



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS
MESTRADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS**

FERNANDA YUKARI DE SOUZA SAKUMA

**FILMES DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE E MICROSSÍLICA DO RESÍDUO DO
AÇAÍ COM ALTA REATIVIDADE SUPERFICIAL**

BELÉM

2022

FERNANDA YUKARI DE SOUZA SAKUMA

**FILMES DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE E MICROSSÍLICA DO RESÍDUO DO
AÇAÍ COM ALTA REATIVIDADE SUPERFICIAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Ciências Florestais para obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Ciências Florestais
Orientadora: Dra. Lina Bufalino
Coorientadora: Dra. Maria Alice Martins
Coorientador: Dr. Tiago Marcolino de Souza

BELÉM

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Bibliotecas da Universidade Federal Rural da Amazônia
Gerada automaticamente mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S111f Sakuma, Fernanda Yukari de Souza
Filmes de nanofibrilas de celulose e microssílica do resíduo do açaí com alta reatividade superficial /Fernanda Yukari de Souza Sakuma. - 2022.
50 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Programa de PÓS-GRADUAÇÃO em Ciências Florestais (PPGCF), CampusUniversitário de Belém, Universidade Federal Rural Da Amazônia, Belém, 2022.
Orientador: Profa. Dra. Lina Bufalino
Coorientador: Profa. Dra. Maria Alice Martins e Prof. Dr. Tiago Marcolino de Souza.
1. Micropartículas. 2. Fibras lignocelulósicas. 3. Sílica. I. Bufalino, Lina, *orient.* II. Título
-

CDD 634.6098115

FERNANDA YUKARI DE SOUZA SAKUMA

**FILMES DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE E MICROSSÍLICA DO RESÍDUO DO
AÇAÍ COM ALTA REATIVIDADE SUPERFICIAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, para obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Tecnologia de Recursos Florestais

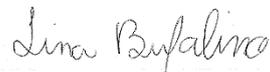
Orientadora: Dra. Lina Bufalino

Coorientadora: Dra. Maria Alice Martins

Coorientador: Dr. Tiago Marcolino de Souza

Aprovada em 31 de Janeiro de 2022

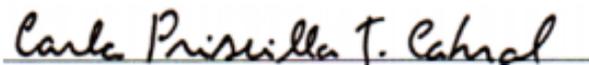
BANCA EXAMINADORA:



Dra. Lina Bufalino – Presidente
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA – UFRA



Dr. Jardel Pinto Barbosa – 1º Examinador
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAPÁ - UEAP



Dra. Carla Priscilla Távora Cabral – 2º Examinadora
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAPÁ - UEAP



Dr. Thiago de Paula Protasio – 3º Examinador
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA – UFRA

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela graça e dom da vida, por estar sempre comigo renovando minha fé e dando forças para chegar até aqui. A minha família, meus pais e irmã, Fernanda de Souza Sakuma, Reginaldo Mitsuo Sakuma e Emilly Sayuri de Souza Sakuma, que acreditaram no meu potencial e apoiaram durante essa jornada.

À minha orientadora, Lina Bufalino, que me acolheu como orientada desde a graduação, pela oportunidade e por todos os ensinamentos, conselhos e dedicação, minha eterna gratidão. Aos meus coorientadores, Maria Alice Martins e Tiago Marcolino de Souza, que somaram com seus conhecimentos científicos e técnicos para melhoria do trabalho.

À Universidade Federal Rural da Amazônia, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais pela oportunidade. À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (Capes), pela concessão da bolsa de estudos.

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram para a realização da pesquisa. À Embrapa Instrumentação – São Carlos/SP, ao Núcleo Tecnológico de Engenharia de Produção - UEAP, à Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira - UFLA e ao Laboratório de Tecnologia de Produtos Florestais - UFRA, agradeço pelo apoio com estrutura de seus laboratórios e disponibilidade dos equipamentos. Aos professores Cândido Neto e Thiago Protásio, agradeço pela ajuda com reagentes e pelos ensinamentos. Ao Danilo Whisky Silva, Matheus Cordazzo Dias, João Otávio Malafatti e Mário Vanoli Scatolino, pela disponibilidade de tempo com as análises.

A todos os professores do programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, por todo conhecimento compartilhado. À secretária do programa, Andreza Pereira, por toda ajuda e paciência na resolução das burocracias do curso.

