



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
CAMPUS DE ITAPETINGA – BA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
ALIMENTOS

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E MORFOLÓGICA DE
NANOCELULOSE DA CASCA DE CACAU PARA
APLICAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS

Autor: Lucas Oliveira Souza
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Franco
Coorientador: Prof. Dr. Nívio Batista Santana

ITAPETINGA-BA
BAHIA- BRASIL
2021

LUCAS OLIVEIRA SOUZA

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E MORFOLÓGICA DE
NANOCELULOSE DA CASCA DE CACAU PARA
APLICAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração em Ciência de Alimentos, para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Franco

Coorientador: Prof Dr Nívio Batista Santana

ITAPETINGA-BA
BAHIA- BRASIL
2021

633.74
S716c

Souza, Lucas Oliveira.

Caracterização reológica e morfológica de nanocelulose da casca de cacau para aplicação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis. / Lucas Oliveira Souza. – Itapetinga-BA: UESB, 2021.
100f.

Tese apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração em Ciência de Alimentos, para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos. Sob a orientação do Prof. D. Sc. Marcelo Franco e coorientação do Prof. D. Sc. Nívio Batista Santana.

1. Cacau – Casca da amêndoa – Nanocelulose. 2. Cacau – Casca - Nanofibrilas de celulose. 3. Cacau – Casca - Filmes biodegradáveis. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Programa de Pós-Graduação de Doutorado em Engenharia e Ciências de Alimentos, *Campus* de Itapetinga. II. Franco, Marcelo. III. Santana, Nívio Batista. IV. Título.

CDD(21): 633.74

Catálogo na Fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB 535-5ª Região
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para desdobramentos por Assunto:

1. Nanocelulose – Casca da amêndoa de cacau
2. Nanofibrilas de celulose - Cacau – Casca
3. Filmes biodegradáveis - Cacau – Casca
4. Filmes biodegradáveis – Aplicação industrial



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS



Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB
Recredenciada pelo Decreto Estadual
N° 16.825, de 04.07.2016



Governo do
Estado da Bahia

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

**Título: CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E MORFOLÓGICA DA
NANOCELULÓSE PRODUZIDA A PARTIR DA CASCA DE CACAU (Theobroma
Cacao L.) PARA APLICAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE FILMES.**

Autor (a): LUCAS OLIVEIRA SOUZA

Orientador (a): Prof. Dr. Marcelo Franco

Coorientador (a): Prof. Dr. Nívio Batista Santana

**Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de DOUTOR EM
ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA
DE ALIMENTOS, pela Banca Examinadora.**

Leandro Soares Santos

Prof. Dr. Leandro Soares Santos

UESB

Rafael da Costa Ilhéu Fontan

Prof. Dr. Rafael da Costa Ilhéu Fontan
UESB

Marcio Luis Oliveira Ferreira

Prof. Dr. Marcio Luis Oliveira Ferreira
Membro Externo - UESC

André Gustavo de Araújo Fernandes

Prof. Dr. André Gustavo de Araújo Fernandes
Membro Externo - UESC

Marcelo Franco

Prof. Dr. Marcelo Franco
Orientador - UESB
Presidente da Banca

Itapetinga-BA, 25 de março de 2021.

Em algumas situações as coisas não saem como planejado e nos sentimos completamente perdidos. Porém, é preciso manter a fé de que tudo na vida acontece por uma razão e que, apesar das dificuldades, o Senhor está no controle de tudo.

Á minha família e amigos, dedico.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por guiar-me no caminho certo, além da sabedoria concedida para lidar com os problemas e dificuldades que a vida nos impõe. À minha família, em especial aos meus pais, LUCINEIDE OLIVEIRA SOUZA e FERNANDO SOUZA DE JESUS que sempre me apoiaram nas minhas decisões e me aconselharam nos momentos de dúvidas.

Aos meus irmãos, Thiago Oliveira, Daniel Oliveira e Talita Silva, pela motivação e torcida. A Iasmin pelo apoio e incentivo nos momentos mais difíceis dessa caminhada. A Jamile secretária do Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos pela amizade e assistência em momentos importantes durante todo o período do mestrado e agora no Doutorado.

Ao meu grande amigo Alexandre, pelos conselhos e ajuda nos momentos importantes nessa trajetória. Agradeço ao meu orientador Dr. Marcelo Franco, pelo apoio, orientação, respeito, amizade, mas, acima de tudo, por acreditar em mim, e por ter influenciado no meu crescimento pessoal e profissional, me dando total liberdade nas decisões.

A professora Julieta pela disponibilidade e ajuda no desenvolvimento da pesquisa

Quero agradecer aos docentes, discentes e técnicos da UFLA e UESC pela contribuição nesse trabalho. Agradeço carinhosamente aos professores do PPGEAL da UESB por compartilhar os saberes e as técnicas, por cada disciplina e seminários, que me moldaram construtivamente! Serei sempre grato!

Agradeço a UESB pela bolsa concedida durante esses anos do doutorado (como me auxiliou!), possibilitando a participação nos eventos, a aquisição de livros, a presença diária no laboratório (vivências que enriquecem a vida acadêmica) e por isso não poderia deixar de destacar nesse momento a importância das bolsas de estudo na vida de um aluno de pós-graduação.

Agradeço a Capes pela bolsa concedida durante os anos do doutorado, possibilitando a participação nos eventos, a aquisição de livros, a presença diária no laboratório (vivências que enriquecem a vida acadêmica) e por isso não poderia deixar de destacar nesse momento a importância das bolsas de estudo na vida de um aluno de pós-graduação. Por fim, mas não menos importante, deixo uma palavra de gratidão a todas que uma forma ou de outra, contribuíram com sua amizade e com sugestões efetivas para a realização deste trabalho! Muito Obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	XII
RESUMO.....	15
CAPÍTULO 1.....	18
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo geral.....	21
2.2 Objetivos específicos	21
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	22
3.1 Cacau.....	22
3.1.1 Biomassa / subprodutos da cadeia do cacau	24
3.2 Estrutura química da biomassa	26
3.2.1 Celulose	27
3.2.2 Hemicelulose	31
3.2.3 Lignina.....	33
3.3 Nanocelulose.....	34
3.3.1 Nanocristais de celulose	36
3.3.2 Nanofibrilas de celulose	37
3.3.2.1 Micronização.....	37
3.4 Nanofibras de celulose bacteriana	39
3.5 Disponibilidade e biodegradabilidade das nanoceluloses.....	40
3.5.1 Reologia.....	41
3.6 Aplicação	43
3.6.1 Filmes e embalagens de nanocelulose	44
3.6.2 Aplicações biomédicas	45
3.7 Considerações finais	46
4 REFERÊNCIAS	48
CAPÍTULO 2 - Study of morphological properties and rheological parameters of cellulose nanofibrils of cocoa shell (<i>Theobroma cacao L.</i>).....	59
CAPÍTULO 3 - Estudo comparativo sobre filmes nanocelulósicos à base fibras branqueadas reforçadas por nanofibrilas celulósicas da casca da amêndoa de cacau	60
Graphical Abstract.....	61
1 Introdução.....	65

2	Material e método.....	67
2.1	Material celulósico.....	67
2.2	Produção de nanofibrila de celulose (NFCs)	67
2.3	Preparo dos filmes.....	68
2.4	Características estruturais	68
2.4.1	Microscopia óptica (OM)	69
2.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	69
2.4.3	Permeabilidade ao vapor de água (PVAPVA)	69
2.4.4	Solubilidade em água (SW).....	70
2.4.5	Ângulo de contato.....	70
2.4.6	Biodegradabilidade no solo	71
2.4.7	Teste mecânico	71
2.5	Análises químicas	71
2.5.1	Análise por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	71
2.5.2	Difração de raios X.....	72
2.5.3	Análise termogravimétrica e Calorimetria de varredura diferencial	72
2.5.4	Análise de Dados	72
3	Resultados e discussão.....	73
3.1	Identificação e composição dos materiais vegetais	73
3.2	Microscopia óptica (MO).....	74
3.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	76
3.2.2	Permeabilidade ao vapor de água	79
3.2.3	Solubilidade em água.....	80
3.3	Ângulo de contato	82
3.3.1	Propriedades mecânicas.....	84
3.3.2	Resistência a tensão	84
3.3.3	Ruptura	86
3.3.4	Análise por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	87
3.3.5	Análise de Difração de raios X (DRX).....	90
3.4	Características químicas.....	92
3.4.1	Análises térmicas (TGA e DSC)	92
3.4.2	Biodegradabilidade no solo	94
4	Conclusão	97
5	Referências	98

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 - Cacau (<i>Theobroma cacao L.</i>).....	21
Figura 2 - Variedades de cacau: Criollo e Forastero.....	22
Figura 3 - Estrutura da parede celular de biomassa lignocelulosica.....	26
Figura 4 - Estrutura da celobiose com redes de ligação de hidrogênio intramoleculares (---) e intermoleculares (----) na estrutura de celulose.....	26
Figura 5 - Células unitárias da: (a) Celulose I e (b) celulose II e suas organizações (c) paralela e (d) antiparalela.....	28
Figura 6 - Curvas de difração de raio -X da celulose I, II, III e IV da <i>Boehmeria nivea</i>	29
Figura 7 Espectro de DRX das fibras e nanofibrilas da casca de milho.....	30
Figura 8 - Estruturas dos açúcares da estrutura da hemicelulose.....	31
Figura 9 - Unidades aromáticas presentes na molécula de lignina.....	32
Figura 10 - Representação esquemática da extração de nanocelulose a partir de biomassa lignocelulosica.....	34
Figura 11 - (a) Micrografia de transmissão da CNC obtida a partir de fibras de palma, e (b) birrefringência das CNC obtida a partir de fibras de tunicados.....	35
Figura 12 - (a) Aspecto visual da NFCs da casca da amêndoa do cacau e (b) micrografia de transmissão da NFCs da casca da amêndoa de cacau	36
Figura 13 - Ilustração do microfibrilizador coloidal; (a) Grinder, (b) disco inferior e (c) disco superior rotacional.....	37
Figura 14 - (a) <i>Acetobacter xylinus</i> (b); imagem de membrana úmida no cultivo de <i>Acetobacter xylinuse</i> , e (c) microscopia eletrônica de varredura das NCB.....	38
Figura 15 - Imagem ilustrativa das propriedades barreira dos filmes de nanocelulose.....	43

CAPÍTULO 2

(Anexo)

Figure 1 - (a) Cocoa shell (<i>Theobroma cacao L.</i>) <i>in natura</i> . (b) Optical micrograph of the cocoa shell pretreated by acid maceration.....	154
Figure 2 - (a) Length distribution and (b) diameter distribution. Both were determined from 200 random measurements on OM images of the cocoa shell nanofibrils pretreated by acid maceration.....	154

Figure 3 - (a) Defibrillated cocoa shell, (b) scanning electron microscopy of defibrillated cocoa shell.....	155
Figure 4 - (a) Scanning electron microscopy image with field emission and (b) analysis the diameter of NFCs from cocoa shell using 200 random measurements performed on the images of cocoa shell after 30 passes through mechanical defibrillation.....	155
Figure 5 - Apparent viscosity profile for the NFC of cocoa shell (●), eucalyptus (○), and pine (▼).....	156
Figure 6 - Elastic modulus (G') and viscous modulus (G'') as function of frequency sweep for the NFC of cocoa shell (●, ○), eucalyptus (▼, Δ), and pine (■, □). G' filled symbols; G'' empty symbols. The frequency shear stress was in the range of 0.01 to 10Hz and shear stress was equal to 3 Pa at a constant temperature of 25 °C.....	156
Figure 7 -Elastic modulus (G') and viscous modulus (G'') as a function of temperature for the NFCs of cocoa shell (●, ○), eucalyptus (▼, Δ), and pine (■, □). A heating rate of 3 °C min ⁻¹ was used with the temperature ranging from 25 °C to 100 °C.....	157

CAPÍTULO 3

Fig. 1 (a) Farelo da casca da amêndoa do cacau (<i>Theobroma cacao L.</i>) triturando ao tamanho de 2.0 mm e, (b) celulose de eucalipto e pinho fornecida pela empresa Klabin S.A.....	71
Fig. 2 Imagem de micrografia óptica (MO) da fibra de: (a) casca da amêndoa do cacau, (b) eucalipto e (c) pinho, (d) distribuição de comprimento das fibras de casca da amêndoa do cacau, eucalipto e pinho e, (e) distribuição de largura das fibras da casca da amendo do cacau, eucalipto e pinho.....	73
Fig. 3 Imagem de micrografia óptica (MO) (escala de 10 μm) das fibras desfibriladas de: (a) casca da amêndoa do cacau, (b) eucalipto e (c) pinho.....	74
Fig. 4. Micrografias obtidas em MEV no aumento de 1000x (escala de 100 μm) dos filmes de: (a) nanocelulose de pinho (EN), (b) CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), (c) CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), (d) CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). Os círculos indicam as imperfeições na superfície (fraturas / depressões).....	74
Fig. 5 Micrografias obtidas em MEV no aumento de 1000x (escala de 100 μm) dos filmes de: (a) nanocelulose de pinho (PN). Os filmes (b) CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); (c) CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), (d) CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC) foram elaborados com diferentes porcentagens de adição de nanocelulose da casca da amendo do cacau (NCC). Os círculos indicam as imperfeições na superfície (fraturas / depressões).....	76
Fig. 6 Fig. 6 Valores médios e de desvio padrão (n = 3) da solubilidade em água dos filmes de nanocelulose de eucalipto (EN), nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes de blends com diferentes porcentagens de adição da nanocelulose da casca de cacau (NCC): CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC), CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).....	78
Fig. 7 Ângulo de contato com a água dos filmes à base de: (a) nanocelulose de eucalipto, (b) CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), (c) CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC),	

(d) CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC), (e) nanocelulose de pinho, (f) CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); (g) CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), (h) CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).....81

Fig. 8. Valores médios e desvios padrão da: (a) resistência à tração e; (b) Módulo de Young e; dos filmes de nanocelulose de eucalipto (EN), nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC), CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).....82

Fig. 9. (a) Valores médios e desvios padrão de punção de nanocelulose de eucalipto (EN) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). (b) Valores médios e desvios padrão de punção de nanocelulose de pinho, CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).....83

Fig. 10 (a) Espectro de FTIR do filme de nanocelulose de eucalipto (EN), CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). (b) Espectro de FTIR do filme de nanocelulose de pinho (PN) CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC). Análise de FTIR do farelo da casca do cacau (CS) foi utilizada para comparação.....85

Fig. 11 (a) Difratoograma de DRX do filme de nanocelulose de eucalipto (EN) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). (b) Difratoograma de DRX do filme de nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).....88

Fig. 12 (a) TGA do filme de nanocelulose de eucalipto (NE) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). (b) TGA do filme de nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC). (c) DSC do filme de nanocelulose de eucalipto (NE) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC) e CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). (d) DSC do filme de nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC) e CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).....90

Fig. 13 (a) Valor de biodegradabilidade em solo dos filmes à base de EN e dos filmes de blends com diferentes porcentagens de adição de NCC: CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC), (b) Valor de biodegradabilidade em solo dos filmes à base de PN e dos filmes de blends com diferentes concentrações de NCC; CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC). Valores de média e desvio padrão (n = 3).....92

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 - Composição química da casca do cacau ($\text{g}/100 \text{ g}^{-1}$ de matéria seca), casca da amêndoa (% matéria seca).....	24
Tabela 2 - Principais diferenças entre hemicelulose e celulose.....	32
Tabela 3 - Composição química de materiais lignocelulósicos de diferentes fontes.....	33
Tabela 4 - Aplicações resumidas de bionanocompósitos em diferentes indústrias.....	42

CAPÍTULO 2

(Em Anexo)

Table 1 - Diameters of nanofibrils obtained from different sources.....	155
Table 2 - Parameters of the model power law and apparent viscosity at 100 s^{-1} (η_{100}).....	156

CAPÍTULO 3

Tabela 1 Concentração de mistura para elaboração dos filmes de nanocelulose de eucalipto (EN), nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes de com diferentes porcentagens de adição de nanocelulose da casca da amêndoa do cacau (NCC).....	68
Tabela 2. Composição química de subprodutos vegetais não tratados e celulose da casca da amêndoa do cacau, eucalipto e pinho.	73
Tabela 3 Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de nanocelulose de eucalipto (EN), nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC), CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).....	80
Tabela 4 Resumo da análise de variância fatorial 2^2 da solubilidade de filmes nanocelulósicos.....	82
Tabela 5 Bandas características em espectros FTIR de casca da amêndoa do cacau e nanocelulose de casca da amêndoa do cacau, eucalipto e pinho e suas atribuições de acordo com literatura.....	89

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

CAPÍTULO 1

Celulose bacteriana (BC)

Estrutura triclínica da celulose I ($I\alpha$)

Estrutura monoclínica da celulose I ($I\beta$)

Forest Stewardship Council (FSC)

Homogeneização a alta pressão (HPH)

Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Nanocristais de celulose (NCCs)

Nanofibrilas de celulose (NFCs)

Nanocelulose bacteriana (NCB)

SOUZA, L. O. **Caracterização reológica e morfológica de nanocelulose da casca de cacau para aplicação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis.** Itapetinga – BA: UESB, 2020. 100 p., Tese – Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos.

RESUMO

A proposta deste trabalho buscou avaliar a casca da amêndoa de cacau (*Theobroma Cacao L*) como precursora de nanofibrilas de celulose (NFCs) a partir da desfibrilação mecânica, como também avaliar seu potencial no desenvolvimento de filmes nanocelulósicos, em mistura com fontes de nanoceluloses tradicionais (eucalipto e pinho). As fibras da casca da amêndoa de cacau foram caracterizadas em termo de morfologia por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. O comportamento reológico e mecânico das NFCs da casca de cacau foram avaliadas através de curvas de fluxo com taxa de deformação de 0 a 300 s⁻¹ a 25 °C por meio de varreduras de frequência oscilatória (0,01 a 10 Hz) e tensão de cisalhamento (3Pa). O comportamento termomecânico das NFCs da casca de cacau foi determinado por uma variação de temperatura com uma taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹ e uma faixa de temperatura de 25 a 100 °C. Para a elaboração dos filmes nanocelulósicos foi utilizado técnica *casting* a partir de diferentes proporções de mistura entre as NFCs do eucalipto, pinho e casca de cacau (adição de 50%, 65% e 80% (p / p %)). Os filmes nanocelulósicos obtidos neste trabalho foram investigados em termos de morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (DRX), estabilidade térmica (TGA), permeabilidade ao vapor de água (PVA), ângulo de contato (CA), solubilidade em água (SA), biodegradabilidade em solo (BS) e teste mecânico. As micrografias das cascas de cacau identificaram a presença de protoxilema (traqueídes) e as NFCs apresentaram um diâmetro médio de 23,34 nm. A curva de fluxo da NFC da casca de cacau mostrou um comportamento característico de um fluido pseudoplástico. O módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'") das NFCs foram dependentes da frequência aplicada, indicando um comportamento de gel. Em termo de morfologia, os filmes elaborados em misturas das NFCs da casca de cacau, eucalipto ou pinho demonstraram a formação de irregularidades, como aberturas superficiais e aglomerações. A análise de FTIR mostrou incorporação de grupos funcionais característicos da estrutura do cacau. O DRX indicou que os filmes obtidos apresentaram estrutura cristalina (Tipo I) e as análises térmicas apontaram que os filmes obtidos com a presença das NFCs da casca de cacau são termicamente menos estáveis devido aos componentes não-celulósico (lignina e hemicelulose), entretanto, todos filmes apresentaram dois eventos endotérmicos bem definidos, sendo o primeiro entre 0 °C à 100 °C e o segundo entre 200 °C e 350 °C. As propriedades de barreira a difusão ao vapor de água entre os filmes elaborados neste trabalho não apresentaram diferença significativa, além disso, os filmes com maior contração da NFCs da casca cacau foram mais hidrofílicos e solúveis em água. A biodegradabilidade em solo também aumentou consideravelmente nos filmes com maior contração da NFCs da casca de cacau, degradando-se tolamente em tempo máximo de 1008h. Por outro lado, a resistência ao alongamento e perfuração foram influenciados negativamente, tomando os filmes menos resistentes. Em suma, a casca de cacau é uma nova alternativa na produção de nanocelulose, além disso, aparentou características potencial em desenvolvimento de filmes nanocelulósicas resistente ao vapor de água e, solubilidade acessível para serem aplicados em várias áreas industriais, como por exemplo,

alimentos, fármacos e biomédicas.

Palavra-chave: resíduos, desfibrilação, morfológicos, micrografias, nanofibrilas de celulose

ABSTRACT

The purpose of this work is to evaluate the cocoa shell (*Theobroma Cacao L*) as a precursor to cellulose nanofibrils (NFCs) from mechanical defibrillation, as well as to evaluate its potential in the development of biocomposites, specifically nanocellulosic films, in mixture with sources of traditional nanocelluloses (eucalyptus and pine). The fibers of the cocoa hull were characterized in terms of morphology by optical microscopy and scanning electron microscopy with emission in the field. The rheological and mechanical behavior of the cocoa pod NFCs were evaluated through flow curves with strain rate from 0 to 300 s⁻¹ at 25 °C by means of sweeps of oscillatory frequency (0.01 to 10 Hz) and tension shear (3Pa). The thermomechanical behavior of the cocoa pod NFCs was determined by a temperature variation with a heating rate of 3 °C min⁻¹ and a temperature range of 25 to 100 °C. Para a preparação dos filmes nanocelulósicos foi utilizado técnico solvente casting a partir de diferentes proporções de mistura entre as NFCs do eucalipto e NFCs do pinho com NFCs da casca de cacau (adição de 20%, 35%, 50%, 65% e 80% (p / p%)). Os filmes nanocelulósicos obtiveram este trabalho foram investigados em termo de morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (DRX), estabilidade térmica (TGA), permeabilidade ao vapor de água (PVA), ângulo de contato (CA), solubilidade em água (SA), biodegradabilidade em solo (BS) e teste mecânico. As micrografias das cascas de cacau identificaram a presença de protoxilema (traqueídes) e como NFCs de diâmetro médio de 23,34 nm. A curva de fluxo das NFCs das cascas de cacau apresentou um comportamento característico de um fluido pseudoplástico. O módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') dependente da frequência aplicada, indicando que as propriedades de gel do material são fracas; além disso, as propriedades viscoelásticas também são afetadas pela temperatura. In terms of morphology, the morphological result of the films made in mixtures of the NFCs of the cocoa hull with the NFCs of the eucalyptus and pine demonstrate the formation of irregularities, such as superficial openings and agglomerations. FTIR analysis showed the incorporation of functional groups characteristic of the cocoa structure. The DRX indicated that the films obtained had crystalline structure (Type I) and the thermal analyzes showed that the films obtained with the presence of the NFCs of the cocoa hull are thermally less stable due to the non-cellulosic components (lignin and hemicellulose), however, all films presented two well-defined endothermic events, the first between 0 ° C to 100 ° C and the second between 200 ° C and 350 ° C. The water vapor diffusion barrier properties between the films elaborated in this work showed no significant difference, in addition, the films with greater contraction of the NFCs of the cocoa shell were more hydrophilic and soluble in water. Biodegradability in soil also increased considerably in films with greater contraction of NFCs from the cocoa hull, degrading foolishly in a maximum time of 1008h. On the other hand, the resistance to stretching and perforation were significantly influenced. Therefore, the cocoa shell is a new alternative in the production of nanocellulose, moreover, it showed potential characteristics in the development of nanocellulosic films resistant to water vapor and accessible solubility to be applied in various industrial areas, such as food and pharmaceuticals and biomedical.

Keyword: Residues, defibrillation, morphological, micrographs, cellulose nanofibrils.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

OBJETIVOS

REFERENCIAL TEÓRICO

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos derivados principalmente do petróleo têm adquirido inúmeras aplicações industriais, como na produção de embalagens e filmes plásticos devido às propriedades especiais de durabilidade, isolamento térmico e elétrico, resistência à corrosão e ataques de microrganismos e enzimas (Islam et al., 2017; Ryu et al., 2019). No entanto, o uso excessivo desse polímero e a falta de consciência ambiental da maioria da população representam um alto risco ao meio ambiente, pois os produtos de origem fóssil são difíceis de decompor e, muitas vezes, são descartados em aterros sanitários, ou lixões (Moon et al., 2011).

Portanto, o acúmulo de produtos recalcitrantes, associados aos riscos ambientais, influenciaram a busca por materiais sustentáveis e econômicos para elaboração de novos produtos de caráter ecológico (Islam et al., 2017; Ryu et al., 2019). Nesse caso, polímeros de base biológica, como as nanoceluloses, são sugeridos como uma alternativa para substituir os polímeros não renováveis em nova classe de materiais, cientificamente conhecidos como biocompósitos (Vilela et al., 2019).

Os biocompósitos são constituídos por matrizes poliméricas biodegradáveis com dimensão na ordem nanométrica (1-100 nm) (Abdul Khalil et al., 2012), geralmente são utilizadas como matrizes as nanopartículas de nanoceluloses (Moon et al., 2011; Phanthong et al., 2018). As nanoceluloses são descritas como um polissacarídeo natural, (celulose) na forma de fibras com comprimento em poucos micrômetros ($< 5000 \mu\text{m}$) e diâmetro $< 100 \text{ nm}$ (Nasir et al., 2017; Souza et al., 2019), podem ser isoladas de biomassa lignocelulósica e classificada como nanofibrilas de celulose (NFCs) (Phanthong et al., 2018; Wang et al., 2019).

As NFCs são flexíveis, formada pelas agregações de fibrilas elementares (compostas de partes cristalinas e amorfas) (Abitbol et al., 2016). Este material fibrilar apresenta propriedades excepcionais, como grande área específica ($100\text{--}200 \text{ g / m}^2$), alta resistência química, cristalinidade personalizada e fácil funcionalização da superfície (Chen et al., 2018; Chen and Hu, 2018; Thomas et al., 2018). Por sua natureza, a NFC tem uma ampla gama de usos e pode ser direcionado em uma variedade de aplicações, como carga de reforço para filmes e embalagens, modificador reológico, em área médica no tratamento de feridas, transportador farmacêutico e liberação controlada de medicamentos (De France et al., 2017; Hakkarainen et al., 2016; Li et al., 2016).

Atualmente, diferentes tipos de NFCs já foram obtidas a partir de diferentes resíduos lignocelulósicos, como por exemplo, a casca de laranja (De Melo et al., 2017), cenoura (Guimarães et al., 2016), bagaço de cana (Tao et al., 2019), palha de arroz (Vijayalakshmi et al., 2014), casca de areca (Soman et al., 2018) e sabugo de milho (Wang et al., 2019), as quais foram aplicadas positivamente no desenvolvimento de biocompósitos, como filme nanocelulósicos e hidrogéis (De France et al., 2017; Guimarães et al., 2016). Por exemplo, Hakkarainen et al. (2016) usaram a celulose nanofibrilada das polpas de bétula branqueada para curar feridas e descobriram que a celulose nanofibrilada pode ser altamente biocompatível.

Embora a literatura forneça informações sobre a obtenção das nanoceluloses de diversos materiais lignocelulósicos, é sempre importante investigar novas fontes de NFC devido à grande quantidade de resíduos orgânicos com diferentes propriedades morfológicas, como tamanho da fibra, cristalinidade e regiões amorfas. Portanto, os subprodutos do cacau (*Theobroma cacao L.*), identificado como casca e a película amêndoa do cacau, apresentam compostos bioativos essenciais que podem ser usados nos setores de alimentação e saúde (Lessa et al., 2018), além disso, apresenta um complexo lignocelulósico que agrega na produção de nanocelulose. No entanto, os resíduos ainda são subestimados na indústria, embora sejam usados na alimentação animal e na preparação de fertilizantes, ainda são explorados como fonte de energia para caldeiras (Lin and Dufresne, 2014; Moon et al., 2011)

Em suma, a casca de cacau (*Theobroma cacao L.*) é empregada neste estudo como fontes celulósicas para a produção de NFCs. A proposta deste trabalho está relacionada não só a produção e caracterização das propriedades morfológicas e os parâmetros reológicos das NFCs da casca de cacau, como também na aplicação no desenvolvimento biocompósitos, neste caso, os filmes nanocelulósicos. Além disso, propor um estudo voltado ao reaproveitamento de resíduos agroindustriais torna-se uma tarefa importante não só do ponto de vista científico, mas, também, do ponto vista ambiental, devido à possibilidade de revelação de NFCs potenciais a serem aplicados industrialmente

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral a produção de nanofibrilas de celulose a partir da desfibrilação mecânica da casca de cacau (*Theobroma cocoa L*) e aplicar a suspensão desfibrilada em misturas com NFCs de fonte madeireira tradicional (*Eucalyptus sp* e *Pinus sp*) no desenvolvimento de filmes nanocelulósicos.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir a nanocelulose da casca de cacau por desfibrilação mecânica;
- Caracterizar a propriedade morfológica das fibras brutas da casca de cacau;
- Caracterizar os parâmetros reológicos da nanocelulose da casca de cacau;
- Elaborar os filmes nanocelulósicos a partir da nanocelulose das cascas de cacau em mistura com nanocelulose de fontes madeireiras tradicionais (eucalipto e pinho);
- Caracterizar os filmes elaborados pela mistura das nanoceluloses em termo de morfologia, expansão térmicas, cristalinidade, permeabilidade ao vapor de água, hidrofobicidade, solubilidade em água, biodegradabilidade em solo e teste mecânico.
- Comparar os resultados das análises dos filmes elaborados com e sem a presença da nanocelulose das cascas de cacau

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Cacau

O cacau é cientificamente conhecido como *Theobroma cacao L*, pertence a espécie arbórea tropical, popularmente conhecida como cacauzeiro da família das Malvaceae, supostamente da América Tropical (González et al., 2013). Este fruto contém uma polpa com diferentes tipos de açúcares, (Herman et al., 2018; Lima et al., 2011), como glicose, frutose e sacarose (Lefeber et al., 2010), e alta acidez devido à presença de diversos ácidos orgânicos, principalmente o ácido cítrico (Guehi et al., 2010).

Em termos estruturais, o cacauzeiro é capaz de atingir entre 4 e 10 m de altura, sendo o cacau desenvolvido no tronco e nos galhos, apresenta características alongadas, podendo ter coloração verde ou roxo, e amarelo ou laranja à medida que amadurecem (Afoakwa, 2010). Ainda, o cacau pode atingir comprimento de 15 a 25 cm e diâmetro de 8 a 13 cm (Kim et al., 2010). Quando madura, o cacau contém entre 20 e 40 amêndoas, que são recobertas por uma polpa mucilaginosa, conforme mostra a Figura 1. As amêndoas e a polpa são extraídas do fruto do cacau e utilizadas como matéria-prima para a produção de chocolate (Vásquez et al., 2019).

Figura 1 - Cacau (*Theobroma cacao L.*)



Fonte: Adaptada de Campos-Vega et al. (2018)

O cultivo do cacaveiro requer clima tropical, com temperaturas na faixa de 18-32°C, altitudes abaixo de 400 m, chuvas bem distribuídas ao longo do ano e ambientes com alta umidade (70-90%) (Afoakwa, 2010). Para atingir essas condições climáticas, as plantações de cacau geralmente situam-se perto do Equador. No entanto, a propagação natural do cacaveiro, fez com que híbridos se desenvolvessem em duas direções, resultando em dois grupos principais de cacau: Criollo e Forastero. O Forastero se espalhou para o sul do rio Amazonas, e o Criollo na América Central e sul do México (Ceplac, 2021).

Além da diferença territorial, o cacau Criollo é caracterizado pela sua forma alongada e ponta distinta, sua superfície externa é enrugada e tem cinco sulcos longitudinais profundos e cinco menores. Além disso, as sementes são ovais e a polpa relativamente solta. A variedade Forastero caracteriza-se pelo fruto de forma arredondada, casca dura e superfície quase lisa (Campos-Veja et al., 2017). As sementes são amassadas, de formato quase triangular e firmemente acondicionadas na polpa. A Figura 2 mostra duas variedades de cacau, Criollo e Forastero.

