAcBr). É possível perceber que ocorreu uma perda de massa, nas quatro amostras, pouco abaixo de 100°C, podendo ser associada à perda de umidade (MELLO *et al.*, 2008; RODRIGUES, 2021; ROVANI *et al.*, 2016). O teor de umidade das amostras CAzSE e CAcSE foram semelhantes aos obtidos por Rodrigues (2021) e Taflick (2017), respectivamente.

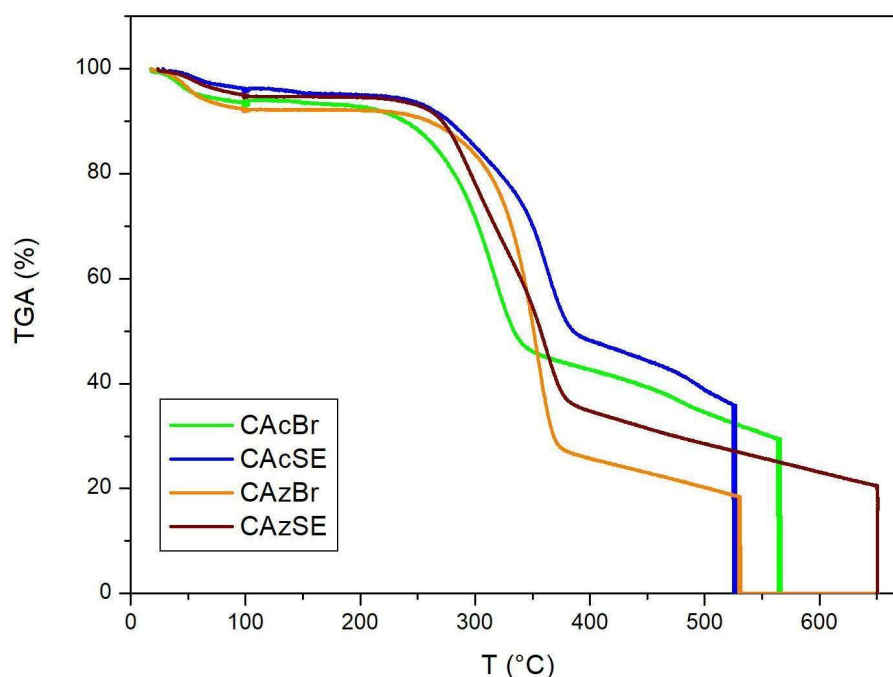


Figura 1. Análise termogravimétrica

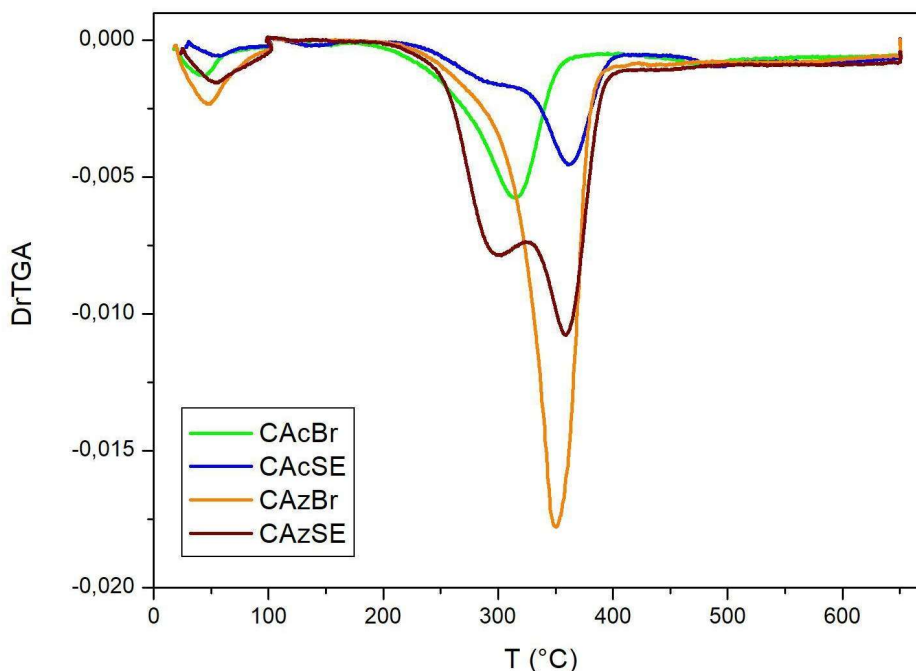


Figura 2: DrTGA

A degradação das amostras ocorreu em uma ampla faixa de temperatura, a qual foi de 150 a 500°C, conforme também observado por Taflick (2017). Observou-se uma perda de massa próxima a 60% entre 200 e 400°C para as quatro amostras, a qual pode ser atribuída à presença de compostos lignocelulósicos, tais como celulose, hemicelulose e lignina (RODRIGUES, 2021).

De acordo com Kim *et al.* (2006), a degradação da hemicelulose, lignina e celulose ocorre nas faixas de 180-350°C, 250-500°C e 275-350°C, respectivamente. Desta forma, é possível atribuir o pico localizado em cerca de 290°C, com baixa intensidade e semelhante a um “ombro”, à despolimerização da hemicelulose (PONTES, 2017; TAFLICK, 2017). Percebe-se que este aparece apenas nas amostras CAzSE e CAcSE, indicando que os pré-tratamentos empregados permitiram a sua remoção, correspondendo ao objetivo inicial. Em relação ao pico próximo a 350°C, o mesmo pode ser associado à presença de celulose e lignina, visto que, segundo Cunha (2020), considerando a amplitude da faixa de temperatura de degradação é possível que tenha ocorrido uma sobreposição dos seus respectivos picos durante a análise de TGA.

Ao analisar o resultado das amostras CAZBr e CACBr percebe-se que há apenas a presença de um pico na faixa de 300 a 400°C. Esse resultado também foi observado por Pontes (2017) e Taflick (2017), em que tais autores relacionaram este comportamento à eficiência de remoção de hemicelulose e lignina pela pré-tratamento aplicado, corroborando com a redução no teor de lignina observada anteriormente. Ao comparar as curvas termogravimétricas das amostras com e sem tratamento, é possível perceber que no caso das amostras branqueadas ocorreu um deslocamento do pico, localizado nesta região, para a esquerda, fato pode estar associado a alterações na cristalinidade, tamanho dos cristais bem como à presença de outros compostos em sua superfície (DITZEL, 2016; TAFLICK, 2017).

## **CONCLUSÃO**

Ao fim do presente trabalho foi possível concluir que o emprego da polpação *acetoso/v* seguida de branqueamento apresentou um rendimento global inferior ao obtido pela literatura para outras biomassas, sendo este entre 20 e 30%. No entanto, apesar do seu rendimento inferior, observou-se uma redução elevada no teor de lignina de 91,15 e 95,50% para o caroço de azeitona e a casca de acácia, respectivamente. Os dados obtidos através da análise termogravimétrica indicaram que o tratamento aplicado promoveu a remoção de uma parcela majoritária de hemicelulose e lignina das biomassas, corroborando com o indicado pelos dados de teor de lignina, bem como com o rendimento global do processo.

## **AGRADECIMENTOS**

À UNIPAMPA pela infraestrutura disponibilizada e pela bolsa PDA de iniciação científica, e à CAPES pelo aporte financeiro na concessão da bolsa de Mestrado.



## REFERÊNCIAS

BENAR, Priscila. **Polpação acetosolv de bagaço de cana e madeira de eucalipto**. 1992. 79 f. Dissertação, Mestrado em Química, Instituto de Química, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1992.

BIANCHI, M. L. **Polpação palha de milho utilizando-se diferentes processos organosolv**. 1995. 93 f. Dissertação, Mestrado em Química - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

BÖHMER, B.W. **Potencial antimicrobiano e antitumoral de compostos fenólicos extraídos do bagaço oriundo da obtenção de azeite de oliva (*Olea europaea L.*)**. 2018. 77 f. Dissertação, Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

CAMPOS, G. S. **Avaliação do aproveitamento energético da casca de arroz**. 2016. 57 f. Projeto de conclusão de curso- Graduação em Engenharia Agroindustrial Agroquímica, Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, 2016.

CUNHA, I. F. **Análise térmica e pirólise analítica de sabugo de milho**. 2020. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso -Bacharel em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

DITZEL, F. I. **Otimização do método de extração de celulose nanocristalina para valorização de resíduos lignocelulósicos**. Dissertação- Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, H. M. et al. Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 86, p. 163-172, 2016.

JULIO. L. R. C. **Tratamento, caracterização química e estudo in vivo do bagaço de azeitona resultante da extração do azeite de oliva**. 2015. 145 f. Tese, Doutorado em Ciência dos Alimentos - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

KIM, H. et al. Thermal properties of bio-flour-filler polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 451, p. 181-188, 2006.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da lignina proveniente da biomassa lignocelulósica**. 2015. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso -Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de São Paulo, Guaratinguetá, 2015.

LIGERO, P.; VEGA, A.; BAO, M. Acetosolv delignification of Miscanthus sinensis bark: Influence of process variables. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 21, p. 235-240, 2005.

LIGERO, P. et al. Acetosolv delignification of depithed cardoon (*Cynara cardunculus*) stalks. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 25, p. 294-300, 2007.

LINHARES, F. A. MARCÍLIO, N. R., MELO, P. J. Scientia Cum Industria. **Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química**, v. 4, p. 74-79, 2016.

LÜTKE. S.F. **Produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca da acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) e sua aplicação como adsorvente**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.

MAYER, F. D. **Aproveitamento da Casca de Arroz em uma Microcentral Termelétrica - Avaliação Dos Impactos Econômicos e Ambientais Para o Setor Arrozeiro do Rio Grande do Sul**. 2009. 147 f. Dissertação, Mestrado - Curso de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

MELLO, F. S. et al. Estudo do comportamento térmico da acácia negra por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). **Revista Tecnologia e Tendências**, [S. l.], v. 7, n. 1, 2008.

NASCIMENTO, D. M. **Comparação ambiental e tecnológica de nanoestruturas de celulose obtidas da fibra de coco**. 2014. 95 f. Dissertação Mestrado em Química – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

PINTO, B.; CALLONI, G.; SILVA, S. A. Obtenção de acetato de celulose a partir da casca de arroz. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 14, n. 21, p. 7-20, jun. 2013.

PONTES, S. M. A. **Otimização do processo de obtenção de nanocristais de celulose a partir do caroço de manga**. 2017. 56 f. Monografia, Graduação em Química Industrial, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2017.

RODRIGUES, J. S. et al., Isolamento e Caracterização de Lignina *Acetossolve* Extraída do Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Revista Virtual Química**, v. 12, n. 4, 2020.

RODRIGUES, T. L. **Acetilação de compostos lignocelulósicos oriundos do reaproveitamento de resíduo da olivicultura**. 2021. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2021.

ROSA, M. F. et al. Valorização de resíduos da agroindústria. In: **II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA**, v. 1, 2011, Foz do Iguaçu. Palestras. 2011.

ROVANI, S. et al. Synthesis and characterization of activated carbon from agroindustrial waste – Preliminary study of  $17\beta$ -estradiol removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 2128-2137, Jun. 2016.

SILVA, R. et al. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Química Nova, v. 32, p. 661-671, 2009.

SOUZA, N. F. et al. Fibrous residues of palm oil as a source of green chemical building blocks. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 94, p. 480-489, 2016.

SOUZA, N. F. **Aplicação conjunta de processos para melhoria técnica e ambiental da obtenção de nanoceluloses a partir das fibras de dendê**. 2018. 122 f. Tese, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

T AFLICK, T. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli (ácido láctico) com nanocristais de celulose obtidos da casca de acácia.** 2017. 115f. Tese, Doutorado– Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

VAZQUEZ, G. et al. Alkaline extraction of acetosolv Eucalyptus pulps as a pretreatment for peroxide bleaching. **Biomass for Energy and Environment**, [S. l.], p. 1487-1491, 1996.

---

## 4.1.2 Artigo 2 (Revista Environmental Science and Pollution Research)

<https://doi.org/10.1007/s11356-023-30254-9>

## RESEARCH ARTICLE



## Obtaining of a rich-cellulose material from black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) bark residues

Tereza Longaray Rodrigues<sup>1</sup> · Paula da Cruz Pedroso<sup>2</sup> · Júlio Henrique Cardoso de Freitas<sup>2</sup> · Ana Clara Prado Carvalho<sup>2</sup> · Wladimir Hernández Flores<sup>1</sup> · Marcilio Machado Morais<sup>2</sup> ·Gabriela Silveira da Rosa<sup>1,2</sup> · André Ricardo Felkl de Almeida<sup>1,2</sup>

Received: 10 July 2023 / Accepted: 26 September 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

### Abstract

Black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) barks are residues produced by tannin industries in huge quantities, which are normally discharged on environmental or used for energy production. Therefore, this study aimed to evaluate the use of black wattle bark residues as a raw material on obtaining of a rich-cellulose material by alkaline (MET1), acetosolv (MET2), and organosolv (MET3) procedures. The results obtained indicated that the alkaline methodology, followed by a bleaching step (MET1), promoted klason lignin and hemicellulose removals more efficiently. It was possible to observe that better results were achieved using NaOH concentration of 6% (wt%), at 65 °C for 2.5 h, presenting a yield of  $63.24 \pm 1.25\%$ , and a reduction on klason lignin content of almost 90.45%. Regarding the bleaching step, it was possible to obtain a material free of non-cellulosic compounds with a yield of  $78.28 \pm 1.48\%$ . Thermogravimetric analysis indicated the removal of lignin and hemicellulose as well as an increase in cellulose degradation temperature, due to changes in crystalline phases. According to X-ray diffraction (XRD), the procedures employed have led to an increase in crystallinity from 66.27 to 91.78% due to the removal of non-cellulosic compounds. Scanning electron microscopy (SEM) showed morphological alterations in accordance with the removal of non-cellulosic compounds.

**Keywords** Biomass · Delignification · Bleaching · Lignin · Hemicellulose · Tannins

### Introduction

The black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) is a native plant from southern Australia, which, due to its easy adaptation to environmental conditions, has been cultivated in other countries and, nowadays, can be found on all continents (Lemmens and Wulijarni-Soetjijto 1991; Silva et al. 2021). According to the Brazilian Institution of Trees (IBA), in 2018 it was the fourth most planted tree species in Brazil with almost 160,000 hectares of plantation area. Nowadays its cultivation is concentrated on the state of Rio Grande do

<sup>2</sup> Chemical Engineering, Federal University of Pampa, Bagé, RS 96413-172, Brazil

Sul, being cultivated predominantly due to tannin extraction from its barks (IBA 2018; Sanquetta et al. 2020). Black wattle barks represent about 10 to 12.5% of the tree, in mass, and are considered the most abundant source of vegetable tannin in the world, as they produce this compound naturally with elevated quality and abundance (Lemmens and Wulijarni-Soetjijto 1991; Ogawa and Yazaki 2018). The concentration of tannins can reach 30–50% (dry basis) of the barks, depending on the handling conditions (Xiao et al. 2021). Tannin extraction industry is responsible for the generation of several volumes of residues called black wattle bark exhausted, which are mainly destined for burning, and, according to the Brazilian Institute of Geography and Statistics, in 2021 it was

Responsible Editor: George Z. Kyzas

\* André Ricardo Felkl de Almeida  
andrealmeida@unipampa.edu.br<sup>1</sup> Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pampa, Bagé, RS 96413-172, Brazil

Published online: 17 October 2023

generated more than 200,000 ton of this residue (Taflick et al. 2017; IBGE 2021).

Residues resulting from agro-industrial processes, also called lignocellulosic residues, may be associated with significant problems of pollution due to their lack of proper management (Cruz-Santos et al. 2023; Shirahigue and Ceccato-Antonini 2020). These biomasses are mainly composed by three types of biopolymers: cellulose (40–60%), hemicellulose (20–40%), and lignin (10–25%), also containing some compounds such as minerals, extractives, acetyl, and phenolic groups in lower concentrations (Cruz-Santos et al. 2023; Zhou et al. 2021; Kumar et al. 2022). Due to its composition, many of these residues can eventually be used in other areas of production (Shirahigue and Ceccato-Antonini 2020), which resulted in several types of research about the development of alternatives related to the disposal of these wastes, such as biogas production (Souza et al. 2019; Basak et al. 2022a), adsorbent material production (Pin et al. 2021; Raupp et al. 2023), vanillin extraction (Nayak et al. 2022), phenolic compounds extraction (Valério Filho et al. 2022; Avila et al. 2022; Rosa et al. 2021; Avila et al. 2020), nanocellulose production (Kusmono et al. 2020; Szymanska-Chargot et al. 2019), biofuels (Kumar et al. 2022), and others. Black wattle bark exhausted is mainly composed by holocellulose (cellulose + hemicellulose) (42.5%), lignin (20.5%), extractives (26.3%), and ashes (2.1%) (Taflick et al. 2015), resulting in the development of several studies regarding its use as source of phenolic compounds (Prietsch et al. 2021; Wu et al. 2023; Kashiwada et al. 2021), biocharcomposite (Endler et al. 2020; Gonçalves et al. 2020), fertilizer (Silva et al. 2020), inhibitor of corrosion (Bacca et al. 2021), adsorbent materials (Silva et al. 2018; Lütke et al. 2019), glucose applied on biorefineries (Pals et al. 2022), nanocellulose (Taflick et al. 2017), and others.

It is important to consider that the lignocellulosic materials are composed by a compact and complex structure inside the plant cell, where the cellulose microfibrils are wrapped by hemicellulose and lignin, and this structure is related to the lignocellulosic biomass recalcitrance, which may result in limitations regarding its use as a raw material in obtaining of other products (Gao et al. 2021; Cruz-Santos et al. 2023). Thus, the literature presents some alternatives, which involves the application of pretreatments aiming to promote fractionation of lignocellulosic compounds (Basak et al. 2022b). The obtaining of cellulose-rich materials from biomasses is related by their potential as valuable raw materials for the production of high-value materials like composites (Ratna et al. 2023; Ehsani et al. 2023), gel (El-Zawahry et al. 2023), hydrogel (Tohamy et al. 2023; Chen et al. 2023; Huynh et al. 2023), food packaging (Chu et al. 2023; Wang et al. 2023), nanofiltration membrane (Li et al.

2023) nanocellulose (Samsalee et al. 2023; Mahur et al. 2023) and nanocomposites (Hasanzadeh et al. 2023; Farshchi et al. 2023).

Then, the literature indicates the use of some methodologies aiming to promote hemicellulose and lignin removal, such as alkaline (Dewi et al. 2020; Wang et al. 2020; Freitas et al. 2020), organosolv (Nayak et al. 2022; Vaidya et al. 2022), acetosolv (Yu et al. 2020), hydrothermal (Basak et al. 2022b), and others, which, once combined with bleaching steps, promotes the removal of remaining residues of non-cellulosic compounds. Despite the several pretreatments described in the literature, the selection of a pretreatment is based on various factors, such as type of biomass, characteristics of the desired product, process efficiency, costs, as well as residue generation (Cruz-Santos et al. 2023).

It is important to consider that the evaluation of the most suitable pre-treatment methods for a specific type of biomass is a complex task which depends on the combination of characteristics of the plant biomass. The rigor of a pretreatment is defined by a series of factors, such as concentration of the reagent, temperature, time, pressure, solid-liquid ratio, and the presence of catalysts (Rezende et al. 2018). Therefore, the present paper aimed to investigate different methodologies for cellulose isolation, as well analyze the effect of experimental conditions (NaOH concentration, temperature, and time) of alkali pretreatment on yield and klason lignin content. Material characterization was also carried out to investigate the effect of the pretreatments on chemical and morphological properties, and its potential as raw material on production of high-value materials.

## Materials and methods

The black wattle bark residues (BWBR) were supplied by SETA S.A. (Estância Velha, Rio Grande do Sul, Brazil). The other reagents employed in this study were sodium hydroxide (Vetec), sodium chlorite ( $\text{NaClO}_2$ , technical grade, 80%, Sigma-Aldrich), glacial acetic acid (Dinâmica), perchloric acid (Vetec), hydrogen peroxide (Dinâmica), potassium hydroxide (PQuímicos), ethanol (Perfyl Tech), and nitric acid (Vetec).

### Preparation of material

BWBR were milled in a knife mill, and then sieved (Bertel electromagnetic stirrer, Model VP-01, São Paulo, Brazil) to obtain particles size  $< 1$  mm. Extractives contained in the raw material were removed by sequential extraction with hexane/ethanol/water in Soxhlet for 6 h. As a final stage of preparation, the material was dried in the oven at 80 °C for

18 h. Then, the extract-free black wattle bark residues (BWBR-EF) were obtained (Taflick et al. 2017).

### Evaluation of methodologies

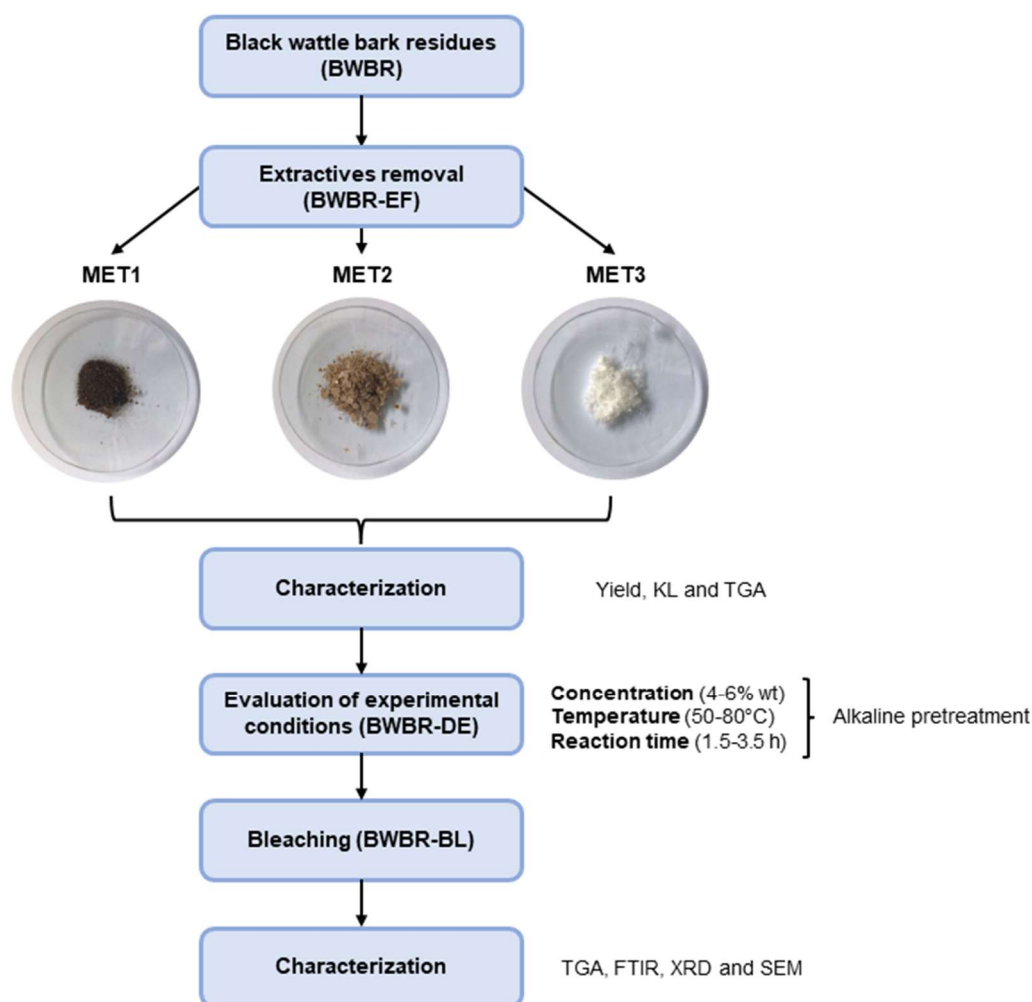
Three methodologies were evaluated, low temperature thermo-alkaline pretreatment (MET1), acetosolv (MET2), and organosolv (MET3). Figure 1 shows the experimental procedure applied in the present study.

Low-temperature thermos-alkaline pretreatment (MET1): BWBR-EF was leached with NaOH aqueous solution 2% (%wt), with heating at 80 °C and stirring for 4 h with a solid/liquid ratio of 3:100 (g/mL). The mixture was then filtered and the insoluble residue, rich in cellulose, was neutralized with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and oven dried overnight. The material was bleached with acetate buffer and aqueous

sodium chlorite solution (1.7% NaClO<sub>2</sub> in water) considering a solid-liquid ratio of 1:100 (g/mL) at 80 °C for 4 h. It was then filtered, neutralized with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and dried at oven for 18 h at 50 °C (Flauzilino Neto et al. 2013).

Acetosolv pretreatment (MET2): BWBR-EF was maintained under contact with a solution composed of 93% (v/v) acetic acid and 0.3% perchloric acid, under reflux for 3 h, considering a solid/liquid ratio of 3:100 (g/mL). The material was filtered, neutralized with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and dried in an oven at 50 °C for 18 h. The bleaching step was carried out with a hydrogen peroxide solution of 5% (v/v) and NaOH solution of 4% (%wt) for 90 min at 50 °C under constant stirring. It was filtrated and neutralized with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and then maintained under reflux with KOH solution at 90 °C and stirring for 2 h. Then, the mixture was filtered, neutralized, and dried at oven for 18 h at 50 °C.

**Fig. 1** Schematic experimental procedure



Organosolv pretreatment (MET3): BWBR-EF was leached with nitric acid/ethanol (20:80 v/v) solution, with heating of 80 °C and stirring for 3 h under reflux, with a solid/liquid ratio of 3:100 (g/mL). The mixture was filtered after each 1 h of reaction and then returned to the flask with a new portion of solvent solution maintaining the same proportion. Then, the material was filtered followed by a mercerization step with NaOH 4% (%wt) for 24 h at ambient temperature. The mixture was filtered, neutralized with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and dried at oven for 3 h at 100 °C. The yield (Y) of each methodology was determined by Eq. (1), where  $m_f$  and  $m_i$  are the final and initial masses, respectively.

$$Y (\%) = \frac{m_f \cdot 100}{m_i} \quad (1)$$

### Evaluation of experimental conditions

After the evaluation of three methodologies, it was selected the alkaline pretreatment (MET1) for further studies due to its great performance. The experimental design technique was employed in order to investigate the influence of NaOH concentration (4–8% wt%), temperature (50–80%), and reaction time (1.5–3.5 h) on yield (Y) and klason lignin content (KL). The factorial design (FD) was based on a 2<sup>3</sup> experimental design with 3 central points. The levels tested for each factor are indicated in Table 1.

**Table 1** Real and coded values of the experimental design

Factors	Levels		
	- 1	0	1
NaOH (wt%)	4	6	8
Temperature (°C)	50	65	80
Reaction time (h)	1.5	2.5	3.5

Statistical analysis was performed on Statistica® software, version 13.5 (SAS Institute, Cary, NC, USA). The influence of factors on yield and KL was analyzed through the analysis of Pareto's chart considering a confidence level of 95%. Once established the best experimental condition, the sample called black wattle bark residues delignified (BWBR-DE) was conducted to the bleaching step, obtaining the black wattle bark residues bleached (BWBR-BL).