Agradeço à amiga e irmã que ganhei desde a época de TCC, Thayane Duarte Costa, por me ajudar a crescer, por todos os incentivos e companhias na nossa caminhada no mestrado. As amigas que adquiri e convivi no LTPF Catarina Miranda, Fábio Silva, Juliana Abreu, Paulo Gibson e Dayse Braga por toda ajuda, trocas de conhecimentos e momentos de descontrações que amenizaram a tensão do mestrado. Por fim, não menos importantes, às amigas da graduação que nunca deixaram de me motivar a buscar cada vez mais o conhecimento e o crescimento pessoal e profissional, Flavia Marinho, Juliana Barros, Jéssica Santos e Thais Novais.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente me ajudaram a realizar mais esse sonho!

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
1 CONTEXTUALIZAÇÃO	8
1.1 Referencial Teórico	10
1.1.1 Fibras naturais	10
1.1.2 Fibras do resíduo do despoldamento do açaí.....	11
1.1.3 Tratamentos químicos das fibras: alcalinização e branqueamento.....	12
1.1.4 Nanofibrilas de celulose	12
1.1.5 Sílica	13
1.1.6 Nanopartículas de sílica.....	14
1.1.7 Métodos de obtenção da sílica e nanossílica	15
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15
2 FILMES DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE E MICROSSÍLICA DO RESÍDUO DO AÇAÍ COM ALTA REATIVIDADE SUPERFICIAL	21
2.1 Introdução.....	21
2.2 Material e métodos	22
2.2.1 Coleta e preparo da matéria prima.....	22
2.2.2 Tratamentos químicos das fibras do açaí.....	23
2.2.3 Produção das nanofibrilas de celulose (NFC)	24
2.2.4 Obtenção das frações minerais ricas em sílica a partir do resíduo do açaí.....	24
2.2.5 Produção dos filmes nanocompósitos	26
2.2.6 Planejamento das análises	27
2.2.7 Descrição das análises	28
2.2.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
2.2.7.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	28
2.2.7.3 Rendimento da produção de cinzas e frações silicosas	29
2.2.7.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	29

2.2.7.5 Difração de raios X (DRX).....	29
2.2.7.6 Análise termogravimétrica (TG)	29
2.2.7.7 Ângulo de contato e molhabilidade	30
2.2.7.8 Propriedades físicas dos filmes.....	30
2.2.7.8.1 Absorção de água.....	30
2.2.7.8.2 Permeabilidade ao vapor de água	31
2.3 Resultados e discussão	32
2.3.1 Caracterização das fibras e nanofibrilas de celulose	32
2.3.2 Caracterização das frações inorgânicas silicosas.....	34
2.3.3 Caracterização dos filmes de nanofibrilas de celulose e microsilica	42
2.4 Conclusões.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

RESUMO

A cadeia produtiva do açaí gera de grandes quantidades de resíduos compostos por fibras lignocelulósicas e sementes que são desperdiçados e poluem o ambiente. O objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis de alta reatividade a partir da combinação de dois materiais derivados do resíduo do despulpamento do açaí: nanofibrilas de celulose e microssílica. As fibras foram submetidas a tratamentos alcalinos com hidróxido de sódio (NaOH) e branqueamento com peróxido de hidrogênio (H₂O₂). As nanofibrilas de celulose foram produzidas com cinco passagens no grinder Supermasscolloider. Três composições do resíduo foram submetidas à produção de microssílica: (a) sementes + fibras lignocelulósicas; (b) fibras lignocelulósicas; e (c) sementes. As amostras foram submetidas sequencialmente aos seguintes procedimentos: tratamento com (2N) HCl; tratamento térmico a 650 °C por 3 h; tratamento com (6N) HCl para formação do silicato de sódio (Na₂SiO₃) por meio da agitação magnética em solução 2.5N de NaOH, formando o gel com adição de ácido sulfúrico (H₂SO₄); e secagem em estufa. Os filmes de nanofibrilas de celulose foram produzidos com concentrações diferentes de microssílica (2,5%, 5% e 10%) pelo método casting. As seguintes caracterizações foram realizadas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as fibras; microscopia eletrônica de transmissão para as nanofibrilas; espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, termogravimetria, MEV com espectroscopia por energia dispersiva e difração de raios X para as microssílicas; e ângulo de contato e propriedades físicas dos filmes. Os tratamentos químicos individualizaram as fibras e removeram extrativos orgânicos e inorgânicos das suas superfícies. Foram obtidas nanofibrilas de celulose com aproximadamente 30 nm de diâmetro. A metodologia proposta para obtenção de estruturas de sílica, com tratamentos químicos e combustão a 650°C, a partir as três frações do resíduo do açaí, foi eficiente para as fibras isoladas, pois resultou em fração mineral em maior proporção (≈ 96%), com predominância de microestruturas compostas de sílica cristalina, com alta resistência térmica e sem evidências de componentes químicos primários orgânicos da biomassa. As sementes contendo ou não fibras submetidas ao mesmo processo resultaram em resíduo orgânico em maior proporção e menor proporção de micropartículas de sílica. A adição das micropartículas de sílica de alta pureza resultou em filmes de alta reatividade superficial, molhabilidade, absorção de água e permeabilidade. Estas características são vantajosas para aplicações como dispositivos eletrônicos sustentáveis e papéis para impressão.