Figura 2 - Variedades de cacau: Criollo e Forastero



Criollo



Forastero

Fonte: adaptada de Souza et al (2018)

Em relação a produção, a África, América do Sul e Ásia são atualmente as principais regiões produtoras e exportadoras de cacau (The International Cocoa Organization, 2020), sendo a Costa do Marfim, Gana, Camarões e Nigéria na África Ocidental os maiores

produtores de cacau do mundo. No entanto, a escassez de florestas regionais e a proteção dos fragmentos florestais remanescentes por reservas nacionais (Franzen and Borgerhoff, 2007), colocam em risco a disseminação dessa cultura nos países africanos. Por outro lado, países Sul-Americanos como Brasil e Equador podem usar as grandes áreas de floresta ainda disponíveis, como as florestas da Amazônia e do Atlântico para expandir a colheita do cacau. Certamente, a produção de cacau cultivado à sombra, muitas vezes referida como "agrofloresta" (Franzen and Borgerhoff, 2007), permite o uso da copa nativa como sombra natural necessária para o desenvolvimento geral das plantas de cacau (Campos-Veja et al., 2017). Esse sistema de cultivo também tem sido observado e avaliado como uma alternativa promissora para a manutenção da biodiversidade da região.

3.1.1 Biomassa / subprodutos da cadeia do cacau

Nas últimas décadas, o avanço tecnológico da cultura do cacau não acompanhou o ritmo de crescimento do consumo, e a demanda internacional gerou problemas sociais e ambientais, que despertaram o interesse de diversos setores na cadeia produtiva do cacau (Vásquez et al., 2019). Como resultado, o litígio por subprodutos do cacau como cascas, películas e outros resíduos tornou-se mais proeminente entre os países, sendo a Costa do Marfim, Serra Leoa e Holanda os principais exportadores, enquanto Espanha e Malásia são os principais países importadores (*International Trade Center, 2020*).

Portanto, a busca por subprodutos do cacau por parte de empresas ao redor do mundo representa um novo seguimento industrial, direcionado ao reaproveitamento do resíduo para o desenvolvimento de diversos produtos para diferentes fins, como nutrição animal, fertilizantes e suplementos. Da mesma forma, resíduos agroindustriais com características lignocelulósicas, como bagaço de cana-de-açúcar, óleo de palma, mandioca, milho, café e arroz, têm sido explorados positivamente para a produção de biocombustíveis, energia, produtos para nutrição animal e biomateriais (Islam et al., 2017; Nie et al., 2015; Saidi et al., 2017). Além disso, as propriedades potenciais dos subprodutos do cacau não só estão relacionadas em termos de celulose, lignina, hemicelulose e fibra alimentar, mas também em termos de propriedades nutricionais, como mostra a Tabela 1, o que o torna mais promissor no setor industrial.

Tabela 1 - Composição química da casca do cacau (g/100 g⁻¹ de matéria seca) e casca da amêndoa (% matéria seca)

Componentes	Subproduto de cacau		
	Casca de cacau	Casca da amêndoa	Referências
Celulose	24,24–35,0	15,1	(Grillo et al., 2019; Mansur et al., 2014)
Hemicelulose	8,72–11,0	-	(Grillo et al., 2019)
Lignina	14,6–26,38	32,41	(Mansur et al., 2014; Ofori-boateng and Lee, 2013)
Proteína total	4,21–10,74	15,79–18,1	(Martínez et al., 2012; Ofori-boateng and Lee, 2013)
Fibra alimentar total	36,6–56,10	18,6–60,6	(Arlorio et al., 2001; Martínez et al., 2012)
Teobromina	0,34	1,3	(Arlorio et al., 2001; Ofori-boateng and Lee, 2013)
Fenólicos totais	4,6–6,9	1,32–5,78	(Arlorio et al., 2001; Lessa et al., 2018)
Antocianinas	-	0,4	(Lessa et al., 2018)
Taninos	5,2	3,3–4,46	
Flavonoides	-	1,5	(Lessa et al., 2018)
Carboidratos	29,04–32,3	17,8–23,17	(Vásquez et al., 2019)
Carotenoides	-	0,8	(Lessa et al., 2018)

Fonte: Adaptada de Vásquez et al. (2020)

Em termos nutricionais, os compostos bioativos são constituintes nutricionais essenciais e não essenciais, mesmo que adicionados em pequenas quantidades nos alimentos, também podem trazer benefícios à saúde humana (Biesalski et al., 2009). Nos últimos anos, esses compostos biologicamente ativos foram avaliados para comprovar seus efeitos anti-inflamatórios (Kim et al., 2010; Ryu et al., 2019) e protetores em doenças cardiovasculares (Hung et al., 2000). Portanto, a presença de compostos bioativos em grãos de cacau e seus produtos (por exemplo, chocolate, manteiga, óleo essencial) foi amplamente pesquisado. Esses compostos (principalmente polifenóis) são responsáveis pela atividade antioxidante (Arlorio et al., 2001; Davison et al., 2012; Lessa et al., 2018), antitumoral (Khan et al., 2015), atividades antimicrobianas (Smullen et al., 2007) e antivirais (Kamei et al., 2015) de produtos de cacau. No entanto, grande parte da aplicabilidade da biomassa remanescente do cacau ainda requer uma pequena quantidade de pesquisas, o que abre novos caminhos para a

exploração.

Dessa forma, destaca-se a casca da semente cacau (CSC), uma biomassa residual composta por um complexo lignocelulósico e compósito bioativos (Lessa et al., 2018). No entanto, grande parcela da biomassa ainda é subestimada por várias empresas e, é descartada ou tem sido aplicada na jardinagem como matéria-prima na cobertura morta devido ao seu longo processo de decomposição, atuando como uma base formadora de húmus (Vásquez et al., 2019). Estudos relacionados ao meio ambiente revelaram algumas características do CSC, como a capacidade de adsorção, alto grau de porosidade e baixo teor de cinzas (Adegoke and Bello, 2015). Essas características são interessantes para sua utilização como precursor lignocelulósico de monólitos de carbono sem ligações, com maior volume de microporos e bom comportamento mecânico (Plaza-Recobert et al., 2017), bem como matéria-prima eficiente para a fabricação de um adsorvente de baixo custo para aprisionar poluentes, como íons de metais pesados, gases ou corantes industriais (Fioresi et al., 2017).

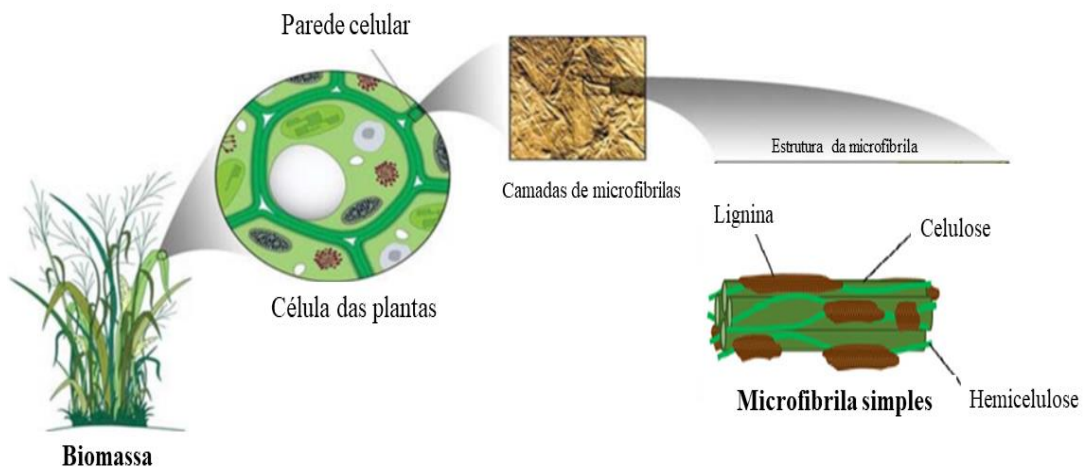
Em relação à saúde humana, foi demonstrado que frações e extratos de CSC apresentam propriedades positivas para serem utilizadas como fonte de fibra dietética para o enriquecimento de alimentos funcionais (Martínez et al., 2012). Além disso, a CSC pode atuar na redução da incidência de doenças crônicas (como obesidade, diabetes e câncer) e controle de distúrbios alimentares (Vriesmann et al., 2011). Outros estudos foram realizados para verificar a eficácia dos extratos de CSC na saúde bucal devido às suas funções biológicas contra a glicosiltransferase (GTF) (Kim et al., 2004; Matsumoto et al., 2004) e atividade antimicrobiana (Babu et al., 2011). Em suma, a exploração das propriedades potenciais da CSC torna-se algo promissor para serem investigadas no desenvolvimento de matérias em expansão como as nanoceluloses, além de favorecer o processo de reaproveitamento de resíduo e diminuir possíveis danos ambientais.

3.2 Estrutura química da biomassa

A biomassa lignocelulósica é uma fonte de fibra natural que está sendo constantemente investigada pela comunidade científica como substituto dos polímeros à base de petróleo devido às suas excelentes propriedades físicas, químicas e ecológicas (Lee et al., 2014). Além disso, as fibras naturais isoladas de resíduos agrícolas e florestais apresentam alto potencial de reaproveitamento na produção de produtos de alto valor agregado, como por exemplo, combustíveis e biocompósitos (Phanthong et al., 2018).

Portanto, as aplicações das biomassas lignocelulosicas estão relacionadas as características estruturais da parede celular. Certamente, três tipos principais de polímeros, são identificados, isto é, celulose, hemicelulose e lignina, conforme ilustrado na Figura 3. Além destes polímeros majoritários presentes na parede celular, encontra-se em menores quantidades, substâncias nitrogenadas, corantes naturais, resinas e compostos inorgânicos, cuja a composição e o conteúdo variam de acordo à diferença de espécies, tipos e fontes das biomassas (Kumar et al., 2018).

Figura 3 - Estrutura da parede celular de biomassa lignocelulósica

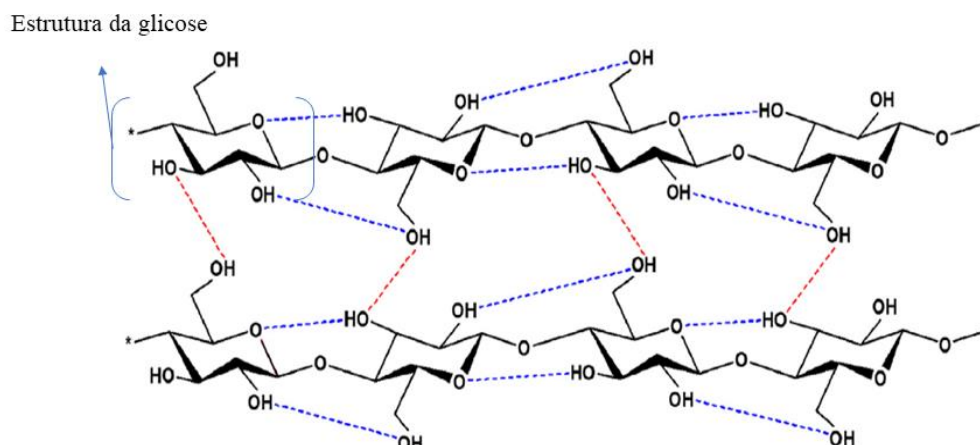


Fonte: Adaptada de Phanthong et al. (2018) e Malucelli et al. (2017)

3.2.1 Celulose

A celulose é considerada um homopolissacarídeo linear de alto peso molecular estruturado por uma unidade repetitiva de celobiose formada pela união de duas moléculas de glicose ligadas covalentemente através do átomo de oxigênio na posição β -1,4, como mostrado na Figura 4. A fórmula química da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o número de moléculas de glicose, que pode ser de até 15. 000 unidades, indicando o grau de polimerização da celulose (Nechporchuk et al., 2016).

Figura 4 - Estrutura da celobiose com redes de ligação de hidrogênio intramoleculares (---) e intermoleculares (----) na estrutura de celulose.



O monômero de celobiose, conhecido como unidade de anidroglicose, consiste em três grupos hidroxila que formam uma forte ligação de hidrogênio com a unidade de glicose adjacente na mesma cadeia e com as diferentes cadeias conhecidas como redes de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, respectivamente (ver Figura 3). Essas ligações tornam a celulose um polímero relativamente estável (Chen et al., 2011). Além da estabilidade, as redes de ligação promovem o empilhamento paralelo de diferentes cadeias de celulose durante a biossíntese e formam microfibrilas que se agregam de forma organizada para formar as fibras celulósicas (Moon et al., 2011).

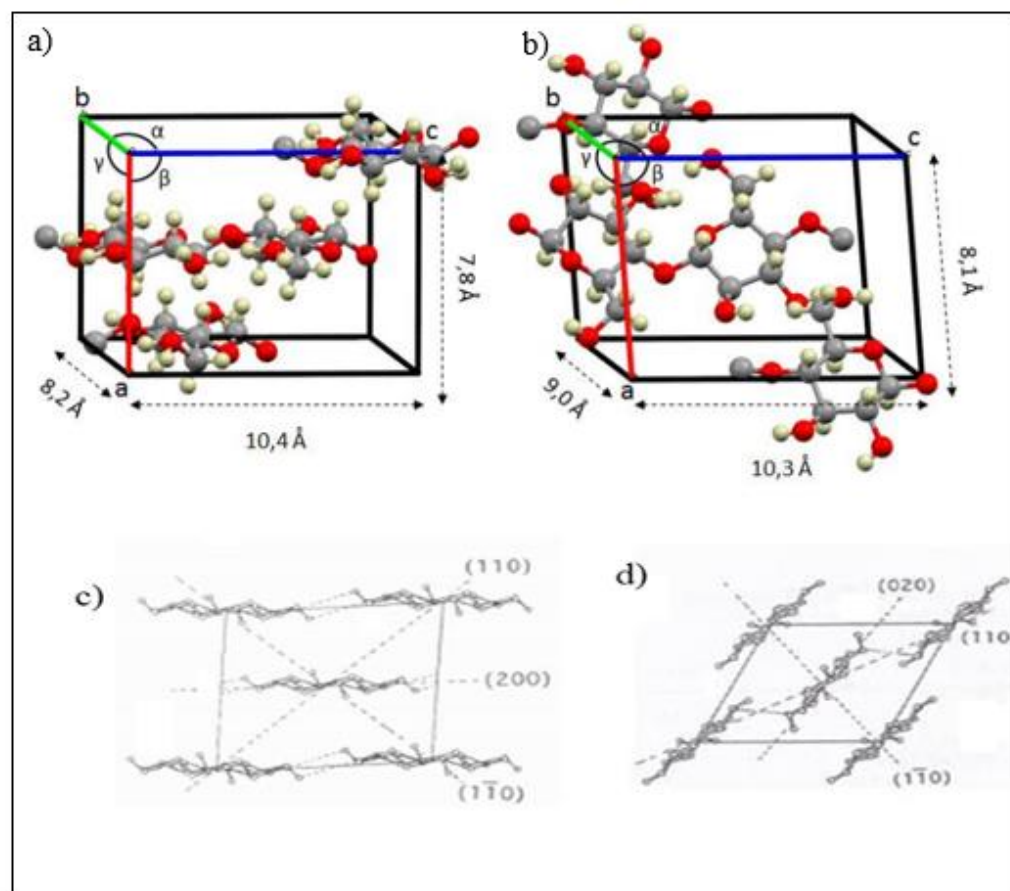
Essas microfibras formadas pela interação da ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila e o oxigênio dos anéis adjacentes das moléculas de celulose são compostas por duas regiões, identificadas como a região cristalina, na qual as microfibras se apresentam de forma extremamente ordenada e, a região amorfa, desorganizada (Benitez and Walther 2017). No entanto, a estrutura de celulose formada pela região cristalina é insolúvel em solventes aquosos comuns e não exibe um ponto de fusão pré-determinado. Por outro lado, a região amorfa tem uma alta capacidade de absorver moléculas de água, fazendo com que aumente as propriedades de absorção de umidade das fibras de celulose individuais (Habibi et al., 2010).

A depender das diferentes interações de ligações de hidrogênio intra/intermoleculares entre os grupos hidroxila livres presentes nas macromoléculas de celulose são formados diferentes arranjos de cristais ordenados. Esses arranjos são divididos em quatro polimorfos, identificados celulose I, II, III e IV (Lavoine et al., 2012). Além das propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e elétricas, essas formas cristalinas possuem características físicas e químicas próprias, como solubilidade, densidade, ponto de fusão e formato do cristal (Guimarães et al., 2015).

Portanto, entre os diferentes polimorfos, pode-se dizer que a celulose I é a mais abundante, logo, é chamada de celulose nativa. A sua estrutura é termodinamicamente metaestável, podendo ser convertida para as celulosas II ou III (Moon et al., 2011). Além disso, a celulose I possui dois polimorfos, um com estrutura triclínica ($I\alpha$) e outro com estrutura monoclínica ($I\beta$), que coexistem em proporções diferentes dependendo da origem da celulose. A estrutura $I\alpha$ é encontrada predominantemente na maioria das algas e bactérias, enquanto a estrutura $I\beta$ é o polimorfo dominante para a maioria das plantas e tunicados (Moon et al., 2011; Nasir et al., 2017).

A celulose II é o principal polimorfo na indústria de processamento de celulose, comumente referida como celulose regenerada, sendo considerada a forma de cristal mais estável. Essas estruturas podem ser formadas pela mercerização da celulose I em uma solução aquosa de hidróxido de sódio (Siqueira et al., 2010). A diferença entre as formas da celulose I e II está na orientação atômica, sendo que a direção paralela da celulose I é oposta à da celulose II, conforme ilustrado na Figura 5. Por outro lado, a celulose III pode ser derivada de celulose I e celulose II usando amônia, enquanto a celulose IV é preparada modificando a celulose III por aquecimento a 260 ° C em glicerol (Habibi et al., 2010; Lavoine et al., 2012).

Figura 5 - Células unitárias da: (a) Celulose I e (b) celulose II e suas organizações (c) paralela e (d) antiparalela.

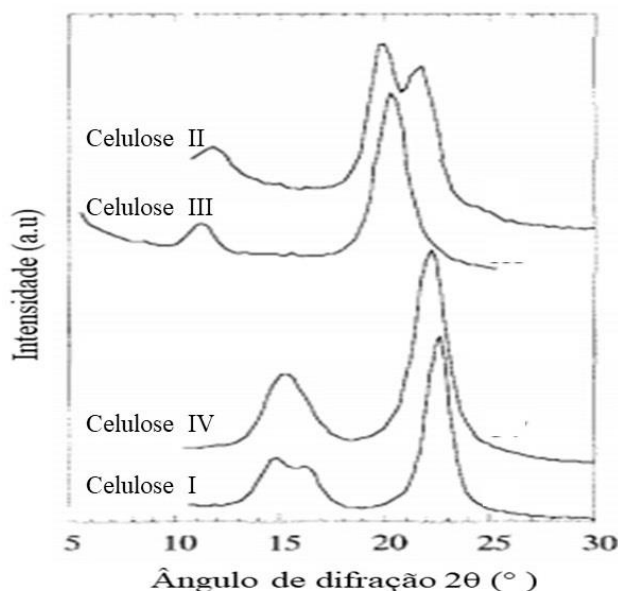


Fonte: (adaptado de Ogawa e Yui 1998)

A determinação do grau de cristalinidade da celulose (proporção entre a massa de domínios cristalinos e a massa total da celulose) e as dimensões típicas do cristal (celulose I, II, III e IV) são determinadas por diversos métodos, entre estes, se destaca o método sugerido por Segal et al. (1959), por meio da análise de difração de raios-x. A difratometria de raios-X

é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Sua principal aplicação é a identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Na figura 6 apresenta o difratograma da fibra de *Boehmeria nivea* (Ishikawa et al., 1997)

Figura 6 - Curvas de difração de raio -X da celulose I, II, III e IV da *Boehmeria nivea*



Fonte: Ishikawa et al. (1997)

Na difração, os planos cristalinos e suas respectivas distâncias interplanares, assim como as densidades de átomos ao longo de cada plano, são características específicas e únicas de cada material cristalino. De acordo com estes parâmetros será então gerado um padrão difratométrico, permitindo a identificação do material a través das posições angulares e intensidades relativas dos feixes difratados (Herlina et al., 2018).

O índice de cristalinidade indica a quantidade de celulose que se encontra em estado cristalino, e é um dos fatores importantes para determinar as propriedades mecânicas dos materiais lignocelulósicos (Besbes et al., 2011). A partir desse valor pode se inferir se o material é mais ou menos denso, uma vez que quanto mais cristalino é o material com menos espaço vazio (Miao et al., 2019).

O índice de cristalinidade (I_{cr}) é calculado através da seguinte equação:

$$\%I_{CR} = \left[\frac{(I_{022} - I_{am})}{I_{022}} \right] \times 100$$

Onde:

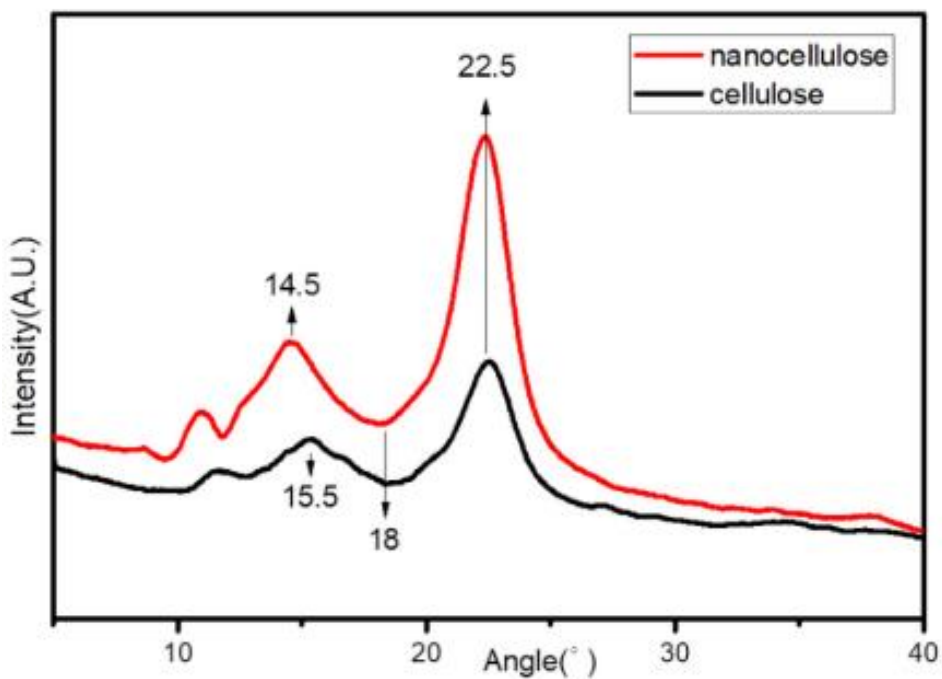
I_{CR} = Porcentagem de cristalinidade

I_{022} = Intensidade no plano (022) (intensidade máxima de difração)

I_{am} = Intensidade do material amorfo em ($2\theta = 18^\circ$)

A **Figura 7** apresenta o difratograma das fibras e nanofibrilas da casca de milho (Chen et al., 2020), com o pico principal em $2\theta = 22,5^\circ$, correspondente ao plano (002) de difração da celulose nativa, o segundo pico mais alargado em $2\theta = 14,5^\circ$ e $2\theta = 15,5^\circ$ respectivamente, que corresponde aos planos (101). O índice de cristalinidade obtido para fibras e nanofibrilas da casca de milho foi 53.7% e 64.5% respectivamente.

Figura 7 Espectro de XRD das fibras e nanofibrilas da casca de milho



Fonte: Chen et al. (2020)

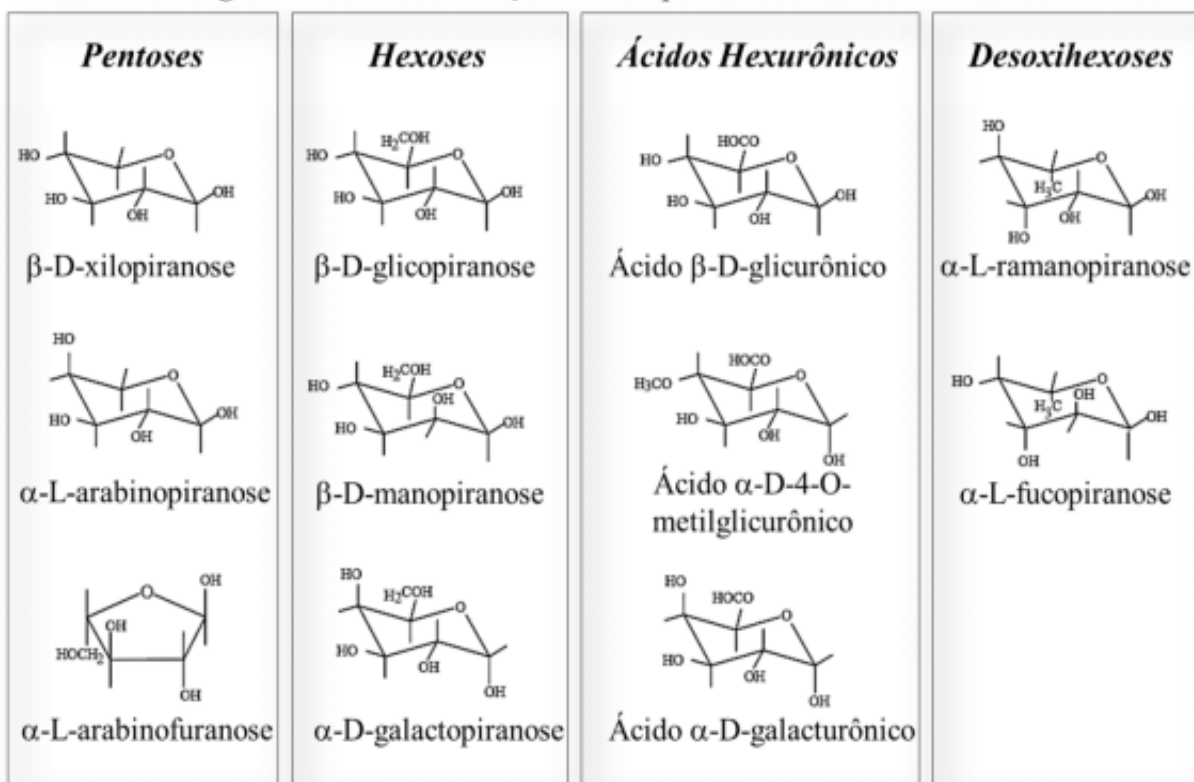
3.2.2 Hemicelulose

As hemiceluloses são polissacarídeos que apresentam características importantes na

parede celular das biomassas lignocelulosicas, isto porque encontram-se ligadas às microfibrilas de celulose, o que promove a sua elasticidade e impede que elas se toquem. Na parede celular, a hemicelulose representa cerca de 20 a 35% em peso da biomassa seca, e são consideradas um heteropolímero composto pelas cadeias curtas, lineares e ramificadas de diferentes tipos de monômeros, como as pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e desoxihexodes, cuja as estruturas encontra-se reunidas na **Figura 8** (Zabed et al., 2016).

Na parede celular, a hemicelulose adere às fibrilas de celulose por meio de ligações de hidrogênio e interações de Van der Waal, enquanto faz ligações cruzadas com a lignina (Kapu et al., 2014). A incorporação de hemicelulose com celulose e lignina refere-se à resistência da estrutura da parede celular das plantas, além de poder ser hidrolisada por via ácida, alcalina ou enzimática em condições suaves para a produção de etanol e produtos químicos valiosos de seus oligômeros ou monômeros que podem ser usados para indústrias de alimentos, cosméticos e mineração (Kapu et al., 2014).

Figura 88- Estruturas dos açucares da hemicelulose



Fonte: adaptada de Yang et al. (2020)

As hemiceluloses diferem da celulose por serem compostas de unidades de diversos açúcares em cadeias curtas, em alguns casos, ramificadas, enquanto a celulose é composta

exclusivamente por unidade de cenobiose. As principais diferenças entre estes dois carboidratos são listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais diferenças entre hemicelulose e celulose

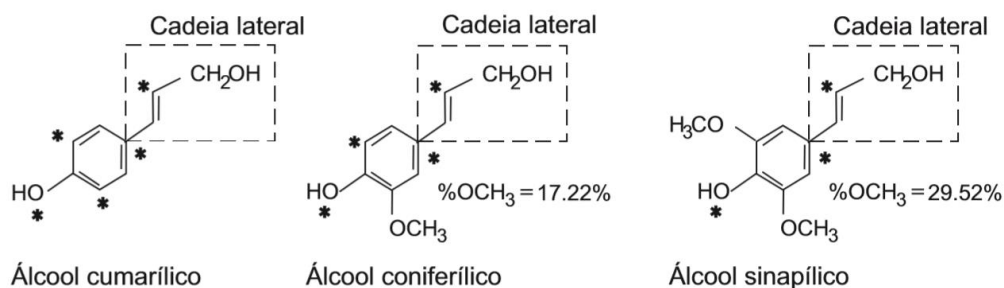
Propriedade	Celulose	Hemicelulose	Referência
Unidade estrutura	Celobiose	1 ou mais açúcares	(Nuruddin et al., 2016; Phanthong et al., 2018)
Ramificação	Inexistente	Açúcares, ácidos orgânicos e grupos fenólicos	(Kapu et al., 2014)
Grau de polimerização	Elevada	Baixo	(Moon et al., 2011; Nasir et al., 2017)
Arranjo ultraestrutura	Regiões cristalinas e não cristalinas; permite arranjo fibroso	Somente regiões não cristalinas; não forma arranjos fibrosos	(Habibi et al., 2010; Lavoine et al., 2012)
Reatividade	Hidrolise lenta em condições ácidas diluídas; insolúveis em álcali	Hidrolise rápida em condições ácidas diluídas. Solúveis em álcali	(Nuruddin et al., 2016; Phanthong et al., 2018)

3.2.3 Lignina

Na estrutura da parede celular, a lignina serve como aglutinante que fica entre e ao redor da estrutura da celulose e hemicelulose, e representa cerca de 10 a 25% em peso da biomassa seca (Li et al., 2016). Além disso, a forte ligação da lignina fornece as biomassas maior rigidez, resistência à compressão, resistência à deterioração e impermeabilidade à água, também exerce importante função no transporte de água, nutrientes e metabólitos. Quando degradada libera compostos fenólicos, alcoóis aromáticos e aldeídos (Phanthong et al., 2018).

Em termos estruturais, a lignina é formada a partir de copolímero amorfo reticulado sintetizado a partir de três monômeros diferentes de fenilpropano (álcoois p-coumaril, coniferílico e sinapílico), com grupos metoxil (Isikgora and Becer, 2015). A proporção dessas três unidades primárias de monômeros depende das espécies e fontes de biomassa. Na Figura 9, é possível verificar estruturas desses alcoóis.

Figura 9 - Unidades aromáticas presentes na molécula de lignina.



A estrutura da lignina por não possuir moléculas de açúcares, são ricas em compostos aromáticos, o que se mostra como fonte valiosa para a indústria química. O isolamento e despolimerização da lignina são estudados principalmente para a produção de biocombustíveis e produtos químicos a partir de diferentes materiais naturais (Liu et al., 2014). Além disso, materiais de carbono à base de lignina também são aplicados para catálise, armazenamento de energia e remoção de poluentes (Liu et al., 2014). A composição e estrutura da lignina variam de acordo com sua biomassa e tecidos vegetais existentes. Portanto, a Tabela 3 descreve resumidamente a composição de lignina, celulose e hemicelulose de diferentes biomassas lignocelulósicas.

Tabela 3 - Composição química de materiais lignocelulósicos de diferentes fontes.