### Characterization of samples

The KL content was determined according to the standard method TAPPI T222 om-98 (TAPPI 2006) and TAPPI T211 om-02 (TAPPI 2008). The determination of surface functional groups was carried out by the ATR-FTIR (Shimadzu IR Prestige-21, Japan) technique. The spectrum was performed in the range of 400–4000 cm<sup>-1</sup> considering a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. The thermal stability of the materials

was evaluated by thermogravimetric analysis, which was carried out in a thermogravimetric instrument (Shimadzu, TGA 50, Kyoto, Japan). The samples were heated in platinum capsules at 30–650 °C, considering a heating rate of 15 °C.min<sup>-1</sup> and a nitrogen flow of 50 mL.min<sup>-1</sup>. The X-ray diffraction (XRD) (Rigaku, Model ULTIMA IV, Japan) allowed to characterize the crystallinity of the different samples, the crystallinity index (CrI) was determined based on the reflected intensity data following the method of Segal et al. (1959).

$$CrI (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} 100(2)$$

$I_{002}$  where  $I_{002}$  corresponds to the crystalline portion of the sample located at a diffraction angle around  $2\theta = 22^\circ$ , and  $I_{am}$  is the peak intensity of the amorphous part measured as the lowest intensity at a diffraction angle around  $2\theta = 18^\circ$ . The morphology of materials produced was evaluated by scanning electron microscope (SEM) (JEOL, JSM-6060LV Akishima, Tokyo, Japan).

## Results and discussion

### Evaluation of methodologies

Table 2 summarizes the results obtained by the preliminary study regarding the most efficient methodology for BWBR pretreatment. It can be seen that MET1 promoted a KL removal efficiently, reaching a total removal of this compound. It was also observed by Chan et al. (2012) and Johar et al. (2012), which evaluated the pretreatment effects of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) and rice straw, respectively, and indicated KL reduction between 99.89 and 100%. According to Fengel and Wegener (1989), alkaline pretreatment is considered an excellent methodology for KL removal of herbaceous materials, such as grass and agricultural wastes, confirming the result observed in the present paper.

**Table 2** Pretreatment evaluation of BWBR

Content (%)	BWBR-EF	MET1	MET2	MET3
Klason lignin	39.64 ± 0.34	ND*	18.32 ± 0.90	22.30 ± 0.55
Yield	-	7	23	28

ND\*, not detected

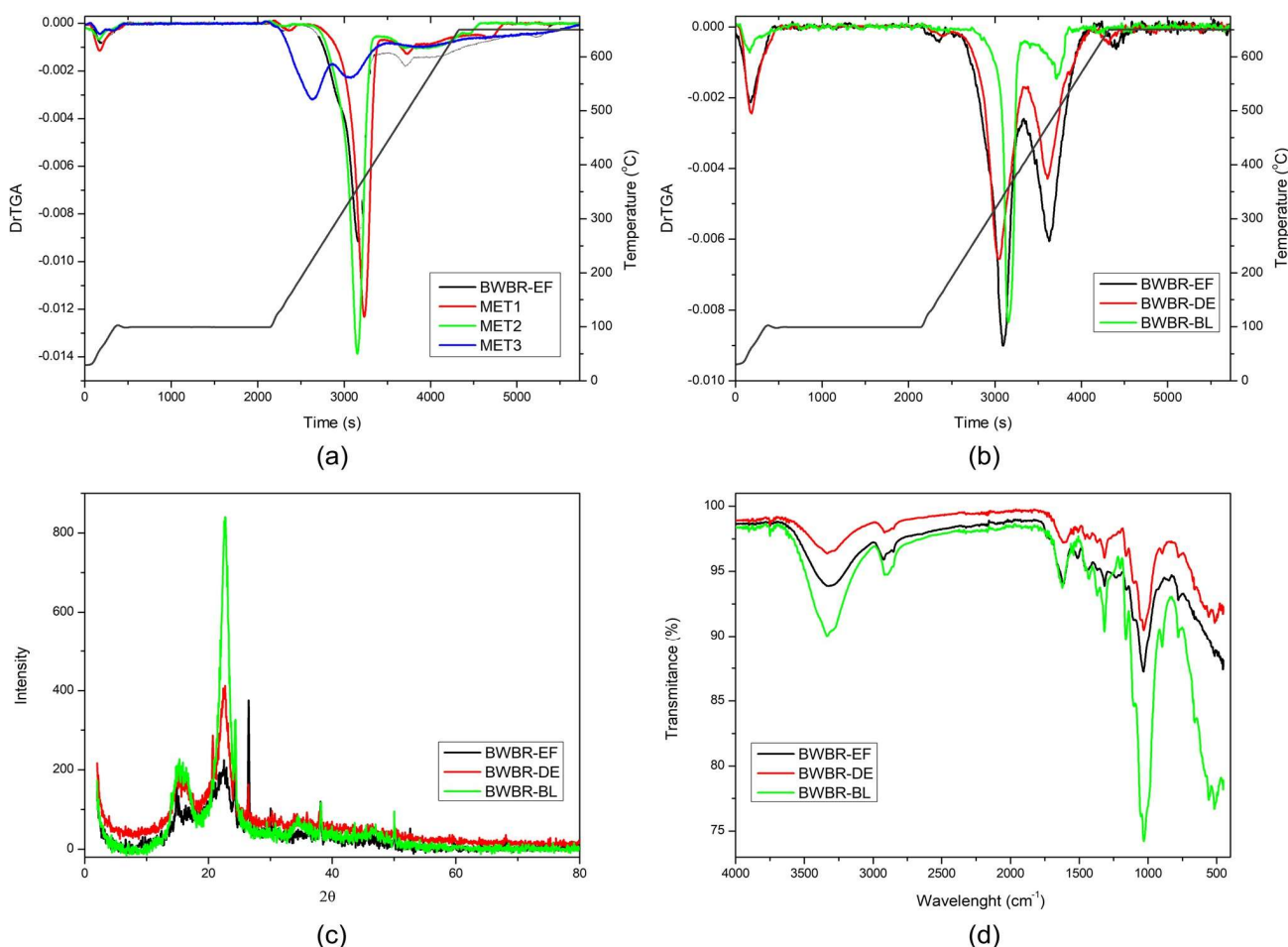
It is possible to observe that the MET2 and MET3 promoted a KL reduction of 53.78 and 43.74%, respectively. In the case of MET2, according to Wansrosli et al. (2011), the acetosolv methodology can fractionate the lignocellulosic structure in cellulose, hemicellulose, and monosaccharides. However, the poor ability of acetic acid on H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ion production may have affected the lignin



removal, since it is responsible for the protonation of ether groups present in the lignin structure leading to its removal (Avelino et al. 2018). Regarding MET3, the low removal of KL when compared to MET1 and MET2 may be related to the fact that the organosolv methodology promotes a hemicellulose removal more efficiently than KL (Vaidya et al. 2022).

Yield values obtained are lower than those indicated by the literature; this behavior may be related to the characteristics of each raw material and methodology, which impacts the result obtained (Ligero et al. 2005; Hernández-Hernández et al. 2016). Comparing the percentual KL and Y it is possible to observe a proportional increase between these values; this can be also explained by the fact that the yield is quantified by mass, and the lignin content is

included. The lignin removal can also be observed through the sample color change (Fig. 1). According to Horikawa et al. (2020), Pereira et al. (2020), and Pongchaiphol et al. (2021), this is directly related to a reduction of chromophore substances, which can be associated with the presence of carbonyl groups on lignin kason and hemicellulose structure. It can be seen that color change is directly related to the KL content, where the MET1 promoted the obtaining of a clearer material, indicating its capacity for reduction of some compounds, such as hemicellulose, lignin, extractives, tannins, and others, in accordance to indicated previously (Kunusa et al. 2018). Figure 2a shows the thermogravimetric analysis. It was possible to observe a mass loss near 100 °C, which can be related to moisture (Pereira et al. 2023; Tzvetkov et al. 2016; Rovani et al. 2016; Borsoi et al. 2019).



**Fig. 2** Characterization analysis of (a) MET1, MET2 and MET3 by (TGA), and BWBR-EF, BWBR-DE and BWBR-BL analysis by (b) TGA, (c) XRD and (d) ATR-FTIR

The degradation of lignocellulosic compounds is located between 315 and 900 °C, where the rate between 315–400 °C, 220–315°C, and 150–900°C can be associated,

respectively, with the cellulose, hemicellulose, and lignin degradation (Reffas et al. 2010; Tzvetkov et al. 2016). BWBR-EF presented a mass loss of 290 °C which may be

related to the presence of hemicellulose (Marques et al. 2021; Deepa et al. 2015); this peak is reduced after MET1 and MET2. Regarding results obtained for MET3, it is possible to observe that this peak has been intensified, according to Trubetskaya et al. (2020) this behavior may be related to the cleavage of lignin arylether bonds by organosolv pretreatment which promoted the production of lignin fractions with lower molecular weight.

The peak located near 350 °C, which can be related to cellulose degradation (amorphous and crystalline components), was observed on MET1 and MET2 samples. This observation suggests that these procedures were efficient in hemicellulose and lignin removal, in accordance with KL content. It was also possible to observe a shift of the peak near 350 °C, on MET1 and MET2, to the left when compared to BWBR-EF; this behavior can be associated with an increase in cellulose crystallinity and thermal stability (Pereira et al. 2020; Sun et al. 2004). Regarding MET3, it can be seen that there is no mass loss located in the region; this behavior suggests a cellulose degradation by the pretreatment. It is possible to observe that the peak located near 490 °C, which may be attributed to lignin degradation, was reduced after each pretreatment indicating its removal, in accordance to indicated previously (Shukry et al. 2008). The difference between the values obtained by each methodology may be associated with some factors, such as its experimental conditions, as well as the fact that they are conducted by different chemical mechanisms, which makes them more efficient in the pretreatment of certain biomasses. This information suggests a necessity for a study of experimental conditions to improve the results observed. Thus, in the present paper, MET1, which presents the best results, was selected to carry on further studies.

### Evaluation of experimental conditions

The BWBR-EF presented a KL content corresponding to  $39.64 \pm 0.34\%$ , which is in accordance with indicated by Taflick et al. (2015) for the same biomass. Table 3 summarizes the results obtained by the experimental design applied on investigation of alkaline pretreatment experimental conditions. Figure 3 presents the Pareto chart obtained by the experimental factorial design, which represents the effects of the variables on (a) yield and (b) klason lignin (KL). Effects were considered statistically significant for a 95% confidence level ( $p = 0.05$ ). It was possible to observe that the reaction time presents the major influence on yield, where the increase of this factor leads to higher yields. Regarding the concentration effect, the analysis indicated that the use of more concentrated alkaline solutions promotes a decrease in the yield. This result can be related to the fact that the use of high-concentrate solutions promotes the degradation of the lignocellulosic compounds

beyond the cleavage of bonds of ether and ester which are present in lignin and hemicellulose structure. This mechanism leads, also, to cellulose degradation and consequent reduction in reaction yield, once it is quantified in the function of mass (Alexander et al. 2019; Campos et al. 2019; Modenbach and Nokes 2014). The temperature presents a negative influence on reaction yield; this behavior was expected, once the increase in temperature accelerates the kinetic of the reaction, which favors the cleavage of bonds presented on non-cellulosic compounds (Ciftci et al. 2018).

**Table 3** Experimental design matrix for the evaluation of alkaline pretreatment

	<i>C</i> (wt%)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	<i>Y</i> (%)	KL (%)
EXP1	4 (-1)	50 (-1)	1.5 (-1)	70.68	$55.36 \pm 0.96$
EXP2	4 (-1)	50 (-1)	3.5 (1)	66.07	$49.68 \pm 1.43$
EXP3	4 (-1)	80 (1)	1.5 (-1)	55.40	$56.85 \pm 2.86$
EXP4	4 (-1)	80 (1)	3.5 (1)	94.28	$11.51 \pm 3.50$
EXP5	8 (1)	50 (-1)	1.5 (-1)	56.99	$24.50 \pm 1.41$
EXP6	8 (1)	50 (-1)	3.5 (1)	83.48	$18.47 \pm 5.13$
EXP7	8 (1)	80 (1)	1.5 (-1)	54.02	$44.85 \pm 1.21$
EXP8	8 (1)	80 (1)	3.5 (1)	55.16	$55.25 \pm 7.16$
EXP9	6 (0)	65 (0)	2.5 (0)	62.45	$3.18 \pm 1.74$
EXP10	6 (0)	65 (0)	2.5 (0)	64.69	$3.79 \pm 0.94$
EXP11	6 (0)	65 (0)	2.5 (0)	62.59	$3.80 \pm 1.05$

By analyzing the interaction effect between concentration and temperature, it is possible to observe a negative effect, which suggests that at high concentrate solutions, the yield is favored at low temperatures, and when applied in low concentrate solutions the yield is favored at high temperatures. This affirmation may be illustrated by the comparison between the yield obtained to EXP4 (4%, 80 °C, 3.5 h) and EXP6 (8%, 50 °C, 3.5 h), which involves the application of the conditions described early and leads to higher reaction yields. It was also possible to observe that this behavior is favored by higher reaction time, as observed through the comparison of the yields obtained by the EXP4 (4%, 80 °C, 3.5 h) and EXP6 (8%, 50 °C, 3.5 h) with EXP5 (8%, 50 °C, 1.5 h) and EXP3 (4%, 80 °C, 1.5 h). Similar behavior can be observed with the interaction between temperature and reaction time analysis, which presents a positive effect, indicating that the yield is favored by the use of high or low temperature and reaction time, as observed through the comparison between EXP3 (4%, 80 °C, 1.5 h) and EXP4 (4%, 80 °C, 3.5 h). When the concentration is increased the behavior changes, which may be observed through the results obtained for EXP6 (8%, 50 °C, 3.5 h) and EXP5 (8%, 50 °C, 1.5 h).

It was also possible to observe that the process is favored by the use of high reaction time and temperature, or low reaction time and temperature, which is not in accordance to indicated earlier by the linear factors. According to Dávila et al. (2019), the time effect can affect the temperature effect depending on the concentration, which can be observed by comparing the values obtained by EXP6 (2.64%, 65 °C, 2.5 h) and EXP5 (9.36%, 65 °C, 2.5 h). As indicated, the experiments that promoted the obtaining of higher yields were EXP4 (4%, 80 °C) and EXP6 (8%, 50 °C), which were conducted considering a reaction time of 3.5 h, confirming the hypothesis indicated by Pareto chart. Regarding the alkaline concentration and temperature, the employment of low concentrate solutions and higher temperatures increased the reaction yield. Therefore, it is important to consider the fact that the increase in yield may be related to the presence of amorphous compounds, such as lignin and hemicellulose (Campos et al. 2019). Menezes et al. (2014) obtained a yield of 18.15% through the application of alkaline pretreatment on coffee residues.

The difference observed between the values obtained in the present paper and indicated by the literature may be related to the fact that the reaction's yield is directly related to the biomass characteristics, such as its composition and

recalcitrance (Wang et al. 2020; Menezes et al. 2014). Recalcitrance is a biomass property, characterized by the resistance of the plant structure to the pretreatments, which is related to factors such as cellulose crystallinity, degree of polymerization, lignin, hemicellulose content, and others (Zoghalmi and Paës 2019; Melati et al. 2018). Pareto's chart considering KL content as a response indicated that the increase in the concentration of alkaline solution promotes a reduction in KL. This behavior was expected and it is in accordance with indicated previously, once the lignin and hemicellulose degradation is favored by the employment of highly concentrated alkaline solutions (Wang et al. 2020; Majid et al. 2017; Campos et al. 2019). It is possible to observe that the employment of lower temperature influences the delignification process positively, which was also observed by Uzunlu et al. (2014), Morales et al. (2018), and Sukri et al. (2014). This affirmation is confirmed through the comparison of the results obtained by the EXP6 (8%, 50 °C, 3.5 h) and EXP8 (8%, 80 °C, 3.5 h), where a material with 18.47 and 55.25% of KL content was obtained, respectively. The employment of higher reaction time leads to a decrease in KL content, due to the increase in contact between the alkali and biomass; this behavior was also observed by Cheng et al. (2009).

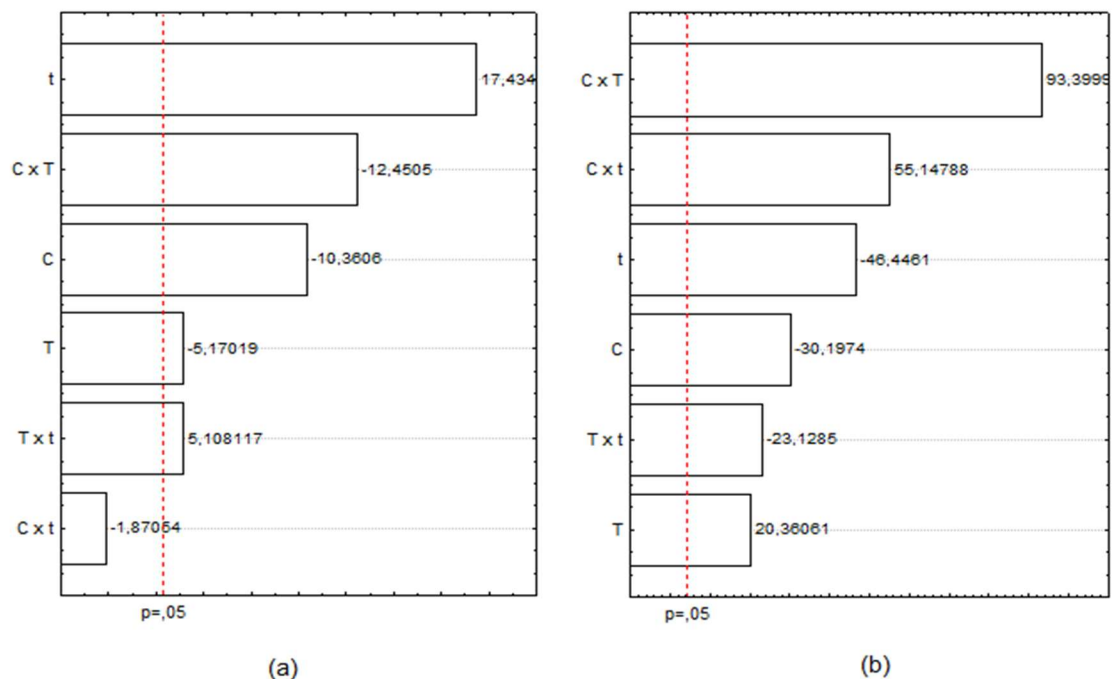


Fig. 3 Pareto's chart of estimated effects on **a** yield and **b** klason lignin content

Considering the intention of obtaining a material with low content of KL, and high yield, it was selected the experimental conditions of 6% (wt%), 65 °C, and 2.5 h, which corresponds to the central points. These conditions

are similar to those found by Dewi et al. (2020) and Sukri et al. (2014), which obtained the values of 5 and 5.25% (%wt) of concentration, respectively, and Wang et al. (2020) applied 76.21 °C for a reaction time of 2 h. The

material produced by the conditions described was conducted in the bleaching step; the yield and KL content observed in each step are indicated in Table 4. It was observed that the delignification step removed 90.45% of KL, which is higher than the values reported by the literature, which are in the range of 75.8 to 83% (Ashgar et al. 2015; Moran-Aguilar et al. 2021; Guilherme et al. 2015). Its efficiency in KL removal can be associated with the fact that the procedure affects directly the cellulose fibrils, promoting the removal of lignin and hemicellulose (Borsoi et al. 2019). Regarding the yield, the value obtained may be related to the low conversion of hemicellulose (Guilherme et al. 2015). The bleaching step promoted a complete removal of KL remaining from delignification; this behavior was also observed by other authors, which presented a reduction in the KL content between 99.86 and 100% (Chan et al. 2012; Johar et al. 2012). This result may be related to the oxidizing action of sodium chlorite, which promoted the removal of non-cellulosic compounds, such as lignin and hemicellulose (Ilyas et al. 2017; Rabetafika et al. 2014).

**Table 4** Relation between klason lignin content and yield

Sample	KL (%)	Y (%)
BWBR-EF	39.65 ± 0.34	-
BWBR-DE	3.79 ± 0.95	63.24 ± 1.25
BWBR-BL	NI*	78.28 ± 1.48

NI\*, not identified

The thermogravimetric analysis is displayed in Fig. 2b. It is possible to observe a mass loss under 100 °C, which can be related to the moisture present in samples (Tzvetkov et al. 2016; Rovani et al. 2016). BWBR-EF and BWBR-DE present mass loss between 200 and 300 °C which can be attributed to hemicellulose degradation. It is observed that there is a reduction in this mass loss after the use of the delignification step, indicating the efficiency of the procedure used for hemicellulose removal (Tzvetkov et al. 2016). All samples presented mass loss in the region close to 350 °C which can be attributed to cellulose degradation. It is observed that after the employment of the delignification step, there was a change in the widthfall-height ratio of this mass loss, which may be related to the interaction of alkali with the OH groups present in the cellulose structure (Alexander et al. 2019; Borsoi et al. 2019). After bleaching, it was observed that this peak obtained a thinner and elongated appearance, which, according to Taflick et al. (2017), can be associated with an increase in cellulose purity, indicating the efficiency of the procedures on non-cellulosic compound removal, corroborating to indicated

previously by the KL content (Alvarez-Barreto et al. 2021; Borsoi et al. 2019).

An increase in the cellulose degradation temperature after bleaching (BWBR-BL) was also observed, which may be related to the removal of hemicellulose and lignin, as well as an increase in the crystallinity of the material (Deepa et al. 2015; Taflick et al. 2017). Lignin degradation can be observed in the region above 400 °C; it is observed that there was a reduction in this mass loss due to the use of delignification and bleaching steps, confirming the efficiency of the procedures as previously indicated (Tzvetkov et al. 2016; Borsoi et al. 2019).

Figure 2c illustrates the X-ray diffraction patterns. The results obtained demonstrated the increase in the crystallinity index (CI) of samples after each step of pretreatment (Table 5), which was associated with the removal of lignin, hemicellulose, greases, and extractives, as well as the degradation of amorphous cellulose domains (Johar et al. 2012; Ciftci et al. 2018; Chan et al. 2012). Johar et al. (2012), for example, obtained a CI equal to 46.8, 50.2, and 56.5% for rice husks untreated, alkali treated, and bleached, respectively. The crystalline structure of cellulose was maintained after the pretreatments once all XRD diffractograms present the same peaks. A peak located at  $2\theta \approx 15^\circ$  is observed, which can be related to the presence of type I cellulose, and was expected due to the natural origin of the biomass (Trikolesh and Uppuluri 2019; Hernández-Hernández et al. 2016; Ciftci et al. 2018). According to the literature, this peak may be composed of an overlap of two characteristic peaks attributed to the lattice planes (1-1-0) and (110) of cellulose, which are normally located at  $2\theta \approx 14.8$  and  $16.7^\circ$ , respectively (Trikolesh and Uppuluri 2019; Hernández-Hernández et al. 2016). Regarding the peak at around  $2\theta \approx 22^\circ$ , it can be attributed to the crystalline plane (200) of cellulose, which becomes more intense after the employment of each pretreatment step, suggesting an increase of cellulose purity due to the removal of non-cellulosic compounds from biomass, corroborating to indicated previously (Trikolesh and Uppuluri 2019; Borsoi et al. 2019). It is possible to notice that the peaks located around  $2\theta \approx 26, 30$  and  $38^\circ$ , identified as quartz, were reduced after the pretreatments, indicating that the procedures employed promoted their removal (Johar et al. 2012; Zuo et al. 2016).

Sample	CrI (%)
BWBR-EF	66.27
BWBR-DE	80.75
BWBR-BL	91.78

**Table 5** Crystallinity index (CrI) of black wattle bark residues without extractives (BWBR-EF), delignified (BWBR-DE), and bleached (BWBR-BL)

Figure 2d shows the results obtained by the FTIR analysis, in which it was possible to identify the functional groups present in the samples. The band located close to  $3300\text{ cm}^{-1}$  may be associated with the asymmetric stretching of OH groups present in cellulose (Borsoi et al. 2019). It is observed that there was a reduction in this band after the use of the delignification step, indicating that the OH groups present in the cellulose reacted with the alkaline reagent, forming the Na-O structure on the surface of the fibers, promoting a change in the structure of the cellulose (Alexander et al. 2019; Borsoi et al. 2019). After bleaching, this peak became more intense, indicating an increase in cellulose availability due to the removal of alkali remaining from the delignification step, as well as non-cellulose compounds, as also observed by Khenblouche et al. (2019) in their study about the recovery of cellulose from biomass.

The band close to  $2900\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the symmetric and asymmetric stretching of  $\text{CH}_3$  present in the cellulose structure, in which it is possible to observe an increase in its intensity after bleaching, which may be related to the increase in cellulose purity (Alexander et al. 2019; Freitas et al. 2020). The peak located around  $1740\text{ cm}^{-1}$  may be associated with acetyl and ester groups present in hemicellulose, or even with the carboxylic acid group of lignin (Johar et al. 2012). It is possible to notice that this peak is present only in the BWBR-EF sample, indicating the efficiency in its removal. The band located at  $1028\text{ cm}^{-1}$  can be related to the stretching of C-O, C=O, and C-C-O, which are characteristic of cellulose (Ashgar et al. 2015). Regarding the band located around  $890\text{ cm}^{-1}$ , this corresponds to the stretching of C-O groups and vibration of C-H related to the  $\beta$ -1,4-glycosidic bonds present in the cellulose structure (Johar et al. 2012; Souza et al. 2019).