Palavras-chave: *Euterpe oleraceae*. Micropartículas. Fibras lignocelulósicas. Sílica.

ABSTRACT

The açai production chain generates large amounts of waste composed of lignocellulosic fibers and seeds that are wasted and pollute the environment. The objective of this work was to develop highly reactive biodegradable films from the combination of two materials derived from açai pulping waste: cellulose nanofibrils and microsilica. The fibers were submitted to alkaline treatments with sodium hydroxide (NaOH) and bleaching with hydrogen peroxide (H₂O₂). Cellulose nanofibrils were produced with five passes in the Supermasscolloider grinder. Three residue compositions were subjected to microsilica production: (a) seeds + lignocellulosic fibers; (b) lignocellulosic fibers; and (c) seeds. The samples were sequentially submitted to the following procedures: treatment with (2N) HCl; heat treatment at 650 °C for 3 h; treatment with (6N) HCl to form sodium silicate (Na₂SiO₃) using magnetic stirring in 2.5N NaOH solution, forming the gel with the addition of sulfuric acid (H₂SO₄); and oven drying. Cellulose nanofibril films were produced with different concentrations of microsilica (2.5%, 5%, and 10%) by the casting method. The following characterizations were performed: scanning electron microscopy (SEM) for the fibers; transmission electron microscopy for nanofibrils; Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetry, SEM with energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction for microsilicas; and contact angle and physical properties of the films. Chemical treatments individualized the fibers and removed organic and inorganic extractives from their surfaces. Cellulose nanofibrils with approximately 30 nm in diameter were obtained. The proposed methodology for obtaining silica structures, with chemical treatments and combustion at 650°C, from the three fractions of açai waste, was efficient for the isolated fibers, as it resulted in a mineral fraction in a more significant proportion (≈ 96%), with a predominance of microstructures composed of crystalline silica, with high thermal resistance and without evidence of primary organic chemical components of the biomass. The seeds containing or not fibers submitted to the same process resulted in organic residue in greater proportion and lesser proportion of silica microparticles. The addition of high purity silica microparticles resulted in films of high surface reactivity, wettability, water absorption, and permeability. These features are advantageous for applications such as sustainable electronic devices and printing papers.

Key-words: *Euterpe oleraceae*. Microparticles. Lignocellulosic fibers. Silica.

1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A palmeira *Euterpe oleraceae* Mart. apresenta alto potencial econômico em virtude da comercialização local e exportação de seu fruto. A polpa é o principal produto e pode ser obtida por meio da fricção contínua do fruto e adição de água, separando o endocarpo comestível das sementes pelo processo mecânico (YAMAGUCHI et al., 2015; CARVALHO et al., 2016; BEZERRA et al., 2017). A região amazônica aloca o maior produtor mundial de açaí, o Estado do Pará, com 94% da produção nacional, utilizando volume anual de 1.320.150 toneladas de frutos (IBGE, 2020).

Atualmente, um dos maiores desafios da cadeia produtiva do açaí é a geração de grandes quantidades de resíduos pós beneficiamento da polpa, compostos de caroços e fibras lignocelulósicas superficiais, que são frequentemente acumulados no ambiente causando problemas socioambientais. Adicionalmente, quando descartados em áreas urbanas, servem de abrigo para animais que podem oferecer riscos à saúde (OLIVEIRA et al., 2019; BUFALINO et al., 2018).