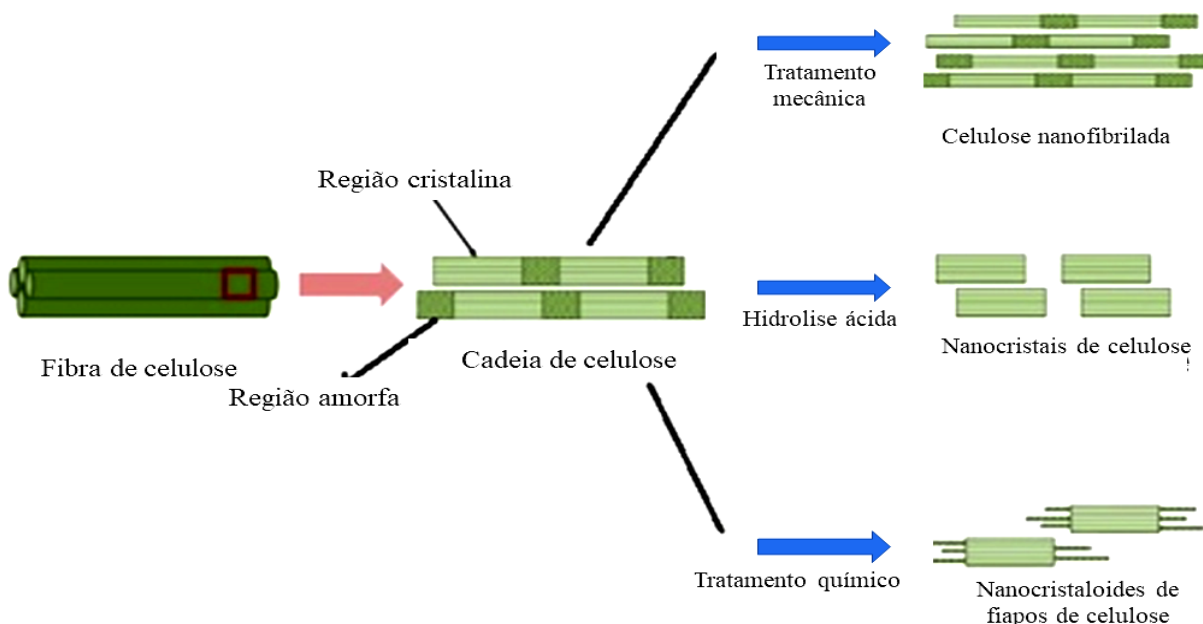
<i>Fonte</i>	<i>Composição</i>				<i>Referência</i>
	<i>Celulose</i>	<i>Hemicelulose</i>	<i>Lignina</i>	<i>Extratos, pectina e ceras</i>	
<i>Biomassa do pinheiro</i>	42-46	27	20-23	4-11	(Rambabu et al., 2015)
<i>Fibras de coco</i>	31-32	25-26	33-37	5-11	(Do Nascimento et al., 2015)
<i>Hasta de algodão</i>	48-52	25-27	24-26	2-4	(Cengiz et al., 2010)
<i>Bagaço de cana-de-açúcar</i>	45	30	20-22	3-5	(Oliveira et al., 2016)
<i>Espiga de milho</i>	28-34	39-47	21-29	5-12	(Silvério et al., 2013)
<i>Juta</i>	60	23	16	1	(Razera and Frollini, 2003)
<i>Folha de abacaxi</i>	34-40	21-25	25-29	8-10	(Santos et al., 2013)
<i>Palha de trigo</i>	37-43	31-37	18-22	2-14	(Chen et al., 2011)

3.3 Nanocelulose

O termo "nanocelulose" é amplamente usado para descrever a celulose na forma de fibras ou cristais com comprimento em poucos micrômetros (< 5000 µm) e diâmetro <100

nm, podendo ser extraída de fibras naturais de celulose (Nasir et al., 2017). A nanocelulose encontra-se ilustrada na Figura 10. A síntese e aplicação dessas nanopartículas celulósicas alcançou um crescimento notável devido à sua natureza biodegradável, grande área específica (100–200 g / m²), excelentes propriedades mecânicas (por exemplo: 7,5–7,7 GPa de resistência à tração e 110–220 GPa de módulo de Young), alta resistência química, cristalinidade personalizada e fácil funcionalização da superfície (Chen and Hu, 2018; Thomas et al., 2018). Essas propriedades físico-químicas exclusivas da nanocelulose permitem que elas sejam potencialmente usadas em muitos campos interdisciplinares (por exemplo, automóveis, interiores e estruturas aeroespaciais, dispositivos de energia, embalagens, impressão 3D, membranas, eletrônica flexível) (Fang et al., 2019).

Figura 9 - Representação esquemática da extração de nanocelulose a partir de biomassa lignocelulósica



Fonte: Phanthong et al. (2018)

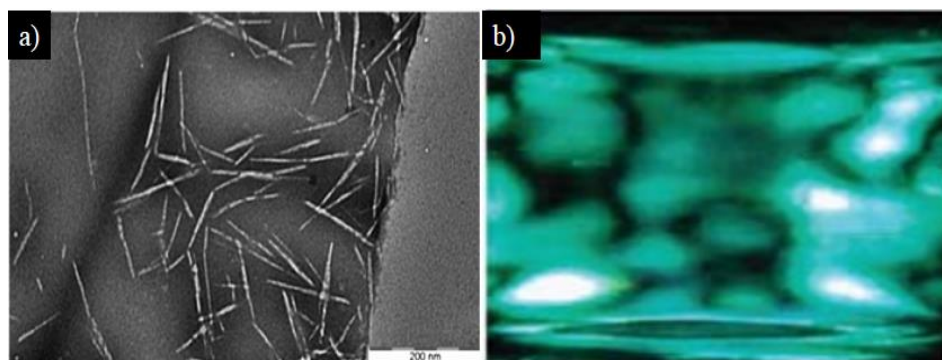
No entanto, as propriedades específicas da nanocelulose variam com métodos de extração e técnica de isolamento (Abitbol et al., 2016). Geralmente a depender das técnicas e das condições de síntese, a nanocelulose pode ser dividida em três categorias principais: Nanocristais de celulose, Nanofibrilas de celulose ou Celulose microfibrilada e Nanofibras de celulose bacteriana.

3.3.1 Nanocristais de celulose

Os nanocristais de celulose (NCCs) apresentam-se geralmente na forma de bastão curto ou bigodes (Moon et al., 2011), conforme mostra a Figura 11(a). Além disso, o diâmetro médio do NCC encontrado foi de 3–35 nm e um comprimento de 100–1000 nm (Habibi et al., 2010; Nechyporchuk et al., 2016). Já a cristalinidade fica em torno de 54-88%, devido ao maior número de regiões cristalinas na estrutura (Kumar et al., 2020).

O isolamento do NCC é geralmente realizado por hidrólise ácida, usando ácido sulfúrico como principal reagente, que dissolve os polissacarídeos fixados à superfície das fibrilas de biomassa lignocelulósica e continua a clivar área amorfa, deixando a maior parte dos nanocristais de celulose (Kargarzadeh et al., 2014; Lavoine et al., 2012). A NCC celulose obtida por este método geralmente se apresenta como uma suspensão homogênea visível a olho nu e, quando exposta à luz polarizada, apresenta birrefringência, característica da fase cristalina, conforme mostrado na Figura 11(b).

Figura 11 - (a) Micrografia de transmissão da CNC obtida a partir de fibras de palma, e (b) birrefringência das CNC obtida a partir de fibras de tunicados.



Fonte: Asad et al. (2018) e Samir et al. (2005).

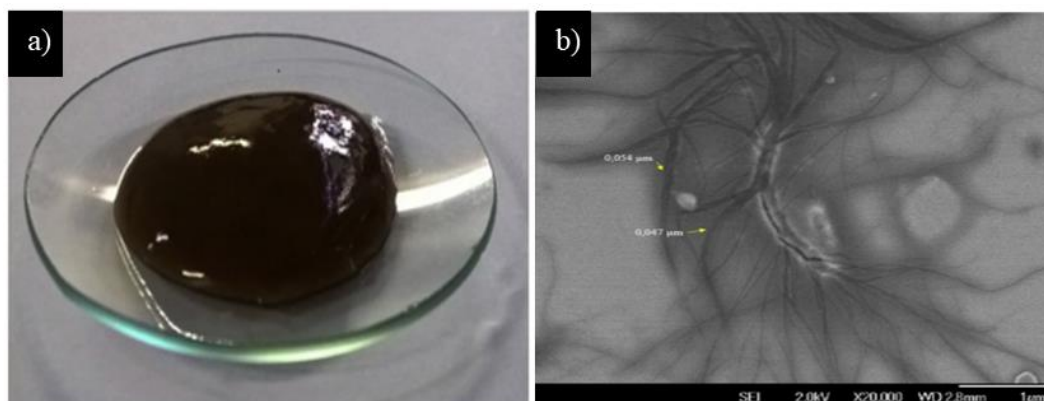
Em relação as propriedades de interesse, a NCC é um material de alto valor comercial. O módulo de Young axial (137 GPa) é semelhante ao Kevlar (poliparafenileno tereftalamida), que é o material mais forte usado na elaboração de coletes à prova de balas super resistente (Liu et al., 2014). Devido às suas qualidades interessantes, muitas empresas iniciaram a produção em alta escala da NCC, como por exemplo a CelluForce (Canadá, 1000 kg / - dia), American Process (EUA, 500 kg / dia), Holmen-Melodea (Suécia, 100 kg / dia), Alberta Innovates (Canadá, 20 kg / dia), US Forest Products Lab (EUA, 10 kg / dia) e Blue Goose Biorefineries (Canadá, 10 kg / dia) (Kumar et al., 2020).

3.3.2 Nanofibrilas de celulose

As nanofibrilas de celulose (NFCs), também chamadas na literatura por microfibrila celulósica, celulose microfibrilada, nanofibra de celulose, nanofibrila celulose ou celulose nanofibrilar, são fibrilas longas, flexíveis e emaranhadas com diâmetro na faixa de nanômetros (<100 nm) (Abitbol et al., 2016). Além disso, os NFCs geralmente apresentam comportamento viscoelástico, semelhante a um gel viscoso, e uma coloração esbranquiçada devido ao processo de clareamento ou à coloração característica do material (Souza et al., 2019), conforme mostrado na Figura 12(a).

Ao contrário dos NCCs, que têm cristalinidade quase perfeita, os NFCs contêm domínios de regiões cristalinas e amorfas em fibras individuais e sua morfologia se assemelha a uma rede de fibras fortemente entrelaçadas (Figura 12b) (Abdul Khalil et al., 2012). Enquanto a extração mais comum de NFC envolve a desintegração mecânica, aplicando forças de cisalhamento elevadas para clivar as fibras de celulose ao longo do eixo longitudinal (Abdul Khalil et al., 2014). As abordagens mecânicas mais amplamente utilizadas incluem o método de micronização mecânica.

Figura 12 - (a) Aspecto visual da NFCs da casca de cacau e (b) micrografia de transmissão da NFCs da casca de cacau.



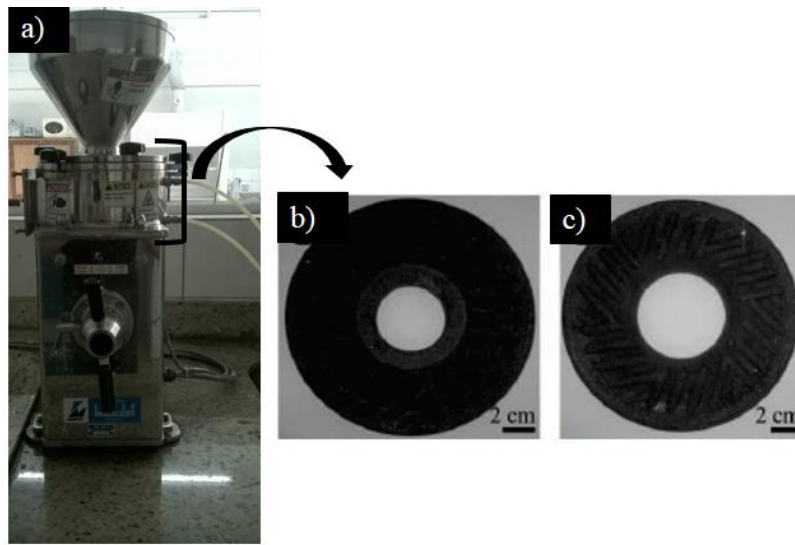
Fonte: Souza et al. (2019)

3.3.2.1 Micronização

A micronização é uma técnica que pode desfibrilar as fibras de celulose em microfibrilas individualizadas. Nesse processo, o moinho microfibrilizador denominado *grinder* é normalmente utilizado para a desfibrilação. O *grinder* é representado na Figura 13(a-c). Esse equipamento consiste em dois discos, um fixo e outro em modo de rotação, e

entre os dois discos existe uma abertura, onde acontece a desfibrilação (Magalhães et al., 2017). Nesse processo, a desfibrilação da celulose ocorre devido ao contato da polpa celulósica com os discos ao ponto de fornece força de cisalhamento necessária para quebrar as ligações de hidrogênio e a estrutura da parede celular, ocasionado a individualização das microfibrilas (Phanthong et al., 2018).

Figura 13 - Ilustração do microfibrilizador coloidal; (a) Grinder, (b) disco inferior e (c) disco superior rotacional.



Fonte: Autor

No processo de obtenção da celulose nanofibrilada, os parâmetros de controle são o número de passadas da suspensão no dispositivo, a rotação, a distância entre os discos e a consistência da suspensão de celulose (Minelli et al., 2010). Esses parâmetros devem ser estimados com base nas características do material celulósico e da suspensão. Souza et al. (2019) obteve celulose nanofibrilada com 23,34 nm de diâmetro de uma suspensão 2% (m/v) de casca de cacau com 30 passes pelo desfibrilador a uma rotação de 1500 rpm. Wang et al. (2013) produziram celulose nanofibrilada, de papéis ondulados reciclados, com 20 passagens pelo desfibrilador, a 1600 rpm e suspensão de a 1% (m/v). Guimarães et al. (2016) produziram celulose nanofibrilada de polpa de cenoura a 1700 rpm em suspensão de 2% (m/v).

Geralmente, os materiais celulósicos mais comumente usados na literatura para a produção de NFC devem incluir a polpa kraft, provenientes da madeira de coníferas e folhosas (Spence et al., 2010). No entanto, alguns estudos na literatura comprovam que outras

fontes vegetais podem ser utilizadas para esse fim, por exemplo, fibra de arroz e tubérculo de batata (Abe and Yano, 2009), banana (Elanthikkal et al., 2010), casca de laranja (De Melo et al., 2017) fibra, bagaço (Tao et al., 2019), casca de noz de betel (Soman et al., 2018) e espiga de milho (Wang et al., 2019).

3.4 Nanofibras de celulose bacteriana

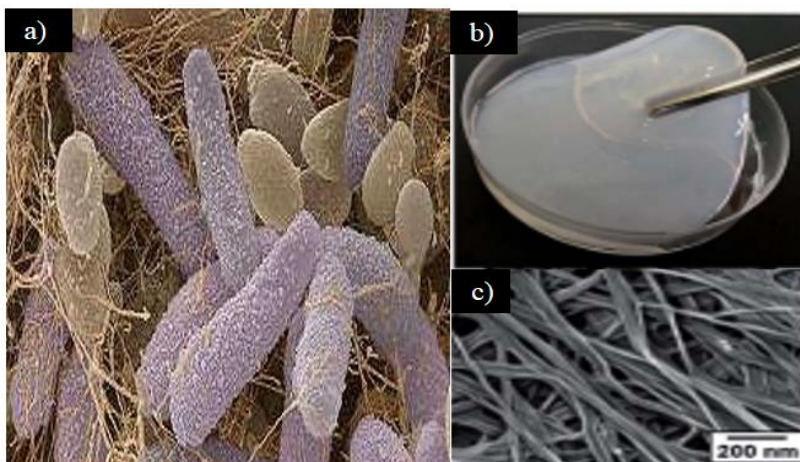
A nanocelulose bacteriana (NCB) também é chamada de celulose microbiana. Geralmente é produzida pela bactéria do gênero *Gluconobacter*, e o microrganismo mais utilizado é o *Acetobacter xylinus*, ilustrado na Figura 14 (a). No entanto a *Agrobacterium*, *Acetobacter*, *Alcaligenes*, *Rhizobium* ou *Sarcina* e *Pseudomonas* são algumas outras espécies bacterianas capazes de produzir a celulose (Huang et al., 2016).

O processo de produção de NCB é classificado de *bottom-up*, pois neste caso a celulose é sintetizada a partir de pequenas unidades, que podem formar fibrilas em nível nanométrico, e nenhum processo adicional é necessário para remover lignina, pectina e hemicelulose (Lin and Dufresne, 2014). Geralmente, a tecnologia de cultura microbiana é realizada em uma grande quantidade de glicose em condições aeróbias e temperatura controlada (Klemm et al., 2011), conforme mostrado na Figura 15b.

No processo de biossíntese de NCB, a cadeia de glicose é fornecida às bactérias que em pequenos poros na parede celular liberam as partículas de celulose. Diferentemente das NCC e NFC, as fibras da NCB são similares a fitas torcidas com diâmetros médios de 20–100 nm (compostas por nanofibras de 2–4 nm de diâmetro) e comprimentos em micrômetros (Abitbol et al., 2016; Jonoobi et al., 2015). Além disso, as fibras da NCB apresentam alta cristalinidade (80–90%) e grau de polimerização (3000–9000).

A composição química do BNC é semelhante à da celulose de origem vegetal, mas apresenta pureza superior, devido à ausência de outros polímeros e grupos funcionais indesejados, e por essa razão, a celulose bacteriana é um material de grande interesse no campo biomédico (Jozala et al., 2016). A Figura 13(c) mostra a morfologia típica de NCB.

Figura 14 - (a) *Acetobacter xylinus* (b); imagem de membrana úmida no cultivo de *Acetobacter*



3.5 Disponibilidade e biodegradabilidade das nanoceluloses

O desenvolvimento industrial tem promovido uma produção agrícola avançada, levando a um aumento contínuo dos resíduos agrícolas industriais, a maioria dos quais são queimados para serem utilizados como fonte energia, ou simplesmente descartados no meio ambiente para se decompor naturalmente. No entanto, o descarte excessivo dos resíduos em aterros pode aumentar a propagação de animais peçonhentos, como também pode causar alto risco de poluição ambiental (Oliveira et al., 2007).

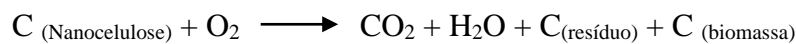
Portanto, agregar valor aos resíduos agroindustriais se torna necessário tanto no aspecto econômico quanto no ambiental. Por essa razão, pesquisas estão sendo direcionadas ao reaproveitamento de materiais agroindústrias para o desenvolvimento de materiais promissores, como as nanoceluloses. Normalmente, a madeira é a matéria-prima mais pesquisada para a produção de nanoceluloses, porém, resíduos agroindustriais podem ser potenciais fornecedores devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e renovação (Ryu et al 2018). Recentemente, um grande número de não-madeiras está disponível, que podem ser usadas para isolamento de nanocelulose, como por exemplo, palha de trigo (Espinosa et al., 2015), palha de arroz (Jiang et al., 2016; Lu and Hsieh, 2012), casca de arroz (Islam et al., 2017; Johar et al., 2012), cascas de aveia (Paschoal et al., 2015), palha de milho (Rehman et al., 2013), resíduo de sabugo de milho (Silvério et al., 2013), casca de amendoim (Chandra et al., 2016), palha de soja (Martelli-Tosi et al., 2016), casca de soja (Neto et al., 2013), bagaço de cana (de Oliveira et al., 2016), bagaço de mandioca (Leite et al., 2017), algodão (Morais et al., 2013), casca de coco (Rosa et al., 2010), fibras de pseudo-caule de banana (Faradilla et al., 2016), entre outros.

Além da disponibilidade de resíduos celulósicos, a biodegradabilidade da nanocelulose de várias fontes de resíduos agrícolas é uma das muitas propriedades que podem ser úteis para revestimento e embalagem. Nesse caso, os filmes biodegradáveis convencionais (amido) geralmente apresentam menor resistência térmica e estabilidade em relação aos plásticos. Dessa forma, o uso de nanocelulose (NFC e NCC) como reforço polimérico pode melhorar a estabilidade e a resistência, bem como aumentar a biodegradação e defini-los como nanocompósitos verdes (Mesquita et al., 2012; Minelli et al., 2010).

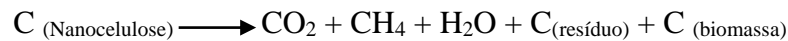
Portanto, os filmes biodegradáveis à base de nanocelulose sofrem a influência de microrganismos naturais (como bactérias, fungos e algas), promovendo assim a degradação total (Miao et al., 2013). Geralmente, os filmes biodegradáveis podem ser consumidos por semanas ou meses em condições favoráveis de temperatura e umidade (Verlinden et al., 2007). Conforme mostrado no esquema abaixo, neste tipo de processo pode ocorrer biodegradação aeróbia e anaeróbia.

PROCESSO DE BIODEGRADAÇÃO

Biodegradação aeróbia



Biodegradação anaeróbia



Fonte: Adaptada de Liu et al., 2005)

3.5.1 Reologia

As propriedades de fluxo / reológicas da nanocelulose desempenham um papel crucial no manuseio, processamento, mistura com outros materiais e em várias aplicações (como revestimento, espessamento e fortalecimento). Geralmente, o comportamento reológico da suspensão de nanocelulose é avaliado pelo ajuste dos dados experimentais da curva de fluxo. Sendo o modelo de Oswald de-Waele o mais utilizado entre os pesquisadores. De acordo com este modelo, a viscosidade geralmente diminui à medida que a lei de potência aumenta. Em suma, modelo pode ser expresso da seguinte forma (Araki et al 1998).

$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

Aqui, o τ é a tensão de cisalhamento em (PA), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (S^{-1}), K é o índice de consistência ($Pa.s^n$), n é o índice de comportamento (adimensional).

Portanto, a reologia inclui o estudo do comportamento de deformação e do fluxo de substâncias que suportam o estresse ao longo de um período de tempo sob certas condições

termodinâmicas (Foster et al., 2018). Essas condições termodinâmicas envolvem propriedades como elasticidade, viscosidade e plasticidade (Grijpma et al., 2012).

Em geral, a nanocelulose exibe comportamento de fluido viscoelástico, permitindo a aplicação de diferentes deformações que podem caracterizar sua morfologia. Essas deformações podem ser a partir de força de cisalhamento ou extensão. A força de cisalhamento faz com que as superfícies paralelas da nanocelulose se movam em relação umas às outras e, enquanto na deformação por tração, a nanocelulose é esticada (Nechyporchuk et al., 2016). Dependendo da magnitude e da força dessas deformações, a nanocelulose terá comportamento viscoelástico linear ou não-linear (Foster et al., 2018; Nechyporchuk et al., 2016).

O comportamento viscoelástico linear consiste no "princípio da sobreposição", o que implica que a resposta (deformação), a qualquer momento, seja diretamente proporcional ao valor de estímulo inicial (tensão) (Foster et al., 2018). Esse comportamento torna-se aplicável quando a solitação mecânica inicial for, ao mesmo tempo, muito lenta e extremamente pequena, não sendo possível, que a configuração de equilíbrio das macromoléculas do polímero seja perturbada. Enquanto o comportamento de viscoelasticidade não linear é mais complexo, pois as propriedades reológicas dos polímeros passam a depender da magnitude de deformação, da taxa de deformação e da cinemática da deformação (Cassagnau 2008). Isto porque as deformações maiores fazem com que as macromoléculas saiam de seu estado de equilíbrio.

Para avaliar as nanoceluloses dentro do regime de viscoelasticidade linear é necessário avaliar a deformação a partir do cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes. Segundo Foster et al. (2018), nesses tipos de deformação pode-se determinar propriedades dos polímeros tais como o módulo de armazenamento (G'), que se refere à resposta elástica do material, e o módulo de perda (G''), referente à resposta viscosa do material, e o módulo da viscosidade complexa ($|\eta^*|$) em função da frequência de oscilação (ω)

A depender da inclinação das curvas G' e G'' é possível correlacionar o comportamento das nanoceluloses (Souza et al., 2019). Sendo então, a altas taxas de cisalhamento a nanocelulose possui uma resposta elástica, ou comportamento de sólido, visto que o módulo de G' é maior que o de G'' . O cruzamento das duas curvas é chamado de *cross over*, a partir do qual o comportamento se inverte e, neste caso, para baixas frequências e o polímero se comporta como um líquido viscoso ou gel ($G' > G''$) (Foster et al., 2018; Souza et

al., 2019)

3.6 Aplicação

As nanoceluloses (na faixa de dimensão de 1–100 nm) tem sido utilizadas como reforço polimérico devido às suas muitas vantagens, como alta resistência mecânica e alto desempenho térmico, altas propriedades de barreira de gás e vapor de água e biodegradabilidade. Por essa razão, demonstrou amplas perspectivas de aplicação em muitos campos, como nanocompósitos e filmes especiais (Abitbol et al., 2016).

Os nanocompósitos são uma classe relativamente nova de materiais constituídos por duas fases, na qual pelo menos uma fase deve conter dimensão na ordem nanométrica (1-100 nm) (Abdul Khalil et al., 2012). Dentre os nanocompósitos mais abordados pela literatura estão os compósitos de grafeno, nanotubos de carbono e argilas, além de partículas de TiO₂, Al₂O₃ e silicatos (Maisanaba et al., 2015). No entanto, atualmente se está em busca de materiais alternativos e sustentáveis, como nanopartículas de nanocelulose, contendo inúmeras vantagens, como biodegradabilidade, ambientalmente seguro, renovabilidade, mais barato, menor peso, maior resistência e rigidez (Phanthong et al. 2018; Moon et al., 2011)

Os nanocompósitos à base de celulose, comumente conhecidos como bionanocompósitos ou biocompósitos, têm várias aplicações industriais. A aplicação potencial dos bionanocompósitos é amplamente adotada pela indústria de filmes e embalagens (Islam, et al., 2017; Ryu et al., 2019). No entanto, a aplicação desse biomaterial se difundiu para construção civil (para a fabricação de compósitos estruturais), automotiva (para fabricação de peças baseadas em micropadrões), eletrônica (como membrana para dispositivo eletroacústico), farmácia (para aplicações biomédicas) e cosméticos (Sharma et al., 2019; Ryu et al., 2019). Além disso, os bionanocompósitos podem ser aplicados como membranas para ultrafiltração, troca iônica, células de combustível, etc (Phanthong et al. 2018; Fang et al., 2019). Em suma, a nanocelulose com ampla gama de aplicações foi extensivamente revisada na última década, como resumido na Tabela 4.

Tabela 4 - Aplicações resumidas de bionanocompósitos em diferentes indústrias.

Campo de aplicações	Características do produto	Referência
Compósitos e plásticos	Biodegradabilidade; Resistência térmica	Mousa et al., 2016
Filmes e embalagem	Embalagem inteligente, transparente e antimicrobiana.	Abdul Khalil et al., 2016; Azeredo et al., 2017; Boufi et al., 2016

Médica	Entrega de medicamentos e liberação controlada; Implantes;	Dumanli et al., 2017
Propriedades da barreira	Extensão da vida útil; Aferição de filmes; Eliminador de oxigênio;	Lavoine et al., 2012
Eletrônica	Integrador tempo-temperatura; Indicador de frescura; Detector de gás e vazamento; Sensores para monitoramento de alimentos;	Kaushik et al., 2016
Aerogel	Material de autocura	De France et al. 2017

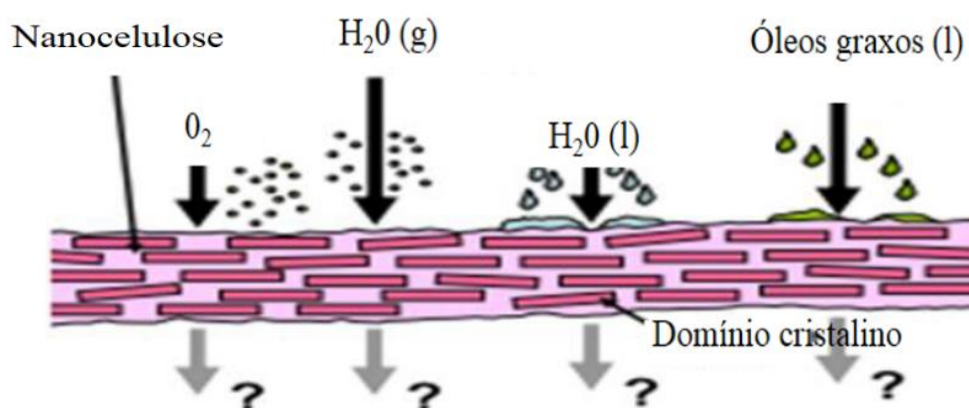
3.6.1 Filmes e embalagens de nanocelulose

As aplicações de nanocelulose são adotadas principalmente pelas indústrias de filmes e embalagens para substituir o uso de polímeros sintéticos derivados de recursos petroquímicos (Lavoine et al., 2012). Neste caso, os filmes à base de nanocelulose são comumente produzidos pela técnica de evaporação do solvente (*solvent casting*). A tecnologia inclui um processo de secagem a temperatura controlada de 23 a 65°C, e uma suspensão de celulose nano / microfibrilada e baixo teor de sólidos (Hubbe et al., 2017).

Os filmes de nanocelulose apresentam normalmente estruturas densas e compactas, com grupos hidroxilos na camada superficial com capacidade de formarem ligações com outras moléculas externas e entre cadeias de celulose (Phanthong et al. 2018; Moon et al., 2011). Além disso, os filmes produzidos apenas com nanocelulose tendem a apresentar uma aparência translúcida e baixas irregularidades superficiais, sendo as imperfeições um critério dependente do tamanho das fibrilas, da sua distribuição e do método de elaboração do filme (Tammelin and Vartiainen, 2014).

De acordo com Nair et al. (2014) a nanocelulose tem algumas propriedades especiais que ajudam como barreira ao oxigênio e desempenham um papel importante nas indústrias de alimentos e conservantes. A Figura 15 ilustra brevemente os desafios dessas barreiras.

Figura 15 - Imagem ilustrativa das propriedades barreira dos filmes de nanocelulose



Fonte: Adaptada de Hubbe et al. (2017).

O NCC pode melhorar as propriedades mecânicas de polímeros, como proteína de soja, látex de borracha, resina termo-endurecível e matriz à base de amido. Esses compostos têm sido utilizados como revestimentos e filmes em embalagens de alimentos, bem como ingredientes alimentares funcionais, como fibra alimentar (Mu et al., 2019). Além disso, o NCC também pode ser usado como um ingrediente emulsificante e estabilizador natural em alimentos, como molho para salada, laticínios, sorvete e pão para substituir materiais de alto teor calórico (Zanchetta et al., 2017).

Neste sentido, a NCB tem uma ampla gama de aplicações na indústria de alimentos, como, coberturas de açúcar, aditivos, sobremesas, modificadores de textura de espessamento e ampla aplicação em laticínios congelados. Além disso, a NCB substituiu com sucesso a celulose usada atualmente nas indústrias alimentícias como um excelente aditivo hidrocolóide (Thomas et al., 2020).

Portanto, as propriedades de permeabilidade, assim como outras características específicas das nanoceluloses são normalmente melhoradas por modificações químicas. Sendo a caracterização referente às mudanças químicas de materiais celulósicos realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (Foster et al., 2018; Nechyporchuk et al., 2016). Esta técnica é utilizada na grande maioria dos casos como um estudo qualitativo e/ou comparativo, sendo que os princípios consistem em irradiar o material celulósico com luz infravermelha e a quantidade de luz absorvida, transmitida e/ou refletida após a luz ter interagido com a amostra e reportada a absorvência como uma função do número de onda (Lavoine et al., 2012). O comprimento de ondas transmitido pela amostra fornece informações sobre vibrações moleculares, que pode ser usado para identificar as propriedades químicas e físicas dos grupos funcionais dentro da amostra, assim concretizar as mudanças realizadas na estrutura da nanocelulose (Nechyporchuk et al., 2016; Lavoine et al., 2012).

3.6.2 Aplicações biomédicas

As propriedades únicas da nanocelulose, como baixa toxicidade, elevada renovabilidade, alta relação área superficial / volume, alta resistência química e superfície

modificável, desempenham um papel promissor em aplicações biomédicas (Phanthong et al., 2018). Neste sentido, os hidrogéis desenvolvidos a partir de NCB tem amplo uso em diferentes aplicações tecnológicas, incluindo a área biomédica como cicatrização de feridas, administração de medicamentos, engenharia de tecidos, fabricação de dispositivos de biossensor e implantes médicos. As principais características do BNC, incluindo permeabilidade moderada à umidade e alta capacidade de retenção de água, que as tornam uma candidata adequado em aplicações de cicatrização de feridas e regeneração óssea (Moniri et al., 2018).

Os hidrogéis à base de NCB apresentaram resultados positivos durante a administração de drogas nas células-alvo e implante de tecidos moles (Lin et al., 2014). Além disso, a NCB foi incorporada e atuou como suporte para a imobilização e monitoramento de lacase com boa sensibilidade e especificidade. Segundo Thomas et al. (2018) os biossensores baseados em hidrogel NCB podem ser usados como biossensores ecológicos e de baixo custo para detectar, estabilizar, armazenar e recuperar enzimas.