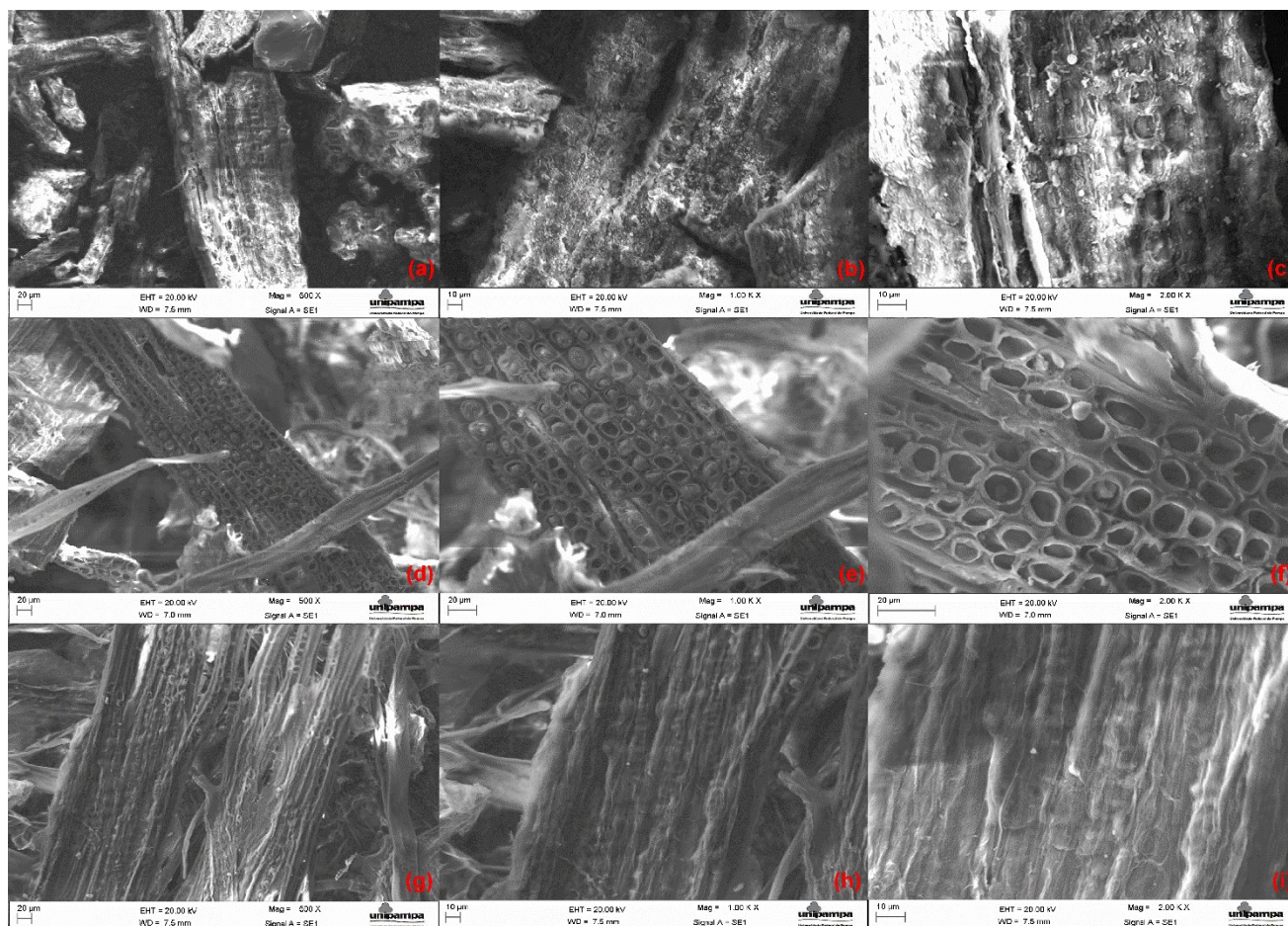


Fig. 4 Scanning electronic microscopy of BWBR-EF (a-c), BWBR-DE (d-f) and BWBR-BL (g-i)

Figure 4 illustrates the results obtained through the scanning electron microscopy analysis. The BWBR-EF

(a-c) presents a surface with a smooth and compact appearance, when compared to the materials obtained

after the employment of pre-treatments, which was also observed by other authors (Alexander et al. 2019; Deepa et al. 2015), suggesting that the lignocellulosic complex remains untouched. It was possible to notice the presence of irregular deposits on the material surface, which may be associated with the presence of lignin and hemicellulose, corroborating the information presented above (Borsoi et al. 2019). The delignification step promoted the formation of pores (d–f), which could be associated with the dissociation of lignin, hemicellulose, and greases through the disruption of the lignocellulosic complex by the alkaline pretreatment (Borsoi et al. 2019; Ashgar et al. 2015). Ibrahım et al. (2013) observed the formation of pores suggesting that these structures were obtained on fiber surface due to lignin solubilization and subsequent removal. It was possible to notice an increase in disorganization of the structure after the delignification step; this behavior may be related to the swelling of fibers and increase of porosity due to the alkaline pretreatment (Alexander et al. 2019; Guilherme et al. 2015).

It was also noticed the presence of impurities similar to spheres on the surface of the biomass, which can be associated with the lignin remaining from delignification, since, as previously indicated, this stage promoted a reduction of 90%. Regarding the bleached sample (g–i), it was observed that it has a uniform appearance related to the efficiency of the bleaching step in removing remaining impurities due to the oxidizing action of sodium chlorite (Ilyas et al. 2017; Rabetafika et al. 2014). Such observations with previous analyses indicate that the processes employed allowed obtaining fibers rich in cellulose free of impurities, allowing the use of subsequent processes to obtain other materials.

## Conclusion

The present study indicated that the black wattle bark residues can be employed as raw material to obtain cellulose. The alkaline methodology, followed by bleaching step, promoted the klon lignin and hemicellulose removals more efficiently. It was possible to observe that the best results were achieved using NaOH concentration of 6% (wt%), at 65 °C for 2.5 h, leading to removal of almost 90% of klon lignin. Thermogravimetric analysis, and FTIR, indicated that a material free of non-cellulosic compounds was produced, as well as the SEM showed morphological changes, which are in accordance to the results obtained. Finally, it was possible to obtain a rich cellulose material, with physicochemical properties which makes possible its application on production of high-cost value materials from an eco-friendly and low-cost source.

**Author contributions** Conceptualization, methodology, formal analysis, and investigation: Tereza Longaray Rodrigues, Paula da Cruz Pedroso, Júlio Henrique Cardoso de Freitas, and Ana Clara Prado Carvalho; resources: Tereza Longaray Rodrigues, Paula da Cruz Pedroso, Júlio Henrique Cardoso de Freitas, Ana Clara Prado Carvalho, Wladimir Hernandez Flores, Marcilio Machado Moraes, Gabriela Silveira da Rosa, and André Ricardo Felkl de Almeida; writing—original draft preparation: Tereza Longaray Rodrigues, Paula da Cruz Pedroso, Júlio Henrique Cardoso de Freitas, and Ana Clara Prado Carvalho; writing—review: Wladimir Hernandez Flores, Marcilio Machado Moraes, Gabriela Silveira da Rosa, and André Ricardo Felkl de Almeida; editing: Tereza Longaray Rodrigues, Paula da Cruz Pedroso, Júlio Henrique Cardoso de Freitas, and Ana Clara Prado Carvalho; supervision: Wladimir Hernandez Flores, Marcilio Machado Moraes, Gabriela Silveira da Rosa, and André Ricardo Felkl de Almeida; project administration: André Ricardo Felkl de Almeida. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding** This research received grant from Coordination for the Improvement of Higher Education (CAPES), National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and Rio Grande do Sul Research Foundation (FAPERGS).

## Declarations

**Ethical approval** Not applicable.

**Consent to participate** Not applicable.

**Consent for publication** Not applicable.

**Competing interests** The authors declare no competing interests.

## References

- Alexander RA, Innasimuthu GM, Rajaram SK, Jeganathan PM, Somasundarar SC (2019) Process optimization of microwave-assisted alkali pretreatment for enhanced delignification of *Prosopis juliflora* biomass. *Environ Prog Sustain Energy* 39:1–11. <https://doi.org/10.1002/ep.13289>
- Alvarez-Barreto JF, Larrea F, Pinos MC, Benalcázar J, Oña D, Andino C, Viteri DA, Leon M, Almeida-Streitwieser D (2021) Chemical pretreatments on residual cocoa pod shell biomass for bioethanol production. *Bionatura* 6:1–11. <https://doi.org/10.21931/RB/2021.0.6.01.9>
- Ashgar U, Nadeem M, Irfan M, Syed Q, Nelofer R, Iram M (2015) Effect of alkaline pretreatment on delignification of wheat straw. *Nat Prod Res* 29:125–131. <https://doi.org/10.1002/ep.12211>
- Avelino F, Silva KT, Souza Filho MSM, Mazzetto SE, Lomonaco D (2018) Microwave-assisted organosolv extraction of coconut shell lignin by Bronsted and Lewis acids catalysts. *J Clean Prod* 189:785–796. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.126>
- Avila LB, Barreto ERC, Moraes CC, Moraes MM, Rosa GS (2022) Promising New Material for Food Packaging: An Active and Intelligent Carrageenan Film with Natural Jaboticaba Additive. *Foods* 11:792–809. <https://doi.org/10.3390/foods11060792>
- Avila LB, Fontes MRV, Zavareze ER, Moraes CC, Moraes MM, Rosa GS (2020) Recovery of bioactive compounds from Jaboticaba peels and application into zein ultrafine fibers

- produced by electrospinning. *Polymers* 12:1–19. <https://doi.org/10.3390/polym12122916>
- Bacca KRG, Lopes NF, Costa EM (2021) Inhibition of corrosion of API K55 steel by tannin from *Acacia mearnsii* bark in highly acidic medium. *Mater Corros* 73:613–622. <https://doi.org/10.1002/maco.202112744>
- Basak B, Patil S, Kumar R, Há G, Park Y, Khan MA, Yadav KK, Fallatah AM, Jeon B (2022b) Integrated hydrothermal and deep eutectic solvent-mediated fractionation of lignocellulosic biocomponents for enhanced accessibility and efficient conversion in anaerobic digestion. *Bioresour Technol* 351:127034. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127034>
- Basak B, Patil SM, Kumar R, Ahn Y, Há G, Parl Y, Khan MA, Chung WJ, Chang SW, Jeon B (2022a) Syntrophic bacteria- and *Methanosarcina*-rich acclimatized microbiota with better carbohydrate metabolism enhances biomethanation of fractionated lignocellulosic biocomponents. *Bioresour Technol* 360:127602. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127602>
- Borsoi C, Dahlem Júnior MA, Beltrami LVR, Hansen B, Zattera AJ, Catto AL (2019) Grape stalk fibers as reinforcing filler for polymer composites with a polystyrene matrix. *J Appl Polym Sci* 136:1–10. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08666-y>
- Campos AO, Silva FL, Magalhães ERB, Macedo GR, Santos ES (2019) Evaluation of alkaline pretreatment on the enzymatic hydrolysis of carnauba straw residue. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*. 8:527–536. <https://doi.org/10.5380/rber.v8i3.65666>
- Chan CH, Chia CH, Zakaria S, Ahmad I, Dufresne A (2012) Production and characterization of cellulose and nanocrystalline cellulose from kenaf core wood. *Bioresources* 8:785–794. <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.785-794>
- Chen K, Huang J, Yuan J, Qin S, Huang P, Wan C, You Y, Guo Y, Xu Q, Xie H (2023) Molecularly engineered cellulose hydrogel electrolyte for highly stable zinc ion hybrid capacitors. *Energy Storage Mater* 63:102963. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102963>
- Cheng Q, Wang S, Han Q (2009) Evaluation of high solids alkaline pretreatment of rice straw. *Appl Biochem Biotechnol* 162:1768–1784. <https://doi.org/10.1007/s12010-010-8958-4>
- Chu Y, Popovich C, Wang Y (2023) Heat sealable regenerated cellulose films enabled by zein coating for sustainable food packaging. *Composites Part C: Open Access* 12:100390. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2023.100390>
- Ciftci D, Flores RA, Saldaña MDA (2018) Cellulose fiber isolation and characterization from sweet blue lupin hull and canola straw. *J Polym Environ* 26:2773–2791. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1164-5>
- Cruz-Santos MM, Antunes FAF, Arruda GL, Shibukawa VP, Prado CA, Ortiz-Silos N, Castro-Alonso MJ, Marcelino PRF, Santos JC (2023) Production and application of pullulan from lignocellulosic biomass: challenges and perspectives. *Bioresour Technol* 385:129460. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129460>
- Dávila I, Remón J, Gullón P, Labidi J, Budarin V (2019) Production and characterization of lignin and cellulose fractions obtained from pretreated vine shoots by microwave assisted alkali treatment. *Bioresour Technol* 289:121726–121738. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121726>
- Deepa B, Abraham E, Cordeiro N, Mozetic M, Mathew AP, Oksman K, Faria M, Thomas S, Pothan LA (2015) Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. *Cellulose* 22:1075–1090. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0554-x>
- Dewi IA, Ihwah A, Setyawan HY, Kurniasari AAN, Ulfah A (2020) Optimization of NaOH concentration and cooking time in delignification of mature coconut (*Cocos nucifera* L.) coir. *IOP Conference Series: Earth Environ Sci* 733:1–9. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/733/1/012034>
- Ehsani A, Aghdasinia H, Farshchi ME, Rostamnia S, Khataee A (2023) Synthesis of sodium alginate/carboxy-methyl cellulose/Cu-based metal-organic framework composite for adsorption of tetracycline from aqueous solution: isotherm, kinetic and thermodynamic approach. *Surf Interfaces* 32:102506. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2022.102506>
- El-Zawahry M, Hassabo AG, Mohamed AL (2023) Preparation of cellulose gel extracted from rice straw and its application for metal ion removal from aqueous solutions. *Int J Biol Macromol* 248:125940. <https://doi.org/10.1016/j.ijbmac.2023.125940>
- Endler LW, Wolfart F, Mangrich AS, Vidotti M, Marchesi LF (2020) Facile method to prepare biochar-NiO nanocomposites as a promisor material for electrochemical energy storage devices. *Chem Pap* 74:1471–1476. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00987-4>
- Farshchi ME, Aghdasinia H, Rostamnia S, Sillanpää M (2023) Catalytic adsorptive elimination of deleterious contaminant in a pilot fluidized-bed reactor by granulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu-MOF/cellulose nanocomposites: RSM optimization and CFD approach. *Int J Environ Anal Chem* 11:1–22. <https://doi.org/10.1080/1080030673192023.2170752>
- Fengel D, Wegener G (1989) *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. De Gruyter, Berlin.
- Flauzilino Neto WP, Silvério HA, Dantas NO, Pasquini D (2013) Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – soy hulls. *Ind Crop Prod* 42:480–488. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>
- Freitas RRM, Carmo KP, Rodrigues JS, Lima VH, Silva JO, Botaro VR (2020) Influence of alkaline treatment on sisal fibre applied as reinforcement agent in composites of corn starch and cellulose acetate matrices. *Plast Rubber Compos* 50:1–9. <https://doi.org/10.1080/14658011.2020.1816119>
- Gao C, Yang J, Han L (2021) Systematic comparison for effects of different scale mechanical-NaOH coupling treatments on lignocellulosic components, micromorphology and cellulose crystal structure of wheat straw. *Bioresour Technol* 326:124768. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124768>
- Gonçalves MG, Veiga PAS, Fornari MR, Peralta-Zamora P, Mangrich AS, Silvestri S (2020) Relationship of the physicochemical properties of novel ZnO/biochar composites to their efficiencies in the degradation of sulfamethoxazole and methyl orange. *Sci Total Environ* 748:141381. <https://doi.org/10.1016/j.scitoenv.2020.141381>
- Guilherme AA, Dantas PV, Santos ES, Fernandes FAN, Macedo GR (2015) Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. *Braz J Chem Eng* 32:23–33. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00003146>
- Hasanzadeh A, Shojaei S, Gholipour B, Vahedi P, Rostamnia S (2023) Biosynthesis of MCC/IL/Ag-AgCl NPs by cellulose-based nanocomposite for medical antibiofilm applications. *Ind Eng Chem Res* 62:4729–4737. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03277>
- Hernández-Hernández HM, Chanona-Pérez JJ, Vega A, Ligeró P, Mendoza-Pérez JA, Calderón-Domínguez G, Terrés E, FarreraRebollo RR (2016) Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: influence of process variables and microstructural

- study. *Ind Crop Prod* 86:163–172. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.043>
- Horikawa Y, Tsushima R, Noguchi K, Nakaba S, Funada R (2020) Development of colorless wood via two-step delignification involving alcoholysis and bleaching with maintaining natural hierarchical structure. *J Wood Sci* 66:1–9. <https://doi.org/10.1186/s10086-020-01884-1>
- Huynh N, Valle-Delgado JJ, Fang W, Arola S, Österberg M (2023) Tuning the water interactions of cellulose nanofibril hydrogels using willow bark extract. *Carbohydr. Polym.* 317:121095. <https://doi.org/10.1016/j.carbp.2023.121095>
- IBA (2018) Publicações IBÁ. <https://www.iba.org/publiCACoes>. Accessed 14 Sept 2022
- Iberahim NI, Jahim JM, Harun S, Nor MTM, Hassan O (2013) Sodium hydroxide pretreatment and enzymatic hydrolysis of oil palm mesocarp fiber. *Int J Chem Eng Applications.* 4:101–106. <https://doi.org/10.18178/IJCEA>
- IBGE (2021) Produção da extração vegetal e da silvicultura. <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html?=&t=resultados>. Access August 10, 2023
- Ilyas RA, Sapuan SM, Ishak MR, Zainudin ES (2017) Effect of delignification on the physical, thermal, chemical, and structural properties of sugar palm fibre. *BioResources* 12:8743–8754. <https://doi.org/10.15376/biores.12.4.8734-8754>
- Johar N, Ahmad I, Dufresne A (2012) Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Ind Crop Prod* 37:93–99. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.016>
- Kashiwada M, Nakaishi S, Usuda A, Miyahara Y, Katsumoto K, Katsura K, Terakado I, Jindo M, Nakajima S, Ogawa S, Sugiyama K, Ochiai W (2021) Analysis of anti-obesity and anti-diabetic effects of acacia bark-derived proanthocyanidins in type 2 diabetes model KKAY mice. *J Nat Med* 75:893–906. <https://doi.org/10.1007/s11418-021-01537-7>
- Khenblouche A, Bechki D, Gouamid M, Charradi K, Segni L, Hadjadj M, Boughali S (2019) Extraction and characterization of cellulose microfibrils from *Retama raeam* stems. *Polímeros* 29:1–8. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.05218>
- Kumar R, Kim TH, Basak B, Patil SM, Kim HH, Ahn Y, Yadav KK, Cabral-Pinto MMS, Jeon B (2022) Emerging approaches in lignocellulosic biomass pretreatment and anaerobic bioprocesses for sustainable biofuels production. *J Clean Prod* 333:130180. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130180>
- Kunusa WR, Isa I, Laliyo LAR, Iyabu H (2018) FTIR, XRD and SEM analysis of microcrystalline cellulose (MCC) fibers from corncobs in alkaline treatment. *J Phys* 1028:1–8. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1028/1/012199>
- Kusmono K, Listyanda RF, Wildan MW, Ilman MN (2020) Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extracted from ramie fibers by sulfuric acid hydrolysis. *Helyon* 6:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.helyon.2020.e05486>
- Lemmens RHMJ, Wulijarni-Soetjipito N (1991) *Plant Resources of South-East Asia*. Pudoc, Oslo
- Li S, Zheng Z, Xia S, Hu J, Chen L, Huang L, Song Q, Shen X, Zhang W (2023) Fabrication of bamboo cellulose-based nanofiltration membrane for water purification by cross-linking sodium alginate and carboxymethyl cellulose and its dynamics simulation. *Chem Eng J* 473:145403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145403>
- Ligerio P, Veja A, Bao M (2005) Acetosolv delignification of *Miscanthus sinensis* bark Influence of process variables. *Ind Crop Prod* 21:235–240. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.006>
- Lütke SF, Igansi AV, Pegoraro L, Dotto GL, Pinto LAA, Cadaval TRS Jr (2019) Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. *J Environ Chem Eng* 7:103396–103405. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103396>
- Mahur BK, Ahuja A, Singh S, Maji PK, Rastogi VK (2023) Different nanocellulose morphologies (cellulose nanofibers, nanocrystals and nanospheres) extracted from Sunn hemp (*Crotalaria Juncea*). *Int. J. Biol. Macromol.* 253:126657. <https://doi.org/10.1016/j.ijbmac.2023.126657>
- Majid AMBA, Mesni MSB, Raffae AHBM, Mohamed AHB, Ahmad NMB, Ghazali SAIBSM (2017) Optimization condition of isolation cellulose nanofibrils using NaOH alkaline pretreatment. *Int J Agric, For Plantation.* 5:1–7
- Marques FP, Soares AKL, Momonaco D, Silva LMA, Santaella ST, Rosa MF, Leitão RC (2021) Steam Explosion pretreatment improves acetic acid organosolv delignification of oil palm mesocarp fibers and sugarcane bagasse. *Int J Biol Macromol* 175:304–312. <https://doi.org/10.1016/j.ijbmac.2021.01.174>
- Melati RB, Shimizu FL, Oliveira G, Pagnocca FC, Souza W, San'Anna C, Brienza M (2018) Key factors affecting the recalcitrance and conversion process of biomass. *BioEnergy Res* 12:1–20. <https://doi.org/10.1007/s12155-018-9941-0>
- Menezes EGT, Carmo JR, Alves JGLF, Menezes AGT, Guimarães IC, Queiroz F, Pimenta CJ (2014) Optimization of alkaline pretreatment of coffee pulp for production of bioethanol. *Biotechnol Prog* 30:451–462. <https://doi.org/10.1002/btpr.1856>
- Modenbach AA, Nokes SE (2014) Effects of sodium hydroxide pretreatment on structural components of biomass. *Trans. ASABE* 57:1187–1198. <https://doi.org/10.13031/trans.57.10046>
- Morales A, Gullón B, Dávila I, Eibes G, Labidi J, Gullón P (2018) Optimization of alkaline pretreatment for the co-production of biopolymer lignin and bioethanol from chestnut shells following a biorefinery approach. *Ind. Crop. Prod* 124:582–592. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.08.032>
- Moran-Aguilar MG, Costa-Trigo I, Calderón-Santoyo M, Domínguez JM, Aguilar-Uscanga MG (2021) Production of cellulases and xylanases in solid-state fermentation in different strains of *Aspergillus niger* using sugarcane bagasse and brewery spent grain. *Biochem Eng J* 172:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108060>
- Nayak J, Basu A, Dey P, Kumar R, Upadhaya A, Grosh S, Bishayee B, Mishra SR, Tripathy SK, Banerjee S, Pal M, Pal P, Mishra S, Basak B, Jeon B, Chakraborty S (2022) Transformation of agro-biomass into vanillin through novel membrane integrated value-addition process: a state-of-art review. *Biomass Conversion and Biorefinery* 22:1–24. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03283-6>
- Ogawa S, Yazaki Y (2018) Tannins from *Acacia mearnsii* De Wild. Bark: tannin determination and biological activities. *Molecules* 23:837. <https://doi.org/10.3390/molecules23040837>
- Pals M, Lauberts M, Zijlstra DS, Ponomarenko J, Arshanitsa A, Deuss PJ (2022) Mild organosolv delignification of residual aspen bark after extractives isolation as a step in biorefinery processing schemes. *Molecules* 27:1–15. <https://doi.org/10.3390/molecules27103185>
- Pereira PHF, Santos LBU, Monticeli F, Cioffi MOH (2023) Influence of acetosolv and eco-friendly bleaching treatments of orange bagasse in biocomposites properties: a mechanical



- and thermal approach. *Cellulose* 30:3083–3097. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1667387/v1>
- Pereira PHF, Souza NF, Ormaghi HL Jr, Freitas MR (2020) Comparative analysis of different chlorine-free extraction on oil palm mesocarp fiber. *Ind Crop Prod* 150:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112305>
- Pin CF, Prestes EBC, Mesquita VR, Lima DR, Morais MM, Almeida ARF (2021) Use of Butiá Bagasse in the treatment of effluents for the removal of dye. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research* 4:798–812. <https://doi.org/10.34188/bjaer.v4n1-066>
- Pongchaiphon S, Preechakun T, Raita M, Champreda V, Laosiripojana N (2021) Characterization of cellulose-chitosan-based materials from different lignocellulosic residues prepared by the ethanosolv process and bleaching treatment with hydrogen peroxide. *ACS Omega* 6:22791–22802. <https://doi.org/10.1021/a.csomega.1c03141>
- Prietsch AVG, Weimer P, Spies LM, Haubert R, Nunes AJS, Kreutz OC, Morisso FDP, Maluf RW, Moura ABD, Ziulkoski AL, Ardenghi P, Rossi RC, Suyenaga ES (2021) Isolation of valuable bioactive compounds from aerial parts of black wattle, a forest solid waste. *Waste Biomass Valoriz* 12:4953–4964. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01355-8>
- Rabetafika HN, Bchir B, Blecker C, Paquot M, Wathelet B (2014) Comparative study of alkaline extraction process of hemicelluloses from pear pomace. *Biomass Energy*. 61:254–264. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.022>
- Ratna AS, Verma C, Hossain S, Gupta B, Mukhopadhyay S (2023) Development of corn husk cellulose reinforced polyvinyl alcohol bio-composite films incorporated with zinc oxide nanoparticles. *Bioresour Technol Rep* 23:101570. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101570>
- Raupf IN, Valério Filho A, Arim AL, Muniz ARC, Rosa GS (2023) Ibuprofen adsorption onto olive pomace activated carbon. *Chem Eng Technol* 46:1541. <https://doi.org/10.1002/ceat.202200394>
- Reffas A, Bernardet V, David B, Reinert L, Lehocine MB, Dubois M, Batisse N, Duclaux L (2010) Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *J Hazard Mater* 175:779–788. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.076>
- Rezende CA, Atta BW, Breikreitz MC, Simister R, Gomez LD, Mason SJM (2018) Optimization of biomass pretreatments using factorial experimental design. *Biotechnol Biofuels* 11:1–15. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1200-2>
- Rosa GS, Martiny TR, Dotto GL, Vanga SK, Parrine D, Garipey Y, Lefsrud M, Raghavan V (2021) Eco-friendly extraction for the recovery of bioactive compounds from Brazilian olive leaves. *Sustain Mater Technol* 28:e00276. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00276>
- Rovani S, Rodrigues AG, Medeiros LF, Cataluña R, Lima EC, Fernandes AN (2016) Synthesis and characterization of activated carbon from agroindustrial waste – preliminary study of 17 $\beta$ -estradiol removal from aqueous solution. *J Environ Chem Eng* 4:2128–2137. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.030>
- Samsalee N, Meerasri J, Sothornvit R (2023) Rice husk nanocellulose: extraction by high-pressure homogenization, chemical treatments and characterization. *Carbohydrate Polymer Technol Applications*. 6:100353. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100353>
- Sanquetta MNI, McTague JP, Scolforo HF, Behling A, Sanquetta CR, Schmidt LN (2020) What factors should be accounted for when developing a generalized taper function for black wattle trees? *Can. J For Res* 50:1113–1123. <https://doi.org/10.1139/cjfr-2020-016>
- Segal L, Creely L, Martin AE, Conrad CM (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. *Text Res J* 29:786–794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
- Shirahigue LD, Ceccato-Antonini SR (2020) Agro-industrial wastes as sources of bioactive compounds for food and fermentation industries. *Ciência Rural* 50:1–17. <https://doi.org/10.1590/103-8478cr20190857>
- Shukry N, Fadel SM, Agblevor FA, El-Kalyoubi SF (2008) Some physical properties of acetosolv lignins from bagasse. *J Appl Polym Sci* 109:434–444. <https://doi.org/10.1002/app.28059>
- Silva CEM, Quevedo DM, Jahno VD (2020) Evaluation of the vermicomposting of *Acacia mearnsii* De Wild bark bagasse with bovine manure. *J Clean Prod* 264:121632. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121632>
- Silva FCL, Pasa DL, Ximenes MC, Farias JA (2021) Structuring and characterization of the *Acacia mearnsii* De Wild charcoal production chain in the valleys of Cai and Taquari. *RS. Arvore* 45:1–9. <https://doi.org/10.1590/1806-9088202100013>
- Silva JS, Rosa MP, Beck PH, Peres EC, Dotto GL, Kessler F, Grasel FS (2018) Preparation of an alternative adsorbent from *Acacia mearnsii* wastes through acetosolv method and its application for dye removal. *J Clean Prod* 180:386–394. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.201>
- Souza LSS, Pereira AM, Farias MAS, Oliveira RL, Duvoisin S Jr, Quaresma JNN (2019) Valorization of Andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) residues through optimization of alkaline pretreatment to obtain fermentable sugars. *Bioresources*. 15:894–909. <https://doi.org/10.15376/biores.15.1.894-909>
- Sukri SSM, Rahman RA, Illias RM, Yaakob H (2014) Optimization of alkaline pretreatment conditions of oil palm fronds in improving the lignocelluloses contents for reducing sugar production. *Rom Biotechnol Lett* 19:9006–9019
- Sun X, Sun R, Su Y, Sun J (2004) Comparative study of crude and purified cellulose from wheat straw. *J Agric Food Chem* 52:839–847. <https://doi.org/10.1021/jf0349230>
- Szymanska-Chargot M, Chylinska M, Pertile G, Pieczywek PM, Cieslak KJ, Zdunek A, Frc M (2019) Influence of chitosan addition on the mechanical and antibacterial properties of carrot cellulose nanofibre film. *Cellulose* 26:9613–9629. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02755-9>
- Taflick T, Maich EG, Ferreira LD, Bica CID, Rodrigues SRS, Nachtigall SMB (2015) *Acacia* bark residues as filler in polypropylene. *Polímeros* 25:289–295. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1590/0104-1428.1840>
- Taflick T, Schwendler LA, Rosa SML, Bica CID, Nachtigall SMB (2017) Cellulose nanocrystals from *acacia* bark – influence of solvent extraction. *Int J Biol Macromol* 101:553–561. <https://doi.org/10.1016/j.ijbmac.2017.03.076>
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI (2006) T222 om-98 acid-insoluble lignin in wood and pulp
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI (2008) T211 om-02 ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C
- Tohamy HS, Taha G, Sultan M (2023) Dialdehyde cellulose/gelatin hydrogel as a packaging material for manganese oxides adsorbents for wastewater remediation: Characterization and performance evaluation. *Int J Biol Macromol* 248:125931. <https://doi.org/10.1016/j.ijbmac.2023.125931>
- Trikolsh C, Uppuluri KB (2019) Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. *Nature* 9:16709–16715. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53412-x>