Diante disto, várias pesquisas foram realizadas com intuito de promover o aproveitamento destes resíduos, amplamente disponíveis na Amazônia, como na construção civil atuando como reforço em argamassas (MARVILA, 2020; AZEVEDO et al., 2021), para geração de energia (BUFALINO et al., 2018; COSTA et al., 2020), como biochar (SATO et al., 2019) e na produção de filmes compósitos biodegradáveis (BRAGA et al., 2021).

Os caroços residuais contêm fibras lignocelulósicas aderidas ao endocarpo, nas quais foram detectadas estruturas de sílicas amorfas preenchendo pontuações, removíveis por meio de tratamentos alcalinos amenos (OLIVEIRA et al., 2019). As fibras álcali tratadas e posteriormente branqueadas apresentaram qualidade adequada para a produção de nanofibrilas de celulose e filmes derivados (BRAGA et al., 2019).

As nanofibrilas de celulose são produzidas a partir da desintegração da parede celular das fibras e individualização das nanofibrilas, formando uma suspensão que é utilizada para a obtenção de filmes finos 100% constituídos de celulose que podem ser produzidos pela simples secagem das suspensões após filtragem ou pelo método “casting” (BUFALINO et al., 2015).

Ao analisar a possibilidade de melhorar a qualidade das fibras do resíduo do açaí para aplicação em biomateriais, o trabalho de Oliveira et al. (2019) despertou interesse em investigar o potencial dessa matéria-prima como fonte de sílica. Ressalta-se que já são produzidas e comercializadas nanopartículas de sílica para diversas aplicações farmacêuticas e de engenharia. No Brasil, a matéria-prima vegetal mais utilizada para essa finalidade é a casca de arroz (MOR et al., 2016; NOUSHAD et al., 2016; NOUSHAD et al., 2014), sendo de interesse nacional verificar o potencial de outros recursos renováveis fornecedores desse material, especialmente de resíduos. Entretanto, não se tem conhecimento na literatura de trabalhos que utilizem o resíduo do açaí como fonte para produção de nanopartículas de sílica.

As fibras lignocelulósicas apresentam potencial para desenvolvimento de bioprodutos de alto valor agregado. Portanto, a produção de sílica a partir da semente pode ser uma possível solução para completa utilização do resíduo do açaí em um único produto em detrimento do aproveitamento apenas das fibras. Uma das formas de aproveitamento da sílica ou nanossílica é a sua incorporação em filmes e nanocompósitos para modificar suas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e biológicas (RAABE et al., 2015).

Portanto, é necessário verificar a possibilidade de formar um complexo de partículas de sílica que fiquem efetivamente retidas numa rede de nanofibrilas de celulose (GARUSINGHE et al., 2017), sendo ambas as fases obtidas do resíduo do açaí. Com a incorporação de partículas de sílica, espera-se melhorias significativas na reatividade da superfície dos filmes. Tal desenvolvimento tem um impacto direto em várias aplicações desses materiais, como telas planas de dispositivos eletrônicos, qualidade para impressão, embalagens reativas e bioprodutos para a saúde (PERESIN et al., 2013).

OBJETIVO GERAL

Desenvolver filmes biodegradáveis de alta reatividade a partir da combinação de dois componentes derivados do resíduo do despulpamento do açaí: nanofibrilas de celulose, a partir das fibras lignocelulósicas superficiais, e microssílicas, a partir das sementes, fibras lignocelulósicas superficiais ou ambos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir nanofibrilas de celulose a partir das fibras do resíduo do despulpamento do açaí por uma sequência de tratamento alcalino, branqueamento e nanofibrilação mecânica, com qualidade para geração de filmes;
- Analisar o rendimento gravimétrico da fração mineral e sílica amorfa obtida de diferentes composições do resíduo de açaí: fibras, sementes e sementes com fibras;
- Analisar a qualidade das frações minerais e sílica produzidas das diferentes composições do resíduo de açaí: fibras, sementes e sementes com fibras;
- Determinar a melhor composição e teor de sílica a ser adicionado nos filmes de nanofibrilas de celulose em função da sua reatividade superficial.