Por outro lado, a celulose nanofibrilada das polpas de bétula branqueada também apresenta efeitos positivos no tratamento de feridas, de acordo com Hakkarainen et al. (2016) as nanofibrilas podem ser altamente biocompatíveis com os locais doadores de enxerto de pele, devido a facilidade de aderir à ferida e serem facilmente destacadas após a recuperação da pele (Abitbol et al., 2016).

3.7 Considerações finais

Os subprodutos do cacau têm grande potencial como matéria-prima para a extração e biotransformação de compostos de alto valor. Além disso, os baixos custos de aquisição e a alta disponibilidade tornam esse tipo de biomassa residual atraente para o setor industrial, como na área de nanotecnologia por conter ferramentas e soluções eficazes para o manejo dos resíduos da cultura do cacau, que podem minimizar o acúmulo desses resíduos no solo.

Portanto, as características dos subprodutos do cacau relacionadas à nanotecnologia têm uma variedade de aplicações, incluindo saúde humana, cosméticos, indústria de alimentos e biorremediação, e as perspectivas em torno desses materiais são muito promissoras.

Quanto ao descarte impróprio dos resíduos do cacau, ele pode ser significativamente reduzido pela recuperação e / ou biotransformação dos compostos moleculares disponíveis neste material (por exemplo, compostos bioativos) para o desenvolvimento de novos

produtos. Desta forma, a exploração dos resíduos torna-se uma alternativa promissora para a renda de milhares de agricultores. No entanto, o avanço dos estudos, a criação de fortes redes de pesquisa, a geração de patentes e o desenvolvimento de aplicações industriais são estratégias adequadas para impulsionar este progresso de reaproveitamento e agregar valor à cadeia produtiva do cacau, da fazenda à fábrica.

4 REFERÊNCIAS

- Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Saurabh, C. K., Hossain, M. S., Adnan, S. S., Dungani, R. 2016. A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: process and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 64, 823–836. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.072>.
- Abdul Khalil, H. P. S., Bhat, A. H., Ireana Yusra, A. F., 2012. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr. Polym.* 87, 963–979. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>.
- Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, M. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., Jawaid, M., 2014. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydr. Polym.* 99, 649–665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>.
- Abe, K., Yano, E. H., 2009. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. *Cellulose*. 16, 1017–1023. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9334-9>.
- Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., Lapidot, S., Shoseyov, O., 2016. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Curr. Opin. Biotechnol.* 39, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>.
- Adegoke, K. A., Bello, O. S., 2015. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resour. Ind.* 12, 8–24. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., 1998. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 142 (1998) 75-82.
- Arlorio, M., Coisson, J. D., Restani, P., Martelli, A., 2001. Characterization of pectins and some secondary compounds from theobroma cacao hulls. *Food Chem. Toxicol. Charact.* 66, 653–656. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb04616.x>.
- Arlorio, M., Coisson, J. D., Travaglia, F., Varsaldi, F., Miglio, G., Lombardi, G., Martelli, A. (2005). Antioxidant and biological activity of phenolic pigments from Theobroma cacao hulls extracted with supercritical CO₂. *Food Res. Int.*, 38, 1009–1014. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.03.012>
- Asad, M., Saba, N., Asiri, A. M., Jawaid, M., Indarti, E., 2018. Preparation and characterization of nanocomposite films from oil palm pulp nanocellulose / poly (Vinyl alcohol) by casting method. *Carbohydr. Polym.* 191, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.015>.
- Azeredo, H. M. C., Rosa, M. F., Mattoso, L. H. C. 2017. Nanocellulose in bio-based food packaging applications, *Ind. Crops Prod.*, 97, 664–671. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.013>.
- Babu, N.S.V., Vivek, D.K., Ambika, G., 2011. Comparative evaluation of chlorhexidine mouthrinse versus cacao bean husk extract mouthrinse as antimicrobial agents in children. *Eur. Arch. Paediatr. Dent.* 12, 245–249. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF03262816>.

- Benitez, A. J., Walther, A. 2017. Cellulose nanofibril nanopapers and bioinspired nanocomposites: a review to understand the mechanical property space. *J. Mater. Chem.*, 5, 16003-16024. <https://doi.org/10.1039/C7TA02006F>.
- Biesalski, H., Dragsted, L.O., Elmadfa, I., D, M., Schrenk, D., Grossklaus, R., D, M., Mu, M., Walter, P., D, M., Weber, P., 2009. Bioactive compounds : Definition and assessment of activity, *Nutrition* 25, 1202–1205. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2009.04.023>
- Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrès, Q., Pèlach, M. A., Mutjé, P. 2016. Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: a review, *Carbohydr. Polym.*, 154, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.117>.
- Campos-Vega, R., Nieto-Figueroa, K. H., Oomah, B. D. (2018). Cocoa (Theobroma cacao L.) pod husk: renewable source of bioactive compounds. *Trends in Food Science Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.022>
- Cassagnau, P. 2008. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer*, 9, 2183–2196. <https://doi.org/doi:10.1016/j.polymer.2007.12.035>.
- Cengiz, M., Dincturk, O. D., Sahin, H. T., 2010. Fractional extraction and structural characterization of opium poppy and cotton stalks hemicelluloses. *Pharmacogn. Mag.* 6, 315–320. <https://doi.org/10.4103/0973-1296.71798>.
- Ceplac. Cadeia Produtiva do Cacau - Curiosidades [WWW Document]. Cacau - Curiosidades. URL www.ceplac.gov.br/radar/radar_cacau.htm (acesso em 12-02-21); 2021.
- Chandra, J., George, N., Narayanankutty, S.K., 2016. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. *Carbohydr. Polym.* 142, 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.015>.
- Chen, C., Hu, L., 2018. Nanocellulose toward Advanced Energy Storage Devices: Structure and Electrochemistry. *Acc. Chem. Res.* 51, 3154–3165. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00391>.
- Chen, C., Li, D., Abe, K., Yano, H., 2018. Formation of high strength double-network gels from cellulose nanofiber/polyacrylamide via NaOH gelation treatment. *Cellulose*, 25, 5089–5097. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1938-5>.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., Hai, Y., 2011. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydr. Polym.* 83, 1804–1811. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.040>.
- Davison, G., Callister, R., Williamson, G., Cooper, K.A., Gleeson, M., 2012. The effect of acute pre-exercise dark chocolate consumption on plasma antioxidant status , oxidative stress and immunoendocrine responses to prolonged exercise, *Eur. J. Nutr.*, 69–79. <https://doi.org/10.1007/s00394-011-0193-4>.
- De France, K. J., Hoare, T., Cranston, E. D., 2017. Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose. *Chem. Mater.* 29, 4609–4631. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00531>.
- De Melo, E. M., Clark, J. H., Matharu, A. S., 2017. The Hy-MASS concept: Hydrothermal microwave assisted selective scissoring of cellulose for: In situ production of (meso)porous nanocellulose fibrils and crystals. *Green Chem.* 19, 3408–3417. <https://doi.org/10.1039/c7gc01378g>.

- Do Nascimento, J. H. O., Luz, R. F., Galvão, F. M. F., Melo, J. D. D., Oliveira, F. R., Ladchumananandasivam, R., Zille, A., 2015. Extraction and Characterization of Cellulosic Nanowhisker Obtained from Discarded Cotton Fibers. *Mater. Today Proc.* 2, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.001>
- Dumanli, A. G. 2017. Nanocellulose and its composites for biomedical applications, *Curr. Med. Chem.* 24, 512–528. <https://doi.org/10.2174/0929867323666161014124008>.
- Dumanli, G. A. 2017. Nanocellulose and its Composites for Biomedical Applications. *Current Medicinal Chemistry*, 24, 512 – 528. <https://doi.org/10.2174/0929867323666161014124008>.
- Elanthikkal, S., Gopalakrishnapanicker, U., Varghese, S., Guthrie, J. T., 2010. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes : Isolation and characterization. *Carbohydr. Polym.* 80, 852–859. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.12.043>
- Espinosa, E., Tarre, Q., Gonza, I., 2015. Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibrils and their application to papermaking slurries. *Cellulose*, 1, 837–852. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0807-8>.
- Fang, Z., Hou, G., Chen, C., Hu, L., 2019. Nanocellulose-based films and their emerging applications. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 23, 100764. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.07.003>.
- Faradilla, R.F., Lee, G., Rawal, A., Hutomo, T., Stenzel, M.H., Arcot, J., 2016. Nanocellulose characteristics from the inner and outer layer of banana pseudo-stem prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* 5, 3023– 3037. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1025-8>
- Fioresi, F., Vieillard, J., Bargougui, R., Bouazizi, N., Fotsing, N., Woumfo, E. D., Brun, N., 2017. Chemical modification of the cocoa shell surface using diazonium salts. *J. Colloid Interface Sci.*, 494, 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.069>
- Foster, E. J., Moon, R. J., Agarwal, U. P., Bortner, M. J., Bras, J., Camarero-Espinosa, S., et al., Youngblood, J. 2018. Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 47(8), 2609–2679. <https://doi.org/10.1039/c6cs00895j>.
- Franzen, M., Borgerhoff Mulder, M. 2007. Ecological, economic and social perspectives on cocoa production worldwide. *Biodiversity and Conservation*, 13, 3835–3849. <https://doi.org/10.1007/s10531-007-9183-5>
- García, A., Gandini, A., Labidi, J., Belgacem, N., Bras, J. 2016. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Ind. Crop. Prod.*, 93, 26–38. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.004>.
- González, A. D. F., Vital, A. V. D., Lima, J. M., Rodrigues, M. B. 2013. Desenvolvimento sustentável para o resgate da cultura do cacau baseado no aproveitamento de resíduos. *Interfaces científicas – Saúde e Ambient.* 1, 41–52.
- Grijpma, D. W., Altpeter, H., Bevis, M. J., Feijen, J. 2002. Improvement of the mechanical properties of poly (D,Llactide) by orientation. *Polym. Int.*, 51, 845–851. <https://doi.org/10.1002/pi.988>, 2002.
- Grillo, G., Boffa, L., Binello, A., Mantegna, S., Cravotto, G., Chemat, F., 2019. Data in Brief Analytical dataset of Ecuadorian cocoa shells and beans. *Data Br.* 22, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.129>
- Guehi, T. S., Zahouli, I. B., Ban-Koffi, L., Fae, M. A., Nemlin, J. G., 2010. Performance of

different drying methods and their effects on the chemical quality attributes of raw cocoa material. *Int. J. Food Sci. Technol.* 45, 1564–1571. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02302.x>

Guimarães, I. C., dos Reis, K. C., Menezes, E. G. T., Rodrigues, A.C., da Silva, T. F., de Oliveira, I. R. N., Vilas Boas, E. V. de B., 2016. Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. *Ind. Crops Prod.* 89, 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.024>

Guimarães, M., Botaro, V. R., Novack, K. M., Teixeira, F. G., Tonoli, G. H. D., 2015. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. *Ind. Crops Prod.* 70, 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.014>.

Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J., 2010. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev.* 110, 3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>

Hakkarainen, T., Koivuniemi, R., Kosonen, M., Escobedo-Lucea, C., Sanz-Garcia, A., Vuola, J., Valtonen, J., Tammela, P., Mäkitie, A., Luukko, K., Yliperttula, M., Kavola, H., 2016. Nanofibrillar cellulose wound dressing in skin graft donor site treatment. *J. Control. Release.* 244, 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.07.053>

Herlina Sari, N., Wardana, I. N. G., Irawan, Y. S., E. Siswanto, E. 2018. Characterization of the chemical, physical, and mechanical properties of NaOH-treated natural cellulosic fibers from corn husks, *Journal of Natural Fibers* 15, 545–558.

Herman, C., Spreutels, L., Turomzsa, N., Konagano, E.M., Haut, B., 2018. Convective drying of fermented Amazonian cocoa beans (*Theobroma cacao* var. *Forasteiro*). Experiments and mathematical modeling. *Food Bioprod. Process.* 108, 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.01.002>

Huang, C., Guo, H., Xiong, L., Wang, B., Shi, S., 2016. Using wastewater after lipid fermentation as substrate for bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus*. *Carbohydr. Polym.* 136, 198–202. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.043>

Hubbe, M. A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., Rojas, O. J. 2017. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. *BioResources*, 12, 2143–2233. <https://doi.org/10.15376/biores.12.1.2143-2233>.

Hung, L., Chen, J., Huang, S., Lee, R., Su, M., 2000. Cardioprotective effect of resveratrol, a natural antioxidant derived from grapes. *Cardiovascular Research* 47, 549–555.

Ishikawa, A., Okano, T., Sugiyama, J. 1997. Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III and IVI. *Polymer*, 38, 463–468. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861\(96\)00516-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861(96)00516-2).

Isikgor, F. H., Becer C. Remzi, B. C., 2015. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers, *Polym. Chem.*, 6, 4497–4559. <https://doi.org/10.1039/C5PY00263J>.

Islam, N., Proma, S., Rahman, A., Chakraborty, A., 2017. Preparation and Biodegradation of Nanocellulose Reinforced Polyvinyl Alcohol Blend Films in Bioenvironmental Media. *Chem. Sci. Int. J.* 19, 1–8. <https://doi.org/10.9734/csji/2017/32570>

Jiang, S., Liu, C., Wang, X., Xiong, L., Sun, Q., 2016. Physicochemical properties of starch nanocomposite films enhanced by self-assembled potato starch nanoparticles. *LWT - Food Sci. Technol.* 69, 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.01.053>

- 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>
- Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., 2015. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues : a review. *Celulose* 22 , 935 – 969. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0551-0>
- Jozala, A. F., Lencastre-novaes, L. C. De, Lopes, A. M., Santos-ebinuma, V. D. C., Mazzola, P. G., Pessoa-jr, A., 2016. Bacterial nanocellulose production and application : a 10-year overview. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 100, 2063–2072 <https://doi.org/10.1007/s00253-015-7243-4>.
- Kamei, M., Nishimura, H., Takahashi, T., Takahashi, N., Inokuchi, K., Mato, T., Takahashi, K. 2015. Anti-influenza virus effects of cocoa. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 4, 1150–1158. doi:10.1002/jsfa.7197.
- Kapu, N. S., Trajano, H. L., 2014. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers’ experiences. *Biofuels, Bioprod. Biorefining.*, 6, 246–256. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Kargarzadeh, H., Sheltami, R. M., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., 2014. Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite. *Polymer (Guildf)*. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.054>.
- Kaushik, M., Moores, A. 2016. Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis, *Green Chem.*, 18, 622–637. <https://doi.org/10.1039/C5GC02500A>.
- Khan, S. U., Qayyum, A., Salahudin, Izharullah, AkhtarKayani, M., Arshad, F.M., 2015. The Dark Chocolate against Angiogenesis? *J Cancer Prev Curr Res.*, 2. 00050. <https://doi.org/10.15406/jcpcr.2015.02.00050>.
- Kim, J., Son, J. E., Jung, S. K., Kang, N. J., Lee, C. Y., Lee, K. W., Lee, H. J., 2010. Cocoa polyphenols suppress TNF- α -induced vascular endothelial growth factor expression by inhibiting phosphoinositide 3-kinase (PI3K) and mitogen- activated protein kinase kinase-1 (MEK1) activities in mouse epidermal cells, *British Journal of Nutrition.*,104, 957–964. <https://doi.org/10.1017/S0007114510001704>
- Kim, K. H., Lee, K. W., Kim, D. Y., Park, H. H., Kwon, I. B., Lee, H. J., 2004. Extraction and fractionation of glucosyltransferase inhibitors from cacao bean husk. *Process Biochem.* 39, 2043–2046. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.10.006>
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A., 2011. Reviews Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials Angewandte. *Green Nanomater.* 50, 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>
- Kumar, R., Sharma, R. K., Singh, A. P., 2018. Grafted cellulose: a bio-based polymer for durable applications. *Polym. Bull.* 75, 2213–2242. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2136-6>
- Kumar, V., Pathak, P., Bhardwaj, N.K., 2020. Waste paper: An underutilized but promising source for nanocellulose mining. *Waste Manag.* 102, 281–303. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.041>
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J., 2012. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.* 90, 735–764.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>.

Lee, H. V., Hamid, S. B. A., Zain, S. K. 2014. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process, *Sci. World J.*, 1, 1–20. <https://doi.org/10.1155/2014/631013>.

Lefeber, T., Janssens, M., Camu, N., De Vuyst, L., 2010. Kinetic analysis of strains of lactic acid bacteria and acetic acid bacteria in cocoa pulp simulation media toward development of a starter culture for cocoa bean fermentation. *Appl. Environ. Microbiol.* 76, 7708–7716. <https://doi.org/10.1128/AEM.01206-10>

Leite, P., Silva, C., Salgado, J. M., Belo, I., 2019. Simultaneous production of lignocellulolytic enzymes and extraction of antioxidant compounds by solid-state fermentation of agro-industrial wastes. *Ind. Crops Prod.* 137, 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.044>.

Lessa, O.A., Reis, N. dos S., Leite, S.G.F., Gutarra, M.L.E., Souza, A.O., Gualberto, S.A., de Oliveira, J.R., Aguiar-Oliveira, E., Franco, M., 2018. Effect of the solid state fermentation of cocoa shell on the secondary metabolites, antioxidant activity, and fatty acids. *Food Sci. Biotechnol.* 27, 107–113. <https://doi.org/10.1007/s10068-017-0196-x>

Li, Y., Liu, Yongzhuang, Chen, W., Wang, Q., Liu, Yixing, Li, J., Yu, H., 2016. Facile extraction of cellulose nanocrystals from wood using ethanol and peroxide solvothermal pretreatment followed by ultrasonic nanofibrillation. *Green Chem.* 18, 1010–1018. <https://doi.org/10.1039/c5gc02576a>.

Lima, L. J. R., Almeida, M. H., Rob Nout, M. J., Zwietering, M. H. 2011. Theobroma cacao L., “The Food of the Gods”: Quality determinants of commercial cocoa beans, with particular reference to the impact of fermentation. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 51, 731–761. <https://doi.org/10.1080/10408391003799913>.

Lin, N., Dufresne, A., 2014. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *Eur. Polym. J.* 59, 302–325. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025>.

Liu, D. Y., Sui, G. X., Bhattacharyya, D., 2014. Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films. *Compos. Sci. Technol.* 99, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.05.001>

Liu, W., Misra, M., Askeland, P., Drzal, L. T., Mohanty, A. K. 2005. ‘Green’ composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: fabrication and properties evaluation. *Polymer*, 46, 2710–2721. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.027>.

Lu, P., Hsieh, Y., 2012. Cellulose isolation and core – shell nanostructures of cellulose nanocrystals from chardonnay grape skins. *Carbohydr. Polym.* 87, 2546–2553. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.023>

Magalhães, W. L. E., Claro, F. C., de Matos, M., Lengowsk, E. C. 2017. Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal. Colombo:Embrapa Florestas. ISSN 1980-3982.

Maisanaba, S., Pichardo, S., Puerto, M., Praena, D. G., Cameán, A. M., Jos, A. 2015. Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: A review. *Environ. Res*, 138, 233-254. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.12.024>.

Malucelli, L. C., Lacerda L. G., Dziedzic, M., Filho, M. A. S. C. 2017. Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: a review of recent

- research. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 16, 131–145. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-017-9423-4>.
- Mansur, D., Tago, T., Masuda, T., Abimanyu, H., 2014. ScienceDirect Conversion of cacao pod husks by pyrolysis and catalytic reaction to produce useful chemicals. *Biomass and Bioenergy*. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.065>
- Martelli-Tosi, M., Torricillas, M. D. S., Martins, M.A., Assis, O. B. G. D., TapiaBlácido, D. R., 2016. Using commercial enzymes to produce cellulose nanofibers from soybean straw. *J. Nanomater.* 1–10. <https://doi.org/10.1155/2016/8106814>.
- Martínez, R., Torres, P., Meneses, M. A., Figueroa, J. G., Pérez-Álvarez, J. A., Viuda-Martos, M. 2012. Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. *Food Res. Int.*, 49, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.08.005>.
- Martínez, R., Torres, P., Meneses, M.A., Figueroa, J.G., Pérez-álvarez, J.A., Viuda-martos, M., 2012. Chemical , technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. *Food Res. Int.* 49, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.08.005>.
- Mathew, A. P., Thielemans, W., Dufresne, A. 2008. Mechanical properties of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 4065–4074. <https://doi.org/10.1002/app.28623>.
- Matsumoto, M., Tsuji, M., Okuda, J., Sasaki, H., Nakano, K., Osawa, K., Shimura, S., Ooshima, T., 2004. Inhibitory effects of cacao bean husk extract on plaque formation in vitro and in vivo. *Eur. J. Oral. Sci.*, 112, 249–252. [https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.2004.00134.x](https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.2004.00134.x)
- Mesquita, J. P., Donnici, C. L., Teixeira, I. F., Pereira, F. V. 2012. Bio-based nanocomposites obtained through covalent linkage. *Rev Environ Sci Biotechnol.*, 16, 131–145 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.025>.
- Miao, C., Hamad, W. Y. 2013. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose*, 20, 2221–2262. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0007-3>.
- Miao, C., Hamad, W. Y., 2019. Critical insights into the reinforcement potential of cellulose nanocrystals in polymer nanocomposites, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.* 23 (4), 100761.
- Minelli, M., Baschetti, M. G., Doghieri, F. Ankerfors, M., Lindstrom, T., Siro I., Plackett, D. 2010. Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films. *J. Membr. Sci.*, 358, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.030>.
- Moniri, M., Boroumand Moghaddam, A., Azizi, S., Abdul Rahim, R., Bin Ariff, A., Zuhainis Saad, W., Navaderi, M., Mohamad, R., 2017. Production and status of bacterial cellulose in biomedical engineering. *Nanomater.* 7, 257. <https://doi.org/10.3390/nano7090257>.
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3941–3994. <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>.
- Morais, J.P.S., de Freitas Rosa, M., Nascimento, L.D., Do Nascimento, D.M., Cassales, A.R., 2013. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydr. Polym.* 91, 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.010>.

- Mousa, M. H., Dong, Y., Davies, I. J. 2016. Recent advances in bionanocomposites: preparation, properties, and applications, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 65, 225–254. <https://doi.org/10.1080/00914037.2015.1103240>.
- Mu, R., Hong, X., Ni, Y., Li, Y., Pang, J., Wang, Q., et al. (2019). Recent trends and applications of cellulose nanocrystals in food industry. *Trends in Food Science Technology*, 93, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.013>.
- Murthy, P. S., Naidu, M. M. (2010). Recovery of Phenolic Antioxidants and Functional Compounds from Coffee Industry By-Products. *Food Bioprocess Tech.*, 5, 897–903. <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0363-z>.
- Nasir, M., Hashim, R., Sulaiman, O., Asim, M., 2017. Nanocellulose: Preparation methods and applications, Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00011-5>.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., Pignon, F., 2016. Current Progress in Rheology of Cellulose Nanofibril Suspensions. *Biomacromolecules*. 17, 2311–2320. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00668>.
- Neto, W.P.F., Silvério, H.A., Dantas, N.O., Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-Soy hulls. *Ind. Crops Prod*. 42, 480–488. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>.
- Nie, G., Zhu, Z., Liu, F., Nie, Z., Ye, Y., 2015. Co-Production of Nattokinase and Poly (γ - Glutamic Acid) Under Solid-State Fermentation Using Soybean and Rice Husk. *Braz. Arch. Biol. Technol*. 58. 718-724. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132015050172>
- Ntiamoah, A., Afrane, G. 2008. Environmental impacts of cocoa production and processing in Ghana: life cycle assessment approach. *J. Clean. Prod*, 16, 1735–1740. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.11.004>.
- Nuruddin, M. d., Mahesh Hosur, M. d., Uddin, J., Baah, D., Jeelani, S., 2016. A novel approach for extracting cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass by ball milling combined with chemical treatment. *J. Appl. Polym. Sc.*, 42990, 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.42990>.
- Ofori-boateng, C., Lee, K.T., 2013. The potential of using cocoa pod husks as green solid base catalysts for the transesterification of soybean oil into biodiesel : Effects of biodiesel on engine performance. *Chem. Eng. J*. 220, 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.046>.
- Ogawa, K., Yui, T. 1998. X-ray diffraction study of polysaccharides. In: DUMITRIU, S. Polysaccharides: Strutral diversity and functional versatility. 1. ed. [S.l.]: Marcel Dekker INC, 1998.
- Oliveira, F. B. De, Bras, J., Teresa, M., Pimenta, B., Aprigio, A., Belgacem, M. N., 2016. Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. *Ind. Crop. Prod*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.064>.
- Oliveira, L., Cordeiro, N., Evtuguin, D. V, Torres, I. C., Silvestre, A. J. D., 2007. Chemical composition of different morphological parts from ‘ Dwarf Cavendish ’ banana plant and their potential as a non-wood renewable source of natural products. *Ind. Crop. Prod*, 26, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.03.002>.
- Parra, D. F., Tadini, C. C., Ponce, P., Lugão, A. B., 2004. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydr. Polym*. 58, 475–

481. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.021>

Paschoal, G.B., Muller, C.M.O., Carvalho, G.M., Tischer, C.A., Mali, S., 2015. Quim. Nova., Quim. Nov. 38, 478–482. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150029>.

Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., Guan, G., 2018. Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resour. Convers.* 1, 32–43. <https://doi.org/10.1016/J.CRCON.2018.05.004>.

Plaza-Recobert, M., Trautwein, G., M.Pérez-Cadenas, Alca~niz-Monge, J., 2017. Microporous and Mesoporous Materials Preparation of binderless activated carbon monoliths from cocoa bean husk. *Microporous Mesoporous Mater.* 243, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.015>.

Rambabu, N., Panthapulakkal, S., Sain, M., Dalai, A. K., 2015.). Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions. *Ind. Crop. Prod.* 83, 746–754. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.083>.

Razera, I. A. T., Frollini, E. 2003. Composites based on jute fibers and phenolic matrices: Properties of fibers and composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1077–1085. <https://doi.org/10.1002/app.13224>.

Rehman, N., de Miranda, M. I. G., Rosa, S. M. L., Pimentel, D. M., Nachtigall, S. M. B., Bica, C. I. D. 2013. Cellulose and Nanocellulose from Maize Straw: An Insight on the Crystal Properties. *Journal of Polymers and the Environment*. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0624-9>.

Rosa, M. F., Medeiros, E. S., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C., Glenn, G., Orts, W. J., Imam, S. H., 2010. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydr. Polym.* 81, 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>.

Ryu J. H., Han N. K., Lee J. S., Jeong Y. G. 2019. Microstructure, thermal and mechanical properties of composite films based on carboxymethylated nanocellulose and polyacrylamide. *Carbohydr. Polym.* 211:84–90. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.109>.

Saidi, R., Pol, P., Gannoun, H., Ben, L., Miladi, B., Hamdi, M., Bouallagui, H., Auria, R., 2017. Biohydrogen production from hyperthermophilic anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes in seawater : Simplification of the culture medium of *Thermotoga maritima*. *Waste Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.042>.

Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Dufresne, A. 2005. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*. 6, 612–626. <https://doi.org/10.1021/bm0493685>.

Santos, R. M. dos, Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2013. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Ind. Crops Prod.* 50, 707–714. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.049>.

Saurabh, C. K., Gupta, S., Bahadur, J., Mazumder, S., Variyar, P. S., Sharma, A. 2013. Radiation dose dependent change in physiochemical, mechanical and barrier properties of guar gum-based films. *Carbohydr. Polym.*, 98, 1610–1617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.041>

Segal, L., Creely, J. J., Martin Jr., A. E. Conrad, C. M. 1959. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.*, 29, 786-794. <http://dx.doi.org/10.1177/004051755902901003>.

Sharma A., Thakur M., Bhattachary M., Mandal T., Goswami S. 2019. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. *Biotechnol. Rep.*, 21. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00316>.

Silvério, H. A., Neto, W. P. F., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Ind. Crop. Prod.* 44, 427–436. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.014>

Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., 2010. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers.* 2, 728–765. <https://doi.org/10.3390/polym2040728>.

Smullen, J., Koutsou, G. A., Foster, H. A., Zumbé, A., Storey, D. M., 2007. The Antibacterial Activity of Plant Extracts Containing Polyphenols against *Streptococcus mutans*. *Caries Res.* 41, 342–349. <https://doi.org/10.1159/000104791>.

Soman, S., Chacko, A. S., Prasad, V. S., Anju, P., Surya, B. S., Vandana, K., 2018. Self-assembly of oleylamine modified nano-fibrillated cellulose from areca husk fibers into giant vesicles. *Carbohydr. Polym.* 182, 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.010>.

Souza, L. O., Lessa, O. A., Dias, M. C., Tonoli, G.H.D., Rezende, D. V. B., Martins, M. A., Neves, I. C. O., de Resende, J. V., Carvalho, E. E. N., de Barros Vilas Boas, E. V., de Oliveira, J. R., Franco, M., 2019. Study of morphological properties and rheological parameters of cellulose nanofibrils of cocoa shell (*Theobroma cacao L.*). *Carbohydr. Polym.* 214, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.037>.

Souza, P. A., Moreira, L. F., Sarmiento, D. H. A., da Costa, F. B. (2018). Cacao— *Theobroma cacao*. *Exotic Fruits*, 69–76. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803138-4.00010-1>

Spence, K. L., Venditti, R. A., Habibi, Y., Rojas, O. J., Pawlak, J. J., 2010. Bioresource Technology The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps : Mechanical processing and physical properties. *Bioresour. Technol.* 101, 5961–5968. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.104>.

Tammelin, T., Vartiainen, J. 2014. Nanocellulose Films and Barriers. *Handbook of Green Materials*, 1, 213–229. https://doi.org/10.1142/9789814566469_0044.

Tao, P., Zhang, Y., Wu, Z., Liao, X., Nie, S., 2019. Enzymatic pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from bagasse pulp: Transition of cellulose crystal structure. *Carbohydr. Polym.* 214, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.012>.

The International Cocoa Organization, 2021. Products that can be made from cocoa. URL <https://www.icco.org/faq/52-by-products/115-products-that-can-be-made-from-cocoa.html> (acessado em 12-01-21)

Thomas, B., Raj, M. C., Athira, B. K., Rubiyah, H. M., Joy, J., Moores, A., Drisko, G. L., Sanchez, C., 2018. Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. *Chem. Rev.* 118, 11575–11625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00627>

Thomas, P., Duolikun, T., Rumjit, N. P., Moosavi, S., Lai, C. W., Bin Johan, M. R., Fen, L. B. 2020. Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and

future prospects. *J Mech Behav Biomed Mater*, 103884. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103884>

Vásquez, Z. S., de Carvalho Neto, D. P., Pereira, G. V. M., Vandenberghe, L. P. S., de Oliveira, P. Z., Tiburcio, P. B., Rogez, H. L. G., Góes Neto, A., Soccol, C. R., 2019. Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review. *Waste Manag.* 90, 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.030>.

Verlinden, R. A. J., Hill, D. J., Kenward, M. A., Williams, C. D., Radecka, I. 2007. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *J. Appl. Microbiol.*, 102, 1437–1449. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2007.03335.x>.

Vijayalakshmi, K., Neeraja, C. Y. K., Kavitha, A., Hayavadana, J. 2014. Abaca fibre. *Trans. Eng. Sci.*, 2, 16-19. ISSN: 2347-1964.

Vilela, C., Silvestre, A. J. D., Figueiredo, F. M. L., Freire, C. S. R., 2019. Nanocellulose-based materials as components of polymer electrolyte fuel cells. *J. Mater. Chem. A* 7, 20045–20074. <https://doi.org/10.1039/c9ta07466j>.

Vriesmann, L.C., Amboni, R.D. de M.C., Petkowicz, C.L. de O., 2011. Cacao pod husks (*Theobroma cacao L.*): Composition and hot-water-soluble pectins. *Ind. Crops Prod.* 34, 1173–1181. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.04.004>

Wang, Y., Wei, X., Li, J., Wang, F., Wang, Q., Kong, L. 2013. Homogeneous isolation of nanocellulose from cotton cellulose by high pressure homogenization, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, 1, 49–52. <http://dx.doi.org/10.4236/msce.2013.15010>.

Wang, Y., Zhang, L., Liu, W., Cui, C., Hou, Q., 2019. Fabrication of optically transparent and strong nanopaper from cellulose nanofibril based on corncob residues. *Carbohydr. Polym.* 214, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.035>.