- Trubetskaya A, Lange H, Wittgens B, Brunsvik A, Crestini C, Rova U, Christakopoulos P, Leahy JJ, Matsakas L (2020) Structural and thermal characterization of novel organosolv lignins from wood and herbaceous sources. *Processes* 8:1–21. <https://doi.org/10.3390/pr8070860>
- Tzvetkov G, Mihaylova S, Stoitchkova K, Tzvetkov P, Spassov T (2016) Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powered activated carbons for adsorption applications. *Powder Technol* 299:41–50. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.033>
- Uzunlu N, Hosgün EZ, Bozan B (2014) Optimization of alkaline pretreatment for enzymatic saccharification of poppy stalks. *Bioresources* 9:2824–2834. <https://doi.org/10.15376/biores.9.2.2824-2834>
- Vaidya AA, Murton KD, Smith DA, Dedual G (2022) A review on organosolv pretreatment of softwood with a focus on enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biomass Conversion Biorefinery*. 12:5427–5442. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02373-9>
- Valério Filho A, Avila LB, Lacorte DH, Martiny TR, Rosseto V, Moraes CC, Dotto GL, Carreño NLV, Rosa GS (2022) Brazilian agroindustrial wastes as a potential resource of bioactive compounds and their antimicrobial and antioxidant activities. *Molecules* 27:1–16. <https://doi.org/10.3390/molecules27206876>
- Wang W, Niu B, Liu R, Chen H, Fang X, Wu W, Wang G, Gao H, Mu H (2023) Development of bio-based PLA/cellulose antibacterial packaging and its application for the storage of shiitake mushroom. *Food Chem* 429:136905. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136905>
- Wang W, Wang X, Zhang Y, Yu Q, Tan X, Zhuang X (2020) Yuan Z (2020) Effect of sodium hydroxide pretreatment on physicochemical changes and enzymatic hydrolysis of herbaceous and woody lignocelluloses. *Ind Crop Prod* 145:112145–112153. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112145>
- Wansrosli WD, Mazlan I, Law KN, Nusrullah R (2011) Influences of the operating variables of acetosolv pulping on pulp properties of oil palm frond fibres Maderas. *Ciencia y tecnología* 13(2):193–202. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2011000200007>
- Wu C, He L, Zhang Y, You C, Li X, Jiang P, Wang F (2023) Separation of flavonoids with significant biological activity from *Acacia mearnsii* leaves. *RSC Adv* 13:9119. <https://doi.org/10.1039/d3ra02099h>
- Xiao D, Jin X, Song Y, Zhanf Y, Li X, Wang F (2021) Enzymatic acylation of proanthocyanidin dimers from *Acacia Mearnsii* bark: effect on lipophilic and antioxidant properties. *J Bioresources Bioproducts*. 6:359–366. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.03.001>
- Yu H, Wang J, Yu J, Wang Y, Chi R (2020) Effects of surface modification on heavy metal adsorption performance and stability of peanut shell and its extracts of cellulose, lignin, and hemicellulose. *Environ Sci Pollut Res* 27:26502–26510. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09055-x>
- Zhou H, Liu Q, Zhong X, Chu Y, Wang Z, Wang Y (2021) Flow chemistry for a better fractionation of lignocellulosic biomass in products structure and yield. *Ind Crop Prod* 173:114124. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114124>
- Zoghalmi A, Paës G (2019) Lignocellulosic biomass: understanding recalcitrance and predicting hydrolysis. *Sec. Chem Process Eng* 7:1–11. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00874>
- Zuo R, Du G, Yang W, Liao L, Li Z (2016) Mineralogical and chemical characteristics of a powder and purified quartz from Yunnan Province. *Open Geoscience* 8:6–11. <https://doi.org/10.1515/geo-2016-0055>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations. Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

## 4.2 ARTIGOS PARA PUBLICAÇÃO

4.2.1 Artigo 3 (Submetido na Revista da 18ª Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa – Congrega Urcamp)

### NANOFIBRILAS DE CELULOSE PRODUZIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.)

Tereza Longaray Rodrigues<sup>1</sup>, Paula da Cruz Pedroso<sup>2</sup>, Deyvid da Silva<sup>2</sup>, Wladimir Hernández Flores<sup>1</sup>, André Gündel<sup>1</sup>, Gabriela Silveira da Rosa<sup>1,2</sup> e André Ricardo Felkl de Almeida<sup>1,2</sup>

#### Resumo

As nanofibrilas de celulose consistem em partículas nanométricas, as quais têm despertado o interesse da comunidade científica em virtude das suas propriedades. Diversas pesquisas têm sido conduzidas a fim de promover a produção destas nanoestruturas a partir de recursos renováveis. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de nanofibrilas de celulose a partir dos resíduos de casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) gerados pela indústria de taninos. As nanopartículas de celulose foram produzidas por meio da técnica de ultrassom de alta intensidade (HIUS), sendo caracterizadas através da microscopia de força atômica (MFA) e difratometria de raios X (DRX). Desta forma, foi possível produzir nanofibrilas de celulose com diâmetros entre 9 e 28 nm, em conformidade com o indicado na literatura. O difratograma apresentou picos localizados em  $2\theta \approx 15^\circ$ ,  $16,5^\circ$ ,  $22,5^\circ$  e  $34,3^\circ$ , os quais indicam a presença dos planos cristalinos (011), (-111), (022) e (-231), típicos de celulose I. Observou-se que o procedimento HIUS não promoveu alterações no polimorfo da celulose, bem como ocorreu uma redução no índice de cristalinidade do material em virtude da degradação de regiões cristalinas da celulose. Assim, foi possível produzir nanofibrilas de celulose a partir dos resíduos da indústria de taninos por meio de uma metodologia *eco-friendly*.

Palavras-chave: Nanocelulose; HIUS; *Eco-friendly*.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável consiste em uma necessidade da sociedade em virtude do seu impacto na qualidade de vida, sendo objeto de preocupação de diversos órgãos, entre eles a Organização das Nações Unidas (ONU). Diante do exposto, diversas iniciativas tem sido desenvolvidas por este órgão, entre eles a proposta dos chamados Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, sendo estes compostos por 17 iniciativas, entre elas assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis (ONU, 2023). Desta forma, no decorrer dos últimos anos diversas alternativas tem sido propostas no âmbito da pesquisa científica visando conciliar o conhecimento técnico com práticas ambientalmente amigáveis, desenvolvendo procedimentos e produtos denominados *eco-friendly* (Oliveira, 2012; Nowotna et al., 2019).

A nanocelulose consiste em um material em escala nanométrica que tem sido alvo de diversas pesquisas devido às suas propriedades que vão desde baixa massa específica, biodegradabilidade, elevadas propriedades térmicas e mecânicas, elevada razão de aspecto, até a sua superfície quimicamente adaptável, tornando-a versátil para as mais diversas aplicações (Phanthong et al., 2018; Mokhena et al., 2021; Khalid et al., 2021). A literatura reporta a

produção destas nanoestruturas por meio de diferentes matérias-primas, tais como celulose bacteriana, tunicados e celulose vegetal (Khalid et al., 2021). Diversos estudos têm sido conduzidos a respeito do emprego de celulose vegetal como matéria-prima na produção de nanocelulose, especialmente biomassas residuais de agroindústrias, tais como: cascas de eucalipto (Vieira, 2018), casca de abacaxi (Camacho et al., 2017), casca de cacau (Souza, 2021) e casca de acácia-negra (Taflick et al., 2017).

Vale ressaltar que há diversos procedimentos empregados na obtenção de nanopartículas de celulose a partir de resíduos agroindustriais, tais como: hidrólise ácida (Flauzilino Neto et al., 2012; Ditzel et al., 2017), hidrólise enzimática (Alonso-Lerma et al., 2020), oxidação catalítica (Shen et al., 2017; Hassan et al., 2021), microfluidização de alta pressão (Li et al., 2014; Otoni et al., 2018) ultrassom de alta intensidade (Sutka et al., 2013; Wang et al., 2015; Szymanska-Chargot et al., 2022), entre outras. A metodologia de ultrassom de alta intensidade (HIUS) se destaca em virtude do seu aspecto ambientalmente amigável, o qual é atribuído ao fato de não gerar resíduos danoso ao meio ambiente, tendo seu mecanismo de funcionamento baseado no efeito de cavitação sob alta frequência, o qual desintegra gradualmente as microfibras em nanofibras (Zhao et al., 2007; Pradhan et al., 2022).

Desta forma, o presente trabalho propõe a produção de nanofibrilas de celulose, visando integrar o reaproveitamento dos resíduos da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) com o emprego da tecnologia *eco-friendly* de ultrassom de alta intensidade (HIUS), bem como avaliar as suas propriedades morfológicas e cristalinas.

## 2 METODOLOGIA

A casca de acácia-negra esgotada foi doada pela empresa SETA S.A. (Estância Velha, Rio Grande do Sul). A extração das fibras de celulose foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Rodrigues et al. (2022), ilustrado pela Figura 1. Desta forma, o material foi moído em um moinho de facas, e então peneirado a fim de selecionar uma fração composta por partículas com  $<1$  mm. Realizou-se a remoção de extrativos do material por meio de uma extração sequencial em Soxhlet com hexano/etanol/água por 6h, sendo encaminhado para secagem em estufa, a  $50^{\circ}\text{C}$  por 18 h, ao fim do período reacional. A etapa de deslignificação foi conduzida através do tratamento das fibras com solução de NaOH 6% (m/v) a  $65^{\circ}\text{C}$  por 2,5 h, considerando uma proporção de 3:100 (g:mL), uma vez tratadas, as fibras foram filtradas a vácuo, neutralizadas e secas em estufa a  $50^{\circ}\text{C}$  por 18 h. Realizou-se, ainda, o branqueamento das fibras com solução de clorito de sódio 1,7% (m/v) e tampão acetato a  $80^{\circ}\text{C}$  por 4 h, com uma proporção de 1:100 (g:mL), em que ao fim do período reacional o material foi encaminhado para filtração a vácuo, neutralização e secagem em estufa a  $50^{\circ}\text{C}$  por 18 h, obtendo as microfibras de celulose (MFC).

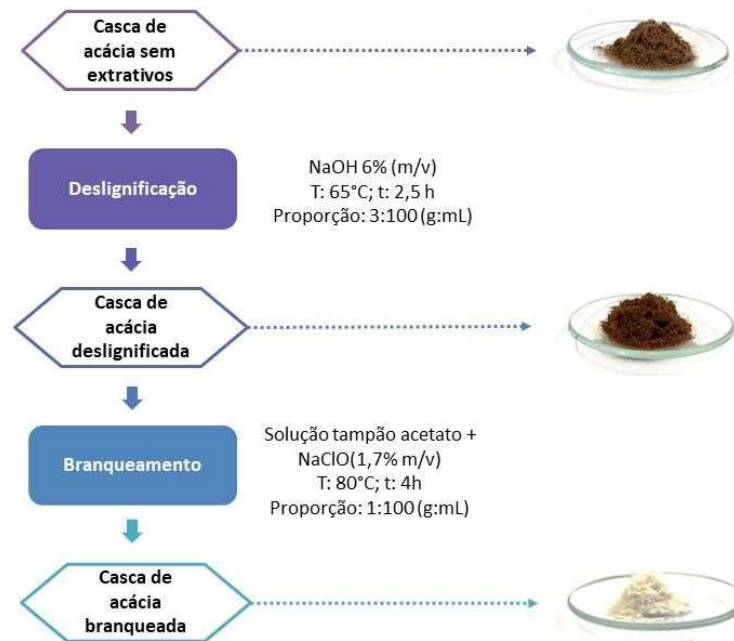


Figura 1. Fluxograma da obtenção das microfibras de celulose

Visando a produção das nanofibrilas de celulose, preparou-se uma suspensão 1% (m/v) de MFC em água destilada (Figura 2), a qual foi encaminhada a um sonicador ultrassônico (ECOSONICS – ULTRONIQ QR 500, Brasil) com potência máxima de 550 W, ajuste de potência de 99% e frequência ultrassônica de 20 kHz, durante 30 minutos. O material foi centrifugado a 3000 rpm por 10 min tendo como objetivo a separação das nanofibrilas de celulose (sobrenadante) das microfibras (precipitado). As nanofibrilas de celulose (NFC) foram coletadas com o auxílio de uma pipeta, e então armazenadas a 4°C até as análises de caracterização, conforme procedimento adaptado de Cheng et al. (2009).

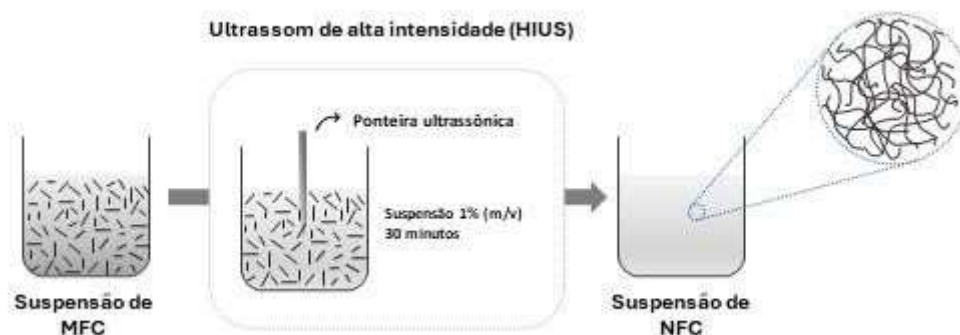


Figura 2. Produção das nanofibrilas de celulose (NFC) via HIUS

A respeito da caracterização das amostras MFC e NFC, a análise morfológica foi realizada em um microscópio de força atômica (Agilent Technologies 5500). Para isto, cerca de 20  $\mu\text{L}$  de suspensão da amostra foi depositada sob uma lâmina de mica, seca em temperatura ambiente e então encaminhada para análise. As imagens foram geradas em temperatura ambiente, pelo modo contato, com ponteira PPP-CONT (NANOSENSORS, constante de força 0,2 N/m, frequência de ressonância 13 kHz). A captura e análise das imagens foram realizadas por meio dos softwares Pico View 1.14.4 (MOLECULAR IMAGING CORPORATION) e

Gwyddion, respectivamente. O índice de cristalinidade (IC), e a identificação dos planos cristalinos do material foram avaliados por meio de um difratômetro de raios X (Rigaku, modelo ULTIMA IV, Japão) baseado na intensidade difratada, conforme indicado por Segal et al. (1959). O IC foi quantificado de acordo com a Equação 1, onde  $I_{002}$  corresponde a fração cristalina em um ângulo de difração de  $2\theta \approx 22^\circ$ , e  $I_{am}$  está relacionado a intensidade da fase amorfa localizada no menor intensidade do difratograma em um ângulo de difração correspondente a  $2\theta \approx 18^\circ$ .

$$IC (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (1)$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 ilustra as imagens obtidas por meio da microscopia de força atômica, através da qual é possível perceber que o procedimento de ultrassonicação promoveu a produção de nanopartículas de celulose com diâmetro entre 9 e 28 nm, as quais foram classificadas como nanofibrilas de celulose devido às suas características morfológicas (Khalid et al., 2021). Tais valores estão de acordo com o observado por outros autores, ao empregarem o mesmo método para produção de nanopartículas de celulose, os quais obtiveram valores entre 15 e 26 nm para nanofibrilas de celulose provenientes de outras matérias-primas vegetais (Zhao et al., 2007; Li et al., 2012; Sutka et al., 2013; Huerta et al., 2019; Shahi et al., 2020; Szymanska-Chargot et al., 2022).

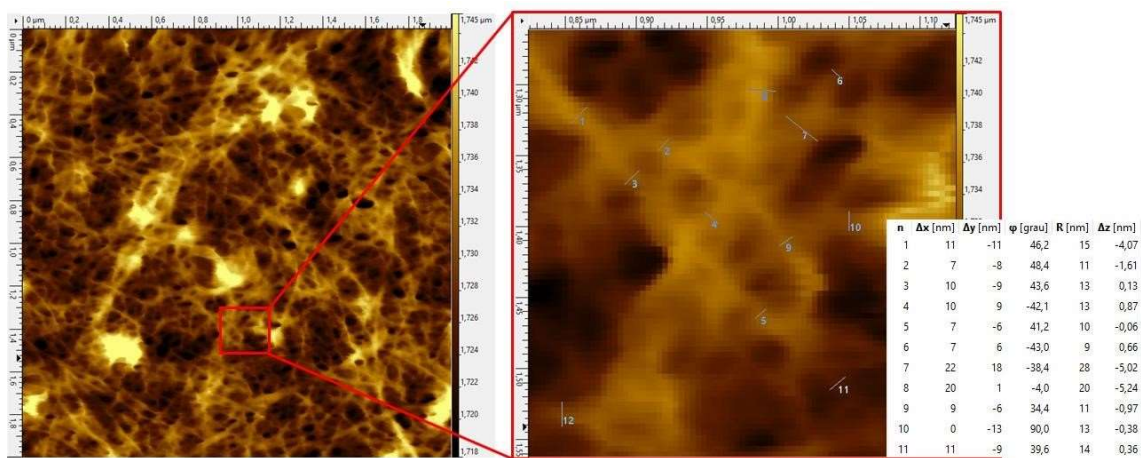


Figura 3. Morfologia das nanofibrilas de celulose (NFC)

Vale ressaltar que essa ampla faixa de diâmetro está diretamente relacionada às condições experimentais empregadas no processo de ultrassonicação, bem como à matéria-prima (Li et al., 2012; Sutka et al., 2013; Koutsianitis et al., 2015; Wang et al., 2015; Szymanska-Chargot et al., 2022). Szymanska-Chargot et al. (2022), por exemplo, reportaram a obtenção de nanopartículas de celulose com 5,7 nm de diâmetro a partir da ultrassonicação da celulose proveniente de hastes de lúpulo durante 180 min. A discrepância entre os valores relatados por estes autores e os obtidos no presente trabalho pode ser associada às condições experimentais utilizadas no processo de ultrassonicação, visto que a dimensão das nanopartículas produzidas é inversamente proporcional ao tempo de reação, assim, o emprego de tempo reacional mais longo acarreta na produção de nanopartículas menores (Wang et al., 2009; Szymanska-Chargot et al., 2022).

A respeito do aspecto morfológico semelhante a uma rede, este foi também observado por Shahi et al. (2020), Sutka et al. (2013) e Zhao et al. (2007), podendo ser associado a um

aumento na área superficial das fibras, o qual promove um fortalecimento das ligações intermoleculares de hidrogênio, e à interação hidrofílica entre as moléculas de celulose (Shahi et al., 2013; Wang et al., 2015). A análise de difratometria de raios X (Figura 4) permitiu a identificação dos planos cristalinos presentes na estrutura da MFC e NFC.

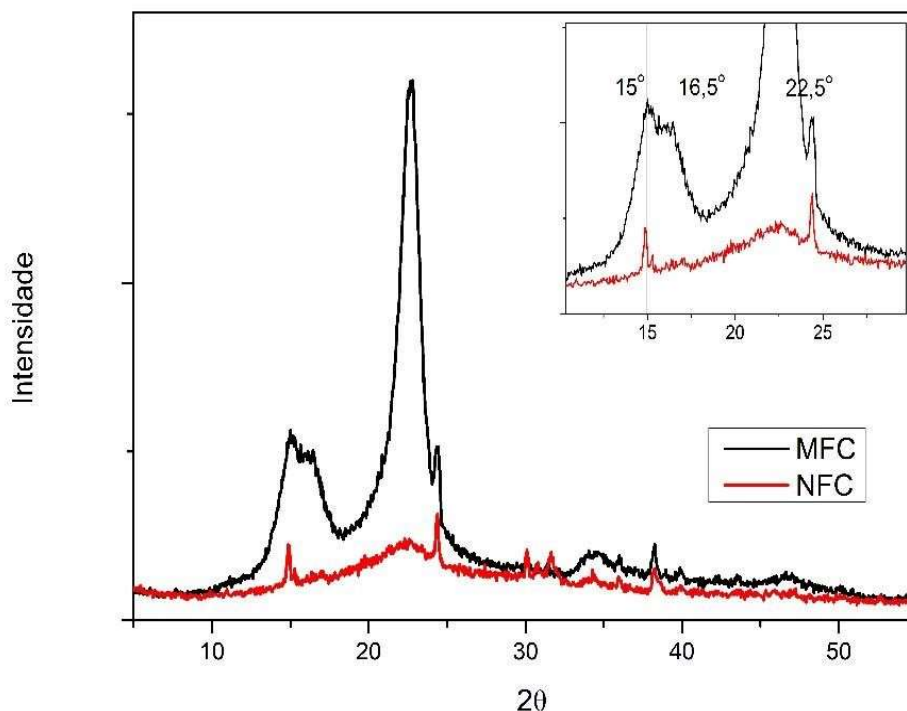


Figura 4. Índice de cristalinidade da celulose microcristalina (MFC) e celulose nanofibrilada (NFC)

Os picos localizados em  $2\theta \approx 15^\circ$ ,  $16,5^\circ$ ,  $22,5^\circ$  e  $34,3^\circ$  podem ser associados aos planos cristalinos (011), (-111), (022) e (-231) os quais são típicos da estrutura de celulose tipo I, sendo observado na celulose em seu estado nativo (Sosiati et al., 2017; Gunan et al., 2020; Borsoi et al., 2018). Observa-se que mesmo após a ultrasonicação estes picos se mantiveram, indicando que o processo não promoveu alterações no polimorfo de celulose (Szymanska-Chargot et al., 2022). Com relação aos picos localizados em cerca de em  $2\theta \approx 24^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $38^\circ$ , estes podem ser relacionados à presença de quartzo (Johar et al., 2012).

Observou-se, ainda, que o procedimento de produção das nanopartículas por meio da técnica de HIUS promoveu uma redução na intensidade dos picos característicos dos planos cristalinos de celulose, ocasionando uma alteração no índice de cristalinidade do material de 88,14 para 52,21%, sendo este comportamento também observado por outros autores (Li et al., 2012; Szymanska-Chargot et al., 2022; Perdoch et al., 2022). Szymanska-Chargot et al. (2022), por exemplo, observaram uma redução no índice de cristalinidade de 67 para 58,7% após o emprego da metodologia HIUS na produção de nanocelulose a partir de hastes de lúpulo. Este comportamento pode ser associado ao mecanismo de funcionamento do ultrassom de alta intensidade, o qual envolve a produção de bolhas, as quais promovem a desestruturação da biomassa ocasionando a produção das nanofibras (Zhao et al., 2007). De acordo com Li et al. (2012), o procedimento de ultrassom de alta intensidade pode ser considerado não-seletivo, promovendo a remoção tanto da fase amorfa quanto cristalina da celulose, onde a redução no

índice de cristalinidade pode ser associada à quebra dos cristalitos que compõem a fase cristalina da celulose (Szymanska-Chargot et al., 2022).

Sosiati et al. (2017) indicaram, ainda, que o aumento ou decréscimo na cristalinidade do material após o emprego do HIUS também pode estar relacionado ao tipo de pré-tratamento aplicado na obtenção da celulose. Tendo observado, também, uma redução no índice de cristalinidade ao produzir nanocelulose através dos mesmos procedimentos descritos no presente trabalho, tanto na etapa de obtenção da celulose quanto na produção nas nanopartículas de celulose.

Vale ressaltar que, considerando o interesse na obtenção de nanopartículas visando o seu emprego como reforço mecânico de matrizes poliméricas, a cristalinidade consiste em um parâmetro com grande influência. Em que a cristalinidade das nanofibrilas de celulose empregadas pode ser relacionada com a eficiência do reforço mecânico do material (Panthapulakkal e Sain, 2012). Desta forma, foi possível diagnosticar a necessidade de estudos mais aprofundados acerca das condições experimentais empregadas, avaliando a sua influência nas características morfológicas e cristalinas na obtenção das nanopartículas de celulose.

#### 4 CONCLUSÃO

O presente estudo indicou que a técnica de HUIS apresenta potencial promissor na produção de nanofibrilas de celulose a partir de resíduos de casca de acácia-negra, sendo uma alternativa sustentável para o seu reaproveitamento. Foi possível produzir nanopartículas de celulose com diâmetro entre 9 e 28 nm, e cristalinidade de 52,51%. No entanto, ainda se mostra necessário o desenvolvimento de estudos mais aprofundados a respeito das condições empregadas na obtenção de nanopartículas de celulose, tendo em vista compreender melhor os efeitos destas nas características morfológicas e cristalinas das nanopartículas para posterior aplicação como reforço mecânico de matrizes poliméricas.

#### AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pampa pela infraestrutura, à CAPES, FAPERGS e CNPq pelo aporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

ALONSO-LERMA, B.; et al. High performance crystalline nanocellulose using an ancestral endoglucanase. **Communications Materials**, [S. l.], v. 1, n. 57, p. 1-10, 2020.

BORSOI, C. et al. Grape stalk fibers as reinforcing filler for polymer composites with a polystyrene matrix. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 23, p. 1-10, 2019.

CAMACHO, M. et al. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Cellulose Derived from Pineapple Peel Residues. **Journal of Renewable Materials**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 1-9, 2017.

CHENG, Y. et al. Evaluation of High Solids Alkaline Pretreatment of Rice Straw. **Applied Biochem Biotechnology**, [S. l.], v. 162, p. 1768-1784, 2010.

DITZEL, F. I. et al. Caracterização da nanocelulose extraída a partir da farinha de madeira de pinus. In **CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL**, 50., 2017, São Paulo. Anais [...] São Paulo: ABTCP, 2017.



- FLAUZILINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops & Products**, [S. l.], v. 42, p. 480-488, 2013.
- GUNAN, I. B. W. et al. Enhanced delignification of corn straw with alkaline pretreatment at mild temperature. **Rasayan J. Chem.**, [S. l.], v. 13, p. 10221029, 2020.
- HASSAN, S. H. et al. TEMPO-oxidized nanocellulose films derived from coconut residues: Physicochemical mechanical and electrical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 180, p. 392402, 2021.
- HUERTA, R. R.; SILVA, E. K.; EL-BIALY, T.; SALDANA, M. D. A. Clove essential oil emulsion-filled cellulose nanofiber hydrogel produced by highintensity ultrasound technology for tissue engineering applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 64, p. 104845, 2020.
- JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 37, p. 93-99, 2012.
- KHALID, M. Y. et al. Recent advances in nanocellulose-based different biomaterials: types, properties, and emerging applications. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 14, p. 2601-2623, 2021.
- KOUTSIANITIS, D. et al. Properties of ultrasound extracted bicomponent lignocellulose thin films. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 23, p. 148-155, 2015.
- LI, W.; YUE, J.; LIU, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly (vinyl alcohol) composites. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 19, p. 479-485, 2012.
- MOKHENA, T. C. et al. Mechanical properties of cellulose nanofibril papers and their bionanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v.273, p. 118507, 2021.
- NOWOTNA, A.; PIETRUSKA, B.; LISOWSKI, P. Eco-Friendly Building Materials. **Central Europe Towards Sustainable Building**, [S. l.], v. 290, p. 12024, 2019.
- OLIVEIRA, C. M. B. **A Produção Científica em Sustentabilidade e a Contribuição da Ciência dos Materiais**. 2012. 169 f. Dissertação (Mestrado em Ciência, Tecnologia e Sociedade) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- ORGANIZACAO DAS NACOES UNIDAS (ONU). <https://brasil.un.org/ptbr/sdgs/12>. Acesso em 23\09\2023.
- OTONI, C. G. et al. High-pressure microfluidization as a green tool for optimizing the mechanical performance of all-cellulose composites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 6, p. 12727-12735, 2018.
- PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibril Films from Wood Fibre and Their Thermoplastic Polycarbonate Composites. **Hindawi Publishing Corporation**, [S. l.], v. 2012, p. 1-6, 2012.

PHANTHONG, P. et al. Extraction of Nanocellulose from Raw Apple Stem. **Journal of the Japan Institute of Energy**, [S. l.], v. 94, p. 787-793, 2015.

PRADHAN, D.; JAISWAL, A. K.; JAISWAL, S. Emerging technologies for the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 285, p. 119258, 2022.

PERDOCH, W. et al. Influence of Nanocellulose Structure on Paper Reinforcement. **Molecules**, [S. l.], v. 27, p. 1-16, 2022.

RODRIGUES, T. L. et al. Efeitos das condições experimentais no processo de deslignificação dos resíduos da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) via pré-tratamento alcalino. In **CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS**, 40., 2022, Uberlândia, *Anais eletrônicos*. Campinas: Galoa, 2022. p. 159164.

SHAHI, N. et al. Eco-Friendly Cellulose Nanofiber Extraction from Sugarcane Bagasse and Film Fabrication. **Sustainability**, [S. l.], v. 12, p. 1-15, 2020.

SHEN, X. et al. Comparison of Acid-hydrolyzed and TEMPO-oxidized Nanocellulose for Reinforcing Alginate Fibers. **Bioresources**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 8180-8198, 2017.

SOSIATI, H. et al. Morphology and crystallinity of sisal nanocellulose after sonication. **AIP Conference Proceedings**, [S. l.], v. 1877, p. 30003, 2017.

SOUZA, L. O. **Caracterização reológica e morfológica de nanocelulose da casca de cacau para aplicação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis**. 2021. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2021.

SUTKA, A. et al. Characterization of Cellulose Microfibrils Obtained from Hemp. **Conference Paper in Materials Science**, [S. l.], v. 2013, p. 1-5, 2013.

SZYMANSKA-CHARGOT, M. et al. The Influence of High-Intensity Ultrasonication on Properties of Cellulose Produced from the Hop Stems, the Byproduct of the Hop Cones Production. **Molecules**, [S. l.], v. 27, p. 1-14, 2022.

TAFELICK, T. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli (ácido láctico) com nanocristais de celulose obtidos da casca de acácia**. 2017. 115 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

VIEIRA, A. C. **Produção de nanocelulose a partir da casca de eucalipto biodegradada por “Pycnopus sanguineus”**. 2018. 86 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2018.

WANG, S.; CHENG, W. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 113, p. 1270-1275, 2009.

WANG, H. et al. Isolating nanocellulose fibrils from bamboo parenchymal cells with high intensity ultrasonication. **De Gruyter**, [S. l.], v. 70, p. 1-9, 2015.

ZHAO, H.; FENG, X.; GAO, H. Ultrasound technique for extracting nanofibers from natural materials. **Applied Physics Letters**, [*S. l.*], v. 90, p. 1-3, 2007.

#### 4.2.2 Artigo 4 (A ser na Revista Materials Chemistry and Physics)

### **BLACK WATTLE (*Acacia mearnsii* De Wild.) RESIDUES AS RAW MATERIAL FOR ECO-FRIENDLY CELLULOSE NANOFIBRILS PRODUCTION**

Tereza Longaray Rodrigues<sup>1</sup>, Paula da Cruz Pedroso<sup>2</sup>, Deyvid da Silva<sup>2</sup>,  
Marco Antônio da Fonseca Sobrinho<sup>2</sup>, Isabela Vilanova Barcellos<sup>2</sup>,  
Wladimir Hernandez Flores<sup>1</sup>, André Gündel<sup>1</sup>, Ricardo Zottis<sup>2</sup>, Marcilio Machado Morais<sup>1</sup>,  
Gabriela Silveira da Rosa<sup>1,2</sup> and André Ricardo Felkl de Almeida<sup>1,2</sup>

#### **Abstract**

The present work aimed to produce cellulose nanofibrils (CNF) from black wattle bark residues through the application of high-intensity ultrasound (HIUS). The residual biomass was treated by alkaline pretreatment followed by bleaching step, then it was prepared a cellulose microfibrils (CMF) suspension that was ultrasonicated for 30 minutes. It was evaluated the influence of CMF suspension concentration (1 and 2 % wt%) and ultrasonication temperature (0 and 25 °C). The CNF suspension produced was characterized through atomic force microscopy (AFM), scanning electronic microscopy (SEM), fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffractometry (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). It was possible to produce cellulose nanoparticles by the ultrasonication of 1% wt% CMF suspension at 25 °C. The morphologic analysis indicated the presence of nanoparticle with diameter in the range of 9 to 28 nm that were characterized as cellulose nanofibrils (CNF). It was identified functional groups that characterizes the CNF, such as the bands located near x, y and z. Regarding the XRD analysis, it was identified the crystalline planes (011), (-111), (022) and (-231) that were expected and indicates the presence of cellulose type I. The crystallinity index was correspondent to 52.21%, in accordance to indicated by other authors. Thermogravimetric analysis indicated mass losses that confirms the lignocellulosic nature of black wattle bark residues. The results obtained confirmed the promisor potential of this material as a raw material aiming to produce cellulose nanofibrils by an eco-friendly methodology.

Keywords: Sustainable; Nanocellulose; Biomass.

## **1 INTRODUCTION**

Sustainable development has been object of concern worldwide in the last years due to its impact on society and health quality, resulting in the development of strategies aiming to solve the problem, such as the so-called Sustainable Development Goals (SDGs)<sup>1</sup>. The SDGs were proposed by the United Nations, which are composed by 17 initiatives related to health, education, reduction of inequality, and economic growth, all while considering a sustainable development<sup>1</sup>. One of the goals intends to ensure sustainable consumption and production patterns, in this way, over the past few years, several alternatives have been proposed in the scope of scientific research in order to merge technical knowledge with sustainable practices, developing green innovative solutions, such as procedures and products also called eco-friendly<sup>1-3</sup>.

Considering the importance of eco-friendly materials production, there are several researches regarding the reuse of residual biomasses aiming to promote its valorization through the manufacture of other materials<sup>4</sup> such as adsorbents<sup>5-8</sup>, food packaging<sup>9,10</sup>, cementitious building material<sup>11,12</sup>, composites<sup>13,14</sup>, nanocellulose<sup>14,15</sup>, and others. Nanocellulose is defined

as a material composed by cellulose chains in nanometric scale, which can be classified as cellulose nanocrystals, cellulose nanofibrils, and bacterial nanocellulose, where this classification is related to the procedure used as well as the morphologic characteristics of the nanomaterial produced<sup>16</sup>. There are many methodologies applied for the nanocellulose production that are classified onto three groups: chemical, mechanical and enzymatic<sup>16</sup>. Some examples of these groups are chemical: hydrolysis<sup>17,18</sup>; mechanical: electrospinning<sup>19</sup>, microfluidization<sup>20</sup>, high-intensity ultrasound<sup>21-24</sup>, others; and enzymatic: enzymatic hydrolysis<sup>25,26</sup>.

High-intensity ultrasound (HIUS) methodology is classified as a mechanical method for nanocellulose production which, despite the high energy consumption, allows the generation of cellulose nanofibers by an eco-friendly and cost-effectiveness process<sup>24,27</sup>. Its mechanism involves hydrodynamic forces, which produces strong erosion of intermolecular bonds between the microfibrils by the explosion of microbubbles, leading to break the chains<sup>24</sup>. The nanocellulose has versatile properties such as biodegradability, high mechanical and thermal resistance, elevated aspect ratio, and others. These properties promote its application in several areas, for instance 3D bioprinting<sup>28</sup>, reinforcement of cementitious material<sup>29</sup>, barrier multilayer film<sup>30</sup>, hydrogel<sup>31,32</sup>, adsorption<sup>33,34</sup>, drug sensor<sup>35</sup>, packaging films<sup>36,37</sup>, nanocomposite<sup>38,39</sup>, and others.

In the recent years, it was observed an increase on cellulose researches regarding the use of lignocellulosic sources as raw materials aiming to produce nanocellulose due to its availability as well as low cost<sup>16</sup>, some examples are *Imperata brasiliensis* grass<sup>40</sup>, sisal fibers<sup>41</sup>, oat hull<sup>42</sup>, rice straw<sup>24</sup>, bamboo<sup>14</sup>, sugarcane bagasse<sup>43,44</sup>, pineapple crown<sup>45</sup>, olive waste<sup>46</sup>, wheat straw<sup>47,48</sup>, hemp fibres<sup>49</sup>, elephant grass<sup>50</sup>, hop stem<sup>51</sup>, ramie fibers<sup>52</sup>, black wattle bark<sup>53</sup>, and others. Black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) is an Australian native plant, which, due to its great adaptability to different environmental conditions, may be found worldwide<sup>54,55</sup>. In Brazil, its cultivation is mainly concentrated in the state of Rio Grande do Sul, where in 2019 almost 7.3% of forests plantation were composed by black wattle production, resulting in approximately 75,900 hectares of black wattle cultivation area<sup>56</sup>. This activity is mainly related to wood and barks production, where the barks are related to the tannin extraction, being considered a source of high quality and purity tannins<sup>55,56</sup>. Tannin extraction industry is responsible for the production of huge volumes of residues called black wattle bark exhausted, which has no application and may be related to environmental problems<sup>57,58</sup>. According to the Brazilian Institute of Geography and Statistics, in 2021, it was generated more than 200,000 ton of black wattle bark residues by the tannin industry<sup>59</sup>. Hence, there are researches regarding its reuse, such as the production of adsorbent materials<sup>57,58,60</sup>, composite<sup>61-63</sup>, phenolic compounds<sup>64-66</sup>, fertilizer<sup>67</sup>, inhibition of corrosion<sup>68</sup>, cellulose<sup>69</sup>, and cellulose nanocrystals<sup>53</sup>.

There are only few researches about the production of nanocellulose from black wattle bark, which reports the production of cellulose nanocrystals through acid hydrolysis procedure. Then, it was detected the need for further studies aiming to investigate the potential of this residue as a raw material for cellulose nanofibers by an eco-friendly method. Therefore, the novelty of this research is related to the production of cellulose nanofibrils from black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) bark residues through the eco-friendly methodology of high intensity ultrasound (HIUS), aiming to investigate its properties and evaluate the application in other materials.

## 2 MATERIALS AND METHODS

Black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) bark residues (BWBR) used in this study were supplied by SETA S.A. (Estância Velha, Rio Grande do Sul, Brazil). The chemicals used in this

study were analytical grade: sodium hydroxide (Vetec), sodium chlorite (NaClO<sub>2</sub>, technical grade, 80%, Sigma-Aldrich), glacial acetic acid (Dinâmica), perchloric acid (Vetec), hydrogen peroxide (Dinâmica), potassium hydroxide (PQuímicos), ethanol (Perfyl Tech), and nitric acid (Vetec).

## 2.1 ISOLATION OF CELLULOSE MICROFIBERS FROM BWBR (CMF)

The production of cellulose microfibrils (CMF) from BWBR was carried out according to the procedure described by Rodrigues et al.<sup>69</sup> composed by two steps: alkaline delignification and bleaching with acetate buffer and sodium chlorite. The CMF produced were soaked in 50 mL of distilled water with a fiber concentration of 1 and 2% (wt%) during 24 h, and then treated by high intensity ultrasonication (HIUS) (ECOSONICS – ULTRASONIC QR 500, Brazil). The experimental conditions involved the use of a 20-mm diameter probe at 20 kHz and 550 W in a continuous mode for 30 min with 90% power in order to produce the cellulose nanofibrils (CNF). It was carried out an investigation regarding the effect of fiber concentration and well as the use of ice bath cooling, as summarized on Table 1. Subsequently, the samples were centrifuged at 3000 rpm for 10 min in order to separate the nanofibrils (top layer) from microfibrils (bottom layer). The CNF were collected and maintained at 4 °C until characterization, according to a procedure similar to described by Cheng et al.<sup>23</sup>.

Table 1. Experimental conditions for CNF production

	Concentration	Temperature (°C)
CNF1	1%	25
CNF2	1%	4
CNF3	2%	25
CNF4	2%	4

The yield of CNF was determined by Equation 1, where  $m_{CNF}$  and  $m_{CMF}$  corresponds to cellulose nanofibrils and microfibrils, respectively.

$$Y (\%) = \frac{m_{CNF}}{m_{CMF}} 100 \quad (1)$$

## 2.3 CMF AND CNF CHARACTERIZATION

Morphological analysis was evaluated by Atomic Force Microscopy (AFM), using the Agilent Technologies 5500 equipment at room temperature, by contact mode, with tips PPP-CONT (NANOSENSORS, force constant 0.2 N/m, resonance frequency 13 kHz). Images were captured using PicoView 1.14.4 software (MOLECULAR IMAGING CORPORATION) and the nanoparticles dimensions were investigated using Gwyddion software. The preparation of samples was carried out by the drop of 1 µL of diluted CNF suspension at a mica surface that was dried at room temperature. Aiming to quantify the crystallinity index (CI), the samples were analyzed by an X-ray diffractometer (Rigaku, Model ULTIMA IV, Japan) based on the diffracted intensity data as indicated by Segal et al.<sup>317</sup>. The CI was quantified as indicated by Equation 2, where  $I_{002}$  is the crystalline portion at a diffraction angle of  $2\theta \approx 22^\circ$ , and  $I_{am}$  is related to the intensity of the amorphous phase located at the lowest intensity of a diffraction angle at  $2\theta \approx 18^\circ$ .

$$CrI (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (2)$$

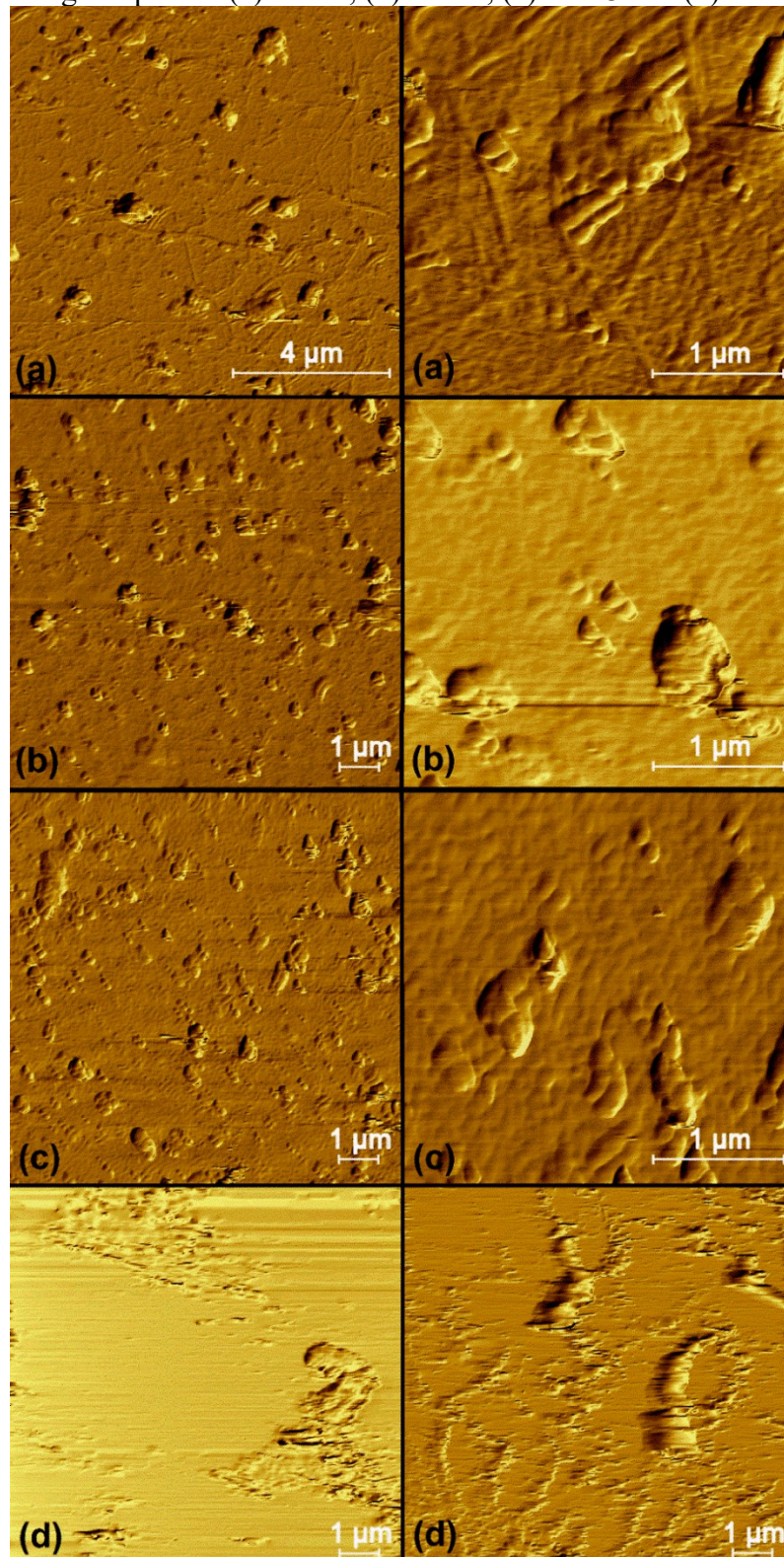
Thermal stability of samples was evaluated by a thermogravimetric instrument (Shimadzu, THA 50, Kyoto, Japan) considering the following conditions: approximately 5 mg of sample were heated in platinum capsules at 30 to 650 °C with a heating rate of 15 °C.min<sup>-1</sup>, and a nitrogen flow of 50 mL.min<sup>-1</sup>. Regarding the determination of functional groups, it was carried out a Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FT-IR) (IR-Prestige, Shimadzu, Japan) accoupled with diffusive reflection accessory. It was prepared a KBr pastille that was analyzed considering a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>, from 400 to 4000 cm<sup>-1</sup>.

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 summarizes the morphologic aspect of each sample, which indicated the production of nanocellulose only under the CNF1 conditions, due to the absence of nanoparticles under other experimental conditions. The results indicated a clear influence of temperature on nanoparticles production, where the increase on temperature from 4 (CNF2) to 25 °C (CNF1) enhanced the cellulose fibrillation resulting in the production of cellulose particles in the nanometric scale. This behavior is in accordance to indicated by the literature, Wang et al.<sup>71</sup> investigated the influence of temperature on CNF production, indicating that the higher the temperature, the better the cellulose fibrillation, which explain the result observed in the present work.

Regarding the influence of the suspension concentration, it was possible to observe that the increase of this factor affected negatively the cellulose fibrillation. This behavior may be related to the fact that when the CMF concentration increases the aquatic force generated by the microbubbles cannot promote the agitation of cellulose fibers present in suspension, resulting in the low contact of some fibers with the probe tip<sup>71</sup>. Furthermore, it was noticed the presence of small, globular-shaped particles in all samples and this phenomenon can be attributed to two plausible hypotheses. The first one considers that these particles consist in microcrystalline cellulose which were not affected by the ultrasound procedure, and still remains in suspension even after the centrifugation step. The other hypothesis, suggests that the presence of lignin nanoparticles, which remained from biomass pretreatment and was also fibrillated by HIUS, promoting the production of nanolignin, as also noticed by Yang et al.<sup>47</sup> and Ewulonu et al.<sup>21</sup>. The second hypothesis is in agreement to indicated by the thermogravimetric analysis (Figure 4-d), which confirmed the presence of this compound on raw material used for CNF production by the presence of a mass loss near 450 °C, and was also observed on previous researches<sup>69</sup>, this aspect will be discussed in the following sections.

Figure 1 - Morphologic aspect of (a) CNF1, (b) CNF2, (c) CNF3 and (d) CNF4



Once established the HIUS experimental conditions that promotes the production of CNF from black wattle bark residues, it was possible to quantify the yield's procedure, which was  $3.01 \pm 0.53\%$ . The value observed in the present work was similar to reported by Wang et al.<sup>71</sup> by the production of cellulose nanofibers from Lyocell via HIUS. However, it was noticed that this value is lower than reported by the major part of literature, as indicated by Table 2.



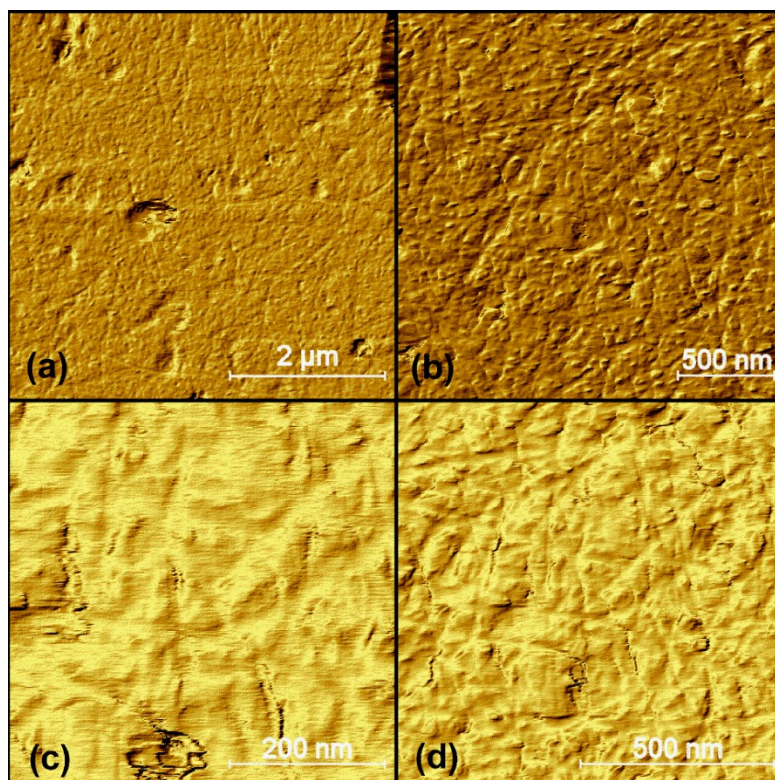
Table 2. Yield, dimensions and crystallinity index (CrI) of CNF produced by HIUS method

Raw material	Conditions	Yield (%)	Diameter (nm)	CrI <sub>CMF</sub> (%)	CrI <sub>CNF</sub> (%)	Reference
Black wattle bark	1% wt%, 20 kHz, 550 W, 90%, 30 min	3.01±0.53	9-28	88.14	52.21	This work
Oat hull	10% wt%, 20 kHz, 50%, 1.27 cm, 15 min	60-65	-	-	-	42
Ramie fiber	2% wt%, 22 kHz, 400 W, 1.5 cm, 60 min	83.90-89.35	-	62.50	73.65	52
Canola straw fibers	1% wt%, 20 kHz, 1200 W, 20 mm	36.45-46.07	-	-	-	72
Orange bagasse	20 kHz, 750 W, 20%, 15 min	10.8	-	-	-	73
Corn husk	20 kHz, 750 W, 20%, 15 min	38.50	-	-	-	73
Sugarcane straw	20 kHz, 750 W, 20%, 15 min	24	-	-	-	73
Coffee residues	20 kHz, 750 W, 20%, 15 min	33	-	-	-	73
Elephant grass	0.004% wt%, 20 kHz, 1000 W, 30 min	62.66-85.62	5.15-9.83	57.1	60.3-89.2	50
Lyocell	1% wt%, 1500 W, 30 min	3-5	-	-	-	71
Sugarcane bagasse	0.5% (wt%), 1 to 3 h in H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 kHz, 13 mm, 750 W, 70%	-	6-100	45.4	52.7-61.6	44
Hop cones	0.2% (wt%), 130W, 90%, 90-180 min, 6 mm	-	4-12	67	58.7-60.4	51
Various biomasses	0.05% (wt%), 20 kHz, 2.5 cm, 900 W, 30 min	-	25-120	-	-	74
Hemp fibres	200 W, 26 kHz, 90%, 14 mm, 45 min	-	Fibers 125.2 Shives 24	-	-	49
Wheat straw	1% (wt%), 800-1600 W, 30 min	-	10.12-20.01	49	50-52	47
Bamboo	0.25-0.5% (wt%), 19.5-20.5 kHz, 30%, 10-80 min	-	37-133	-	-	75
Lyocell	1-4% (wt%), 1500 W, 30 min	-	-	35	43-44	22

There are some studies that aimed to evaluate the influence of several aspects on cellulose nanoparticles characteristics and yield. Frone et al.<sup>76</sup> noticed that the ultrasonication time and power play an important role on reaction yield, where the increase of this parameter resulted in a proportional elevation on yield. This argument is in accordance to expected, once the elevation of power ultrasonication promotes an increase on ultrasound waves, that affect the degree of nanofibrillation, leading to produce more uniform and slender nanoparticles, which may be intensified by the increase on contact time<sup>27,47,71,77</sup>. Huerta et al.<sup>72</sup> carried out research regarding the use of canola straw fibers as source for NFC production via HIUS, and reported a yield in the range of 36.45 to 46.07 under similar conditions used in the present work, except for the power that was higher, which may justify its value. Syafri et al.<sup>52</sup> evaluated the isolation of cellulose nanofibers from ramie fiber, and reported a yield between 83.90 and 89.35%, this result may be related to the employment of higher ultrasonication time. As indicated by Koutsianits et al.<sup>77</sup> and Wang et al.<sup>71</sup> another factor that may affect the efficiency of cellulose fibrillation is the fibers size, once the use of larger particles results in lower yields due to its difficult on fibrillation process.

Considering these aspects, it was possible to notice that the low yield may be related to many factors, such as temperature, reaction time, fiber size, power, concentration, probe tip distance, and others<sup>47,71,76,77</sup>. According to Pradhan et al.<sup>27</sup>, the nanofibrillation yield may be improved by the employment of coupled methodologies, such as physical and mechanical procedures. Czaikoski, Cunha and Menegalli<sup>78</sup>, observed that the use of HIUS led to production of NFC with lower diameter when combined with a chemical procedure, indicating that the combination of procedures may improve the morphological and crystalline properties of CNF, as well as the yield of reaction. The HIUS promoted the production of cellulose nanoparticles with a diameter in the range of 9 to 28 nm (Figure 3), which were classified as cellulose nanofibrils due to its morphological characteristics<sup>16</sup> and are in accordance to observed by other authors, as illustrated by Table 2.