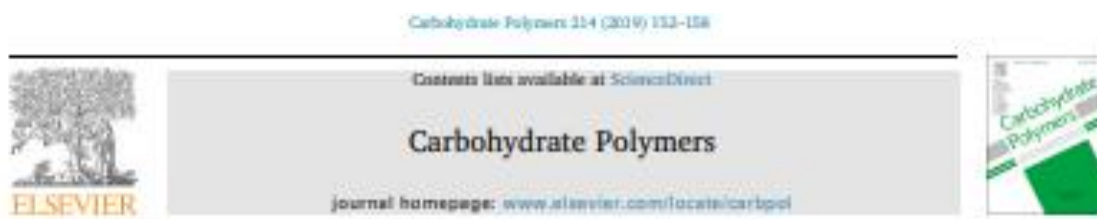
Yang, J., An, X., Liu, L., Tang, S., Cao, H., Xu, Q., Liu, H. 2020. Cellulose, hemicellulose, lignin, and their derivatives as multi-components of bio-based feedstocks for 3D printing. *Carbohydr. Polym.* 116881. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116881>.

Zabed, H., Sahu, J. N., Boyce, A. N., Faruq, G. 2016. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: an overview on feedstocks and technological approaches, *Renew. Sustain. Energy Ver.*, 66, 751–774. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.038>.

Zanchetta, G., Rocchi, E., Piazza, L., 2017. Seeing is believing: coupling between liquid crystalline ordering and rheological behaviour in Cellulose Nanocrystals suspensions. *Chem. Eng. Trans.* 57, 1933–1938. <https://doi.org/10.3303/CET1757323>.

CAPÍTULO 2 - Study of morphological properties and rheological parameters of cellulose nanofibrils of cocoa shell (*Theobroma cacao* L.)

Souza, L. O., Lessa, O. A., Dias, M. C., Tonoli, G. H. D., Rezende, D. V. B., Martins, M. A., Neves, I. C. O., Resende, J. V., Carvalho, E. E. N., Vilas Boas, E. V., de Oliveira, J. R., Franco, M. 2019. Study of morphological properties and rheological parameters of cellulose nanofibrils of cocoa shell (*Theobroma cacao* L.). *Carbohydr. Polym.*, 214:152–158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.037>.



Study of morphological properties and rheological parameters of cellulose nanofibrils of cocoa shell (*Theobroma cacao* L.)



Lucas Oliveira Souza^a, Ozana Almeida Lessa^b, Matheus Cordazzo Dias^c, Gustavo Henrique Denzin Tonoli^c, Denilde Vilas Bôas Rezende^d, Maria Alice Martins^e, Isabelle Cristina Oliveira Neves^f, Jaime Vilela de Resende^g, Elisângela Elena Nunes Carvalho^g, Eduardo Valério de Barros Vilas Boas^g, Julieta Rangel de Oliveira^h, Marcelo Franco^{i,*}

^a Post-Graduation Program in Engineering and Food Science, State University of Southern Bahia, 45700-000, Espírito Santo, Brazil

^b Post-Graduation Program in Chemical and Biochemical Process Technology, Federal University of Rio de Janeiro, 21949-900, Rio de Janeiro, Brazil

^c Department of Food Science, Federal University of Lavras, 37200-000, Lavras, Brazil

^d Nanotechnology National Laboratory for Agriculture, Embrapa Instrumentação, 12260-970, São Carlos, Brazil

^e Department of Food Science, Federal University of Lavras, 37200-000, Lavras, Brazil

^f Laboratory of Biotransformation and Organic Biocatalysis, Department of Exact Sciences and Technology, State University of Santa Cruz, 45624-070, Ilhéus, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Waste
Defibrillation
Morphological
Micrographs
Cellulose nanofibrils

ABSTRACT

Cocoa shell was evaluated as a precursor for cellulose nanofibrils (NFCs) using mechanical defibrillation. Its morphology was analyzed using optical microscopy and scanning electron microscopy with field emission. Rheological and mechanical behaviour were evaluated through flow curves with a strain rate ranging from 0 to 300 s⁻¹ at 25 °C and by means of oscillatory frequency sweeps (0.01 Hz–10 Hz) and shear stress (3 Pa). The thermal-mechanical behaviour was determined by a temperature sweep with a heating rate of 3 °C min⁻¹ and a temperature range of 25 °C–160 °C. Micrographs identified the presence of protofibrils with a mean diameter of 23.34 nm. The flow curve showed the characteristic behaviour of a pseudoplastic fluid. The storage modulus (G') and the loss modulus (G'') were dependent on the frequency applied, indicating that the material exhibits a weak gel characteristic. The viscoelastic characteristics were influenced by temperature. Therefore, cocoa shell is a new alternative in the production of nanocellulose.

CAPÍTULO 3 - Estudo comparativo sobre filmes nanocelulósicos à base fibras branqueadas reforçadas por nanofibrilas celulósicas da casca da amêndoa de cacau

SOUZA, L. O. Estudo comparativo sobre filmes nanocelulósicos à base fibras branqueadas reforçadas por nanofibrilas celulósicas da casca da amêndoa de cacau. Itapetinga – BA: UESB, 2020. Tese – Tese em Engenharia e Ciências de Alimentos.

Estudo comparativo sobre filmes nanocelulósicos à base fibras branqueadas reforçadas por nanofibrilas celulósicas da casca da amêndoa de cacau

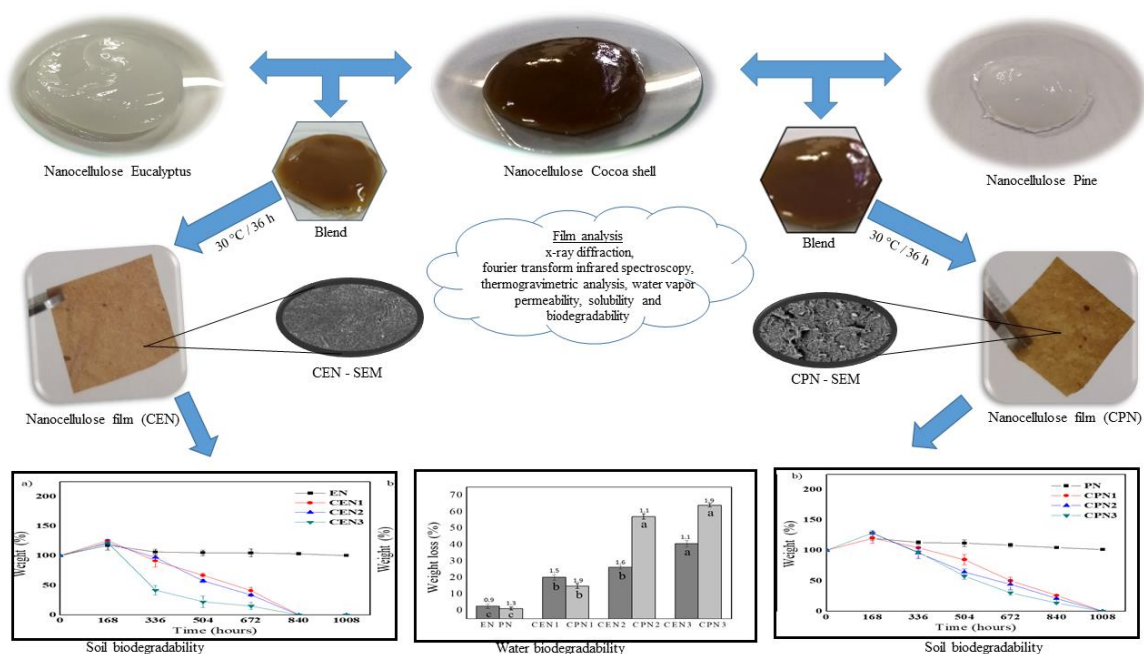
Lucas Oliveira Souza^a, Marcelo Franco^b

^aDepartment of Exact Sciences and Natural, State University of Southwest Bahia, 45700-000, Itapetinga, Brazil.

^bDepartment of Exact Sciences and Technology, State University of Santa Cruz, 45654-370, Ilhéus, Brazil.

*Corresponding Author: Phone = +55 073 3231 4158; Fax = +55 073 3680 5355; e-mail = mfranco@uesc.br

Graphical Abstract



Resumo

O presente trabalho estudou a obtenção de nanofibrilas de celulose de cacau (*Theobroma cacao L.*), pinho (*Pinus sp.*) e eucalipto (*Eucalyptus sp.*) e sua utilização na produção de filmes biodegradáveis. As nanoceluloses de farelo de cacau, eucalipto e pinho foram obtidas após 30 passagens no desfibrilador mecânico, a 1500 rpm e 0,01 mm de abertura entre os discos. As características estruturais dos filmes foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura, infravermelho, difração por raios-X e propriedade mecânica. Enquanto as características físico-químicas foram avaliadas através da análise termogravimétrica, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em água e biodegradabilidade em solo. A análise de microscopia eletrônica de varredura demonstrou que os filmes produzidos com nanoceluloses de eucalipto e cacau, como também as nanoceluloses de pinho com cacau apresentaram irregularidades e aglomerações em suas superfícies e a análise de infravermelho indicou que os filmes sofreram alterações estruturais, além de incorporação de componentes químicos. Enquanto na análise de difração por raios-X e teste mecânico observou-se que ambos os filmes apresentaram redução parcial de cristalinidade e resistência significativamente. A diferente porcentagem de adição da nanoceluloses da casca da amêndoa do cacau nos filmes à base de nanocelulose de eucalipto e pinho aumentaram consideravelmente a concentração de materiais solúveis em água e a capacidade de biodegradação em solo, enquanto a resistência diminuiu significativamente. Portanto, conclui-se que os filmes elaborados neste trabalho atendem as necessidades ecológicas, com baixa riscos de aglomeração e rápida compostagem, além da possibilidade de serem aplicados como alternativas em áreas como revestimentos e farmacêuticas em substituição aos polímeros tradicionais.

Palavras-chave: Biodegradabilidade; biomassa lignocelulósica; reaproveitamento biomateriais.

Abstract

The present work studied the obtaining of nanofibrils from cocoa cellulose (*Theobroma cacao* L.), pine (*Pinus* sp.) And eucalyptus (*Eucalyptus* sp.) And their use in the production of biodegradable films. The cocoa, eucalyptus and pine bran nanocelluloses were obtained after 30 passes in the mechanical defibrillator, at 1500 rpm and 0.01 mm of opening between the discs. The structural characteristics of the films were analyzed using scanning electron microscopy, infrared and X-ray diffraction. While the physical-chemical characteristics were evaluated through thermogravimetric analysis, permeability to water vapor, mechanical property, solubility in water and biodegradability in soil. The scanning electron microscopy analysis showed that the films produced with eucalyptus and cocoa nanocelluloses, as well as the pine with cocoa nanocelluloses showed irregularities and agglomerations on their surfaces and the infrared analysis indicated that the films underwent structural changes, in addition to incorporation chemical components. While in X-ray diffraction analysis and mechanical testing it was observed that both films showed a partial reduction in crystallinity and resistance significantly. The different percentage of addition of nanocelluloses from the cocoa bark in the films based on eucalyptus and pine nanocellulose significantly increased the concentration of water-soluble materials and the biodegradation capacity in soil. Therefore, it is concluded that the films produced in this work meet the ecological needs, with low risk of agglomeration and rapid composting, in addition to the possibility of being applied as alternatives in areas such as coatings and pharmaceuticals to replace traditional polymers.

Keywords: Biodegradability; lignocellulosic biomass; reuse of biomaterials.

Abreviações:

BS, biodegradabilidade em solo; DRX, difração de raios X; FTIR, espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier; MEV, microscópio eletrônico de varredura; NFC, nanofibrilas de celulose; NE, nanocelulose de eucalipto; NP, nanocelulose de pinho; NCC, nanocelulose do farelo de cacau; CEN, filmes elaborados à base de EN com NCC, CPN, filme elaborado à base de PN com NCC, CEN, filme elaborado à base de EN com 50% de NCC; CEN2, filme elaborado à base de EN com 65% de NCC; CEN3, filme elaborado à base de EN com 80% de NCC; CPN1, filme elaborado à base de PN com 50% de NCC; CPN2, filme elaborado à base de PN com 65% de NCC; CPN3, filme elaborado à base de PN com 80% de NCC; PVA, álcool polivinílico; SOL, solubilidade em água; TG, análise termogravimétrica; PVA, permeabilidade ao vapor de água; AC, Ângulo de contato .

1 Introdução

A deposição contínua de materiais tóxicos e não biodegradáveis na natureza por falta de técnicas eficazes de gerenciamento de resíduos está causando sérios desequilíbrios ambientais (Hoyos et al., 2020; Park et al., 2019). Por essa razão, a produção de materiais poliméricos a partir de substâncias biodegradáveis em detrimento dos plásticos convencionais de base petroquímica (como poliestireno, polipropileno e cloreto de polivinila) está se tornando cada vez mais necessária na indústria de alimentos (Saurabh et al., 2013; Ryu et al., 2019). Entretanto, os desafios associados à aplicação de biopolímeros biodegradáveis são elevados, pois eles devem ter propriedades específicas semelhantes aos materiais convencionais, principalmente em termos de propriedades mecânicas e de barreira (Lago et al., 2020)

Neste sentido, as matérias-primas comumente utilizadas para a produção de filmes e revestimentos biodegradáveis na indústria de alimentos são de base lipídica, proteica e polissacarídeo, por apresentarem barreira contra ao vapor de água, essenciais para a preservação de alimentos (Lago et al., 2020). Por exemplo, o amido é um dos biopolímeros natural formado pela condensação das moléculas de glicose e, são utilizados na produção de embalagens para alimentos e revestimentos comestíveis, devido ao seu baixo custo e abundância na natureza, além de ser fácil de manusear (Dai et al., 2020; Parra et al., 2004). Embora apresente inúmeras vantagens, o amido apresenta limitação em termo nutricional e propriedades mecânicas pobres, como baixa flexibilidade e resistência (Assis et al., 2012; Farooq et al., 2020; Mathew et al., 2008).

Portanto, aprimorar as propriedades dos biopolímeros parece ser uma opção promissora, principalmente para a indústria de embalagem. Sendo assim, as fibras de celulose torna excelentes agentes de reforço de baixo custo e atóxicos (Chang et al., 2010; García et al., 2016) por apresentarem alto desempenho em resistência mecânica, elevada propriedade de barreira e estabilidade térmica (Phanthong et al., 2018), quando submetidas a tratamentos químicos, físicos e outros, podem ser clivadas transversalmente ao longo das regiões amorfas, resultando em um material nanocelulósicos com elevada razão de aspecto (relação entre comprimento e largura), área elevada ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$) e um arranjo cristalino quase perfeito.

As nanoceluloses podem ser classificados em três grupos principais, denominados nanocristais de celulose (CNC), nanofibrilas de celulose (CNF) e a celulose bacteriana (CB)

(Kumar et al., 2020). Os CNC são obtidos principalmente por meio da técnica de hidrólise ácida (Habibi et al., 2010). A CNF é obtida através de tratamentos mecânicos (Homogeneização, moagem), químicos (oxidação) e combinação de tratamento mecânico e químico (Abdul Khalil et al., 2014; Nechyporchuk et al., 2016). A BC é produzida extracelularmente por organismos, principalmente pelo fungo *Gluconacetobacter xylinum* (Sheikhi et al., 2019). Portanto, o desenvolvimento filmes com a mistura de nanocelulose de diferentes fontes e características como mecânica, barreira e térmica podem ampliar as opções de agregação de valor de acordo com as melhorias dos componentes individuais.

A pesar dos diferentes tipos de nanocelulose, o recurso mais explorado nos últimos anos foi a desfibrilação mecânica de madeiras do gênero *Eucalyptus sp* e *Pinus sp.*, devido a elevada resistência mecânica, térmica e perfil biodegradável (Dias et al 2019; Tonoli et al., 2016). No entanto, novas fontes de CNFs é sempre relevante devido as diferenças morfológicas que vão gerar materiais com diferentes propriedades, físicas, químicas e biológicas. Característica importante quando se pensa na diversidade de aplicação que os filmes podem ter na indústria de embalagens. Portanto, resíduos agroindustriais de baixo valor agregado, como resíduos de vinícola (Leite et al., 2019), bagaço de cana de açúcar (Saha e Ghosh, 2019), resíduo de manga (Henrique et al., 2013), soja (Flauzino Neto et al., 2013), palha de coco, fibra de beterraba e casca de café (Gabriel et al., 2020) foram constantemente investigados na produção de nanocelulose. Esses subprodutos agrícolas são excelentes fontes de celulose sustentável, renovável, e alta disponibilidade, uma vez que as atividades agrícolas e florestais são comuns em todo o mundo (García et al., 2016; Kallel et al., 2016; Novo et al., 2015)

Na agricultura brasileira, muitos cultivos são considerados geradores de resíduos. Dentre estes, pode-se incluir o cacau (*Theobroma cacao L.*), um fruto muito apreciado e valorizado por seu sabor adocicado, levemente ácido. Após a fermentação e secagem, as amêndoas são torradas e as cascas que as envolvem se desprendem facilmente (Ferreira et al., 2017). Nas agroindústrias e indústrias de chocolate produzem elevadas quantidades de casca de amêndoa de cacau, em torno de 54 % de seu peso de resíduos, os quais não possuem nenhum fim específico, sendo, na maioria dos casos, incinerados ou descartados na natureza (Arlorio et al., 2005). Para o reaproveitamento deste resíduo, estudos e patentes têm sido desenvolvidos, sugerindo aplicações alternativas para este material, devido aos compostos

fenólicos, fibras, e um perfil lipídico, muito semelhante ao da manteiga de cacau (Arlorio et al., 2005; Martínez et al., 2012).

Portanto, este trabalho teve como finalidade a obtenção de blend de nanofibrilas de celulose de cacau (*Theobroma cacao L.*), eucalipto (*Eucalyptus sp.*) e pinho (*Pinus sp.*) e sua utilização para produção de filmes ecológicos (biodegradáveis), além de caracterização estrutural por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, raios-X e caracterização físico-química através de testes de solubilidade, permeabilidade, biodegradabilidade e mecânico.

2 Material e método

2.1 Material celulósico

O resíduo da casca da amêndoa do cacau (*Theobroma cacao L.*) foi fornecido por agroindústrias localizadas no sul da Bahia (Brasil) e seca em estufa (TE-319, Tecnal, Piracicaba, Brasil) com circulação forçada de ar a 65 °C por 24 horas. Em seguida, o resíduo previamente seco foi triturado em moinho de facas Wiley (ACB LABOR, BRASIL®) ao tamanho de partícula de 2.0 mm. A composição química (% , g / 100g de material) do resíduo triturado foi determinada a partir de análise do teor de celulose, lignina e hemicelulose de acordo com a metodologia proposta pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2006). No caso das polpas kraft branqueadas de eucalipto (*Eucalyptus sp.*) e pinho (*Pinus sp.*) com 0,14% e 0,16% de hemicelulose e lignina respectivamente, foram fornecidas pela empresa Klabin S.A (Paraná, Brasil).

2.2 Produção de nanofibrila de celulose (NFCs)

O farelo da casca da amêndoa do cacau foi imerso por 48 horas em água destilada na proporção de 4,0% em peso, para garantir o inchaço da fibra. Em seguida, o resíduo hidratado foi misturado mecanicamente em homogeneizador (Tecnal, Turratec 102 Model, BRASIL®) a 8000 rpm durante 1 hora. A celulose hidratada foi então desfibrilada mecanicamente usando um moedor SuperMassColloider (Masuko Sangyo MKGA6-80, Kawaguchi, Japão) equipado com dois discos de pedra (MKGA6-80) a 1500 rpm (Guimarães et al., 2015a; Scatolino et al., 2017; Tonoli et al., 2016). A corrente elétrica consumida durante cada passagem foi medida e mantida em torno de 4–6 A. Após cada cinco ciclo, uma alíquota foi retirada para análises de

suspensão de nanofibrilas. Portanto, a produção da nanocelulose do farelo de cacau (NCC) foi obtida após 30 ciclo consecutivas pelo desfibrilador. A produção da nanocelulose de eucalipto (EN) e nanocelulose de pinho (PN) seguiram o mesmo procedimento de desfibrilação, porém os materiais celulósicos foram hidratados com água destilada até a proporção de 2.0 % (w/v). Por fim, todas as nanoceluloses (EN, PN e NCC) foram armazenadas a 4 °C. As nanofibrilas de casca da amêndoa do cacau nativas analisadas anteriormente por Souza et al. (2019) tinha diâmetro médio de 23,34 nm, enquanto as fibras de eucalipto e pinus variaram de 15 a 30 nm (Dias et al (2019)).

2.3 Preparo dos filmes

Os filmes nanocelulósicos foram obtidos pela técnica de evaporação de solvente proposto por (Bufalino et al., 2015; Guimarães et al., 2015b). Na Tabela 1 encontra-se as composições de mistura da nanocelulose de eucalipto e pinho com a nanocelulose do resíduo de cacau. Foram misturados 30 ml de suspensão em mixer (Mondial versatile) a 50 rpm em temperatura ambiente (28°C) durante 10 min, em seguida as misturas foram moldadas em placas de acrílico (15 cm de diâmetro) e secas em estufa (TE-319, Tecnal, Piracicaba, Brasil) com circulação forçada de ar a 30 °C durante 36 horas. Após o tempo de secagem, os filmes foram retirados e armazenado em sacos de polietileno e separados por papel para posteriormente serem analisados.

Tabela 1 Concentração de mistura para elaboração dos filmes de nanocelulose de eucalipto (EN), nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes de com diferentes porcentagens de adição de nanocelulose da casca da amêndoa do cacau (NCC).

Amostra	Concentração (% w/w) de mistura (30 ml)		
	EN	PN	NCC
EN	100	-	-
CEN1	50	-	50
CEN2	35	-	65
CEN3	20	-	80
PN	-	100	-
CPN1	-	50	50
CPN2	-	35	65
CPN3	-	20	80

2.4 Características estruturais

2.4.1 Microscopia óptica (OM)

As nanoceluloses (EN, NP e NCC) foram diluídas em água destilada (0,75% m^{-1}) e coradas com uma gota de solução de etanol-safranina (1% v^{-1}). As imagens foram obtidas utilizando o microscópio Olympus BX41 (Tóquio, Japão) acoplado a uma câmera LC Colour PL A662. A dissociação de elementos celulares para as fibras nativas da casca da amêndoa do cacau foi realizada de acordo com (Miranda, M. C., Castelo, 2012). O diâmetro médio foi determinado por análise de imagem digital (ImageJ 1.48 v, Institutos Nacionais de Saúde, EUA).

2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC-Bahia), utilizando um microscópio Jeol, modelo JSM 6510 JEOL SEM, operando a 15 kV. As amostras dos filmes de aproximadamente 0,5 cm^2 foram fixadas nos suportes "STUB" e submetidas à metalização em evaporador de ouro SCD 050 para análise em microscópio. As micrografias eletrônicas foram realizadas com ampliação de 1000x.

2.4.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVAPVA)

A taxa de permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada de acordo com as normas da American Society Testing e Materials Standard - E96-00 – ASTM (Sociedade Americana de Ensaios e Materiais, 2000) (ASTM, 2000), com adaptações. Foram utilizados frascos de vidro de 40 mL e com aberturas na tampa de 13,8 mm de diâmetro, com $\frac{3}{4}$ do seu volume contendo sílica gel previamente seca por 24 horas a 150 °C. Amostras dos filmes, com espessuras conhecidas, foram cortadas com áreas correspondentes à abertura da tampa (5,25 mm) e aplicadas entre as tampas e os frascos. Posteriormente, os frascos âmbar com os filmes foram acomodados em dessecadores herméticos a 23 °C contendo 800 mL de água no interior do dessecador. O experimento foi conduzido em um ambiente controlado a $23 \pm 0,5$ °C. Os frascos foram pesados em balança analítica (BioPrecisa® Electronic Balance; FA - 2104 N) a cada 24 horas por um período de 10 dias. Uma curva de dados foi construída, considerando o ganho de peso da sílica ao longo do tempo de avaliação. A partir de então, foi calculada a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPER), de acordo com a Eq. (1) A taxa de transmissão de vapor de água ($g/m^2.dia^{-1}$) do filme foi determinada a partir da inclinação

do gráfico de variação de peso do frasco vs. tempo. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada conforme Bourtoom e Chinnan, (2008) e Tetens, (1930). Finalmente, a permeabilidade ao vapor de água (PER) foi calculada usando a Eq. (2). Foram realizadas três repetições para cada tratamento.

$$TPER = gt / A \quad (1)$$

Onde: gt é o coeficiente angular da equação reta (regressão linear) e A é a área de permeação (m^2).

$$PER (g.mm/KPa.dia.m^2) = (TPER \times E) / \Delta p \quad (2)$$

Onde: E é a espessura da amostra (mm) e Δp é a pressão de saturação do vapor na temperatura de teste (2,837 kPa)

2.4.4 Solubilidade em água (SW)

Os filmes com 5 cm² de diâmetro foram secos em estufa de secagem com circulação forçada de ar (TE-319, Tecnal, Piracicaba, Brasil) em temperatura de 105 °C por 4 horas. Os filmes secos foram pesados em balança analítica (BioPrecisa®– Balança Eletrônica; FA – 2104 N) e posteriormente imersos em recipiente contendo 30 ml de água destilada sob agitação constante a 50 rpm durante 24 horas à 23 °C. Após este período, as suspensões resultantes foram filtradas e os materiais não solubilizados foram secos em uma incubadora com circulação de ar a 105 °C por 24 horas e pesados posteriormente. A análise foi realizada em triplicata. Em suma, a solubilidade (S) foi calculada pela Eq. (3) proposta por Gontard, Duchez e Cuq, (1994), expressa na seguinte porcentagem:

$$S(\%) = \left(\frac{PI - PF}{PI} \right) * 100 \quad (3)$$

Onde: PI é a massa inicial do material seco e PF é a massa final do material seco não solubilizado.

2.4.5 Ângulo de contato

O ângulo de contato foi medido no equipamento goniômetro (Kruss, DSA25, Hamburgo, Alemanha), com aquisição de imagens e medição dos valores do ângulo de contato pelo software Advanced (Kruss, Hamburgo, Alemanha) equipado com uma microcâmera, operada no ar e à temperatura ambiente (25 °C). As amostras de filmes com dimensões de 3 cm x 10 cm foram colocados em lâmina de vidro na base do equipamento.

Uma gota de água (10 µL) foi aplicada sob as amostras. As imagens foram capturadas pelo equipamento e os valores analisados em Excel® (Silva et al., 2007)

2.4.6 Biodegradabilidade no solo

A biodegradabilidade em solo dos filmes foi realizada de acordo a metodologia proposta por Costa et al. (2017), com adaptações. Inicialmente, os filmes foram cortados em tamanho de 3 cm² e secos em estufa com circulação forçada de ar (TE-319, Tecnal, Piracicaba, Brasil) a 105 °C por 4 horas. Posteriormente, os filmes previamente secos foram pesados em balança analítica (BioPrecisa®– Balança Eletrônica; FA – 2104 N), e 500 g de argila e solo fértil (escala 1/1) foram pesados em recipiente plástico cilíndrico de PVC. Os filmes secos foram dispostos na superfície úmida da mistura de argila e solo fértil. No intervalo de 68h até o tempo máximo de 1008 h os filmes foram removidos, limpos e pesados em balança analítica. Os recipientes cilíndricos contendo os filmes foram mantidos em temperatura controlada (30 ± 2 °C). O perfil de biodegradabilidade em solo foi calculado de acordo a perda de massa em relação ao tempo.

2.4.7 Teste mecânico

As propriedades mecânicas de tração e ruptura foram determinadas em um texturômetro (Stable Micro Systems, TATX2i, Inglaterra), com base na metodologia da American Society for Testing and Material - ASTM d882-00 (American Society for Testing e Materials, 2000)(ASTM, 2000), com adaptações. Para o ensaio de tração, os corpos de prova foram cortados nas dimensões de 25 × 100 mm e ajustados às garras pneumáticas (A / TG) do equipamento. A distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 0,8 mm s⁻¹. Os parâmetros determinados foram resistência à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de Young (MPa). Para o ensaio de punção, os corpos de prova foram cortados nas dimensões de 30 × 30 mm e ajustados ao suporte para a sonda (p / S5) de 5 mm de área de contato com o filme do equipamento. A distância entre a sonda e o corpo de prova foi ajustada manualmente e a velocidade do teste foi de 0,8 mm s⁻¹, por meio da qual foi determinado o parâmetro de força de punção (N).

2.5 Análises químicas

2.5.1 Análise por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Primeiramente foi realizada em espectrômetro infravermelho por transformação de Fourier-Cary 630 FTIR (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA), equipado com célula de reflectância total atenuada (ATR) e detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS). Antes de cada coleta foi realizada uma leitura do espectro de fundo (*background*), em condições padronizadas, sendo subtraído da imagem espectral a imagem espectral do ambiente, para que eventuais alterações não influenciem nas medidas. Posteriormente, foi realizada em modo de absorbância a análise dos componentes químicos dos filmes na região espectral com comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , apodização triangular e 64 varreduras para cada espectro. Todos os espectros foram recolhidos com uma resolução de 4 cm^{-1} a temperatura ambiente ($17\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o tempo de coleta de cada espectro foi de 30 s.

2.5.2 Difração de raios X

A cristalinidade das fibras foi avaliada em equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{Cu.K}\alpha = 0.1518\text{ nm}$ (40 kV. 30 mA). A faixa analisada foi de $2\theta = 2^{\circ}$ a 50° , com passo de 0.05° e tempo de integração de 2 s. Os índices de cristalinidade (I_c) foram estimados segundo metodologia descrita por (Nara e Komiya, 1983). Para o cálculo da área correspondente aos picos característicos da região cristalina das amostras (A_c), uma linha na base desses picos foi plotada no difratograma, enquanto que para o cálculo da área total (A_t), a linha base foi plotada na faixa angular de 16° a 40° . O cálculo das áreas foi estimado com a ajuda do software Origin v.9.0, utilizando a técnica de deconvolução e a função “Fiting”. A cristalinidade relativa foi determinada pela razão entre a área cristalina e a área total obtidas dos difratogramas.

2.5.3 Análise termogravimétrica e Calorimetria de varredura diferencial

A análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria de varredura diferencial (DSC) foram realizadas utilizando um analisador termogravimétrico (TA - série Q - modelo Q 500). Amostras entre 8 mg a 10 mg dos filmes foram colocadas em “STUB” de alumínio e aquecidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Todas as medições foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de $20\text{ mL}/\text{min}$, para evitar qualquer degradação termoxidativa.

2.5.4 Análise de Dados

Foi realizado fatorial 2^4 para avaliar a adição das nanofibrilas de NCC (50% 65% e 80%)

aos filmes à base de eucalipto e pinho (controles). Para cada tratamento, foram realizadas três repetições. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), média, desvio padrão, usando o software SAS – Statistical Analysis Software.

3 Resultados e discussão

3.1 Identificação e composição dos materiais vegetais

A Fig. 1 mostra a casca da amêndoa de cacau triturada obtidas a partir de subproduto de cacau após uma série de condições de processamento, enquanto a Tabela 2 apresenta a composição química de diferentes subprodutos e das celuloses ktaft de eucalipto e pinho. Pode-se observar na imagem da Fig. 1(a) que a casca do cacau apresenta uma coloração da matriz (marrom), diferentemente das celuloses ktaft de eucalipto e pinho que apresentam um aspecto branco (Fig. 1b).

Fig. 1 (a) Farelo da casca da amêndoa do cacau (*Theobroma cacao L.*) triturado ao tamanho de 2.0 mm e, (b) celulose de eucalipto e pinho fornecida pela empresa Klabin S.A



Em relação ao percentual de celulose e hemicelulose, a casca do cacau apresentou cerca de 27,15% e 10,60% respectivamente, o que difere da composição química do eucalipto e do pinho. Além disso, o percentual de lignina esteve quase ausente na polpa ktaft, enquanto a casca do cacau apresentou um valor superior a 21%. Em comparação com outros materiais celulósicos, a casca da amêndoa do cacau apresentou maior valor de celulose do que a cevada (23%) (Felipe et al. , 2003) e, perto do sabugo de milho (31,7%) (Cruz et al. , 2000) e da casca de aveia (30,51); (Tamanini e Celia, 2004). Enquanto o percentual de hemicelulose, à cevada, sabugo de milho e bagaço de cana apresentaram maior concentração, em contrapartida, a concentração de lignina na casca da amêndoa do cacau foi consideravelmente maior, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Composição química de subprodutos vegetais não tratados e celulose da casca de cacau, eucalipto e pinho.

Materiais celulósicos	Composição (% m/m) a base seca			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Referência
Cascada amêndoa do cacau	27,15	10,60	22,83	Autor
Eucalipto Kraft	84,1 ± 0,1	15,7 ± 0,3	0,2 ± 0,1	(Dias et al., 2019)
Pinho Kraft	83,2 ± 1,7	16,7 ± 1,0	0,2 ± 0,1	(Dias et al., 2019; Gabriel et al., 2020)
Bagaço de cana	39,5 ± 1,08	23,4 ± 1,24	21,0 ± 0,95	Gabriel et al 2020
Casca de aveia	30,51	28,63	23,09	(Tamanini e Celia de Oliveira Haully, 2004),
Cevada	23,0	32,7	20,7	(Cruz et al., 2000)
Sabugo de milho	31,7	34,7	20,3	(Cruz et al., 2000)

3.2 Microscopia óptica (MO)

A análise de MO foi realizada para observar o desenvolvimento morfológico das fibras da casca da amêndoa de cacau, eucalipto e pinho durante a homogeneização de alto cisalhamento em desfibrilação mecânica. Portanto, a Fig. 2(a) mostra que as fibras na casca da amêndoa de cacau não apresentaram aglomerações, diferentemente das fibras do eucalipto e pinho que foram estruturalmente heterogêneas e susceptíveis ao emaranhamento e aglomeração, conforme mostra a Fig. 2 (b, c). Cumpre salientar que as fibras de pinho são naturalmente maiores do que as fibras de eucalipto, o que as torna mais suscetíveis a realizações de ligações de hidrogênio e interações de Van Der Waals entre os grupos -OH da celulose, que conseqüentemente induziram para maior formação de fibras agregadas (Dias et al., 2019).

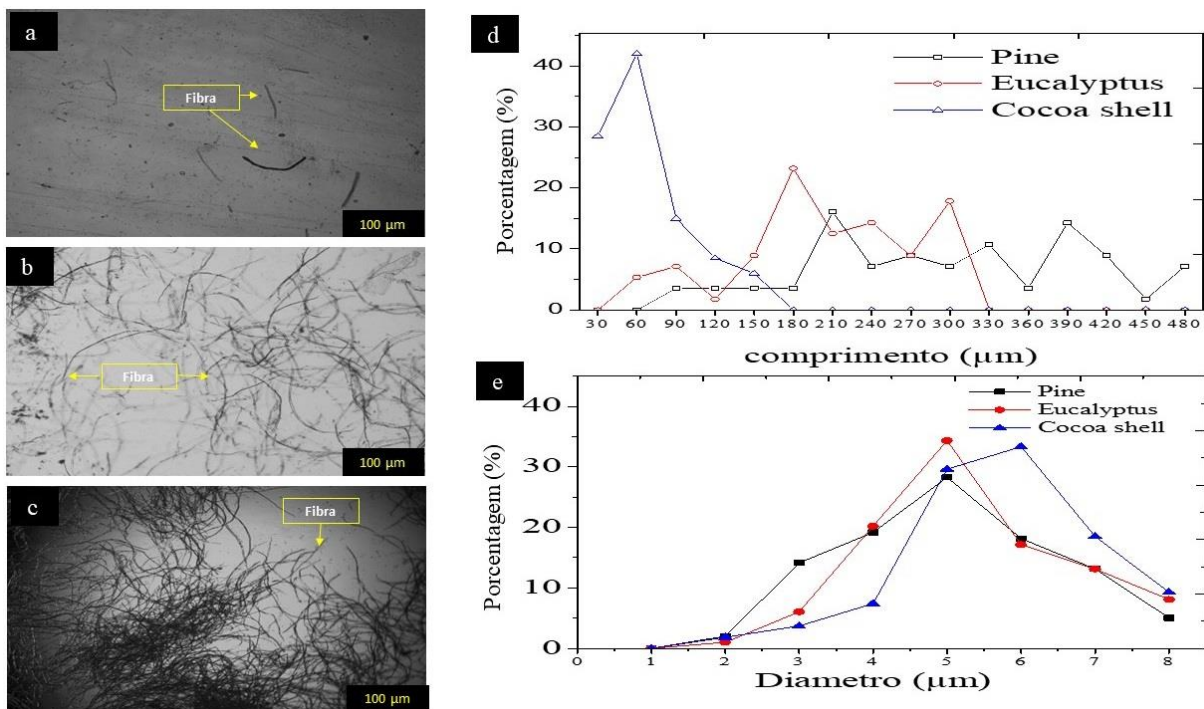
Em relação as dimensões estruturais das fibras da casca da amêndoa do cacau, eucalipto e pinho antes do procedimento de desfibrilação, várias medidas de leitura foram realizadas a partir das imagens de OM, como mostra na Fig. 2(d). Portanto, as fibras do resíduo da casca de cacau foram as que apresentaram a maior uniformidade no comprimento das fibras, cerca de 30-80 µm, diferentemente do comprimento das fibras de eucalipto e pinho que foram avaliadas fora da zona de aglomeração e por esta razão concentram-se em torno de 150-180 µm e 180-210 µm, respectivamente.

Em comparação a outros resíduos celulósicos, os valores de comprimento das fibras da casca da amêndoa do cacau foram inferiores aos valores encontrados pelas fibras da casca de

soja (50-170 μm) (Ferrer et al., 2016) e fibras do resíduo de abacaxi (300 - 900 μm) (Alwani et al., 2015). No entanto, as medidas de comprimento das fibras de eucalipto e pinho indicaram ser próximas as fibras da casca de soja e inferiores às fibras do resíduo de abacaxi.

Em relação ao diâmetro, as fibras de eucalipto e pinho apresentaram a concentração média entre 4 - 5 μm , diferente das fibras de casca da amêndoa do cacau que, concentraram-se em 5 - 6 μm (Fig. 2e). A medida de diâmetro apresentada pela casca da amêndoa do cacau foi próxima as fibras da casca de soja (6 - 8 μm), palha de arroz (8-15 μm) (Reddy e Yang, 2006). No entanto, o diâmetro das fibras eucalipto e pinho foram inferiores as fibras puras de algodão (14 - 30 μm) (Oun e Rhim, 2015) e *Helicteres isora* (10 - 20 μm) (Chirayil et al., 2014). Por fim, as diferenças de escala de comprimento e diâmetro que coexistem nas fibras de casca da amêndoa do cacau, eucalipto e pinho deve-se a característica morfologia do material celulósico, bem como a quantidade monômero da celobiose na formação das cadeias de celulose, visto que o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias celulósicas determina as dimensões estruturais (comprimento e diâmetro) das microfibrilas, que se agregam de forma organizada na formação das fibras de celulose (Moon et al., 2011).

Fig. 2 Imagem de micrografia óptica (MO) da fibra de: (a) casca da amêndoa do cacau, (b) eucalipto e (c) pinho, (d) distribuição de comprimento das fibras de casca da amêndoa do cacau, eucalipto e pinho e, (e) distribuição de largura das fibras da casca da amêndoa do cacau, eucalipto e pinho.

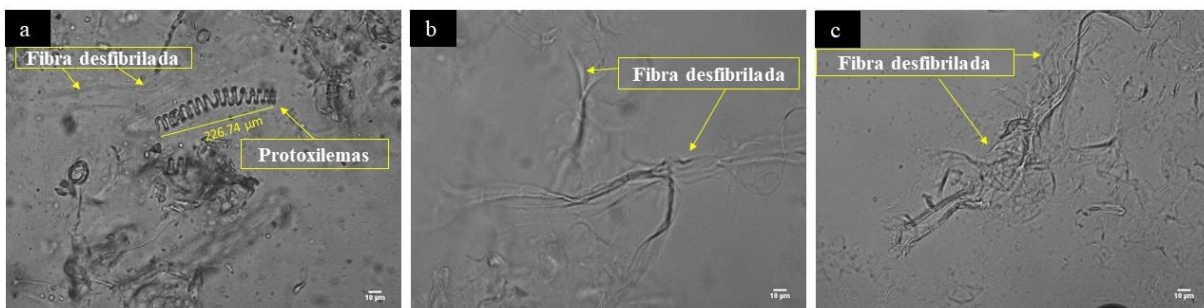


A Fig.3 (a) mostra a imagem de MO da casca da amêndoa de cacau submetida ao homogeneizador mecânico de alto cisalhamento. Pode-se observar na imagem de MO a

presença de nano/microfibrila, como também de células condutoras de água e nutrientes, que são identificados como traqueide (fibras curtas) devido às suas características estruturais em forma de hélices (Chacón et al., 2016). Além disso, a força de cisalhamento aplicada pelo desfibrilador reduziu o diâmetro médio dos traqueides (5-6 μm) em aproximadamente 23,34 nm, conforme relatado por Souza et al. (2019).

As suspensões desfibriladas de eucalipto e pinho exibiram o mesmo comportamento que a nanocelulose produzida a partir da casca da amêndoa do cacau, devido à redução do tamanho das fibras para níveis nanométricos, conforme mostrado na Figura 3 (c, b). Dessa forma, as fibras do eucalipto e pinho que se encontravam aglomeradas e emaranhadas foram individualizadas com a força de cisalhamento aplicado pelo desfibrilador. Segundo Dias et al. (2019) ao investigarem o processo de desfibrilação das fibras de eucalipto e pinho, observaram que nano/microfibrilas com diâmetro médio de 15-30 nm foram produzidas entre 15-30 ciclos no desfibrilador, assim como a nanocelulose produzida a partir do bagaço de cana (Tao et al., 2019) e sabugo de milho (Wang et al., 2019) com diâmetro entre 15-20 nm. Portanto, o processo de desfiliação aplicado nas fibras da casca da amêndoa de cacau, eucalipto e pinho foram eficientes para a redução de escala.

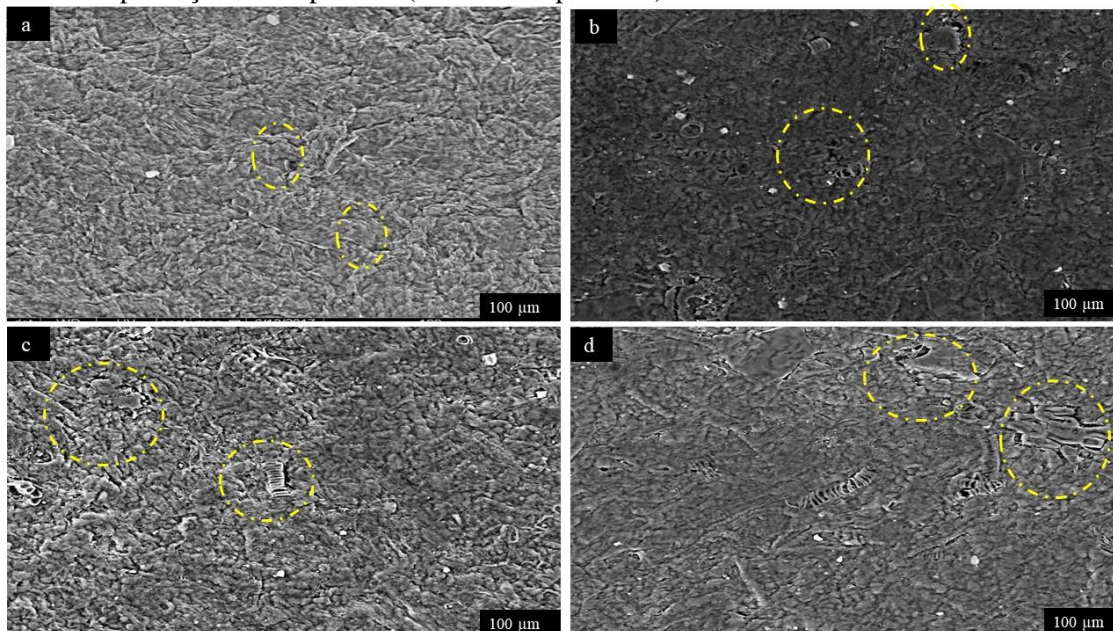
Fig. 3 Imagem de micrografia óptica (MO) (escala de 10 μm) das fibras desfibriladas de: (a) casca da amêndoa de cacau, (b) eucalipto e (c) pinho.



3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O filme produzido com nanocelulose de eucalipto apresenta irregularidades pequenas em sua superfície (Fig. 4a), diferentemente das irregularidades apresentadas na camada superficial dos filmes à base de nanocelulose pinho (Fig. 5a). Certamente, essa diferença de heterogeneidade superficial é em virtude do tamanho das nano/microfibrilas, visto que as nano/microfibrilas do pinho, por apresentarem 25-30 nm de diâmetro, são consideravelmente maiores que as do eucalipto, e por essa razão a superfície é mais irregular (Aulin et al., 2012;

Fig. 4. Micrografias obtidas em MEV no aumento de 1000x (escala de 100 μm) dos filmes de: (a) nanocelulose de pinho (EN), (b) CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), (c) CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), (d) CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). Os círculos indicam as imperfeições na superfície (fraturas / depressões).



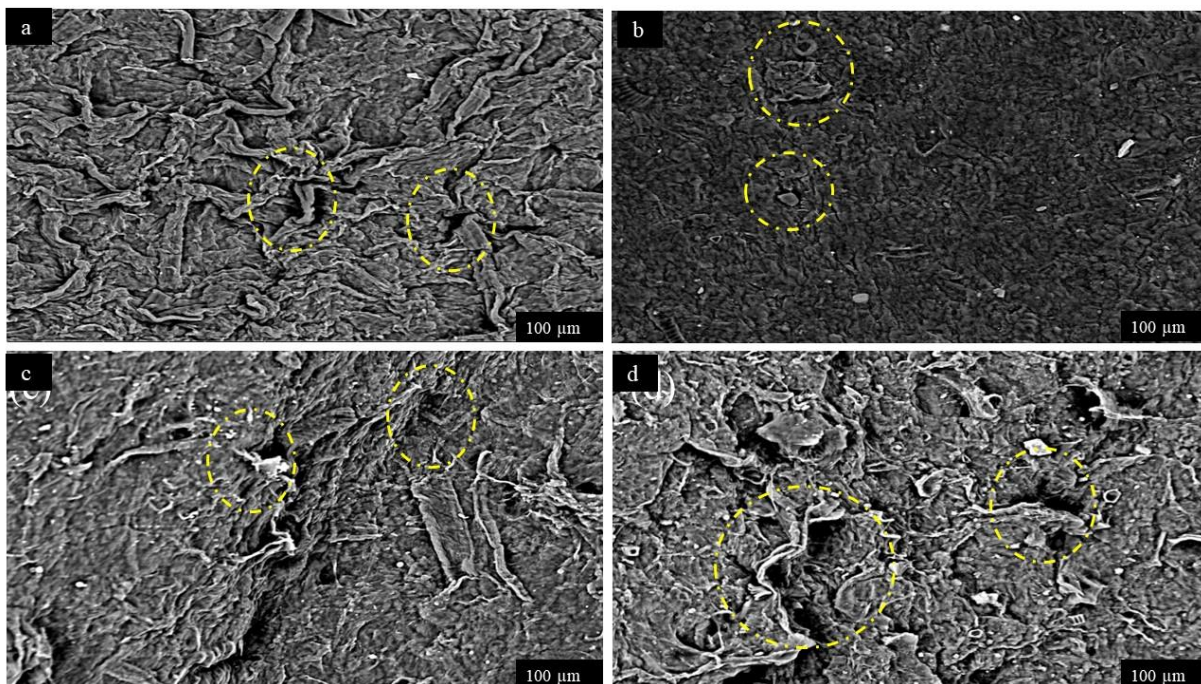
Além disso, foram acrescentados aos filmes de eucalipto diferentes porcentagens da nanocelulose de cacau (adição de 50%, 65% e 80%), podendo-se observar nitidamente a presença de traqueídeos, componentes não celulósicos responsáveis pela condução de nutrientes do xilema (Mohammad Ali Zadeh et al., 2014; Souza et al., 2019). Sendo assim, a presença de traqueídeos e as nano/microfibrilas do cacau com 21,3 nm de diâmetro (Souza et al., 2019), mesmo em baixa proporção no filme CEN1 (Fig. 3b), teve como consequência a baixa dispersão das nano/microfibras do eucalipto, bem como o aumento das irregularidades (Junior et al., 2018). Portanto, os filmes que apresentam maior porcentagem de adição de nanocelulose de cacau não tratadas são mais irregulares, como mostra a Fig. 4 (c, d).

Em contrapartida, o filme produzido com nano/microfibrila hardwood, extraída do pinheiro, com adição de nanocelulose de cacau (adição de 50%), teve como resultado a diminuição parcial das imperfeições superficiais (Fig. 5b). Entretanto, o aumento da nanocelulose de cacau nos filmes CPN2 (adição de 65%) e CPN3 (adição de 80%), as irregularidades superficiais aumentaram significativamente (Fig. 5c, d). Portanto, o aumento das irregularidades dos filmes do pinheiro e do eucalipto estão relacionados com a conformidade

do tamanho das nano/microfibrilas do cacau, bem como a presença dos elementos de vasos e impurezas (Nasir et al., 2017). Uma vez que, em elevada quantidade, a pectina, hemicelulose e lignina, podem agir como “ligantes naturais” das nano/microfibrilas da celulose, impedindo sua dispersão na superfície (Aulin et al., 2012; Dai et al., 2018).

Em conformidade com o aspecto irregular apresentado pela superfície dos filmes com nanocelulose de cacau, foi observado nos filmes produzidos com as nano/microfibrilas do mesocarpo do dendê a formação de superfície áspera e irregular, assim como no filme produzido com nano/microfibrila com 10-25 nm de diâmetro, isoladas da polpa de beterraba não tratadas (Li et al., 2014), assim como residuo de laranja (Hietala et al., 2018). Isso ocorre porque as fibras de celulose ainda são unidas por lignina residual das biomassas, que atua como um aglutinante, formando uma ligação em ponte com o éster de celulose (Johar et al., 2012). Desta mesma forma, (Han et al., 2018) relatam também que formação da superfície irregular de filmes nanocelulósicos é relacionado ao diâmetro das nano/microfibrilas e a fortes condições de branqueamento para a eliminação de materiais de cimentação (hemicelulose + lignina).

Fig. 5 Micrografias obtidas em MEV no aumento de 1000x (escala de 100 μm) dos filmes de: **(a)** nanocelulose de pinho (PN). Os filmes **(b)** CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); **(c)** CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), **(d)** CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC) foram elaborados com diferentes porcentagens de adição de nanocelulose da casca da amêndoa de cacau (NCC). Os círculos indicam as imperfeições na superfície (fraturas / depressões).



3.2.2 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água é geralmente usada para avaliar o controle da transferência de umidade em materiais higroscópicos. Por essa razão, os valores de permeação de vapor de água dos filmes produzidos com nanocelulose de eucalipto e pinho em mistura com o resíduo de cacau desfibrilado (adição de 50%, 65% e 80%) foram investigados e apresentados Tabela 3. Portanto, o filme produzido por nanocelulose de eucalipto apresentou maior valor de permeação quando comparado com os filmes elaborado com nanocelulose de pinho. Segundo Kaushik et al. (2010) as nanofibrilas celulósicas com maiores valores de comprimento e diâmetro, no caso do pinho, têm a capacidade de formar maior número de redes de ligação de hidrogênio percoladas e contínuas, o que reduz a difusão do vapor de água e limita o caminho de difusão estabelecido pelo vapor de água entre os espaços vazios na estrutura das fibras (Oun e Rhim, 2017; Sanchez-Garcia et al., 2008).

No entanto, as redes de ligação de hidrogênio formada pela estrutura nanocelulósica dos filmes de eucalipto e pinho apresentaram intensas mudanças após a adição da nanocelulose de cacau, devido a variações do perfil de permeabilidade. Neste caso, observa-se que os filmes CEN1 e CPN1 elaborados com 50% de nanocelulose de cacau demonstram um aumento em mais de 4% de permeação, diferentemente dos filmes CEN3 e CPN3 que foi em torno de 39,20% e 65,61% respectivamente. Portanto, os componentes não celulósicos de

características hidrofílicas presente na nanocelulose da casca da amêndoa de cacau tem influência sobre o coeficiente de difusão estabelecida pelas nanofibrilas do eucalipto e pinho. Segundo Oun e Rhim, (2017) os valores de permeabilidade ao vapor de filmes nanocelulósicos podem ser influenciados pela fonte de celulose, o que foi observado neste trabalho.

Assim sendo, os resultados apresentados pelos filmes elaborados neste trabalho, foram superiores aos valores encontrados nos filmes produzidos com nanocelulose de cenoura ($3.60 \text{ g.mm/KPa.dia.m}^2$) (Guimarães et al., 2016), assim como os filmes elaborados com quitosana ($13. \text{ g mm.kPa}^{-1}.\text{dai}^{-1}.\text{m}^2$) (Srinivasa et al., 2007). Portanto, a nanocelulose de eucalipto, pinho e resíduo de cacau podem ser promissores no desenvolvimento de filmes para serem aplicados em processos industriais como barreira contra a umidade atmosférica em produtos secos, cujo contato com a umidade deve ser restrito, ou mesmo para o revestimento de vegetais com alta taxa respiratória, nos quais a degradação ocorre essencialmente por perda de água (Garrido Assis e Britto, 2011; Mali et al., 2004).

Tabela 3 Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de nanocelulose de eucalipto (EN), nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC), CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).

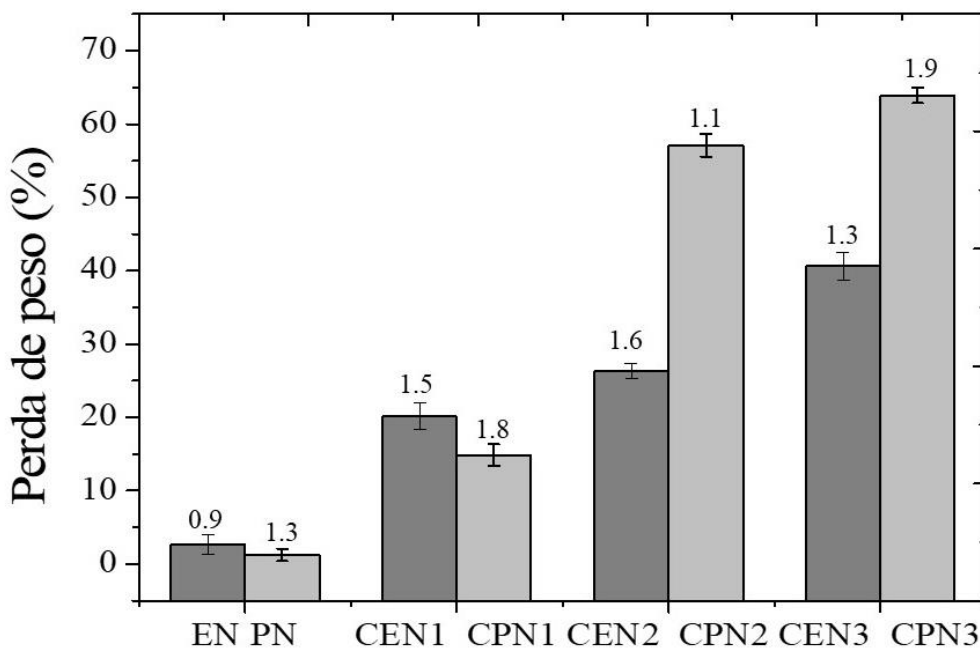
Amostra	Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/KPa.dia.m^2)
EN	$8,80 \pm 0,18$
CEN1	$9,12 \pm 0,13$
CEN2	$11,28 \pm 0,68$
CNE3	$12,25 \pm 0,49$
PN	$7,91 \pm 0,56$
CPN1	$9,75 \pm 0,48$
CPN2	$10,45 \pm 0,22$
CPN3	$13,10 \pm 0,43$

3.2.3 Solubilidade em água

A solubilidade em água é comumente utilizada para avaliar a desestruturação da matriz celulósica em contato direto com a água, a fim de estabelecer alternativas para utilização industrial, como em embalagens para alimentos higroscópicos e materiais para encapsulamento (Jiang et al., 2016). Portanto, os valores médios de solubilidade de filmes

produzidos com nanocelulose de eucalipto e pinho, como também das combinações realizadas em misturas com resíduos de cacau (adição de 50%, 65% e 80%) são mostrados na Fig. 6. Pode-se observar que a nanocelulose de eucalipto e pinho apresentaram os menores percentuais de componentes solúveis em água, cerca de 2% e 3%, respectivamente. De acordo Sanchez-Garcia et al. (2008) os baixos níveis de solubilidade das nanoceluloses pode estar relacionado com a estrutura densa formada pela natureza hidrofóbica dos cristais de celulose, além das ligações de hidrogênio intramoleculares entre nanofibrilas e matérias não-celulósicas que impedem a desestruturação da superfície quando estão em contato direto com a água.

Fig. 6 Valores médios e de desvio padrão (n = 3) da solubilidade em água dos filmes de nanocelulose de eucalipto (EN), nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes de blends com diferentes porcentagens de adição da nanocelulose da casca de cacau (NCC): CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC), CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC)



Em relação aos filmes produzidos com nanocelulose de eucalipto em mistura o resíduo de cacau desfibrilado, pode-se observar a média de 20% de massa solubilizada nos filmes com 50% da nanocelulose de resíduo de cacau. No caso dos filmes CEN2 e CEN3, que contém maiores contrações de cacau na mistura (adição de 65% e 80%) foram encontrados 26% e 41% de material solubilizado respectivamente.

Os filmes produzidos com nanocelulose de pinho em mistura com o resíduo de cacau desfibrilado, os níveis de solubilidade aumentaram de acordo a concentração de mistura. Pois os filmes com 50% de nanocelulose de cacau apresentaram em média 15% de material solubilizado, diferentemente dos filmes CPN2 e CPN3 que solubilizaram em torno de 57% e 63% respectivamente. Certamente, a solubilidade está associada ao aumento de componentes hidrofílicos, como os grupos funcionais hemicelulósicos incorporadas a partir de resíduo de cacau (Gabriel et al., 2020; Gómez Hoyos et al., 2020).

De acordo com a análise de variância na Tabela 4 a concentração de nanocelulose de resíduo de cacau influenciou significativamente ($p \leq 0,05$) a solubilidade em água da nanocelulose de eucalipto e pinho. Além disso, a diferença morfológica entre a nanocelulose de eucalipto e pinho também afetou significativamente o valor de solubilidade, pois a mistura da nanocelulose do pinho com as nanofibrilas da casca da amêndoa de cacau formou filme com valor de solubilidade relativamente superior ao observado pelos filmes formados a partir da mistura entre a nanocelulose de eucalipto e casca da amêndoa de cacau. Portanto, os filmes elaborados neste trabalho, podem ser uma alternativa para ser utilizados industrialmente no desenvolvimento de embalagens ou revestimentos de alimentos, principalmente aqueles que precisam ser armazenados por muito tempo, pois podem proteger do ambiente externo, prolongando, assim, a vida útil do produto (Matta Jr et al., 2011).

Tabela 4 Resumo da análise de variância fatorial 2^4 da solubilidade de filmes nanocelulósicos

ANOVA	SG	GL	QM	F	P
Nanocelulose	1	823,482495	823,482495	224,79	< 0,001
Concentração	3	9571,046201	3190,348734	870,89	< 0,001
Nanocelulose*Concentração	3	1454,156791	484,718930	132,32	< 0,001
R²	0,995078				

GL = Graus de Liberdade; **SQ** = Soma dos Quadrados; **QM** = Quadrado Médio; **F** = Teste de Fisher; **P**= probabilidade **R²** = Coeficiente de Determinação. **Fonte:** dados da pesquisa

3.3 Ângulo de contato

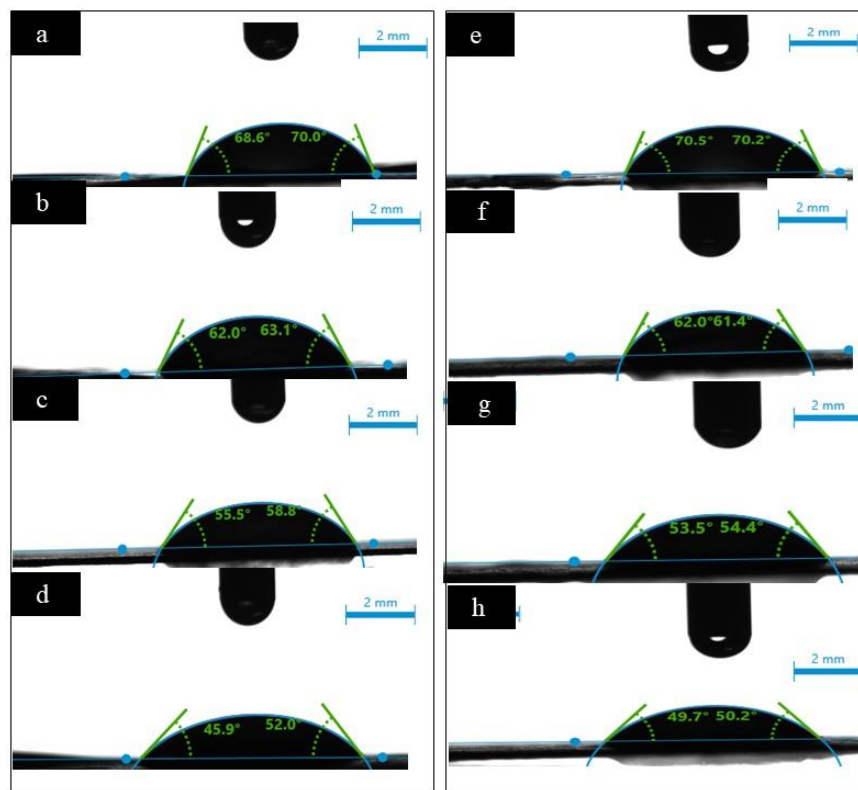
O ângulo de contato com a água (AC) é geralmente usado para avaliar a hidrofobicidade das superfícies dos filmes nanocelulósicos e determinar o grau de afinidade com água (Hietala et al., 2018). Portanto, os valores de AC dos filmes à base de nanocelulose de eucalipto e pinho, como também das misturas com a nanocelulose da casca da amêndoa de cacau foram investigados e os resultados são ilustrados na Fig. 7. Pode-se observar na Fig. 7(a) que o comportamento difuso da gotícula de água na superfície do filme produzido com

nanocelulose de eucalipto formou um ângulo médio de 67.8°, característico de materiais hidrofílicos, assim como os filmes produzidos por nanofibrilas do pinho que formaram ângulo de 70.5° (Fig.7b). De acordo Lago et al. (2020), os filmes com valores de AC superiores a 90° são considerados hidrofóbicos, o que difere dos resultados encontrados neste trabalho.

Entretanto, os valores de AC dos filmes de nanocelulose de eucalipto e pinho foram influenciados pela adição da nanocelulose da casca da amêndoa de cacau. Pode-se observar que adição de 50% das nanofibrilas da casca da amêndoa do cacau apresentaram ligeira diminuição do CA. Além disso, os filmes com as maiores concentrações de mistura (adição de 65% e 80% de mistura) aumentam o caráter hidrofílico, por isso os valores de AC foram baixos. Portanto, o aumento da hidrofobicidade dos filmes nanocelulósicos está relacionado ao aumento de grupos não-celulósicos e regiões amorfas, além disso, as irregularidades na camada superficial do filme também pode contribuir diretamente na distribuição da gotícula de água, como foi o caso dos filmes irregulares elaborados pela nanocelulose de pinho e casca da amêndoa de cacau.

As médias obtidas para o ângulo de contato foram próximas entre os diferentes percentuais de adição de nanofibrilas da casca da amêndoa de cacau, embora possa ser observada uma tendência para a redução dos valores a partir de 50% de adição. O comportamento observado para a análise do ângulo de contato apresentar uma tendência semelhante com as obtidos para a análise de solubilidade em água. Além disso, os filmes elaborados com nanocelulose isolada de algodão apresentaram a mesma tendência de redução da hidrofobicidade de acordo com o aumento da concentração da nanocelulose. Por outro lado, o AC de filmes de amido plastificado reforçado com nanofibrila de beterraba (Li et al., 2018), filmes elaborados com nanocelulose de resíduos de alcaçuz, proteína de soja (Han et al., 2018) e resíduo de laranja (Hietala et al., 2018) apresentaram uma estrutura com menor disposição de grupos hidroxila nas superfícies, que conseqüentemente induziram ao aumento do CA. Portanto, os filmes elaborados neste trabalho apresentaram características hidrofílicas, típicas de materiais nanocelulósicos.