Figure 3 - Morphological aspect of NFC (a) 5x5  $\mu\text{m}$ , (b) 2x2  $\mu\text{m}$ , (c) 1x1  $\mu\text{m}$ , and (d) 0.5x0.5  $\mu\text{m}$



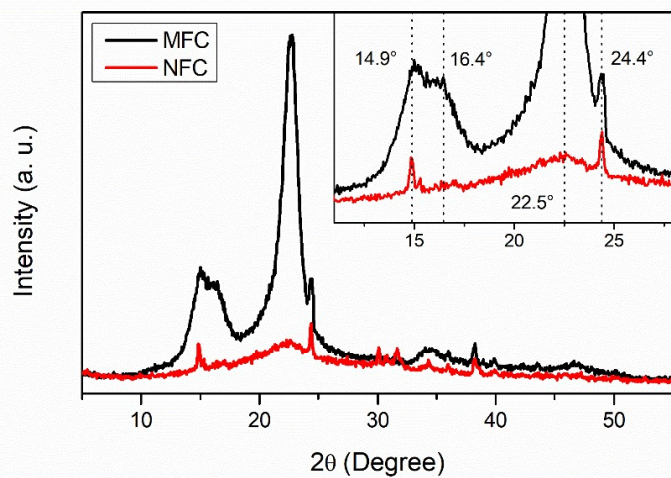
The difference between the values observed in the present work and those reported by the literature may be related to the raw material as well as to experimental conditions of HIUS stage, where the employment of higher experimental time and intensity is related to a decrease on nanoparticles dimension due to the cavitation mechanism<sup>47,51,71</sup>. Szymanska-Chargot et al.<sup>51</sup> produced cellulose nanoparticles with a diameter in the range from 4 to 12 nm by ultrasonication of cellulose from hop cones considering a reaction time between 90 and 180 min. Yang et al.<sup>47</sup> reported the production of CNF from wheat straw, considering similar experimental conditions to employed in this paper, and produced cellulose nanoparticles with diameter between 10.12 and 20.01 nm. Regarding the intertwined fiber structure, it was also observed by other authors<sup>44,49,74</sup>, and may be related to an increase on superficial area of fibers, which promoted a strengthening of intermolecular hydrogen bonds, as well as the hydrophilic interaction between cellulose molecules<sup>44,75</sup>.

Fig. 4 (a) illustrates the X-ray diffractogram pattern, where the peaks located near  $2\theta \approx 15^\circ$ ,  $16,5^\circ$ ,  $22,5^\circ$  e  $34,3^\circ$  may be attributed to crystalline planes (011), (-111), (022) and (-231), respectively, that are commonly observed on cellulose from native sources<sup>79,80</sup>. It was possible to observe that these peaks were maintained after the ultrasonication step, indicating that the procedure did not affect the cellulose polymorph<sup>51</sup>. Regarding peaks around  $2\theta \approx 24^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $38^\circ$ , they can be related to the presence of quartz<sup>81</sup>. The crystallinity index of CMF was equal to 88.14%, which is in accordance to the value observed in previous researches with the same material<sup>69</sup>. It was noticed that the HIUS step promoted an intensity decrease of peaks which characterizes the crystalline planes of cellulose, this behavior resulted to an alteration on crystallinity index to 52.21%, and was also reported by other authors<sup>51,82,83</sup>.

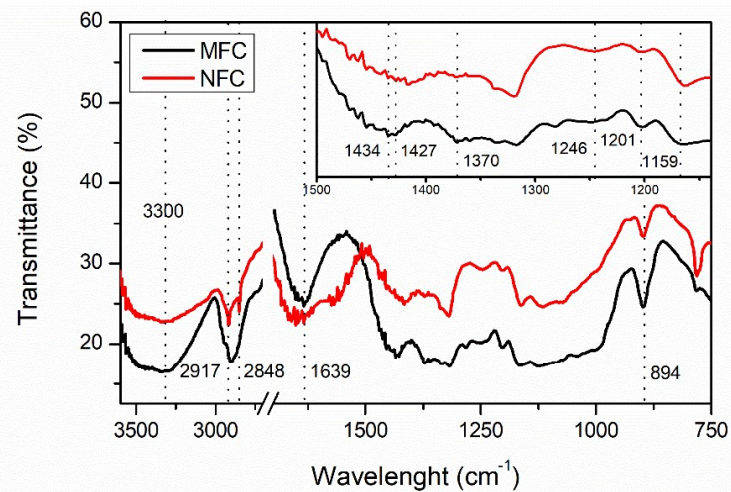
Szymanska-Chargot et al.<sup>51</sup>, for example, reported a reduction on this parameter from 67 to 58.7% during the production of CNF from hop cones via HIUS. This behavior may be related to the mechanism that conducts the high intensity ultrasound, which involves the production of bubbles responsible for the disrupt of cellulose microfibrils in order to generate the nanofibrils<sup>74</sup>. However, some authors reported an increase of CrI by the production of CNF from biomasses, such as Yang et al.<sup>47</sup> and Shahi et al.<sup>44</sup>. According to Li et al.<sup>82</sup>, HIUS is considered a non-selective procedure that promotes the removal of both amorphous and crystalline phases of cellulose, where the decrease on index crystallinity may be attributed to break of crystallites that composes the crystalline phase of cellulose<sup>51</sup>. A hypothesis for this decrease may be related to the raw material crystallinity index. The material evaluated as raw material in the present work has a high crystallinity index, since MFC was composed of a rich-phase crystalline cellulose, it had a small fraction of amorphous cellulose to be degraded by HIUS, which, associated with its ability to degrade even crystalline phases, resulted in the reduction on crystallinity index.

In the case of other studies, the lower crystallinity index of their raw material may have resulted in the degradation of both crystalline and amorphous cellulose phases, which led to an increase on crystallinity index. Sosiati et al.<sup>80</sup> suggested that the increase, or decrease, on crystallinity index after the HIUS stage may be also related to the procedure used on cellulose purification. The same authors observed a reduction on crystallinity index when producing nanocellulose through the same procedures described in the present paper, both in the cellulose purification step and in cellulose nanoparticles production. Despite the reduction on crystallinity index, its value is in accordance to indicated by the literature for CNF, as indicated at Table 2. The identification of functional groups on MFC and NFC was carried out by the FTIR analysis, as illustrated by Fig. 4 (b).

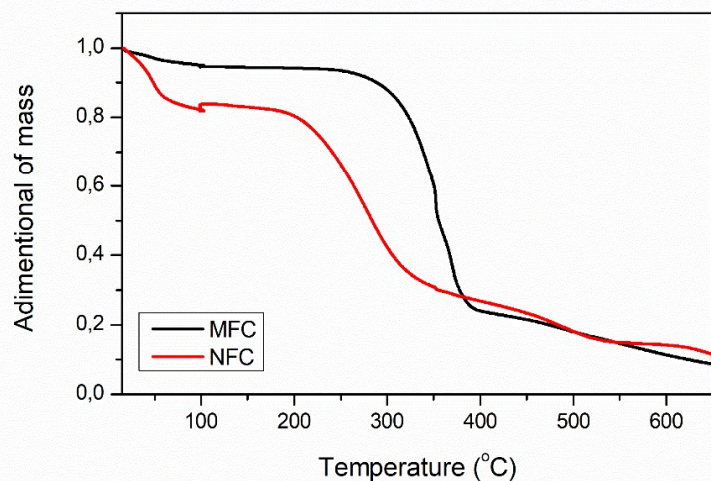
Figure 4 - Characterization of MFC and NFC by (a) X-ray diffractometry, (b) Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, (c) Thermogravimetric analysis and (d) Derivative curves of thermogravimetric analysis



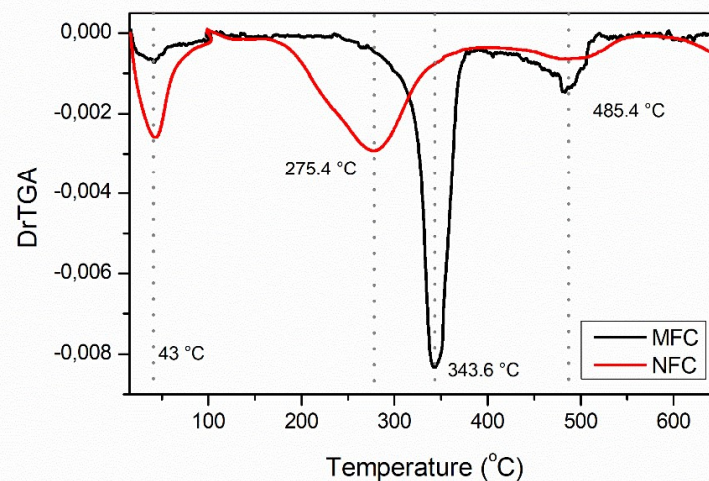
(a)



(b)



(c)



(d)

The band located near  $3300\text{ cm}^{-1}$  may be related to the stretching vibrations of intramolecular and intermolecular hydrogen bonding between the OH groups present on cellulose chain<sup>42,49–51,84</sup>. Syafri et al.<sup>52</sup> indicated that the presence of this band may be also associated to the hydrophilic properties of the materials, which was corroborated by the presence of a peak at  $1639$  and  $1600\text{ cm}^{-1}$  that suggests the angular O-H bending of adsorbed water<sup>42,49,51,52</sup>. The presence of a peak at  $1430\text{ cm}^{-1}$  suggests  $\text{CH}_2$  bending in cellulose, the decrease of its intensity due to HIUS indicate that this procedure changed the intramolecular bands environment of cellulose<sup>51</sup>. It was possible to identify a band located near  $1370\text{ cm}^{-1}$  attributed to the  $\text{CH}_2$  symmetric and wagging bending in cellulose<sup>50,51,84</sup>. Peaks located around  $1201$  and  $1159\text{ cm}^{-1}$  may be related to the asymmetric and symmetric C-O-C stretching vibration of glycosidic linkage from cellulose, respectively<sup>51,84</sup>, and at  $893\text{ cm}^{-1}$  it was possible to identify a peak attributed to the  $\beta$ -(1,4)-glycosidic linkage between glucose units from cellulose chain<sup>42,50–52,84</sup>. According to the literature, peaks located around  $2900\text{ cm}^{-1}$  may be related to asymmetric stretching of C-H group present in cellulose and lignin structure<sup>42,50,52,84</sup>.

It was possible to notice that the peak located in this region, in the case of MCC, was divided into two peaks, at  $2917$  and  $2848\text{ cm}^{-1}$ , after the HIUS stage, this behavior was also observed by Yuan et al.<sup>50</sup>. Debiagi et al.<sup>42</sup> suggested that the peak near  $1639$  and  $1600\text{ cm}^{-1}$  can be also associated to the C=C stretching of the aromatic ring in the lignin, which may explain its intensity after the HIUS, and confirms the presence of lignin nanoparticles indicated by the AFM. Regarding the peak near  $1455\text{ cm}^{-1}$ , it may be related to the aromatic skeletal vibration with C-H plane deformation of aromatic ring present on lignin structure<sup>47,51,84</sup>. The presence of a peak at  $1246\text{ cm}^{-1}$  indicated a C-O stretching present in lignin structure<sup>50</sup>. It was possible to observe a decrease of the bands related to the lignin presence, which may be due to the disruption of lignin particles by HIUS mechanism.

As indicated by Guancha-Chalapud et al.<sup>85</sup>, the peaks located near  $1430$  and  $894\text{ cm}^{-1}$  may be related to the presence of crystalline structures, it was observed a decrease of these peaks after the HIUS stage which confirms the indicated through XRD analysis by the alteration on crystallinity index. In accordance with Koutsianitis et al.<sup>77</sup>, the peaks located around  $4000$ – $2995$ ,  $2900$ ,  $1430$ ,  $1375$  and  $900\text{ cm}^{-1}$  are related to physical and chemical alterations on cellulose, such as its crystallinity. They indicated that the ultrasound procedure plays an important role on these properties, where its mechanism enhanced the mass transfer and facilitated the easy penetration of formed radicals into the CMF structure<sup>77</sup>. Then, it may result in changes of cellulose structure, resulting in a decrease or increase of its crystallinity index, depending of the raw material, as well other factors that will be discussed in the following sections. The same authors also indicated that the absorbance at  $1430$  and  $894\text{ cm}^{-1}$  are easily affected by the amount of crystalline and amorphous structure of cellulose. It was possible to notice some changes on these peaks, which are in accordance to indicate by XRD analysis. Regarding the peak located near  $1430\text{ cm}^{-1}$ , it was attributed to the presence of a mixture of crystallized cellulose I and amorphous cellulose.

Thermal degradation behavior of MFC and NFC was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and derivative curves (DrTGA), illustrated by Fig. 4 (c) and (d), respectively. It was noticed that the thermal degradation of both samples occurred in three stages (Table 3).

Table 3 – Thermal degradation stages of MFC and NFC

	Stage I		Stage II		Stage III	
	T (°C)	Mass loss (%)	T (°C)	Mass loss (%)	T (°C)	Mass loss (%)
MFC	<100	5.1	364	66	400-650	5.4
NFC	<100	11.3	280	36.6	650	30.4

The first stage was observed below 100 °C, in both samples, and may be related to the presence of moisture, or low molecular weight compounds evaporation<sup>21,42,86,87</sup>. The intensification of mass loss can indicate an increase on sample moisture, which is in agreement to illustrated by FTIR analysis. The second stage, that presented a pronounced mass loss between 250-370 °C, suggests reactions of depolymerization, dehydration and decomposition of glycoside units, which are related to the cellulose decomposition<sup>42</sup>. It was observed a reduction on cellulose degradation temperature after the HIUS step from 343.6 to 275.4 °C, which was expected as a result of reduction on crystallinity index<sup>21,44,87</sup> indicated previously by the XRD analysis, and, also, suggests a decrease of cellulose chain degree of polymerization due to its break by HIUS mechanism<sup>18</sup>.

Guancha-Chalapud et al.<sup>88</sup> produced cellulose nanofibers from pineapple residues through acid hydrolysis combined with ultrasound, and also noticed a reduction on degradation temperature of cellulose of 338 to 306 °C. Shahi et al.<sup>44</sup> also reported a decrease on thermal stability of 325 to 255 °C, in their study regarding the production of CNF from sugarcane bagasse via HIUS. The same authors observed that the increase on ultrasonic time may lead to an elevation on maximum decomposition temperature, where that fact may be related to the removal of amorphous phases present on cellulose structure<sup>44,88</sup>. It is important to consider that, as indicated by the literature, the thermal stability of NFC (cellulose nanofibrils) is lower than NCC (cellulose nanocrystals), due to its different morphological and crystalline properties<sup>87</sup>.

Regarding the mass loss located near 485 °C, it may be related to lignin decomposition, which, due to its complex structure and heterogeneity, decomposes in a wide temperature range<sup>21,42</sup>. It was noticed a decrease in this peak related to a disruption of lignin due to the HIUS procedure, as previously indicated by the AFM, MEV, and FTIR analysis. The peak located near 650 °C can be attributed to the presence of inorganic matter also called char. Its occurrence may be a result of the low thermal stability of cellulose, once, according to the literature, this aspect promoted a decrease on pyrolysis process, leading to the conversion of material onto char<sup>89,90</sup>. In addition to the thermal stability, another factor that plays an important role on char content is the drying method, due to fiber rearrangements as a result of water removal<sup>88</sup>. It was noticed an increase of its intensity after the HIUS procedure, which is in agreement to observed by other authors. Li et al.<sup>82</sup>, for example, reported an increase of this parameter from 6.2 to 16.1% after the ultrasonication of commercial cellulose. Supian et al.<sup>91</sup> detected an elevation on char content from 1.39 to 31.19% after the production of CNF by grinding, where, according to the authors, this change was attributed to the presence of impurities or contamination on the fiber. Then, the results obtained are in accordance to reported by the literature, and indicates the promisor potential of black wattle bark residues as a raw material for CNF.

#### 4 CONCLUSION

The results demonstrated that the agro-industrial residues of black wattle barks present potential as source for cellulose nanofibers via the eco-friendly methodology of HIUS. It was concluded that the ultrasonication of a 1% (wt%) cellulose suspension, without cooling bath, for 30 min, resulted on obtaining of cellulose nanoparticles with a diameter in the range of 9 to 28 nm. It was identified the presence of functional groups that characterizes cellulose nanofibrils, as well as the presence of remaining insoluble lignin from pretreatment step. It was possible to notice a decrease on crystallinity index from 88.14 to 52.21% as a result of the disruption of crystalline phase by the cavitation mechanism. Thermogravimetric analysis indicated an alteration on thermal stability related to crystalline and morphological changes resulted from the HIUS procedure. Further study should be performed aiming to evaluate the influence of HIUS experimental conditions on CNF morphological and crystalline properties.

## REFERENCES

1. United Nations Organization. **Sustainable Development Goals**. [S. l.], UNO, 2023. Available in: <https://sdgs.un.org/>. Access at: 23 nov. 2023.
2. NOWOTNA, A.; PIETRUSZKA, B.; LISOWSKI, P. Eco-Friendly Building Materials. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, [S. l.], v. 290, 12024, 2019.
3. RAO, A.; KUMAR, S. Are environment-related technologies key to unlock the path towards sustainable development: An econometric analysis. **Geoscience Frontiers**, [S. l.], v. 1, 101702, 2023.
4. DAI, Y.; CHEN, X. Evaluating green financing mechanisms for natural resource management: Implications for achieving sustainable development goals. **Resources Policy**, [S. l.], v. 86, 104160, 2023.
5. JANNER, N. N. *et al.* Novel Adsorbent Material from *Plinia cauliflora* for Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution. **Molecules**, [S. l.], v. 28, 4066, 2023.
6. THOLOZAN, L. V. *et al.* Sphagnum perichaetiale Hampe biomass as a novel, green, and low-cost biosorbent in the adsorption of toxic crystal violet dye. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 30, p. 52472-52484, 2023.
7. RAUPP, I. N. Development and characterization of activated carbon from olive pomace: experimental design, kinetic and equilibrium studies in nimesulide adsorption. **Materials**, [S. l.], v. 14, 6820, 2021.
8. SILVA, E. O. *et al.* Application of *Lolium multiflorum* as an Efficient Raw Material in the Production of Adsorbent for Removal of Methylene Blue. **C**, [S. l.], v. 9, 44, 2023.
9. ALVES, R. C. *et al.* Biopolymeric Membranes with Active Principle of Olive Leaves (*Olea europaea* L.) for Potential Topical Application. **Macromolecules**, [S. l.], v. 3, p. 314–25, 2023.
10. DE MATTEIS, V. *et al.* Aloe vera silver nanoparticles addition in chitosan films: improvement of physicochemical properties for eco-friendly food packaging material. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 24, p. 1015-1033, 2023.
11. AMIN, M. S. *et al.* Manufacture of eco-friendly cementitious building materials of high performance from Egyptian industrial solid wastes. **Construction Building Materials**, [S. l.], v. 406, 133446, 2023.
12. AISHWARYA, R.; RACHEL, P.P. Comparative study on Atterberg limits of soil and basalt fiber composite as an eco-friendly construction material. **Materials Today**, [S. l.], v. 77, p. 563-567, 2023.
13. XU, J. *et al.* Eco-friendly wood plastic composites with biomass-activated carbon-based form-stable phase change material for building energy conversion. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 197, 116573, 2023.

14. DO, T. V. V. Preparation of spherical nanocellulose from Gai bamboo and mechanical properties of chitosan/nanocellulose composite. **Polymer Composites**, [S. l.], v. 44, p. 2287-2295, 2023.
15. VELÁZQUEZ, M. E. *et al.* Nanocellulose Extracted from Paraguayan Residual Agro-Industrial Biomass: Extraction Process, Physicochemical and Morphological Characterization. **Sustainability**, [S. l.], v. 14, 11386, 2022.
16. KHALID, M. Y. *et al.* Recent advances in nanocellulose-based different biomaterials: types, properties, and emerging applications. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 14, p. 2601-2623, 2021.
17. GALLARDO-SÁNCHEZ, M. A. *et al.* Optimization of the obtaining of cellulose nanocrystals from agave tequilana weber var. Azul Bagasse by acid hydrolysis. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 11, 520, 2021.
18. VANDERFLEET, O. M.; OSORIO, D. A.; CRANSTON, E. D. Optimization of cellulose nanocrystal length and surface charge density through phosphoric acid hydrolysis. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [S. l.], v. 13, p. 20170041, 2018.
19. SUN, Y. *et al.* Preparation and characterization of carex meyeriana Kunth cellulose nanofibers by electrospinning. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 12, 22207, 2022.
20. FERRER, A. *et al.* Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 125, p. 249-255, 2012.
21. EWULONU, C. M. *et al.* Ultrasound-assisted mild sulphuric acid ball milling preparation of lignocellulose nanofibers (LCNFs) from sunflower stalks (SFS). **Cellulose**, [S. l.], v. 26, p. 4371-4389, 2019.
22. CHENG, Q.; WANG, S.; HAN, Q. Novel process for isolating fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication. II. fibril characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 115, p. 2756–2762, 2009.
23. CHENG, Q.; WANG, S.; RIALS, T. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 40, p. 218-224, 2009.
24. DILAMIAN, M.; NOROOZI, B. A combined homogenization-high intensity ultrasonication process for individualizaion of cellulose micro-nano fibers from rice straw. **Cellulose**, [S. l.], v. 26, p. 5831–5849, 2019.
25. MICHELIN, M. *et al.* Nanocellulose production: Exploring the enzymatic route and residues of pulp and paper industry. **Molecules**, [S. l.], v. 25, 3411, 2020.
26. KUMARI, P. *et al.* Cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass of lemongrass using enzymatic hydrolysis: characterization and cytotoxicity assessment. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, [S. l.], v. 27, p. 683-693, 2019.



27. PRADHAN, D.; JAISWAL, A. K.; JAISWAL, S. Emerging technologies for the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 285, 119258, 2022.
28. JOVIC, T. H. *et al.* A comparative analysis of pulp-derived nanocelluloses for 3D bioprinting facial cartilages. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 321, 121261, 2023.
29. WANG, A.; CAO, S.; YILMAZ, E. Quantitative analysis of pore characteristics of nanocellulose reinforced cementitious tailings fills using 3D reconstruction of CT images. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 26, p. 1428-1444, 2023.
30. GUIVIER, M. *et al.* Resilient high oxygen barrier multilayer films of nanocellulose and polylactide. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 312, 120761, 2023.
31. BERGLUND, L. *et al.* Self-Assembly of Nanocellulose Hydrogels Mimicking Bacterial Cellulose for Wound Dressing Applications. **Biomacromolecules**, [S. l.], v. 24, p. 2264-2277, 2023.
32. HEIDARIAN, P.; KOUZANI, A. Z. A self-healing nanocomposite double network bacterial nanocellulose/gelatin hydrogel for three dimensional printing. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 313, 120879, 2023.
33. AGUSTIN, M. B. *et al.* Lignin nanoparticle-decorated nanocellulose cryogels as adsorbents for pharmaceutical pollutants. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 330, 117210, 2023.
34. KAUR, M.; PAL, J. Evaluation of efficiency of Wheat straw nanocellulose as nanoadsorbent for the removal of divalent copper, lead and zinc from aqueous solution. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, [S. l.], v. 6, 100350, 2023.
35. SOLIN, K. *et al.* Cannabis detection with solid sensors and paper-based immunoassays by conjugating antibodies to nanocellulose. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 304, 120517, 2023.
36. ALMEIDA, T. *et al.* Biobased ternary films of thermoplastic starch, bacterial nanocellulose and gallic acid for active food packaging. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 144, 108934, 2023.
37. CARDENAS-BARBOZA, L. C. *et al.* Quality of Physalis peruviana fruits coated with pectin and pectin reinforced with nanocellulose from P. peruviana calyces. **Heliyon**, [S. l.], v. 7, e07988, 2021.
38. HASANIN, M. S. *et al.* A novel nanocomposite based on mycosynthesized bimetallic zinc-copperoxide nanoparticles, nanocellulose and chitosan: Characterization, antimicrobial and photocatalytic activities. **Electronic Journal of Biotechnology**, [S. l.], v. 65, p. 45-55, 2023.
39. KHATUN, M. A. *et al.* Extraction of crystalline nanocellulose (CNC) from date palm mat fibers and its application in the production of nanocomposites with polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone blended films. **Results in Engineering**, [S. l.], v. 17, 101031, 2023.

40. BENINI, K. C. C. C. *et al.* Preparation of nanocellulose from *Imperata brasiliensis* grass using Taguchi method. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 192, p. 337-346, 2018.
41. CASTRO, F. S. *et al.* Synthesis and evaluation of the incorporation of sisal fiber cellulose in the polymeric matrix of starch from jackfruit seed (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) using thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 148, p. 97-105, 2022.
42. DEBIAGI, F. *et al.* A Green Approach Based on Reactive Extrusion to Produce Nanofibrillated Cellulose from Oat Hull. **Waste Biomass Valorization**, [S. l.], v. 12, p. 1051-1060, 2020.
43. EL-ACHABY, M. *et al.* Processing and properties of eco-friendly bio-nanocomposite films filled with cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 96, p. 340-352, 2017.
44. SHAHI, N. *et al.* Eco-friendly cellulose nanofiber extraction from sugarcane bagasse and film fabrication. **Sustainability**, [S. l.], v. 12, 6015, 2020.
45. FARIA, L. U. S. *et al.* Production of cellulose nanocrystals from pineapple crown fibers through alkaline pretreatment and acid hydrolysis under different conditions. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 9, p. 12346–12353, 2020.
46. JODEH, S. *et al.* Magnetic nanocellulose from olive industry solid waste for the effective removal of methylene blue from wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 25, p. 22060–22074, 2018.
47. YANG, M. *et al.* Preparation of lignin containing cellulose nanofibers and its application in PVA nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 158, p. 1259-1267, 2020.
48. KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 82, p. 337-345, 2010.
49. ŠUTKA, A. *et al.* Characterization of Cellulose Microfibrils Obtained from Hemp. **Conference Papers in Materials Science**, [S. l.], v. 2013, p. 1-5, 2013.
50. YUAN, J. *et al.* Facile production of cellulose nanofibers from raw elephant grass by an aluminum chloride-enhanced acidic deep eutectic solvent. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 246, 125687, 2023.
51. SZYMANSKA-CHARGOT, M. *et al.* The Influence of High-Intensity Ultrasonication on Properties of Cellulose Produced from the Hop Stems, the Byproduct of the Hop Cones Production. **Molecules**, [S. l.], v. 27, 2624, 2022.
52. SYAFRI, E. *et al.* Cellulose nanofibers isolation and characterization from ramie using a chemical-ultrasonic treatment. **Journal of Natural Fibers**, [S. l.], v. 16, p. 1145-1155, 2019.