Fig. 7 Ângulo de contato com a água dos filmes à base de: **(a)** nanocelulose de eucalipto, **(b)** CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), **(c)** CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), **(d)** CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC), **(e)** nanocelulose de pinho, **(f)** CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); **(g)** CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), **(h)** CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).



3.3.1 Propriedades mecânicas

3.3.2 Resistência a tensão

A tensão ao alongamento descreve a capacidade de um material para resistir a mudanças estruturais sem formação de irregularidades e rachaduras (Asad et al., 2018). Portanto, a Fig. 8 mostra as propriedades mecânicas dos filmes produzidos com nanocelulose de eucalipto e pinho, como também das misturas com nanocelulose do resíduo de cacau. Desta forma, os filmes produzidos com nanocelulose eucalipto apresentaram resistência de 22.10 Mpa, diferentemente dos filmes elaborados à base de nanocelulose de pinho que se mostram mais resistentes fisicamente, como pode ser verificado pelos valores de Resistência à Tensão (Fig. 8c) e Módulo de Young (Fig. 8d), que são os parâmetros diretamente associados à rigidez.

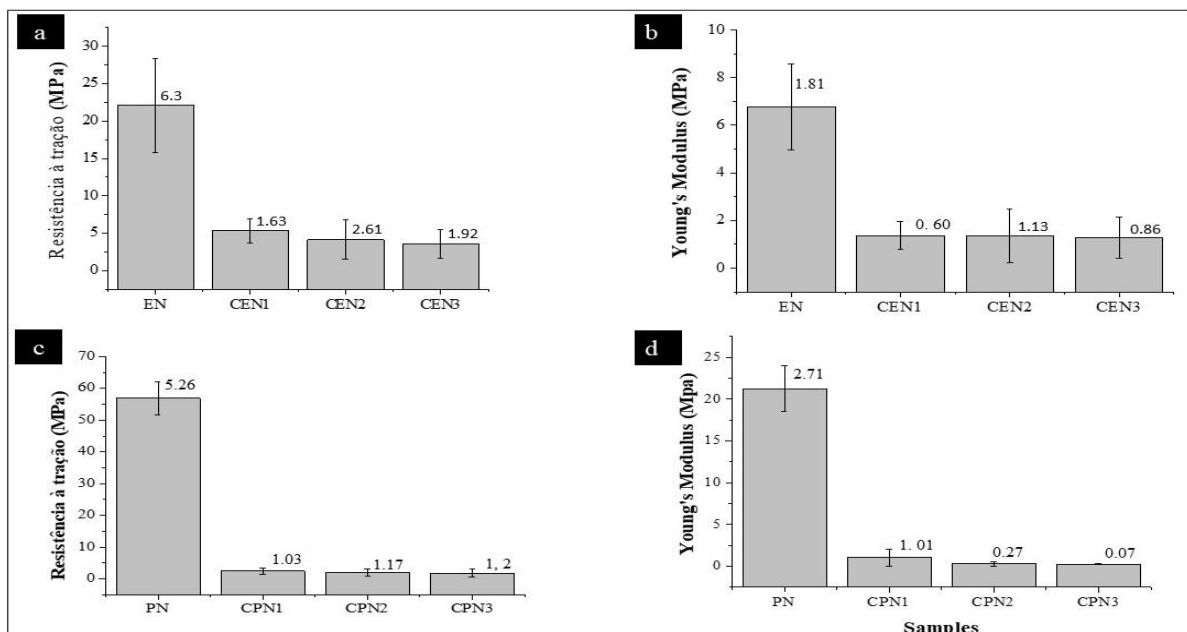
Portanto, valores de resistência à tração encontrados nos filmes de eucalipto e pinho foram superiores aos apresentados pelo polietileno de baixa densidade-LDPE (6,9–16 Mpa) e

poliestireno de alto impacto (21,06 MPa), que são polímeros tradicionalmente usados na indústria alimentícia e no setor agrícola (Machado et al., 2017). Além disso, a nanocelulose bambu e madeira de bétula branqueada também apresentaram valores próximos de resistência, cerca de 32,6 Mpa e 43 Mpa, respectivamente.

Por outro lado, a resistência mecânica dos filmes produzidos à base de nanocelulose de eucalipto e pinho foram influenciadas significativamente com adição da nanocelulose da casca da amêndoa de cacau. Como pode ser visto na Fig. 8, há uma redução abrupta dos valores de Resistência à Tensão e Módulo de Young proporcional à adição de nanofibrilas da casca da amêndoa de cacau, sendo que as maiores médias de perdas de resistência foram alcançadas por formulações com adição máxima das nanofibrilas (80%). Portanto, a diminuição da resistência física do filme é considerada uma clara evidência da falta de interação entre as nanofibrilas da casca do cacau e as fibrilas de eucalipto e pinho, no entanto, esses filmes se mostraram mais resistentes mecanicamente quando comparados com à nanocelulose de cenoura (0,75 - 3,81 MPa).

Em relação ao alongamento, o filme produzido neste trabalho não apresentou elasticidade. Segundo Reddy e Rhim, (2014), a diminuição da elasticidade do filme pode estar relacionada à maior concentração de nanocelulose, fortes interações de hidrogênio e da falta de aditivos como plastificantes na produção do filme, o que acaba levando à limitação da mobilidade da cadeia polimérica, o que aumenta a rigidez.

Fig. 8. Valores médios e desvios padrão da: **(a)** resistência à tração e; **(b)** Módulo de Young e; dos filmes de nanocelulose de eucalipto (EN), nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC), CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).

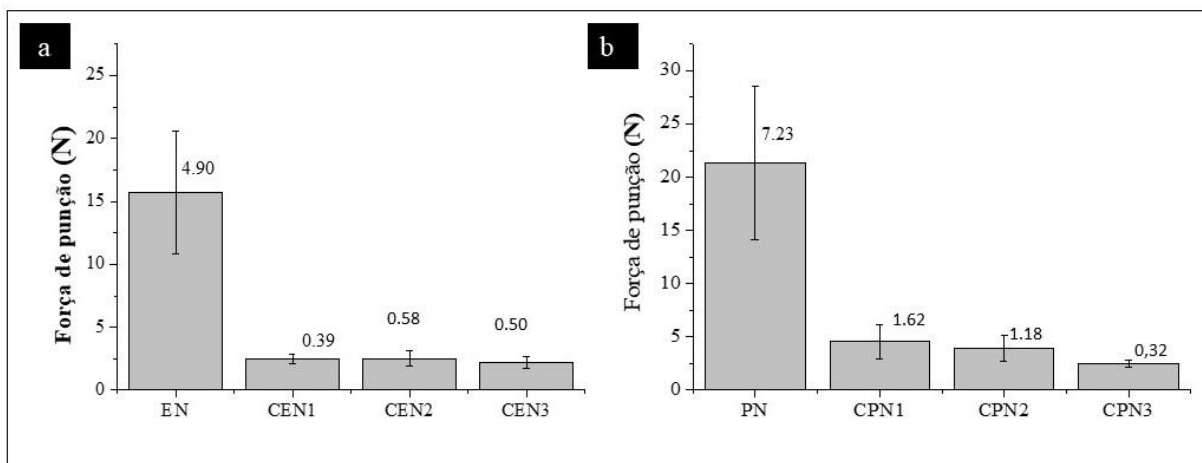


3.3.3 Ruptura

A Fig. 9 mostra os valores de resistência a ruptura dos filmes produzidos com nanocelulose de eucalipto e pinho, como também das misturas com nanocelulose da casca da amêndoa de cacau. Portanto, a resistência máxima à ruptura do filme à base de nanocelulose de eucalipto é em média de 15 N, o que é inferior ao valor de resistência do filme à base de nanocelulose de pinho (21,39 N). Nesse sentido, a diferença mecânica entre os filmes nanocelulósicos está relacionada à diferença morfológica do material celulósico, no qual as fibras do pinus são naturalmente maiores que as do eucalipto e, por essa razão a superfície é mais resistente.

No entanto, os valores de resistência a ruptura dos filmes de eucalipto e pinho apresentaram diminuição com o aumento das nanofibrilas da casca da amêndoa de cacau (Fig. 9b). Esse comportamento também foi relatado por Lago et al. (2020) que observaram diminuição do ângulo de ruptura com o aumento das nanofibrilas de palha de aveia na formulação dos filmes à base de amido, quando a adição foi de 10%. Huq et al. (2012) também relataram que a adição de nanocelulose a filmes à base de alginato reduz o ângulo de ruptura. Portanto, a baixa resistência pode estar relacionada a possíveis aglomerações isoladas das nanofibrilas ou falta de interação com os componentes não-celulósicos na matriz do filme. Assim, sugere-se a utilização plastificante para aumentar a mobilidade molecular entre as cadeias de nanofibrilas e torná-las firmemente conectadas, aumentando assim o grau de interação e melhorando a resistência mecânica e a rigidez desses materiais (Guimarães et al., 2016).

Fig. 9. (a) Valores médios e desvios padrão de punção de nanocelulose de eucalipto (EN) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). (b) Valores médios e desvios padrão de punção de nanocelulose de pinho, CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).



3.3.4 Análise por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

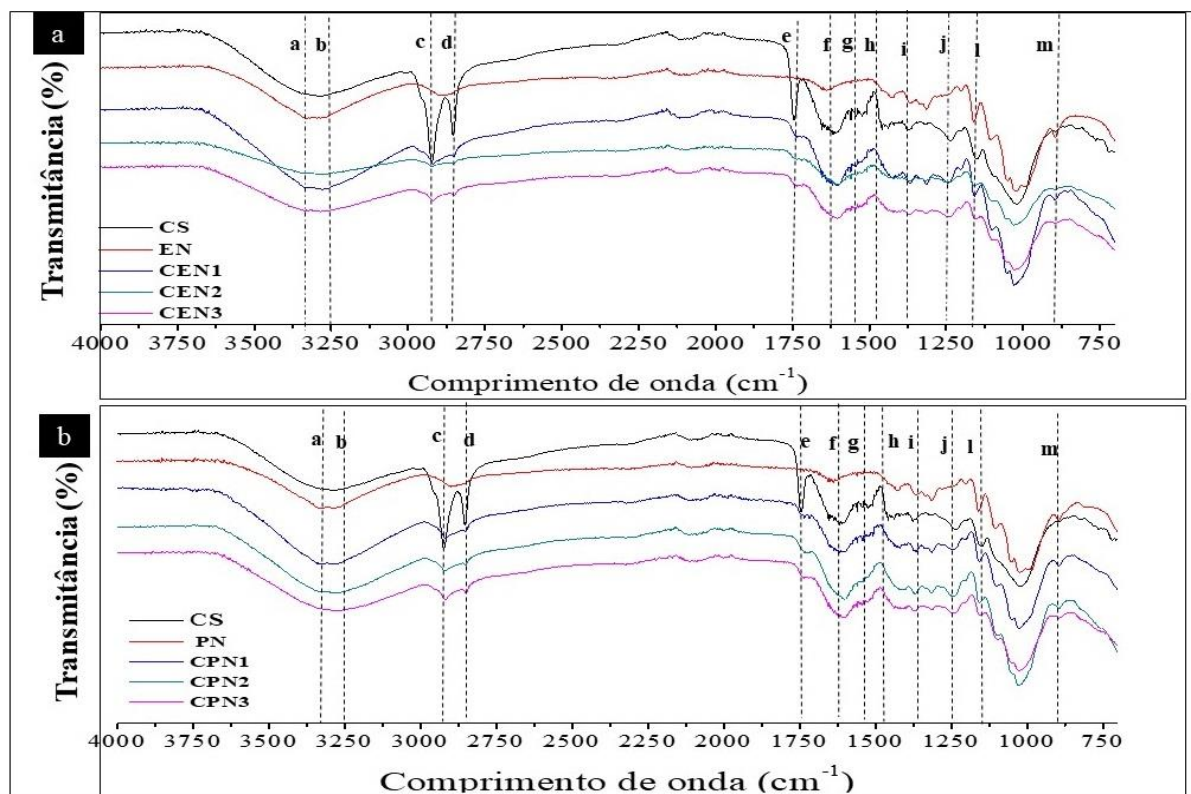
As principais estruturas químicas identificadas por FTIR do resíduo de cacau (casca da amêndoa) e dos filmes produzidos com nanocelulose de eucalipto e pinho foram listadas na Fig. 10 (a, b), enquanto a Tabela 5 apresentam as principais vibrações moleculares de acordo com a literatura. Portanto, foi possível observar que as vibrações 3335 cm^{-1} e 3285 cm^{-1} , referentes ao alongamento de grupos OH- (padrão de ligação de hidrogênio na celulose) (Gabriel et al., 2020; Junior et al., 2018), foram identificadas no espectro de FTIR do resíduo de cacau, como também no espectro da nanoceluloses de eucalipto e pinho, com e sem adição de cacau.

No caso do espectro do resíduo de cacau, foi possível observar vários grupos moleculares de elevada vibração (2.922 cm^{-1} , 2.853 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} e 1377 cm^{-1}), relacionados ao alongamento simétrico e assimétrico das ligações C-H de grupos funcionais dos principais componentes da gordura da casca vegetal (ácidos graxos oleico, palmítico e cáprico) (Che Man et al., 2005; Gómez Hoyos et al., 2020; Safar et al., 1994). Em contrapartida, o espectro da nanocelulose de eucalipto e pinho não exibiram nenhum tipo de vibração característica de ácidos graxos, exceto quando combinados com a nanocelulose de cacau (Gómez Hoyos et al., 2020; Lessa et al., 2018). Nesse sentido, podemos comparar com a nanocelulose de cacau, à semente de uva (Pasos et al. 2009), amêndoas (Femenia et al., 2001), azeitonas, abacates e cocos por apresentaram similarmente estruturas orgânicas típicas de gordura e óleo vegetal (Domínguez et al., 1994).

Em relação a vibração molecular em torno de 1736 cm^{-1} , referente aos grupos funcionais da hemicelulose (Gorshkova et al., 2010; Zuluaga et al., 2009), pode ser observado que o espectro do resíduo de cacau exibiu pico intenso, diferentemente do espectro da nanocelulose de eucalipto e pinho. Visto que, a hemicelulose é um componente mais difícil de remover das paredes celulares sem nenhuma condição de tratamento químico ou físico, devido à sua forte interação com a celulose (ligações de hidrogênio e interações de Van der Waal), enquanto faz ligações cruzadas com a lignina (Dias et al., 2019; Xu et al., 2013). Portanto, é coerente que a nanocelulose de eucalipto e pinho apresentem menos grupos moleculares referente aos materiais não celulósicos do que o resíduo de cacau, devido à natureza kraft da celulose. Por outro lado, a nanocelulose de casca de café, bagaço de cana, algas marrons e bambu produzidos a partir de diferentes condições de tratamento,

apresentaram similarmente as mesmas características moleculares que a nanocelulose de eucalipto e pinho.

Fig. 10 (a) Espectro de FTIR do filme de nanocelulose de eucalipto (EN), CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). (b) Espectro de FTIR do filme de nanocelulose de pinho (PN) CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC). Análise de FTIR do farelo da casca do cacau (CS) foi utilizada para comparação.



No caso da vibração na região de 1640 cm^{-1} , relacionadas as flexões das moléculas de água absorvidas e grupos carboxilato (Guimarães et al., 2016; Junior et al., 2018), foi possível observar que todos os espectros de FTIR analisados apresentaram afinidade com as moléculas de água. Entretanto, a vibração associada aos grupos funcionais da lignina (1590 cm^{-1} e 1235 cm^{-1}), não foi identificada no espectro de FTIR da nanocelulose de eucalipto e pinho, por consequência da pureza do material celulósico. Além disso, a elevada pureza da nanocelulose de eucalipto e pinho fez com que picos se tornassem mais evidentes na região em 1162 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , relacionada as ligações β -glicosídicas da celulose e ao alongamento assimétrico do grupo C – O – C da celulose I β , respectivamente (Avolio et al., 2012; Gómez Hoyos et al., 2020). Achados semelhantes foram relatados com a nanocelulose de bambu (Chen et al., 2019), sabugo de milho (Wang et al., 2019) e algodão (Miao et al., 2016). Portanto, os

espectros FTIR das nanocelulose de eucalipto, pinho e cacau, indicaram que não houveram mudanças em relação as vibrações dos grupos -OH, C-H e C-O, diferentemente dos grupos

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais	Atribuição de banda	Referências
3335 ^a	O-H	O-HO(3)H...O(5) ligações de hidrogênio intramoleculares na celulose	(Adel et al., 2018; Junior et al., 2018)
3285 ^b	O-H	O (6) H ...O (3) ligações de hidrogênio intermoleculares em celulose	(Adel et al., 2018; Junior et al., 2018)
2922 ^c	C-H	Alongamento assimétrico de -CH ₃ alifático em ácido graxo	(Che Man et al., 2005; Gómez Hoyos et al., 2020)
2853 ^d	C-H	Alongamento simétrico de -CH ₂ alifático em ácido graxo	(Che Man et al., 2005; Gómez Hoyos et al., 2020)
1743 ^e	C-H	Vibrações de grupos acetil e éster urônico de hemiceluloses ou grupo carboxílico dos ácidos ferúlico e p-cumárico de lignina	(Gabriel et al., 2020)
1640 ^f	Fibra-OH adsorvida	Água absorvida	(Junior et al., 2018)
1590 ^g	C=C	C = C alongamento do anel aromático (S)	(Gabriel et al., 2020)
1462 ^h	C-H	Alongamento -CH ₂ alifático em ácido graxo	(Che Man et al., 2005; Gómez Hoyos et al., 2020)

relacionados ao ácido graxo e lignina.

Tabela 5 Bandas características em espectros FTIR de casca da amêndoa de cacau e nanocelulose de casca da amêndoa de cacau, eucalipto e pinho e suas atribuições de acordo com literatura.

1377 ⁱ	C-H	Deformação simétrica de -CH ₃ alifático em ácidos graxos	(Gómez Hoyos et al., 2020)
1235 ^j	C-O	alongamento C – O em lignina e xilana	(Gabriel et al., 2020; Junior et al., 2018)
1162 ^l	C-O-C	Alongamento assimétrico C – O – C em celulose I e celulose II	(Gabriel et al., 2020)
900 ^m		Celulose Iβ	(Gabriel et al., 2020; Gómez Hoyos et al., 2020; Junior et al., 2018)

*sobrescritos representam locais em espectros FTIR na Fig. 10.

** modos vibracionais são associados a componentes na casca do cacau e nanofibras da casca do cacau de acordo com a literatura.

3.3.5 Análise de Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX de nanocelulose produzida a partir de eucalipto, pinho e resíduo de cacau (casca de amêndoa) foi realizada para estudar a estrutura e cristalinidade da celulose, conforme mostra Fig. 11. Portanto, pode-se observar que as nanoceluloses analisadas exibiram o mesmo tipo de pico de difração no ângulo $2\theta = 22^\circ$ (200), que se refere as vibrações do cristal monoclinico (Iβ), formada por duas cadeias de celulose por célula unitária (Chen et al., 2013; Tonoli et al., 2016). Além disso, a estrutura cristalina Iβ (termodinamicamente estável) é a forma dominante na estrutura das plantas superiores, diferentemente das estruturas Iα, II, III e IV da celulose (Alghooneh et al., 2017).

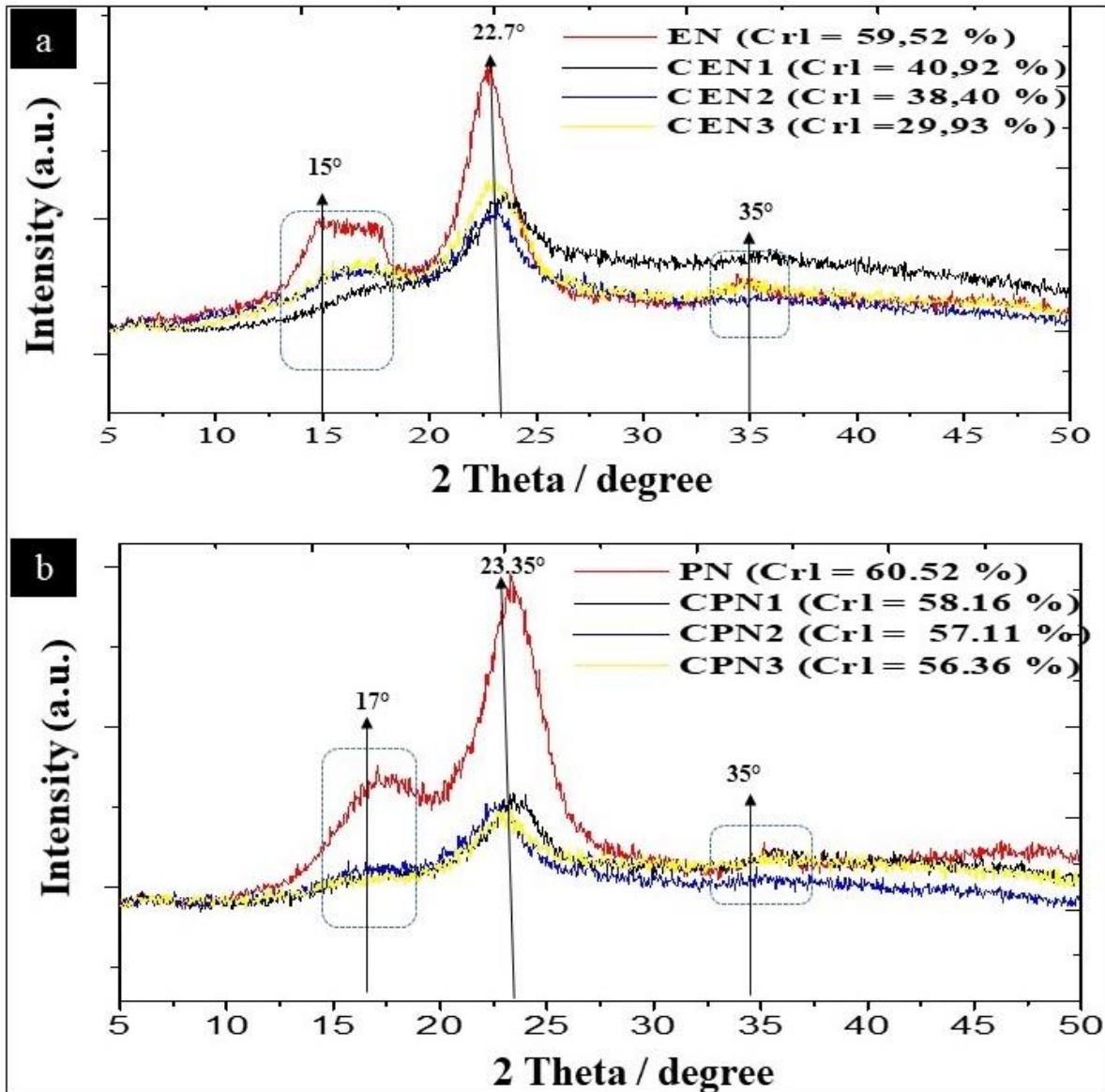
Em todos os padrões de DRX da nanocelulose analisada, exibiram-se flexões nos ângulos mínimos em torno de 15° (2θ) e 17° (2θ), relacionados ao plano cristalográfico 110 e 116 da celulose I, respectivamente. Porém, a nitidez dos picos de vibração 15° (2θ) e 17° (2θ), variaram entre as nanocelulose de acordo com suas características específicas, como o tamanho das fibras e a presença de componentes não celulósicos (Gómez Hoyos et al., 2020; Veeramachineni et al., 2016). Em relação a vibração no ângulo de $2\theta = 34^\circ$ (400), referente as impurezas metálicas, como íons metálicos, foram mínimas em todas as nanoceluloses, o que indica o baixo índice contaminação (Gabriel et al., 2020; Gómez Hoyos et al., 2020).

Em relação ao índice de cristalinidade, como mostra a Fig. 11 (a, b), pode-se observar que as nanoceluloses de eucalipto e pinho apresentaram as estruturas com maior número de cristais, cerca de 59,53% e 76,36% respectivamente. Certamente o alto grau de cristalinidade do eucalipto e pinho está relacionada à baixa quantidade de regiões amorfas e a forte atração das cadeias de celulose (Gabriel et al., 2020; Veeramachineni et al., 2016). Em contrapartida, a nanocelulose de eucalipto e pinho com adição da nanocelulose do resíduo de cacau, aumentou a repulsão das cadeias de celulose, reduziu parcialmente o número de cristais

devido ao aumento proporcional de estruturas desorganizadas (regiões amorfas) incorporadas do cacau.

Os filmes elaborados em mistura de nanocelulose apresentaram valores de cristalinidade inferiores do que a palha de trigo (57,85%) (Tsegaye et al., 2019) e superiores ao *Sesbania bispinosa* (10,24%) (Khan et al., 2020). Conforme relatado por (Collazo-Bigliardi et al., 2018), a estrutura celulósica de alta cristalinidade altera as propriedades mecânicas, físicas e químicas da celulose. Segundo Gabriel et al. (2020) ao investigarem as fontes de nanocelulose com diferentes concentrações de cristalinidade, o autor concluiu que, nanocelulose com maior número de cristais, apresenta os melhores resultados de expansão térmica e resistência mecânica. Nesse sentido, devido às características morfológicas e de cristalinidade, a nanocelulose residual de eucalipto, pinho e casca da amêndoa de cacau pode ser uma forma alternativa de utilização de fontes não convencionais de nanocelulose com elevadas propriedades industriais.

Fig. 11 (a) Difratoograma de DRX do filme de nanocelulose de eucalipto (EN) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). **(b)** Difratoograma de DRX do filme de nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).



3.4 Características químicas

3.4.1 Análises térmicas (TGA e DSC)

A nanocelulose de eucalipto e pinho foram termogravimetricamente analisadas e comparadas com as características de degradação das combinações nanocelulósicas com o resíduo de cacau, conforme mostra a Fig. 12. A princípio, pode-se observar que a curva

termogravimétrica da nanocelulose de eucalipto e pinho apresentaram duas regiões principais de perda de peso. A primeira região está localizada na área de 29-220 °C e corresponde a 3-9% de perda, por consequência da evaporação da água quimicamente ligada a nanocelulose (Chen et al., 2013; Oun e Rhim, 2017). No entanto, a nanocelulose de eucalipto e pinho em mistura o resíduo de cacau desfibrilado (adição de 50%, 65% e 80%), mantiveram a perda de peso inicial na região de 29-130 °C, porém as porcentagens das perdas foram na faixa de 12-14%, como mostra a Fig. 12 (c, d). A presença de água absorvida pelos filmes é coerente com a análise de FTIR de acordo a identificação da banda na região 1640 cm^{-1} , como mostra a Fig. 10.

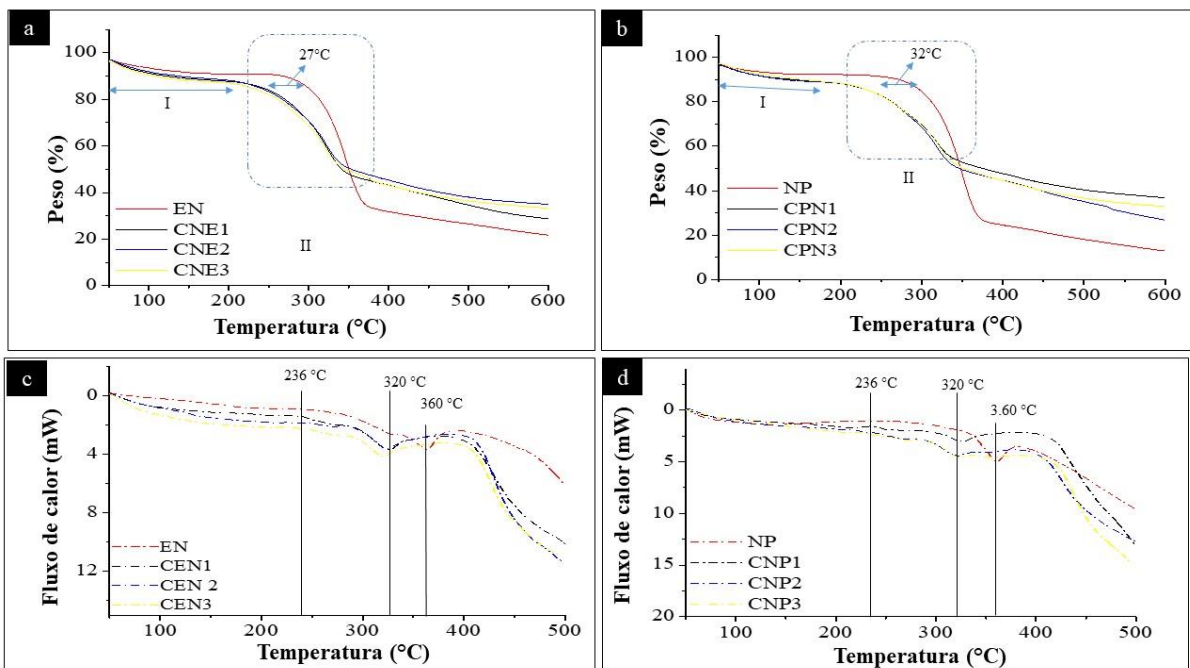
A segunda e maior região de perda de peso da nanoceluloses de eucalipto e pinho foi identificada na área de 220-350 °C devido a degradação endotérmico dos componentes da celulose. Nessa área de degradação, a perda apresentada pela a nanocelulose de eucalipto e pinho foi superior à 60%, diferentemente das combinações com resíduo de cacau desfibrilado. Além disso, nessa região endotérmica a degradação dos filmes de eucalipto e pinho ocorre em um modelo de transição em um único estágio, isso indica que a degradação do filme aconteceu de maneira cooperativa, por consequência da quebra das interações químicas de forma conjunta. Isso mostra que as interações responsáveis pela formação do filme são uniformes o que é compatível com a composição desses filmes.

De maneira diferente a adição da polpa de nanocelulose da casca da amêndoa do cacau introduziu uma degradação em vários estágios, um estágio para cada um dos componentes majoritários. Desta forma, as nanoceluloses de eucalipto e pinho mostraram ser mais estáveis termicamente, devido a estrutura cristalina organizada que requer uma maior quantidade de energia para ser quebrada (Berhanu et al., 2018).

Em relação a análise de DSC da nanocelulose de eucalipto e pinho, foi possível observar um pico de elevada intensidade na região de 360 °C (Fig. 12c-d), referente a principal degradação da celulose, como a despolimerização de unidades de glicosídeo (Bano e Negi, 2017). Por outro lado, foi observada ligeira diminuição da temperatura de transição vítrea na curva DSC de nanocelulose de eucalipto e pinho com diferentes combinações com resíduo de cacau desfibrilado, que apresentou dois picos endotérmicos, em intervalos de temperatura de 236°C e 320 °C aproximadamente, que são tipicamente fusão dos cristais da fração cristalina (Gabriel et al., 2020). Em comparação com os materiais nanocelulósicos sem tratamento, como abacaxi (Wan, et al., 2011), banana (Kusić, et al., 2020) e casca de coco

(Leão, et al., 2015), as nanoceluloses de eucalipto e pinho em mistura com o resíduo de cacau desfibrilado, apresentaram comportamento semelhante em relação as curvas de DSC.

Fig. 12 (a) TGA do filme de nanocelulose de eucalipto (NE) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). (b) TGA do filme de nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC). (c) DSC do filme de nanocelulose de eucalipto (NE) e dos filmes CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC) e CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC). (d) DSC do filme de nanocelulose de pinho (PN) e dos filmes CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC) e CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC).



3.4.2 Biodegradabilidade no solo

O perfil de biodegradabilidade em solo (BS) dos filmes eucalipto e pinho, como também das misturas com nanocelulose de cacau, foram avaliados em intervalos regulares, medindo a perda de peso em relação ao tempo decorrido, como mostra as Fig. 13. Portanto, observa-se que os filmes de eucalipto e pinho apresentaram maior resistência à degradação em comparação aos filmes com a adição da casca da amêndoa de cacau desfibrilada. Isso pode ser devido a maior cristalinidade e a estrutura das nanofibrilas do eucalipto e pinho que formaram uma densa camada contra as moléculas de água, o que conseqüentemente evita a propagação de enzimas degradantes da celulose e outras substâncias ao redor da celulose (Babae et al.,

2015; Matthews et al., 2006).