53. TAFLICK, T. *et al.* Cellulose nanocrystals from acacia bark–Influence of solvent extraction. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 101, p. 553-561, 2017.
54. OLIVEIRA, G. R. A. *et al.* Comparison of chemical composition of lipophilic extracts from *Acacia mearnsii* De Wild. wood of different ages. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 147, 112200, 2020.
55. INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Indústria Brasileira de Árvores Annual report 2022**. Publicações Ibá, 2022. Available in: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022-compactado.pdf>. Access at: 13 out. 2023.
56. ASSOCIAÇÃO GAÚCHA DE EMPRESAS FLORESTAIS. **O setor de base florestal no Rio Grande do Sul 2020**. Porto Alegre, 2020. Available in: <https://www.ageflor.com.br/noticias/wp-content/uploads/2020/12/O-Setor-de-Base-Florestal-no-Rio-Grande-do-Sul-2020-ano-base-2019.pdf>.
57. LÜTKE, S. F. *et al.* Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 7, 103396, 2019.
58. SILVA, J. S. *et al.* Preparation of an alternative adsorbent from *Acacia Mearnsii* wastes through acetosolv method and its application for dye removal. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 180, p. 386-394, 2018.
59. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. PEVS - Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. 2022. Available in: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html>. Access at: 09 out. 2023.
60. MATOS, T. T. S. *et al.* Using magnetized (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / biochar nanocomposites) and activated biochar as adsorbents to remove two neuro-active pesticides from waters. **Journal of Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 28, p. 1978-1987, 2017.
61. TAFLICK, T. *et al.* Acacia bark residues as filler in polypropylene composites. **Polímeros**, [S. l.], v. 25, p. 289-295, 2015.
62. ENDLER, L. Q. *et al.* Facile method to prepare biochar–NiO nanocomposites as a promisor material for electrochemical energy storage devices. **Chemical Papers**, [S. l.], v. 74, p. 1471-1476, 2020.
63. GONÇALVES, M. G. *et al.* Relationship of the physicochemical properties of novel ZnO/biochar composites to their efficiencies in the degradation of sulfamethoxazole and methyl orange. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 748, 141381, 2020.
64. WU, C. *et al.* Separation of flavonoids with significant biological activity from *Acacia mearnsii* leaves. **RSC Advances**, [S. l.], v. 13, p. 9119-9127, 2023.

65. KASHIWADA, M. *et al.* Analysis of anti-obesity and anti-diabetic effects of acacia bark-derived proanthocyanidins in type 2 diabetes model KKAY mice. **Journal of Natural Medicines**, [S. l.], v. 75, p. 893-906, 2021.
66. XIAO, D. *et al.* Enzymatic Acylation of Proanthocyanidin Dimers from Acacia Mearnsii Bark: Effect on Lipophilic and Antioxidant Properties. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, [S. l.], v. 6, p. 359-366, 2021.
67. SILVA, C. E. M. *et al.* Evaluation of the vermicomposting of Acacia mearnsii De Wild bark bagasse with bovine manure. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 264, 121632, 2020.
68. BACCA, K. R. G. *et al.* Inhibition of corrosion of API K55 steel by tannin from *Acacia mearnsii* bark in highly acidic medium. **Materials and Corrosion**, [S. l.], v. 73, p. 613-622, 2022.
69. RODRIGUES, T. L. *et al.* Obtaining of a rich-cellulose material from black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) bark residues. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 30, p. 113055-113067, 2023.
70. SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, [S. l.], v. 29, p. 786-794, 1959.
71. WANG, S.; CHENG, Q. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, part 1: Process optimization. **Journal of Applied Polymers Science**, [S. l.], v. 113, p. 1270-1275, 2009.
72. FRONE, A. N. *et al.* Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. **BioResources**, [S. l.], 6, p. 487-512, 2011.
73. KOUTSIANITIS, D. *et al.* Properties of ultrasound extracted bicomponent lignocellulose thin films. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 23, p. 148-155, 2015.
74. HUERTA, R. R. *et al.* Clove essential oil emulsion-filled cellulose nanofiber hydrogel produced by high-intensity ultrasound technology for tissue engineering applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 64, 104845, 2020.
75. MARIÑO, M. A. *et al.* Agroindustry Residues as a Source for Cellulose Nanofibers Production. **Journal of Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 32, p. 878-888, 2021.
76. ZHAO, H. P.; FENG, X. Q.; GAO, H. Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 90, 73112, 2007.
77. WANG, H. *et al.* Isolating nanocellulose fibrils from bamboo parenchymal cells with high intensity ultrasonication. **Holzforschung**, [S. l.], v. 70, p. 401-409, 2016.
78. CZAIKOSKI, A.; CUNHA, R. L.; MENEGALLI, F. C. Rheological behavior of cellulose nanofibers from cassava peel obtained by combination of chemical and physical processes. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], . 248, 116744, 2020.

79. BORSOI, C. *et al.* Effects of alkaline treatment and kinetic analysis of agroindustrial residues from grape stalks and yerba mate fibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 139, p. 3275-3286, 2019.
80. SOSIATI, H. *et al.* Morphology and crystallinity of sisal nanocellulose after sonication. **AIP Conference Proceedings**, [S. l.], v. 1877, 30003, 2017.
81. JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 37, p. 93-99, 2012.
82. LI, W.; YUE, J.; LIU, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 19, p. 479-485, 2012.
83. PERDOCH, W. *et al.* Influence of Nanocellulose Structure on Paper Reinforcement. **Molecules**, [S. l.], v. 27, 15, 2022.
84. PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Preparation and characterization of cellulose nanofibril films from wood fibre and their thermoplastic polycarbonate composites. **International Journal of Polymer Science**, [S. l.], v. 2012, 381342, 2012.
85. MARIÑO, M. A.; REZENDE, C. A.; TASIC, L. A multistep mild process for preparation of nanocellulose from orange bagasse. **Cellulose**, [S. l.], v. 25, p. 5739-5750, 2018.
86. GUANCHA-CHALAPUD, M. A. *et al.* Valorization of Colombian fique (*Furcraea bedinghausii*) for production of cellulose nanofibers and its application in hydrogels. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 10, 11637, 2020.
87. TZVETKOV, G. *et al.* Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications. **Powder Technology**, [S. l.], v. 299, p. 41-50, 2016.
88. BORSOI, C. *et al.* Thermal degradation behavior of cellulose nanofibers and nanowhiskers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 126, p. 1867-1878, 2016.
89. GUANCHA-CHALAPUD, M. A. *et al.* Valorization of Pineapple Residues from the Colombian Agroindustry to Produce Cellulose Nanofibers. **Applied Sciences**, [S. l.], v. 14, 6956, 2022.
90. RÄMÄNEN, P. *et al.* The effect of drying method on the properties and nanoscale structure of cellulose whiskers. **Cellulose**, [S. l.], v. 19, p. 901-912, 2012.
91. VANDERFLEET, O. M. *et al.* Insight into thermal stability of cellulose nanocrystals from new hydrolysis methods with acid blends. **Cellulose**, [S. l.], v. 26, p. 507-528, 2019.
92. SUPIAN, M. A. F. *et al.* Production of cellulose nanofiber (CNF) from empty fruit bunch (EFB) via mechanical method. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 8, 103024, 2020.

**ACKNOWLEDGMENTS**

National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), Higher Education Personnel Improvement Coordination (CAPES), Federal University of Pampa (Unipampa) and the Spectroscopy Laboratory (Unipampa - Bagé) for the FTIR analysis.

### 3. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicaram que ambos materiais, casca de acácia-negra e caroço de azeitona, apresentam potencial na forma de matéria-prima para obtenção de uma fração rica em celulose, em que a metodologia *acetosolv* permitiu uma redução no teor de lignina em 95,50 e 91,15%, respectivamente. A análise termogravimétrica confirmou a remoção de compostos não-celulósicos das biomassas.

Observou-se que o emprego do pré-tratamento alcalino nos resíduos da casca de acácia-negra apresentou os melhores resultados, quando comparado às outras metodologias, permitindo a remoção total de lignina *klason* com um rendimento correspondente a 7%. O planejamento fatorial experimental indicou que os fatores concentração de NaOH, temperatura e tempo reacional apresentam influência no rendimento reacional e teor de lignina *klason*, em que as condições reacionais mais favoráveis consistiram no emprego de solução de NaOH com concentração de 6% (m/v), a 65°C por 2,5 h as quais permitiram a obtenção de um material rico em celulose com rendimento próximo a 63,24±1,25% e redução no teor de lignina *klason* em cerca de 90,45%.

A análise termogravimétrica confirmou a redução no teor de lignina (~450°C) bem como de hemicelulose (200°C), indicando um aumento na cristalinidade da celulose (~350°C) após cada etapa dos pré-tratamentos empregados, corroborado pela análise de DRX. A análise de FTIR indicou a presença de grupos característicos da celulose identificados como: estiramento assimétrico de grupos OH, estiramento assimétrico de CH<sub>3</sub>, e estiramento de C-O e C-H relacionados às ligações β-1,4-glicosídicas presentes na estrutura da celulose amorfa, localizados próximos a 3300, 2900 e 890 cm<sup>-1</sup>. A microscopia eletrônica de varredura indicou que o pré-tratamento alcalino e o branqueamento foram capazes de promover alterações morfológicas condizentes com a remoção de compostos não-celulósicos tais como lignina e hemicelulose.

A respeito do estudo sobre a produção das nanofibrilas de celulose, foi possível perceber que o emprego de uma suspensão de celulose microfibrilada 1% (m/v), em temperatura ambiente submetida ao procedimento de ultrassom de alta intensidade durante 30 minutos promoveu a obtenção de nanopartículas de celulose com diâmetro entre 9 e 28 nm, classificando-as como nanofibrilas de celulose. Os resultados obtidos indicaram que o procedimento empregado apresentou um rendimento correspondente a 3.0111±0.5217%.

Observou-se uma redução no índice de cristalinidade da cellulose microfibrilada após a ultrassonicação de 88,14 para 52,21% a qual foi atribuída às alterações cristalinas

desencadeadas pelo mecanismo do ultrassom de alta intensidade. Com relação à análise termogravimétrica, observou-se uma redução na estabilidade térmica do material de 343,6 para 275,4 °C. Diante do exposto, foi possível identificar o potencial promissor dos resíduos da casca de acácia-negra na produção de celulose nanofibrilada através de uma metodologia *eco-friendly*, sendo essa uma pesquisa de caráter inovador que permitirá o desenvolvimento de estudos mais aprofundados.



## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Investigar o efeito das condições experimentais da etapa de ultrassom de alta intensidade nas características morfológicas e cristalinas das nanopartículas de celulose;
- Avaliar outras metodologias para obtenção das nanopartículas;
- Aplicar as nanofibras de celulose como reforço mecânico de matrizes poliméricas visando a produção de embalagens biodegradáveis e mecanicamente resistentes, a fim de torna-las competitivas no setor de embalagens.

#### 4. REFERÊNCIAS

- 1 LEMMENS, R. H. M. J.; SOERIANEGARA, I.; CHONG, W. W. **Plant Resources of South-East Asia**. 1 ed. Backhuys Publishers: Pudoc, 1995.
- 2 NASCIMENTO, P. A. Acácia negra no pódio das mais demandadas. **Revista Campo & Negócios**, [S. l.], Uberlândia, p. 27-33, 2020.
- 3 CARVALHO, P. E. R. **Acácia mearnsii (Acácia-negra)**. Instrução técnica. São Paulo: Embrapa, n. 1, p. 1-6, 1998.
- 4 FINGER, C. A. G. et al. **Curvas de altura-diâmetro de acácia negra (*Acacia mearnsii* de Wild)**. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 30, n. 3, p. 387-391, 2000.
- 5 SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus erophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®**. 100 f. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, 2012.
- 6 CALDEIRA, M. V. W. et al. Biomassa de povoamento de *Acacia mearnsii* De Wild., Rio Grande do Sul, Brasil. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 90, p. 133-141, 2011.
- 7 DICK, G.; SCHUMACHER, M. V. **Silvicultura de *Acacia mearnsii* no Sul do Brasil: Biomassa e nutrientes**. *BIOFIX Scientific Journal*, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 97-103, 2019.
- 8 SCHUMACHER, M. V. *et al.* **Silvicultura aplicada**. 3 ed. Santa Maria: UFSM, 2016. 104 p.
- 9 CHUPIN, L. *et al.* Microwave assisted extraction of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark: Impact of particle size and characterization. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 65, 142-149 p. 2015.
- 10 MENEZES, C. M. **Determinação direta de taninos e umidade em casca de *Acacia mearnsii* (Acácia-negra) por espectroscopia no infravermelho e calibração multivariada**. 97 f. 2013. Dissertação (Mestrado em Sistemas e Processos Industriais) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2013.
- 11 SILVA, W. R. **Otimização de parâmetros do processo de extração do tanino de acácia negra**. 73 f. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.
- 12 DALLACCUA, N.; CAMARGO, R. L.; ALMEIDA, A. R. F. Caracterização do resíduo da casca da Acácia-negra moída e impregnada com NaOH utilizada em processos adsorptivos. *In SALÃO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UNIPAMPA*, 12., 2020, Santana do Livramento. **Anais [...]** Santana do Livramento: Unipampa, 2020.
- 13 BRITO, N. B. A. **Adsorção de fármacos a partir do resíduo da casca da acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) moído, tratado e transformado em carvão ativado**. 2022. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2022.

- 14 LINHARES, F. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Cum Industria**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 74-79, 2016.
- 15 LÜTKE, S. F. **Produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) e sua aplicação como adsorvente**. 57 f. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.
- 16 MATOS, T. T. S. **Avaliação de biocarvões obtidos da acácia negra (*Acacia mearnsii* de Wildemann) como adsorventes na remoção de pesticidas em água**. 59 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.
- 17 LINHARES, F. A. *et al.* Processo de co-combustão de resíduo de casca de acácia negra com carvão mineral em planta piloto de leito fluidizado borbulhante. In CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 5., 2017, Criciúma. **Anais [...]** Criciúma: CBCM, 2017.
- 18 LEHKONEN, K. **Utilization of by-products of Acacia processing for biogas production**. 51 f. 2016. Tese (Doutorado em Biotecnologia e Engenharia de Alimentos) – Universidade Håme de Ciências Aplicadas, Håmeenlinna, 2016.
- 19 TAFLICK, T. *et al.* Cellulose nanocrystals from acacia bark – Influence of solvent extraction. **Int J Biol Macromol**, [S. l.], v. 101, p. 553-561, 2017.
- 20 KHALID, M. Y. *et al.* Recent advances in nanocellulose-based different biomaterials: types, properties, and emerging applications. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 14, p. 2601-2623, 2021.
- 21 MOON, R. J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society**, [S. l.], v. 40, p. 3941-3994, 2011.
- 22 PHANTHONG, P. *et al.* Extraction of Nanocellulose from Raw Apple Stem. **Journal of the Japan Institute of Energy**, [S. l.], v. 94, p. 787-793, 2015.
- 23 VIEIRA, A. C. **Produção de nanocelulose a partir da casca de eucalipto iodegradada por “*Pycnopus sanguineus*”**. 2018. 86 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2018.
- 24 FERRER, A. *et al.* Valorization of residual empty palm fruit bunch fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper. **Biosource Technology**, [S. l.], v. 125, p. 249-255, 2012.
- 25 CAMACHO, M. *et al.* Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Cellulose Derived from Pineapple Peel Residues. **Journal of Renewable Materials**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 1-9, 2017.

- 26 LIU, C. *et al.* Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 151, p. 716-724, 2016.
- 27 FERREIRA, P. F. O. **Pré-tratamento da biomassa do coco usando líquidos iônicos próticos para produção de nanocelulose e posterior aplicação como estabilizante de emulsões**. 2021. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.
- 28 CRUZ, M. R. **Filmes de gelatina e galactomanana incorporados com nanocelulose de fibra de algaroba (*Prosopis juliflora*)**. 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- 29 FLAUZILINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. **Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls**, [S. l.], v. 42, p. 480-488, 2013.
- 30 SOUZA, L. O. **Caracterização reológica e morfológica de nanocelulose da casca de cacau para aplicação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis**. 107 f. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2021.
- 31 KUSMONO, R. *et al.* Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extracted from ramie fibers by sulfuric acid hydrolysis. **Heliyon**, [S. l.], v. 6, p. 1-10, 2020.
- 32 GALLARDO-SÁNCHEZ, M. A. *et al.* Optimization of the obtaining of cellulose nanocrystals from agave tequilana weber var. Azul Bagasse by acid hydrolysis. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 11, p. 1-21, 2021.
- 33 VANDERFLEET, O. M. *et al.* Optimization of cellulose nanocrystal length and surface charge density through phosphoric acid hydrolysis. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [S. l.], v. 376, p. 1-12, 2018.
- 34 KUMARI, P. *et al.* Cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass of lemongrass using enzymatic hydrolysis: characterization and cytotoxicity assessment. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, [S. l.], v. 27, p. 683–693, 2019.
- 35 MICHELIN, M. *et al.* Nanocellulose production: Exploring the enzymatic route and residues of pulp and paper industry. **Molecules**, [S. l.], v. 25, 2020.
- 36 RIBEIRO, R. S. A. *et al.* Production of nanocelulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges. **Engineering in Life Sciences**, [S. l.], v. 19, p. 279-291, 2019.
- 37 BABICKA, M. *et al.* The effect of the time process of enzymatic hydrolysis on nanocellulose properties. **Forestry and Wood Technology**, [S. l.], v. 115, p. 101-107, 2021.

- 38 SHAHABI-GHAHAFARROKHI, I. et al. Preparation and Characterization of Nanocellulose from Beer Industrial Residues Using Acid Hydrolysis/Ultrasound. **Fibers and Polymers**, [S. l.], v. 16, n. 3, p. 529-536, 2015.
- 39 HASSAN, S. H. et al. TEMPO-oxidized nanocellulose films derived from coconut residues: Physicochemical mechanical and electrical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 180, p. 392-402, 2021.
- 40 HASTUTI, N. et al. Characteristics of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers from Oil Palm Empty Fruit Bunches Produced by Different Amounts of Oxidant. **Earth and Environmental Science**, [S. l.], v. 359, p. 1-8, 2019.
- 41 SHEN, X. et al. Comparison of Acid-hydrolyzed and TEMPO-oxidized Nanocellulose for Reinforcing Alginate Fibers. **Bioresources**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 8180-8198, 2017.
- 42 CHENG, Q. *et al.* Novel process for isolating fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication. II. fibril characterization. **J Appl Polym Sci**, [S. l.], v. 115, p. 2756–2762, 2010.
- 43 WANG, S.; CHENG, Q. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, part 1: Process optimization. **J Appl Polym Sci**, [S. l.], v. 113, p. 1270–1275, 2009.
- 44 HUERTA, R. R. *et al.* High-intensity ultrasound-assisted formation of cellulose nanofiber scaffold with low and high lignin content and their cytocompatibility with gingival fibroblast cells. **Ultrason Sonochem**, [S. l.], v. 64, 2020.
- 45 SZYMANSKA-CHARGOT, M. *et al.* The Influence of High-Intensity Ultrasonication on Properties of Cellulose Produced from the Hop Stems, the Byproduct of the Hop Cones Production. **Molecules**, [S. l.], v. 27, 2022.
- 46 WANG, H. *et al.* Isolating nanocellulose fibrills from bamboo parenchymal cells with high intensity ultrasonication. **Holzforschung**, [S. l.], v. 70, p. 401–409, 2016.
- 47 DILAMIAN, M.; NOROOZI, B. A combined homogenization-high intensity ultrasonication process for individualizaion of cellulose micro-nano fibers from rice straw. **Cellulose**, [S. l.], v. 26, p. 5831–5849, 2019.
- 48 FRONE, A. N. *et al.* Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. **BioResources**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 487-512, 2011.
- 49 PRADHAN, D.; JAISWAL, A. K.; JAISWAL, S. Emerging technologies for the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass. **Carbohydr Polym**, [S. l.], v. 285, p. 119258, 2022.
- 50 ATTIAS, N.; SIQUEIRA, M. F.; BERGALLO, H. G. Acácias australianas no Brasil: histórico, formas de uso e potencial de invasão. **BioBrasil**, [S. l.], v. 2, p. 74-96, 2013.
- 51 BOLAND, D. J. *et al.* **Forest trees of Australia**. 5 ed. Melbourne: CSIRO Publishing, 1984. 567 p. Disponível em:

<https://books.google.com.br/books?id=CRQg11hSJ1kC&printsec=frontcover#v=onepage&q=acacia&f=false>. Acesso em: 15 set. 2021.

- 52 KANNEGIESSER, U. Apuntes sobre algunas acácias australianas: *Acacia mearnsii* De Wild. **Revista Ciencia e Investigación Forestal**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 198-212, 1990. Disponível em: <https://bibliotecadigital.infor.cl/handle/20.500.12220/10799>. Acesso em: 15 out 2021.
- 53 MASLIN, B.R. The role and relevance of taxonomy in the conservation and utilization of Australian acacias. **Conservation Science**, [S.l.], v. 4, n. 3, p. 1-9, 2002.
- 54 MOCHIUTTI, S. **Produtividade e sustentabilidade de plantações de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) no Rio Grande do Sul**. 286 f. 2007. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, 2007.
- 55 SANTOS, A. F.; LUZ, E. D. M. N. A gomose da acácia-negra no Brasil. **Summa Phytopathology**, [S. l.], v. 33, n. 2, p. 113-118, 2007.
- 56 INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório anual de 2019**. IBÁ, 2020.
- 57 SILVEIRA, D. Pesquisadores da Agricultura estudam fertilidade do solo da acácia-negra para melhorar produtividade de madeira e casca. **Governo do Estado do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 25 ago. 2021. Disponível em: <https://estado.rs.gov.br/pesquisadores-da-agricultura-estudam-fertilidade-do-solo-da-acacia-negra-para-melhorar-produtividade-de-madeira-e-casca>. Acesso em: 02 ago 2021.
- 58 ASSOCIAÇÃO GAÚCHA DE EMPRESAS FLORESTAIS. **O setor de base florestal no Rio Grande do Sul**. AGEFLOR, 2020. Disponível em: <http://www.ageflor.com.br/noticias/wp-content/uploads/2020/12/O-Setor-de-Base-Florestal-no-Rio-Grande-do-Sul-2020-ano-base-2019.pdf>. Acesso em: 14/08/2022.
- 59 COSMO, B. M. N.; GALERIANI, T. M.; NOVAKOSKI, F. P. Cultivo de acácias: acácia australiana e acácia negra. **Revista Agronomia Brasileira**, [S. l.], v. 4, p. 1-5, 2020.
- 60 SETA. **Plano de manejo florestal FSC-C004306 2022**. SETA, 2023. Disponível em: <https://www.setaoficial.com/florestal>. Acesso em: 06 nov. 2023.
- 61 INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **PEVS - Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**. IBGE, 2023. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html>. Acesso em: 06 out. 2023.
- 62 SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção de poluentes**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- 63 Souza, N. B. A.; Lopes, N. D.; Camargo, R. S.; Almeida, A. R. F.; Crexi, V. T. **PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA NEGRA (*ACACIA MEARNsii* DE WILD) PARA O BRANQUEAMENTO**

- DO ÓLEO DE ARROZ.** *In* Desvendando a Engenharia: sua abrangência e multidisciplinaridade, v. 2, p. 363–378. Editora Científica Digital, 2021.
- 64 TAFLICK, T. et al. Acacia bark residues as filler in polypropylene composites. **Polímeros**, [S. l.], v. 25, n. 3, p. 289-295, 2015.
- 65 CAMARGO, R. S. **Desenvolvimento de material adsorvente do resíduo da casca da acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) para o branqueamento de óleo de arroz.** 2021. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2021.
- 66 TAFLICK, T. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli (ácido láctico) com nanocristais de celulose obtidos da casca de acácia.** 115 f. 2017. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- 67 CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA – ESALQ/USP. **PIB do agronegócio brasileiro.** Universidade de São Paulo. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>. Acesso em: 17 dez. 2022.
- 68 VAZ JÚNIOR, S. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: Uma abordagem sustentável.** Brasília: Embrapa. 26 p.
- 69 SIQUEIRA, F. G. *et al.* Bioeconomia: resíduos lignocelulósicos agroindustriais pré-tratados por basidiomicetos para nutrição animal. *In* SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE COGUMELOS NO BRASIL. 9., São José dos Campos, 2017. **Anais [...]**. São José dos Campos: Embrapa, 2017. p. 91-102.
- 70 SARAIVA, B. R. *et al.* Valorização de resíduos agroindustriais: fontes de nutrientes e compostos bioativos para a alimentação humana. **Revista PubSaúde**, [S. l.], v. 1, p. 1-10, 2018.
- 71 SADH, P. K.; DUHAN, S.; DUHAN, J. S. Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. **Bioresources Bioprocesses**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 1-15, 2018.
- 72 ERIKSSON, K. E. L.; BERMEK, H. Lignin, Lignocellulose, Ligninase. *In* Encyclopedia of Microbiology, p. 373–384, Elsevier, 2009.
- 73 BIANCHI, M. L. **Polpação de palha de milho utilizando-se diferentes processos organosolv.** 93 f. 1995. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- 74 KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da lignina proveniente da biomassa lignocelulósica.** 2015. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de São Paulo, Guaratinguetá, 2015.

- 75 OLIVEIRA, R. B.; LIMA, E. M. Polímeros na obtenção de sistemas de liberação de fármacos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 29-35, 2006.
- 76 LOPES, F. C.; LIGABUE-BRAUN, R. Agro-Industrial Residues: Eco-Friendly and Inexpensive Substrates for Microbial Pigments Production. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, [S. l.], v. 5, p. 1-16, 2021.
- 77 SANTOS, F. C. **Nanocompósito de acetato de celulose com nanocelulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.
- 78 FRANCO, T. S. et al. Nanocellulose obtained from residues of peach palm extraction (*Bactris gasipaes*). **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 218, p. 8-19, 2019.
- 79 RIBEIRO, S. D. **Síntese e caracterização de membranas de Triacetato de Celulose a partir do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para a liberação controlada de drogas**. 2012. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- 80 DAHLEM JÚNIOR, M. A. et al. Evaluation of diferente methods for extraction of nanocellulose from yerba mate residues. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 218, p. 78-86, 2019.
- 81 RIBEIRO, E. A. M. **Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultrafiltração**. 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- 82 SOARES, B. M. **Pré-tratamentos aquosos do bagaço e caroço de azeitona para obtenção de compostos de valor acrescentado**. 2019. 59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2019.
- 83 ALVES, J. L. F. *et al.* Lignocellulosic residues from the brazilian juice processing industry as novel sustainable sources for bioenergy production: Preliminary assessment using physicochemical characteristics. **Journal Brazilian of Chemical Society**, [S. l.], v. 31, n. 9, p. 1939-1948, 2020.
- 84 HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, H. M. *et al.* Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 86, p. 163-172, 2016.
- 85 ROMERO-GARCÍA, J. M. et al. Biorefinery based on olive biomass: State of the art and future trends. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 159, p. 421-432, 2014.
- 86 DEMIRBAS, A. **Bioethanol from Cellulosic Materials: A renewable Motor Fuel from Biomass**. *Energy Sources*, [S. l.], v. 27, p. 327-337, 2005.
- 87 BIRON, C. **Caroço de azeitona (*Olea europaea* L.): preparação, caracterização e sua aplicação como bioissorvente na remoção do corante violeta de metila de solução**



- aquosa**. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2016.
- 88 FESTUCCI-BUSELLI, R. A.; OTONI, W. C.; JOSHI, C. P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, [S. l.], v. 19, p. 1–13, 2007.
- 89 POTTERS, G.; GOETHEM, D. V.; SCHUTTE, F. Promising Biofuel Resources: Lignocellulose and Algae. **Nature Education**, [S. l.], v. 3, n. 9, p. 1-14, 2010.
- 90 LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. **Hindawi Publishing Corporation**, [S. l.], v. 1, p. 1-20, 2014.
- 91 MANAVALAN, T.; MANAVALAN, A.; HEESE, K. Characterization of Lignocellulolytic Enzymes from White-Rot. **Current Microbiology**, [S. l.], v. 70, p. 485-498, 2014.
- 92 SMITH, M. D. An Abbreviated Historical and Structural Introduction to Lignocellulose. *In* SMITH, M. D. **Understanding Lignocellulose: Synergistic Computational and Analytic Methods**. Knoxville, 2019. p. 1-15.
- 93 WINNACKER, K.; WEINGAERTNER, E. **Tecnologia química**. Barcelona: Gustavo Gilli, 1961, v.5.
- 94 ARGYROPOULOS, D.S.; MENACHEM, S. B. Lignin. *In* **Biopolymers from Renewable Resources**. Springer: Berlin, 292.
- 95 BONECHI, C. *et al.* **Biomass: An overview**. Bioenergy Systems for the Future, [S. l.], v. 1, p. 3-42, 2017.
- 96 DESHAVATH, N. N.; VEERANKI, V. D.; GOUD, V. V. **Lignocellulosic feedstocks for the production of bioethanol: availability, structure, and composition**. Sustainable Bioenergy, [S. l.], v. 1, p. 1-19, 2019.
- 97 SHIMIZU, F. L. **Remoção de lignina e hemicelulose: influência na acessibilidade à celulose e sacarificação enzimática**. 2018. 76 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Aplicada) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2018.
- 98 LI, L. *et al.* An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion. *In* **New and Future Developments in Catalysis**. p. 173-208, 2013.
- 99 GEORGE, J.; SABAPATHI, S. N. Cellulose nanocrystals: Synthesis, functional properties, and applications. **Nanotechnology, Science and Applications**, [S. l.], v. 8, p. 45-54, 2015.
- 100 CRUZ, A. C. *et al.* Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para a produção de sistemas microparticulados. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 385-389, 7 jan. 2011.