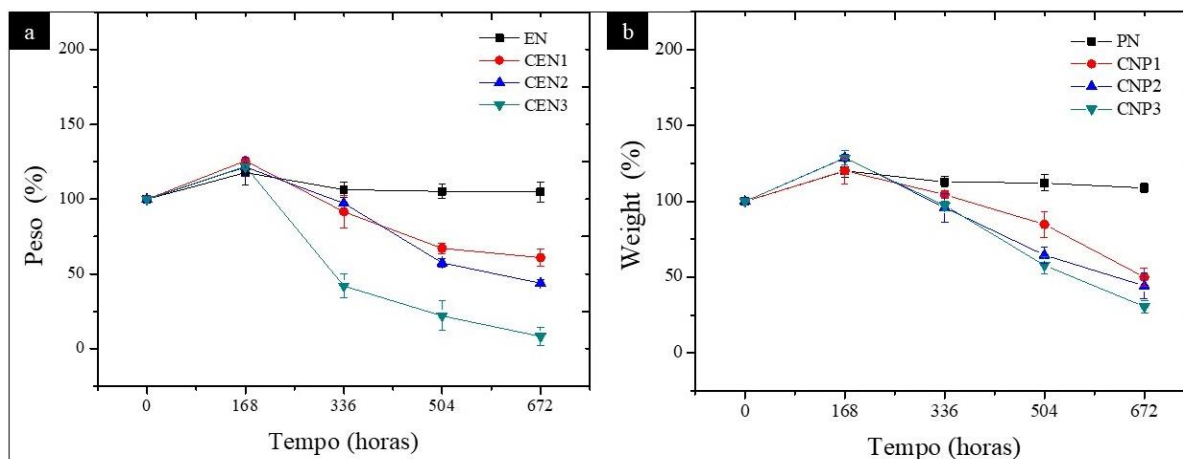
Porém, o período entre 252 e 336 h, os filmes feitos com nanocelulose de eucalipto e pinho apresentaram aumento do peso, no entanto, após este período os filmes começaram perder massa lentamente, permanecendo presente após 1008 h. Portanto, essas propriedades de baixa degradação pode estar relacionadas à morfologia dos materiais celulósicos, além de baixa existência e diversidade de microrganismos de degradação, bem como à disponibilidade de fontes de carbono para a ocorrências das reações de deterioração (Bagde e Nandanatham, 2019)

Entretanto, as combinações de suspensões de desfibrilação de eucalipto e pinho com casca da amêndoa de cacau mostraram taxas mais altas de degradação, conforme mostrado na Fig. 13 (a, b). Esses comportamentos estão relacionados ao efeito de degradação microbiana potencializado causado pela incorporação de elementos não celulósicos na casca do cacau (grupos funcionais da hemicelulose, lignina) (Azeredo et al., 2017). Portanto, os filmes produzidos por eucalipto/casca da amêndoa de cacau desfibrilados degradaram rapidamente em 540 horas, em contraste dos filmes a base de pinho/casca da amêndoa de cacau, que perderam cerca de 50% em peso em 840 horas.

Ao longo de um período de 672 horas, foi observada perda de peso superior a 85% para filmes à base de nanocelulose de eucalipto / casca da amêndoa de cacau, que foram totalmente degradados após 840 horas. Enquanto os filmes produzidos a partir da suspensão desfibrilada de pinho / cacau foram completamente destruídas após 1008 horas. De acordo com a ISO 16929 e ISO 20200 para ser considerado filmes biodegradáveis é necessário um perfil de degradação com perda de massa maior que 90% ou fragmentos de material menores que 2 mm em 90 dias, o que corresponde aos filmes mistos deste trabalho.

Comparando com os filmes elaborados em mistura com nanocelulose da casca da amêndoa de cacau, Babae et al. (2015) observaram comportamento parecido durante o estudo da biodegradabilidade de filmes feitos com fibras de kenaf stick (*Hibiscus cannabinus*) reforçadas com amido de milho / glicerina / água como plastificante. Os autores concluíram que os filmes são completamente biodegradados em 40-60 dias. Portanto, os resultados demonstraram claramente que a nanocelulose da casca da amêndoa de cacau pode aumentar consideravelmente o perfil de biodegradabilidade dos filmes nanocelulosicos, tornando-os mais sustentáveis e ecológicos.

Fig. 13 (a) Valor de biodegradabilidade em solo dos filmes à base de EN e dos filmes de blends com diferentes porcentagens de adição de NCC: CEN1 (adição de 50% de EN com 50% de NCC), CEN2 (adição de 35% de EN com 65% de NCC), CEN3 (adição de 20% de EN com 80% de NCC), (b) Valor de biodegradabilidade em solo dos filmes à base de PN e dos filmes de blends com diferentes concentrações de NCC; CPN1 (adição de 50% de PN com 50% de NCC); CPN2 (adição de 35% de PN com 65% de NCC), CPN3 (adição de 20% de PN com 80% de NCC). Valores de média e desvio



padrão (n = 3).

4 Conclusão

Em conclusão, a obtenção de nanofibrilas celulósicas a partir da casca da amêndoa de cacau é viável, e o tratamento em desfibrilador são eficazes para obter material com diâmetro reduzido, menor índice de aglomeração e alto rendimento. A adição de nanofibrilas da casca da amêndoa de cacau promove melhoria na biodegradabilidade em filmes à base de nanocelulose de eucalipto e pinho, por reduzir a resistência mecânica, a permeabilidade ao vapor d'água e a solubilidade em água, sendo esses efeitos mais pronunciados quando o percentual de adição está entre 65% e 80%. Além disso, os biocompósitos elaborados em mistura com a nanocelulose da casca da amêndoa de cacau apresentaram novos grupos químicos de caráter nutricional. Em suma, aplicação dos filmes com nanocelulose combinadas deve ser investigada a fim de comprovar sua viabilidade como embalagem eficientes contra agentes físicos, químicos e biológicos, além de sua característica nutricional.

Agradecimento

Os autores gostariam de agradecer ao Banco do Nordeste do Brasil (BNB, Brasil), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Bolsas de Produtividade em Pesquisa 302259 / 2018-0, CNPq, Brasil) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB, Brasil) pelo apoio financeiro, à UESB.

5 Referências

- Abdul Khalil, H.P.S., Davoudpour, Y., Islam, M.N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., Jawaid, M., 2014. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: *Carbohydr. Polym.* 99, 649–665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>.
- Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., Lapidot, S., Shoseyov, O., 2016. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Curr. Opin. Biotechnol.* 39, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>.
- Adel, A., El-Shafei, A., Ibrahim, A., Al-Shemy, M., 2018. Extraction of oxidized nanocellulose from date palm (*Phoenix Dactylifera L.*) sheath fibers: Influence of CI and CII polymorphs on the properties of chitosan/bionanocomposite films. *Ind. Crops Prod.* 124, 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.073>.
- Afoakwa, E.O., 2010. Chocolate science and technology. *Choc. Sci. Technol.*, 1, 1-11. <https://doi.org/10.1002/9781444319880>.
- Alghooneh, A., Mohammad Amini, A., Behrouzian, F., Razavi, S.M.A., 2017. Characterisation of cellulose from coffee silverskin. *Int. J. Food Prop.* 20, 2830–2843. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1253097>.
- Alwani, M.S., Khalil, H. P. S. A., Islam, M.N., Sulaiman, O., Zaidon, A., Dungani, R., 2015. Microstructural Study, Tensile Properties, and Scanning Electron Microscopy Fractography Failure Analysis of Various Agricultural Residue Fibers. *J. Nat. Fibers* 12, 154–168. <https://doi.org/10.1080/15440478.2014.905216>.
- AOAC, 2006. Official methods of analysis of AOAC International.
- Arantes, A. C. C., Almeida, C. das G., Dauszacker, L. C. L., Bianchi, M.L., Wood, D.F., Williams, T. G., Orts, W. J., Tonoli, G. H. D., 2017. Renewable hybrid nanocatalyst from magnetite and cellulose for treatment of textile effluents. *Carbohydr. Polym.* 163, 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.007>.
- Arlorio, M., Coisson, J. D., Travaglia, F., Varsaldi, F., Miglio, G., Lombardi, G., Martelli, A. (2005). Antioxidant and biological activity of phenolic pigments from Theobroma cacao hulls extracted with supercritical CO₂. *Food Res. Int.*, 38, 1009–1014. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.03.012>
- Asad, M., Saba, N., Asiri, A. M., Jawaid, M., Indarti, E., 2018. Preparation and characterization of nanocomposite films from oil palm pulp nanocellulose / poly (Vinyl

alcohol) by casting method. *Carbohydr. Polym.* 191, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.015>.

ASTM, 2000. Designation E96-00: Standard test method for water vapor transmission of materials.

Aulin, C., Salazar-Alvarez, G., Lindström, T., 2012. High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose-nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability. *Nanoscale* 4, 6622–6628. <https://doi.org/10.1039/c2nr31726e>.

Avolio, R., Bonadies, I., Capitani, D., Errico, M.E., Gentile, G., Avella, M., 2012. A multitechnique approach to assess the effect of ball milling on cellulose. *Carbohydr. Polym.* 87, 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.047>.

Azeredo, H. M. C., Rosa, M. F., Mattoso, L. H. C., 2017. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. *Ind. Crops Prod.* 97, 664–671. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.013>.

Babae, M., Jonoobi, M., Hamzeh, Y., Ashori, A., 2015. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. *Carbohydr. Polym.* 132, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.043>.

Bagde, P., Nadanathangam, V., 2019. Mechanical, antibacterial and biodegradable properties of starch film containing bacteriocin immobilized crystalline nanocellulose. *Carbohydr. Polym.* 222, 115021. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115021>.

Bano, S., Negi, Y.S., 2017. Studies on cellulose nanocrystals isolated from groundnut shells. *Carbohydr. Polym.* 157, 1041–1049. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.069>.

Berhanu, H., Kiflie, Z., Miranda, I., Lourenço, A., Ferreira, J., Feleke, S., Yimam, A., Pereira, H., 2018. Characterization of crop residues from false banana /*ensete ventricosum*/ in Ethiopia in view of a full-resource valorization. *PLoS One* 13, 1–21. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0199422>.

Berto, G.L., Arantes, V., 2019. Kinetic changes in cellulose properties during defibrillation into microfibrillated cellulose and cellulose nanofibrils by ultra-refining. *Int. J. Biol. Macromol.* 127, 637–648. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.169>

Bourtoom, T., Chinnan, M.S., 2008. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *LWT - Food Sci. Technol.* 41, 1633–1641. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.10.014>

Bufalino, L., de Sena Neto, A. R., Tonoli, G. H. D., de Souza Fonseca, A., Costa, T. G., Marconcini, J. M., Colodette, J. L., Labory, C. R. G., Mendes, L. M., 2015. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. *Cellulose* 22, 3657–3672. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0771-3>.

Campos-Vega, R., Nieto-Figueroa, K. H., Oomah, B. D. (2018). Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk: renewable source of bioactive compounds. *Trends in Food Science Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.022>

Chacón, E. S., Rodríguez, O. A., Arrieta, A. R., Alpízar, L. G., 2016. Micromorphology of pejobaye leaflets *Bactris gasipaes* (*Arecaceae*) var. diamonds-10. *Rev. Bio. Trop* 64, 1273–1285. <https://doi.org/10.15517/rbt.v64i3.19718>.

- Che Man, Y. B., Syahariza, Z. A., Mirghani, M. E. S., Jinap, S., Bakar, J., 2005. Analysis of potential lard adulteration in chocolate and chocolate products using Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chem.* 90, 815–819. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.05.029>.
- Chen, H., Chiou, B., Wang, Y., Schiraldi, D. A., 2013. Biodegradable Pectin/Clay Aerogels.
- Chen, Q., Liu, Y., Chen, G., 2019. A comparative study on the starch-based biocomposite films reinforced by nanocellulose prepared from different non-wood fibers. *Cellulose* 26, 2425–2435. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02254-x>.
- Chen, Q., Xiong, J., Chen, G., Tan, T., 2020. Preparation and characterization of highly transparent hydrophobic nanocellulose film using corn husks as main material. *Int. J. Biol. Macromol.* 158, 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.250>.
- Chirayil, C. J., Joy, J., Mathew, L., Mozetic, M., Koetz, J., Thomas, S., 2014. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from *Helicteres isora* plant. *Ind. Crops Prod.* 59, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.04.020>.
- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., Chiralt Boix, A., 2018. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. *Carbohydr. Polym.* 191, 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.022>.
- Costa, É. K. de C., de Souza, C. O., da Silva, J. B. A., Druzian, J. I., 2017. Hydrolysis of part of cassava starch into nanocrystals leads to increased reinforcement of nanocomposite films. *J. Appl. Polym. Sci.* 134, 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.45311>.
- Cruz, J. M., Dominguez, J. M., Dominguez, H., Parajo, J. C., 2000. Preparation of fermentation media from agricultural wastes and their bioconversion into xylitol. *Food Biotechnol.* 14, 79–97. <https://doi.org/10.1080/08905430009549981>.
- Da Silva, W. A., Pereira, J., de Carvalho, C. W .P., Ferrua, F. Q., 2007. Determination of color, topographic superficial image and contact angle of the biofilms of different starch sources. *Cienc. e Agrotecnologia* 31, 154–163. <https://doi.org/10.1590/s1413-70542007000100023>.
- Dai, H., Ou, S., Huang, Y., Huang, H., 2018. Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. *Cellulose* 25, 1743–1756. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1671-0>.
- Dai, H., Wu, J., Zhang, H., Chen, Y., Ma, L., Huang, H., Huang, Y., Zhang, Y., 2020. Recent advances on cellulose nanocrystals for Pickering emulsions: Development and challenge. *Trends Food Sci. Technol.* 102, 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.05.016>.
- Dias, M. C., Mendonça, M.C., Damásio, R. A. P., Zidanes, U. L., Mori, F. A., Ferreira, S. R., Tonoli, G. H. D., 2019. Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. *Holzforschung* 73. <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0230>.
- Do Lago, R. C., de Oliveira, A. L. M., Cordasso Dias, M., de Carvalho, E. E. N., Tonoli, G.H. D., de Barros Vilas Boas, E.V. de B., 2020. Obtaining cellulosic nanofibrils from oat straw for biocomposite reinforcement: Mechanical and barrier properties. *Ind. Crops Prod.* 148. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112264>.

- Domínguez, H., Núñez, M. J., Lema, J. M., 1994. Enzymatic pretreatment to enhance oil extraction from fruits and oilseeds: a review. *Food Chemistry*, 49, 271–286. doi:10.1016/0308-8146(94)90172-4.
- Fang, Z., Hou, G., Chen, C., Hu, L., 2019. Nanocellulose-based films and their emerging applications. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 23, 100764. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.07.003>.
- Farooq, A., Patoary, M. K., Zhang, M., Mussana, H., Li, M., Naeem, M. A., Mushtaq, M., Farooq, A., Liu, L., 2020. Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials. *Int. J. Biol. Macromol.* 154, 1050–1073. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.163>.
- Femenia, A., García-Marín, M., Simal, S., Rosselló, C., Blasco, M., 2001. Effects of supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) oil extraction on the cell wall composition of almond fruits. *J. Agric. Food Chem.* 49, 5828–5834. <https://doi.org/10.1021/jf010532e>.
- Ferrer, A., Salas, C., Rojas, O. J., 2016. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. *Ind. Crops Prod.* 84, 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.014>.
- Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. *Ind. Crops Prod.* 42, 480–488. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>.
- Fonseca, A. S., Panthapulakkal, S., Konar, S. K., Sain, M., Bufalino, L., Raabe, J., Miranda, I. P. A., Martins, M. A., Tonoli, G. H. D., 2019. Improving cellulose nanofibrillation of non-wood fiber using alkaline and bleaching pre-treatments. *Ind. Crops Prod.* 131, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.046>.
- Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J.-L., Guilbert, S. 2007. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *J. Food Sci. Technol.*, 29, 39–50. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb02045.x>
- Gabriel, T., Belete, A., Syrowatka, F., Neubert, R. H. H., Gebre-Mariam, T., 2020. Extraction and characterization of celluloses from various plant byproducts. *Int. J. Biol. Macromol.* 158, 1248–1258. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.264>.
- García, A., Gandini, A., Labidi, J., Belgacem, N., Bras, J. 2016. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Ind. Crop. Prod.*, 93, 26–38. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.004>.
- Garrido Assis, O. B., de Britto, D., 2011. Evaluation of the antifungal properties of chitosan coating on cut apples using a non-invasive image analysis technique. *Polym. Int.* 60, 932–936. <https://doi.org/10.1002/pi.3039>.
- Gómez Hoyos, C., Mazo Márquez, P., Penagos Vélez, L., Serpa Guerra, A., Eceiza, A., Urbina, L., Velásquez-Cock, J., Gañán Rojo, P., Vélez Acosta, L., Zuluaga, R., 2020. Cocoa shell: an industrial by-product for the preparation of suspensions of holocellulose nanofibers and fat. *Cellulose* 27, 10873–10884. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03222-6>.
- Gorshkova, T. A., Mikshina, P. V., Gurjanov, O. P., Chemikosova, S. B., 2010. Formation of plant cell wall supramolecular structure. *Biochem.* 75, 159–172. <https://doi.org/10.1134/S0006297910020069>.

- Guimarães, I. C., dos Reis, K. C., Menezes, E. G. T., Rodrigues, A. C., da Silva, T. F., de Oliveira, I. R. N., Vilas Boas, E. V. de B., 2016. Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. *Ind. Crops Prod.* 89, 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.024>.
- Guimarães, M., Botaro, V. R., Novack, K. M., Teixeira, F. G., Tonoli, G. H. D., 2015a. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. *Ind. Crops Prod.* 70, 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.014>.
- Guimarães, M., Botaro, V. R., Novack, K. M., Teixeira, F. G., Tonoli, G. H. D., 2015b. High moisture strength of cassava starch/polyvinyl alcohol-compatible blends for the packaging and agricultural sectors. *J. Polym. Res.* 22. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0834-z>.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J., 2010. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev.* 110, 3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>.
- Han, Y., Yu, M., Wang, L., 2018. Soy protein isolate nanocomposites reinforced with nanocellulose isolated from licorice residue: Water sensitivity and mechanical strength. *Ind. Crops Prod.* 117, 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.028>.
- Henrique, M. A., Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., Pasquini, D., 2013. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *J. Environ. Manage.* 121, 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.054>.
- Hietala, M., Varrio, K., Berglund, L., Soini, J., Oksman, K. 2018. Potencial de resíduos sólidos urbanos de papel como matéria-prima para produção de nanofibras de celulose. *J. Waste Manag.* 80, 319–326. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.033>.
- Huq, T., Salmieri, S., Khan, A., Khan, R. A., Le Tien, C., Riedl, B., Frascini, C., Bouchard, J., Uribe-Calderon, J., Kamal, M.R., Lacroix, M., 2012. Nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film. *Carbohydr. Polym.* 90, 1757–1763. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.065>.
- Jiang, S., Liu, C., Wang, X., Xiong, L., Sun, Q., 2016. Physicochemical properties of starch nanocomposite films enhanced by self-assembled potato starch nanoparticles. *LWT - Food Sci. Technol.* 69, 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.01.053>.
- Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A., 2012. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Ind. Crops Prod.* 37, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.016>.
- Junior, M. G., Teixeira, F. G., Tonoli, G. H. D., 2018. Effect of the nano-fibrillation of bamboo pulp on the thermal, structural, mechanical and physical properties of nanocomposites based on starch/poly (vinyl alcohol) blend. *Cellulose* 25, 1823–1849. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1691-9>.
- Kaushik, A., Singh, M., Verma, G., 2010. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. *Carbohydr. Polym.* 82, 337–345. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.063>.
- Kaushik, M., Moores, A., 2016. Review: Nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. *Green Chem.* 18, 622–637. <https://doi.org/10.1039/c5gc02500a>.

- Khan, M.N., Rehman, N., Sharif, A., Ahmed, E., Farooqi, Z.H., Din, M.I., 2020. Environmentally benign extraction of cellulose from dunchi fiber for nanocellulose fabrication. *Int. J. Biol. Macromol.* 153, 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.333>.
- Kumar, R., Sharma, R.K., Singh, A.P., 2018. Grafted cellulose: a bio-based polymer for durable applications. *Polym. Bull.* 75, 2213–2242. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2136-6>.
- Kumar, V., Pathak, P., Bhardwaj, N. K., 2020. Waste paper: An underutilized but promising source for nanocellulose mining. *Waste Management*, 102, 281–303 <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.04>.
- Kusić, D., Božič, U., Monzón, M., Paz, R., Bordón, P. 2020. Thermal and Mechanical Characterization of Banana Fiber Reinforced Composites for Its Application in Injection Molding. *Materials*, 13, 3581. <https://doi.org/10.3390/ma13163581>.
- Leão, R. M., Luz, S. M., Araujo, J. A., Novack, K. 2015. Surface Treatment of Coconut Fiber and its Application in Composite Materials for Reinforcement of Polypropylene. *J. Nat. Fibers*, 12, 574–586. <https://doi.org/10.1080/15440478.2014.984048>
- Leite, P., Silva, C., Salgado, J. M., Belo, I., 2019. Simultaneous production of lignocellulolytic enzymes and extraction of antioxidant compounds by solid-state fermentation of agro-industrial wastes. *Ind. Crops Prod.* 137, 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.044>.
- Lessa, O.A., Reis, N. dos S., Leite, S.G.F., Gutarra, M.L.E., Souza, A.O., Gualberto, S.A., de Oliveira, J.R., Aguiar-Oliveira, E., Franco, M., 2018. Effect of the solid state fermentation of cocoa shell on the secondary metabolites, antioxidant activity, and fatty acids. *Food Sci. Biotechnol.* 27, 107–113. <https://doi.org/10.1007/s10068-017-0196-x>
- Li, M., Tian, X., Jin, R., Li, D., 2018. Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers. *Ind. Crops Prod.* 123, 654–660. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.043>.
- Li, Y., Zhu, H., Xu, Mei, Zhuang, Z., Xu, Mengdie, Dai, H., 2014. High yield preparation method of thermally stable cellulose nanofibers. *BioResources* 9, 1986–1997. <https://doi.org/10.15376/biores.9.2.1986-1997>.
- Machado, C. E.V., Costa, A. C. A. da Cardoso, R.C., Caetano, F. de P., Lopes, J. A., Cury, A. L., Rodrigues, L. M., Cabral, R. de F., 2017. Study of mechanical and thermal properties of High Impact Polystyrene. *Foreign Aff.* 15–24.
- Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N., Zaritzky, N. E., 2004. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydr. Polym.* 56, 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.01.004>.
- Martínez, R., Torres, P., Meneses, M. A., Figueroa, J. G., Pérez-Álvarez, J. A., Viuda-Martos, M. 2012. Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. *Food Res. Int.*, 49, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.08.005>
- Mathew, A. P., Thielemans, W., Dufresne, A. 2008. Mechanical properties of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 4065–4074. <https://doi.org/10.1002/app.28623>.

- Matthews, J. F., Skopec, C. E., Mason, P. E., Zuccato, P., Torget, R. W., Sugiyama, J., Himmel, M. E., Brady, J. W., 2006. Computer simulation studies of microcrystalline cellulose I β . *Carbohydr. Res.* 341, 138–152. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.09.028>.
- Miao, X., Lin, J., Tian, F., Li, X., Bian, F., Wang, J., 2016. Cellulose nanofibrils extracted from the byproduct of cotton plant. *Carbohydr. Polym.* 136, 841–850. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.056>.
- Miranda, M. C., Castelo, P.A.R., 2012. Avaliações anatômicas das fibras da madeira de *Parkia gigantocarpa* Ducke. *Braz. J. Wood Sci.* 3, 80–88. <https://doi.org/10.12953/2177-6830.v03n02a07>.
- Mirmehdi, S., Hein, P. R. G., de Luca Sarantópoulos, C. I. G., Dias, M. V., Tonoli, G. H. D., 2018. Cellulose nanofibrils/nanoclay hybrid composite as a paper coating: Effects of spray time, nanoclay content and corona discharge on barrier and mechanical properties of the coated papers. *Food Packag. Shelf Life* 15, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.11.007>.
- Mohammad Ali Zadeh, M., Keyanpour-Rad, M., Ebadzadeh, T., 2014. Effect of viscosity of polyvinyl alcohol solution on morphology of the electrospun mullite nanofibres. *Ceram. Int.* 40, 5461–5466. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.132>.
- Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites, *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>.
- Nara, S., Komiya, T., 1983. Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. *Starch - Stärke* 35, 407–410. <https://doi.org/10.1002/star.19830351202>.
- Nasir, M., Hashim, R., Sulaiman, O., Asim, M., 2017. Nanocellulose: Preparation methods and applications, *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00011-5>
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., Pignon, F., 2016. Current Progress in Rheology of Cellulose Nanofibril Suspensions. *Biomacromolecules* 17, 2311–2320. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00668>
- Nikolajski, M., Wotschadlo, J., Clement, J. H., Heinze, T., 2012. Amino-Functionalized Cellulose Nanoparticles: Preparation, Characterization, and Interactions with Living Cells. *Macromol. Biosci.* 12, 920–925. <https://doi.org/10.1002/mabi.201200040>.
- Ntiamoah, A., Afrane, G. 2008. Environmental impacts of cocoa production and processing in Ghana: life cycle assessment approach. *J. Clean. Prod.* 16, 1735–1740. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.11.004>.
- Nuruddin, M. |D., Mahesh Hosur, M. |D., Uddin, J., Baah, D., Jeelani, S., 2016. A novel approach for extracting cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass by ball milling combined with chemical treatment. *J. Appl. Polym. Sc.* 42990, 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.42990>.
- Oun, A.A., Rhim, J. W., 2015. Effect of post-treatments and concentration of cotton linter cellulose nanocrystals on the properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydr. Polym.* 134, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.053>.
- Oun, A.A., Rhim, J. W., 2017. Characterization of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films reinforced with oxidized nanocellulose isolated using ammonium

- persulfate method. *Carbohydr. Polym.* 174, 484–492. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.121>
- Park, N. M., Choi, S., Oh, J. E., Hwang, D. Y., 2019. Facile extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.* 223, 115114. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115114>.
- Parra, D. F., Tadini, C. C., Ponce, P., Lugão, A. B., 2004. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydr. Polym.* 58, 475–481. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.021>
- Passos, C. P., Yilmaz, S., Silva, C. M., Coimbra, M. A. (2009). Enhancement of grape seed oil extraction using a cell wall degrading enzyme cocktail. *Food Chemistry*, 115(1), 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.064>.
- Pereda, M., Dufresne, A., Aranguren, M. I., Marcovich, N. E., 2014. Polyelectrolyte films based on chitosan/olive oil and reinforced with cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.* 101, 1018–1026. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.046>.
- Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., Guan, G., 2018. Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resour. Convers.* 1, 32–43. <https://doi.org/10.1016/J.CRCON.2018.05.004>.
- Reddy, J.P., Rhim, J.W., 2014. Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose. *Carbohydr. Polym.* 110, 480–488. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.056>.
- Reddy, N., Yang, Y., 2006. Properties of high-quality long natural cellulose fibers from rice straw. *J. Agric. Food Chem.* 54, 8077–8081. <https://doi.org/10.1021/jf0617723>.
- Ryu, J. H., Koo Han, N., Lee, J. S., Jeong, Y. G., 2019. Microstructure, thermal and mechanical properties of composite films based on carboxymethylated nanocellulose and polyacrylamide. *Carbohydr. Polym.* 211, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.109>,
- Safar, M., Bertrand, D., Robert, P., Devaux, M. F., Genot, C., 1994. Characterization of edible oils, butters and margarines by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, 371–377. <https://doi.org/10.1007/BF02540516>.
- Saha, S., Ghosh, R., 2019. Cellulose nanocrystals from lignocellulosic agro-waste: A comparative study on conventional and ultrasonic assisted preparation methods. *Mater. Today Proc.* 11, 628–636. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.020>
- Salas, C., Nypelö, T., Rodriguez-Abreu, C., Carrillo, C., Rojas, O. J., 2014. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 19, 383–396. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>.
- Sanchez-Garcia, M. D., Gimenez, E., Lagaron, J. M., 2008. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. *Carbohydr. Polym.* 71, 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.041>.
- Saurabh, C. K., Gupta, S., Bahadur, J., Mazumder, S., Variyar, P. S., Sharma, A. 2013. Radiation dose dependent change in physiochemical, mechanical and barrier properties of guar gum based films. *Carbohydr. Polym.*, 98, 1610–1617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.041>

- Scatolino, M. V., Bufalino, L., Mendes, L. M., Guimarães Júnior, M., Tonoli, G. H. D., 2017. Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films. *Wood Sci. Technol.* 51, 1095–1115. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0927-4>.
- Sheikhi, A., Hayashi, J., Eichenbaum, J., Gutin, M., Kuntjoro, N., Khorsandi, D., Khademhosseini, A., 2019. Recent advances in nanoengineering cellulose for cargo delivery. *J. Control. Release* 294, 53–76. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.11.024>.
- Souza, L.O., Lessa, O.A., Dias, M.C., Tonoli, G.H.D., Rezende, D.V.B., Martins, M.A., Neves, I.C.O., de Resende, J.V., Carvalho, E.E.N., de Barros Vilas Boas, E.V., de Oliveira, J.R., Franco, M., 2019. Study of morphological properties and rheological parameters of cellulose nanofibrils of cocoa shell (*Theobroma cacao L.*). *Carbohydr. Polym.* 214, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.037>.
- Srinivasa, P. C., Ramesh, M. N., Tharanathan, R. N., 2007. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocoll.* 21, 1113–1122. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.08.005>.
- Tamanini, C., Celia de Oliveira Haully, M., 2004. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol Agro-industrial residues in biotechnological production of xylitol. *Semin. Ciências Agrárias* 25, 315–330. <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2004v25n4p315>.
- Tao, P., Zhang, Y., Wu, Z., Liao, X., Nie, S., 2019. Enzymatic pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from bagasse pulp: Transition of cellulose crystal structure. *Carbohydr. Polym.* 214, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.012>.
- Tetens, O., 1930. Über einige meteorologische Begriffe. *Zeitschrift Geophys.* 6, 297–309.
- Tonoli, G.H.D., Holtman, K.M., Glenn, G., Fonseca, A.S., Wood, D., Williams, T., Sa, V.A., Torres, L., Klamczynski, A., Orts, W.J., 2016. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. *Cellulose* 23, 1239–1256. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0890-5>.
- Tsegaye, B., Balomajumder, C., Roy, P., 2019. Alkali pretreatment of wheat straw followed by microbial hydrolysis for bioethanol production. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 40, 1203–1211. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1418911>.
- Ummartyotin, S., Juntaro, J., Sain, M., Manuspiya, H., 2012. Development of transparent bacterial cellulose nanocomposite film as substrate for flexible organic light emitting diode (OLED) display. *Ind. Crops Prod.* 35, 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.06.025>.
- Veeramachineni, A.K., Sathasivam, T., Muniyandy, S., Janarthanan, P., Langford, S.J., Yan, L.Y., 2016. Optimizing extraction of cellulose and synthesizing pharmaceutical grade carboxymethyl sago cellulose from Malaysian sago pulp. *Appl. Sci.* 6. <https://doi.org/10.3390/app6060170>.
- Wan Nadirah, W. O., Jawaid, M., Al Masri, A. A., Abdul Khalil, H. P. S., Suhaily, S. S., Mohamed, A. R. (2011). Cell Wall Morphology, Chemical and Thermal Analysis of Cultivated Pineapple Leaf Fibres for Industrial Applications. *J Polym Environ*, 20, 404–411. [doi:10.1007/s10924-011-0380-7](https://doi.org/10.1007/s10924-011-0380-7)
- Wang, Y., Zhang, L., Liu, W., Cui, C., Hou, Q., 2019. Fabrication of optically transparent and strong nanopaper from cellulose nanofibril based on corncob residues. *Carbohydr. Polym.* 214, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.035>.

Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J. Y., Haagenon, D., Wiesenborn, D. P., 2013. Cellulose nanocrystals vs. Cellulose nanofibrils: A comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 2999–3009. <https://doi.org/10.1021/am302624t>

Zhu, H., Luo, W., Ciesielski, P. N., Fang, Z., Zhu, J. Y., Henriksson, G., Himmel, M. E., Hu, L., 2016. Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications. *Chem. Rev.* 116, 9305–9374. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00225>.

Zinge, C., Kandasubramanian, B., 2020. Nanocellulose based biodegradable polymers. *Eur. Polym. J.* 133, 109758. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109758>.

Zuluaga, R., Putaux, J. L., Cruz, J., Vélez, J., Mondragon, I., Gañán, P., 2009. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydr. Polym.* 76, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.024>.