- 101 MARABEZI, K. **Deslignificação de Bagaço de Cana-de-açúcar: Reações, Isolamento e Utilização de Ligninas**. 2014. 240 f. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- 102 PÉREZ, S.; SAMAIN, D. Structure and Engineering of Celluloses. **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**, [S. l.], v. 64, p. 1-92, 2010.
- 103 NING, P. *et al.* Recent advances in the valorization of plant biomass. **Biotechnol Biofuels**, [S. l.], v. 14, p. 102, 2021.
- 104 LINO, A. G. **Composição química e estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha da cana-de-açúcar**. 2015. 108 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.
- 105 COSTA, A. G. *et al.* Geração de metano a partir de resíduos lignocelulósicos oriundos da produção do biocombustível: revisão. **Revista DAE**, [S. l.], n. 194, p. 39-51, 2013.
- 106 SOUZA, O. *et al.* Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [S. l.], v. 14, n. 4, p. 438-443, 2010.
- 107 SERUFO, C. V. **Potencial de produção de biogás a partir de resíduos lignocelulósicos**. 2019. 91 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.
- 108 FRIEDRICH, L. **Gaseificação de resíduos agroindustriais para geração de gás de síntese e aumento do poder calorífico em função da glicerina**. 2017. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017.
- 109 SANTOS, L. A. **Potencial de geração de biogás a partir de resíduos agroindustriais de frutas**. 186 f. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.
- 110 CHEMMÉS, C. S. *et al.* Estudo de métodos físico-químicos no pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para produção de etanol de segunda geração. *In SEMINÁRIO ESTUDANTIL DE PRODUÇÃO ACADÊMICA*, 12., 2013. **Anais [...]**.
- 111 CYPRIANO, D. Z. **Biomassa de casca de laranja industrial como fonte de bioetanol e produtos de alto valor agregado**. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.
- 112 SILVA, J. S. **Estudo da hidrólise enzimática e fermentabilidade em resíduos lignocelulósicos de *Manihot esculenta* para a produção de biocombustível**. 2017. 63 f. Dissertação (Mestrado em Energia e Biomassa) – Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, 2017.
- 113 ZUBIOLLO, C. *et al.* Caracterização de resíduos lignocelulósicos e avaliação de seus produtos de pirólise. *In OLIVEIRA, R. J.* (1 ed.) Recursos naturais: energia de biomassa florestal. 1 ed. [S. l.]: Editora Científica Digital, 2021. p. 22-34.

- 114 CANDINHO, C. C. **Obtenção de celulose extraída de resíduos lignocelulósicos provenientes do estróbilo feminino da *Araucaria angustifolia* via hidrólise ácida.** 2020. 77 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2020.
- 115 LENHANI, G, C. **Obtenção e aplicação de celulose de resíduos agroindustriais em filmes compósitos.** 81 f. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, 2019.
- 116 FARIA, W. S. *et al.* Transformação dos resíduos lignocelulósicos da cafeicultura em pellets para geração de energia térmica. **Coffee Science**, Lavras, v. 11, n. 1, p. 137-147, 2015.
- 117 PROTÁSIO, T. P. *et al.* Técnicas multivariadas aplicadas à avaliação de resíduos lignocelulósicos para a produção de bioenergia. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 23, n. 4, p. 771-781, 2013.
- 118 RESENDE, D. R. **Potencial energético de pellets produzidos a partir de resíduos lignocelulósicos e finos de carvão vegetal.** 2017. 57 f. Dissertação (Mestrado em Processamento e Utilização da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.
- 119 SAITER, O. **Utilização de resíduos agrícolas e florestais como fonte de energia para a secagem de grãos de *Coffea canéfora* var. Conilon.** 2008. 29 f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.
- 120 MELO, D. Q. **Uso de resíduos lignocelulósicos ativados como adsorventes na remoção de íons metálicos tóxicos: Estudo de batelada e coluna utilizando planejamento experimental.** 2015. 172 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- 121 NIETO, L. M. *et al.*. Adsorption of iron on crude olive stones. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 32, n. 3, p. 467-471, Nov. 2010.
- 122 PIN, C. F. *et al.* Uso do bagaço de butiá no tratamento de efluentes para a remoção de corante. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 789-812, 2021.
- 123 SILVA, D. O. **Resíduos lignocelulósicos quimicamente modificados para remoção de glicerol da água.** 2018. 48 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.
- 124 SILVA, E. O.; SANTOS, V. D.; ARAUJO, E. B.; GUTERRES, F. P.; ZOTTIS, R.; FLORES, W. H.; ALMEIDA, A. R. F. Removal of Methylene Blue from aqueous solution by ryegrass straw. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY**, [S. l.], v. 17, p. 3723-3740, 2020.

- 125 YAKOUT, S. M.; EL-DEEN, G. S. Characterization of active carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 9, p. 1155-1162, Nov. 2016.
- 126 CANDIDO, R. G. **Utilização da celulose de resíduos lignocelulósicos para obtenção de produtos de alto valor agregado**. 2011. 141 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.
- 127 HAMED, O. A. *et al.* Cellulose acetate from biomass waste of olive industry. **The Japan Wood Research Society**, [S. l.], v. 61, p. 45-52, Nov. 2014.
- 128 SANTOS, M. S. *et al.* Aproveitamento de precursores lignocelulósicos para produção de acetato de celulose. **Química Nova**, [S. l.], v. 43, p. 1-7, 2020.
- 129 SOUSA, G. P. **Síntese de hidrogel de acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 61 f. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2016.
- 130 PINHEIRO, G. *et al.* Síntese do acetato de celulose a partir da bainha foliar da palmeira-real australiana (*Archontophoenix alexandrae*). **Revista Técnico-Científica do IFSC**, [S. l.], v. 2, n. 9, p. 1-13, 2019.
- 131 AVILA, L. B. **Desenvolvimento e caracterização de embalagens ativas e inteligentes a partir de polímeros biodegradáveis utilizando extrato de casca de jabuticaba (*Plinia cauliflora*) como aditivo natural**. 2020. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, Alegrete, 2020.
- 132 MARTINY, T. R. *et al.* A novel biodegradable film based on k-carrageenan activated with olive leaves extract. **Food Science and Nutrition**, [S. l.], v. 8, n. 7, p. 3147-3156, 2020.
- 133 LACORTE, D. H. *et al.* Optimization of the Green Extraction of Red Araçá (*Psidium catteyanum* Sabine) and Application in Alginate Membranes for Use as Dressings. **Molecules**, [S. l.], v. 28, p. 6688, 2023.
- 134 BARRACHO JÚNIOR, E. **Uso de resíduos lignocelulósicos na confecção de compósitos de cimento e areia para fins construtivos não estruturais**. 2016. 80 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2016.
- 135 PACHLA, E. *et al.* Sustainable application of rice husk and rice straw in cellular concrete composites. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 5, n. 283, p. 1-12, 2021.
- 136 FEDERIZZI, M. **Potencialidade do uso de resíduos lignocelulósicos da bananicultura como substrato de fermentação do processo de metanização**. 2008. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2008.

- 137 LU, P. et al. Preparation of sugarcane bagasse nanocellulose hydrogel as a colourimetric freshness indicator for intelligent food packaging. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 249, p. 1-10, 2020.
- 138 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**, [S. l.], v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.
- 139 FERREIRA, R. R. et al. Use of ball mill to prepare nanocellulose from eucalyptus biomass: Challenges and process optimization by combined method. **Materials Today Communications**, [S. l.], v. 22, p. 100755-100765, 2020.
- 140 CHUMCHOOCHART, W.; TINOI, J. Nanocellulose production from rice straw derived-cellulose by enzymatic hydrolysis and its effect on lipase activity. **Asia-Pacific Journal of Science and Technology**, [S. l.], v. 27, p. 1-9, 2021.
- 141 ZHENG, D. *et al.* Isolation and characterization of nanocellulose with a novel shape from walnut (*Juglans Regia* L.) shell agricultural waste. **Polymers**, [S. l.], v. 11, p. 1-14, 2019.
- 142 COELHO, M. A. Z. et al. Aproveitamento de resíduos agroindustriais: Produção de enzimas a partir da casca de coco verde. **CEPPA**, Curitiba, v. 19, n. 1, p. 33-42, 2001.
- 143 LADEIRA, S. A. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais para a produção de celulasas e xilanases por espécies de *Bacillus sp.*** 2013. 164 f. Dissertação (Doutorado em Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos de Goytacazes, 2013.
- 144 GUERI, M. V. D. et al. Pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos visando ao aumento da geração de metano nos processos de digestão anaeróbia: Uma revisão. **Revista GEAMA**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 13-27, 2021.
- 145 GHAEMI, F.; ABDULLAH, L. C.; ARIFFIN, H. Lignocellulose Structure and the Effect on Nanocellulose Production. *In* ARIFFIN, H.; SAPUAN, S. M.; HASSAN, M. A. **Lignocellulose for Future Bioeconomy**. 2019. p. 17-30.
- 146 ABUD, Y. K. D. **Análise dos fatores recalcitrantes da biomassa lignocelulósica da cana-de-açúcar**. 2016. 75 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Duque de Caxias, 2016.
- 147 OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, [S. l.], v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.
- 148 FENGEL, D.; WEGENER, G. **WOOD: chemistry, ultrastructure, reactions**. 1 ed. New York: Walter de Gruyter & Co, 1989. 617 p.
- 149 CORREIA, J. A. C. **Estudo do pré-tratamento do bagaço de caju com peróxido de hidrogênio alcalino para a produção de etanol**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

- 150 ERIC, A. L.; EBERAHIM, A.; ONGKUDON, C. M. Lignin nanoparticles and their biomedical applications. *In* **Fundamentals of Bionanomaterials**, p. 217-240, 2022.
- 151 ALVIRA, P. *et al.* Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Biosource Technology**, [S. l.], v. 101, p. 4851-4861, 2010.
- 152 ZENG, Y. *et al.* Lignin plays a negative role in the biochemical process for producing lignocellulosic biofuels. **Current Opinion in Biotechnology**, [S. l.], v. 27, p. 38-45, 2014.
- 153 PIRES, E. N. *et al.* Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. **Polímeros**, S. l.], v. 22, p. 339–344, 2012.
- 154 BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros**, [S. l.], v. 24, n. 3, p. 388-394, 2014.
- 155 MIRANDA, C. S. *et al.* Tratamento alcalino da fibra de piaçava (*Attalea funifera martius*). *In* XIX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBCiMat), 2010. [Anais].
- 156 GONZAGA, F. M. **Estudo da influência do tratamento alcalino/mecânico nas propriedades mecânicas de compósitos de fibras curtas de sisal/epóxi**. 2014. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- 157 SOUZA, N. F. **Aplicação conjunta de processos para melhoria técnica e ambiental da obtenção de nanocelulose a partir das fibras de dendê**. 2018. 122 f. Tese (Doutorado Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- 158 CAMARGO, L. A. *et al.* Obtenção de nanowhiskers de celulose a partir dos resíduos da hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar com pré-tratamento hidrotérmico. *In* SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS. 20., Fortaleza, 2015. **Anais** [...]. Fortaleza: SINAIFERM. 2015. p. 1-7.
- 159 BARBOSA, K. L. *et al.* Pré-tratamento de explosão a vapor, caracterização química e morfológica do bagaço da cana-de-açúcar usado para produção de etanol 2G. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 63-74, 2020.
- 160 ALVES, J. N. **Produção e caracterização de matrizes modelo de triacetatos de celulose obtidos da palha de milho e diacetato comercial para liberação controlada de naproxeno**. 2015. 147 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- 161 AMARAL, H. R. *et al.* Production of high-purity cellulose, cellulose acetate and cellulose-silica composite from babassu coconut shells. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 210, p. 127-134, 2019.
- 162 CHENG, Y. *et al.* Evaluation of High Solids Alkaline Pretreatment of Rice Straw. **Applied Biochem Biotechnology**, [S. l.], v. 162, p. 1768-1784, 2010.

- 163 BARUAH, J. et al. Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products. **Frontiers in Energy Research**, [S. l.], v. 6, n. 141, p. 1-19, 2018.
- 164 ALEXANDER, R. A. et al. Process optimization of microwave-assisted alkali pretreatment for enhanced delignification of *Prosopis juliflora* biomass. **Environ Prog Sustain Energy**, [S. l.], v. 39, 2020.
- 165 CAMPOS, A. D. O. et al. Evaluation of alkaline pretreatment on the enzymatic hydrolysis of carnauba straw residue. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, [S. l.], v. 8, 2019.
- 166 CHEN, Y. et al. Understanding of alkaline pretreatment parameters for corn stover enzymatic saccharification. **Biotechnol Biofuels**, [S. l.], v. 6, p. 8, 2013.
- 167 MODENBACH, A. A.; NOKES, S. E. Effects of Sodium Hydroxide Pretreatment on Structural Components of Biomass. **Trans ASABE**, [S. l.], v. 1 p. 1187–1198. 2014.
- 168 ILYAS, R. A. et al. Effect of delignification on the physical, thermal, chemical, and structural properties of sugar palm fibre. **Bioresources**, [S. l.], v. 12, p. 8734–8754, 2017.
- 169 RABETAFIKA, H. N. et al. Comparative study of alkaline extraction process of hemicelluloses from pear pomace. **Biomass Bioenergy**, [S. l.], v. 61, p. 254–264, 2014.
- 170 WOLF, L. D. **Pré-tratamento organosolve do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros**. 2011. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- 171 ROBLES BARROS, P. J. et al. Soybean hulls: Optimization of the pulping and bleaching processes and carboxymethyl cellulose synthesis. **Int J Biol Macromol**, [S. l.], v. 144, p. 208–218, 2020.
- 172 MORADI, E.; FATHI, M. Production of cellulose nanocrystals from tomato pomace as a food waste and their application for stabilizing of Pickering emulsions. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, [S. l.], v. 30, p. 100378, 2023.
- 173 XU, Q. et al. Fabrication of Cellulose Nanocrystal/Chitosan Hydrogel for Controlled Drug Release. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 9, p. 1-13, 2019.
- 174 BORTOLATTO, R.; BITTENCOURT, P. R. S.; YAMASHIDA, F. Biodegradable starch / polyvinyl alcohol composites produced by thermoplastic injection containing cellulose extracted from soybean hulls (*Glycine max* L.). **Ind Crops Prod**, [S. l.], v. 176, p. 114383, 2022.
- 175 DIVAKARAN, D. et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from an agro-waste tamarind (*Tamarindus indica*) seeds and its suitability investigation for biofilm formulation. **Int J Biol Macromol**, [S. l.], v. 127687, 2023.

- 176 HAAFIZ, M. K. M. *et al.* Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil pal biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 103, p. 119-125, 2014.
- 177 UREÑA, G. A. D. *et al.* Extração de nanocelulose de resíduos de papelão. In CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL. 51., São Paulo, 2018. **Anais [...]**. São Paulo: ABTCP. 2018. p. 1-9.
- 178 THAKUR, M. *et al.* Process optimization for the production of cellulose nanocrystals from rice straw derived  $\alpha$ -cellulose. **Materials Science for Energy Technologies**, [S. l.], v. 3, p. 328-334, 2020.
- 179 GUANCHA-CHALAPUD, M. A.; SERNA-COCK, L.; TIRADO, D. F. Valorization of Pineapple Residues from the Colombian Agroindustry to Produce Cellulose Nanofibers. **Applied Sciences**, [S. l.], v. 12, 2022.
- 180 BLANCO, A. *et al.* Nanocellulose for industrial use: Cellulose nanofibers (CNF), Cellulose nanocrystals (CNC), and Bacterial cellulose (BC). In **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications**. p. 1-53, 2018.
- 181 SACUI, I. A. *et al.* Comparison of the Properties of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Isolated from Bacteria, Tunicate, and Wood Processed Using Acid, Enzymatic, Mechanical, and Oxidative Methods. **ACS Appl Mater Interfaces**, [S. l.], v. 6, p. 6127–6138, 2014.
- 182 MARIÑO, M. A.; REZENDE, C. A.; TASIC, L. A multistep mild process for preparation of nanocellulose from orange bagasse. **Cellulose**, [S. l.], v. 25, p. 5739–5750, 2018.
- 183 BARROS, L. P. R. C. **Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduo de tecido tingido com corante índigo**. 2017. 127 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.
- 184 DITZEL, F. I. **Otimização do método de extração de celulose nanocristalina para valorização de resíduos lignocelulósicos**. 2016. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.
- 185 ALONSO-LERMA, B.; *et al.* High performance crystalline nanocellulose using an ancestral endoglucanase. **Communications Materials**, [S. l.], v. 1, n. 57, p. 1-10, 2020.
- 186 BONDANCIA, T. J. *et al.* Production of cellulose nanofiber by enzymatic hydrolysis in a stirred tank reactor. In SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS, 21., 2017, Aracajú. **Anais [...]** Aracajú: Sinaferm, 2017.
- 187 ZIELINSKA, D. *et al.* Production of Nanocellulose by Enzymatic Treatment for Application in Polymer Composites. **Materials**, [S. l.], v. 14, p. 1-26, 2021.



- 188 LI, W.; YUE, J.; LIU, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly (vinyl alcohol) composites. **Ultrason Sonochem**, [S. l.], v. 19, p. 479–485, 2012.
- 189 LU, Z. *et al.* Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted. **Biosource Technology**, [S. l.], v. 146, p. 82-88, 2013.
- 190 PANDI, N.; SONAWANE, S. H.; KISHORE, K. A. Synthesis of cellulose nanocrystals (CNCs) from cotton using ultrasound-assisted acid hydrolysis. **Ultrasonics - Sonochemistry**, [S. l.], v. 70, p. 1-7, 2021.
- 191 TANG, Y. *et al.* Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose via low-intensity ultrasonic-assisted sulfuric acid hydrolysis. **Cellulose**, [S. l.], v. 21, p. 335-346, 2014.
- 192 SOUZA, N. F. **Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê**. 104 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- 193 OTONI, C. G. *et al.* High-pressure microfluidization as a green tool for optimizing the mechanical performance of all-cellulose composites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 6, p. 12727-12735, 2018.
- 194 LI, J. *et al.* Homogeneous isolation of nanocelluloses by controlling the shearing force and pressure in microenvironment. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 113, p. 388-393, 2014.
- 195 EWULONU, C. M. *et al.* Ultrasound-assisted mild sulphuric acid ball milling preparation of lignocellulose nanofibers (LCNFs) from sunflower stalks (SFS). **Cellulose**, [S. l.], 2019.
- 196 GRZABKA-ZASADZINSKA, A.; AMIETSZAJEW, T.; BORYSIK, S. Thermal and mechanical properties of chitosan nanocomposites with cellulose modified in ionic liquids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 130, p. 143-154. 2017.
- 197 SHAMSURI, A. A.; JAMIL, S. N. A. M.; ABDAN, K. Nanocellulose Extraction Using Ionic Liquids: Syntheses, Processes, and Properties. **Frontiers in Materials**, [S. l.], v. 9, p. 1-12, 2022.
- 198 QING, Y. *et al.* A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 97, p. 226-234, 2013.
- 199 TRACHE, D. *et al.* Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. **Royal Society of Chemistry**, [S. l.], v. 5, p. 1-24, 2017.
- 200 ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, [S. l.], v. 71, n. 3, p. 1-15, 2011.

- 201 HOO, D. Y. *et al.* Ultrasonic cavitation: An effective cleaner and greener intensification technology in the extraction and surface modification of nanocellulose. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 90, 2022.
- 202 KOUTSIANITIS, D. *et al.* Properties of ultrasound extracted bicomponent lignocellulose thin films. **Ultrason Sonochem**, [S. l.], v. 23, p. 148–155, 2015.
- 203 YANG, M. *et al.* Preparation of lignin containing cellulose nanofibers and its application in PVA nanocomposite films. **Int J Biol Macromol**, [S. l.], v. 158, p. 1259–1267, 2020.
- 204 BOZA, A. B. **Obtenção de celulose a partir de biomassa vegetal e resíduos industriais para posterior conversão a nanocelulose**. 2019. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Processos Químicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2019.
- 205 BUFALINO, L. **Filmes de nanocelulose a partir de resíduos madeireiros da Amazônia**. 2014. 107 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- 206 GONÇALVES, L. M. N. **Preparação e caracterização de celulose a partir do pseudocaule da bananeira por hidrólise ácida**. 2016. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.
- 207 BORSOI, C. *et al.* Grape stalk fibers as reinforcing filler for polymer composites with a polystyrene matrix. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 23, p. 1-10, 2019.
- 208 SÁ, N. M. S. **Utilização da fibra poda do cajueiro como fonte de lignina e nanocristais de celulose para incorporação em filmes de celulose bacteriana**. 2020. 117 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.
- 209 PINTO, L. O. **Produção de nanocelulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em filmes**. 2019. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.
- 210 AZIZ, M. A.; ZUBAIR, M.; SALEEM, M. Development and testing of cellulose nanocrystal-based concrete. **Case Studies in Construction Materials**, [S. l.], v. 15, p. 1-10, 2021.
- 211 KAFY, A. *et al.* Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor. **Sensors and Actuators A: Physical**, [S. l.], v. 247, p. 221-226, 2016.
- 212 BARDET R. *et al.* Substitution of nanoclay in high gas barrier films of cellulose nanofibrils with cellulose nanocrystals and thermal treatment. **Cellulose**, [S. l.], v. 22, p. 1227-1241, 2015.

- 213 CHOWDHURY, R. A. et al. Cellulose Nanocrystal (CNC) Coatings with Controlled Anisotropy as High-Performance Gas Barrier Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 11, p. 1376-1383, 2019.
- 214 RAJ, P. et al. Effect of cationic polyacrylamide on the processing and properties of nanocellulose films. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 447, p. 113-119, 2015.
- 215 TORSTENSEN, J. et al. PVA/nanocellulose nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub> separation from flue gas. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [S. l.], v. 81, p. 93-102, 2019.
- 216 CHAKRABARTY, A.; TERAMOTO, Y. Recent Advances in Nanocellulose Composites with Polymers: A Guide for Choosing Partners and How to Incorporate Them. **Polymers**, [S. l.], v. 10, p. 1-47, 2018.
- 217 KO, H. et al. Fabrication and characterization of cellulose nanocrystal based transparent electroactive polyurethane. **Smart Materials and Structures**, [S. l.], v. 26, p. 1-8, 2017.
- 218 LEE, W. J. et al. Strong and Stiff: High-Performance Cellulose Nanocrystal/Poly(vinyl alcohol) Composite Fibers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 8, p. 31500-31504, 2016.
- 219 BORSOI, C. et al. Effects of alkaline treatment and kinetic analysis of agroindustrial residues from grape stalks and yerba mate fibers. **J Therm Anal Calorim**, [S. l.], v. 139, p. 3275–3286, 2020.
- 220 COELHO, G. A. et al. Os curativos de nanocelulose de pinus e nanocelulose bacteriana são semelhantes no tratamento da queimadura de segundo grau? Estudo experimental em ratos. **ABCD Arq. Bras. Cir. Dig.**, [S. l.], v. 33, n. 2, p. 1-7, 2020.
- 221 KANG, L. et al. Cellulose nanocrystal dye as reinforcement matrix of lipstick for inhibiting color migration. **Cellulose**, [S. l.], v. 27, p. 905-913, 2020.
- 222 HOSSAIN, L. et al. Modulating nanocellulose hydrogels and cryogels strength by crosslinking and blending. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 630, p. 1-9, 2021.
- 223 JAYARAMUDU, T. et al. Swelling Behavior of Polyacrylamide-Cellulose Nanocrystal Hydrogels: Swelling Kinetics, Temperature, and pH Effects. **Materials**, [S. l.], v. 12, p. 1-14, 2019.
- 224 REN, J. et al. Quaternized xylan/123ellulose nanocrystal reinforced magnetic hydrogels with high strength. **Cellulose**, [S. l.], v. 25, p. 4537-4549, 2018.
- 225 BASU, A. et al. On the use of ion-crosslinked nanocellulose hydrogels for wound healing solutions: Physicochemical properties and application-orineted biocompatibility studies. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 174, p. 299-308, 2017.

- 226 CURVELLO, R. et al. Engineering nanocellulose hydrogels for biomedical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 267, p. 47-61, 2019.
- 227 OSORIO, D. A. et al. Cross-linked cellulose nanocrystal aerogels as viable bone tissue scaffolds. **Acta Biomaterialia**, [S. l.], v. 87, p. 152-165, 2019.
- 228 LI, Y. et al. Nanocellulose Aerogels Inspired by Frozen Tofu. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 5, p. 6387-6391, 2017.
- 229 ZUO, K. et al. Superamphiphobic nanocellulose aerogels loades with silica nanoparticles. **Cellulose**, [S. l.], v. 26, p. 9661-9671, 2019.
- 230 XI, C. et al. The fabrication and arsenic removal performance of cellulose nanocrystal-containing adsorbents based on the “bridge joint” effect of iron ions. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 237, p. 1-10, 2020.
- 231 SIM, J. H. et al. 2-Hydroxypropyltrimethylammonium xylan adsorption onto rod-like cellulose nanocrystal. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 440, p. 119-125, 2015.
- 232 VOISIN, H. et al. Nanocellulose-Based Materials for Water Purification. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 7, p. 1-18, 2017.
- 233 LIU, J. et al. Microorganism-decorated nanocellulose for efficient diuron removal. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 354, p. 1083-1091, 2018.
- 234 OKSMAN, K. *et al.* Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 83, p. 2-18, 2016.
- 235 YANG, G. et al. Physicochemical impact of cellulose nanocrystal on oxidation of starch and starch based composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 184, p. 42-49, 2021.
- 236 MESQUITA, J. P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais**. 189 f. 2012. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- 237 LENGOWSKI, E. C.; BONFATTI JÚNIOR, E. A. Produção de nanocelulose a partir do resíduo da mandioca. *In* CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA MADEIRA. 4., 2019. **Anais [...]**.
- 238 NUNES, T. F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose**. 105 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- 239 PARK, N. et al. Electroluminescent nanocellulose paper. **Materials Letters**, [S. l.], v. 196, p. 12-15, 2017.

- 240 SOBHAN, A. et al. Characterization of nanocellulose and activated carbon nanocomposite films biosensing properties for smart packaging. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 225, p. 1-10, 2019.