1.1 Referencial Teórico

1.1.1 Fibras naturais

A biodiversidade Amazônica é considerada uma das mais ricas do planeta e oferece inúmeras matérias primas que podem ser aproveitadas pelo homem como madeiras, fibras naturais, biocombustíveis, entre outros (MARINELLI et al., 2008). As fibras naturais, também denominadas fibras lignocelulósicas, são provenientes da enorme variedade de espécies vegetais e podem ser obtidas de diferentes tecidos como frutos (coco e açaí), caule (linho e juta), folhas (sisal e curuá) e sementes (algodão). Esse tipo de material tem ganhado espaço nas indústrias e vêm sendo estudadas com intuito de desenvolver produtos biodegradáveis com propriedades físicas e mecânicas adequadas para aplicação (MUELLER; KROBJILOWSK, 2003; SILVA et al., 2009; RAABE et al., 2015; MOTLONG, 2019).

As características morfológicas das fibras e seus constituintes químicos (celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos) devem ser levados em consideração, pois apresentam variações que podem influenciar no desenvolvimento de novos produtos, incluindo na produção de nanofibrilas de celulose e filmes derivados (OLIVEIRA et al., 2019; BUFALINO et al., 2015).

As fibras são estruturas celulares compostas de lume e parede celular. As paredes que compõem as fibras podem apresentar parede primária (P) e secundária subdividida nas subcamadas S1, S2 e S3. A lignina e as hemiceluloses são fases amorfas da parede celular, enquanto a celulose (C₆H₁₀O₅)_n ocorre na forma de microfibrilas semicristalinas, constituídas de cadeias de celulose ligadas paralelamente por ligações de hidrogênio. Cada cadeia de

celulose, por sua vez, consiste de um homopolímero de glúcoses, unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) (CARVALHO et al., 2009; AGUIAR; FERRAZ, 2011).

As hemiceluloses são macromoléculas que podem ser classificadas como xilanas, mananas, arabinoxilanas, arabinogalactanas e arabianas, e possuem ramificações constituídas de ácido acético, pentoses, ácidos hexurônicos e deoxihexoses que são responsáveis pela solubilidade em água e/ou em álcalis, podendo ser extraídas quase integralmente (MENEZES; BARRETO, 2015).

A lignina é uma substância amorfa, de natureza aromática e complexa, presente na parede celular e lamela média dos vegetais. Consiste em um polímero derivado de unidades fenilpropanóides (p-coumaril, coniferil e sinapil), que se interligam numa malha de forma irregular, resistente à hidrólise ácida e alcalina e a vários complexos enzimáticos (SALIBA et al., 2001; FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003).

1.1.2 Fibras do resíduo do despulpamento do açaí

Durante a cadeia produtiva do açaí grandes quantidades de resíduos são gerados após processo de despolpa, isso se deve ao percentual de resíduo que corresponde a 71% a 95% da massa do fruto. As fibras lignocelulósicas se destacam para novas aplicabilidades, como na produção de filmes de nanofibrilas de celulose para embalagem (BUFALINO et al., 2018; BRAGA et al., 2021).

Outros estudos envolvendo fibras residuais de açaí foram realizados com intuito de utilizar essa fração que costuma ser descartada ou subutilizada, aplicando na construção civil como reforço de compósitos cimentícios (MARVILA et al., 2020; AZEVEDO, 2021), em painéis particulados (QUIRINO, 2010) e na produção de filmes biodegradáveis (BRAGA et al., 2021).

As fibras do resíduo do açaí, em condições naturais e após tratamento químico com hidróxido de sódio (NaOH), apresentaram estruturas de sílica em pontoações nas paredes celulares que foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e comprovadas por espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Foi, também, detectada presença de grupos químicos Si-O por análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) na superfície das fibras (OLIVEIRA et al., 2019).

O pré-tratamento das fibras residuais do açai proporciona modificações das características morfológicas por meio da individualização total ou parcial das fibras quando estão previamente unidas em feixes, resultando no aumentando do comprimento e diminuição do diâmetro, limpeza das pontoações, espalhamento da sílica (quando presente), exposição da lignina interna e aumento da cristalinidade e resistência térmica (BRAGA et al., 2021; OLIVEIRA et al., 2019).

1.1.3 Tratamentos químicos das fibras: alcalinização e branqueamento

O tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) é o mais utilizado na literatura. Ele enfraquece as ligações de hidrogênio e, conseqüentemente, modifica a estrutura molecular da celulose, possivelmente alterando sua cristalinidade, além de remover grandes quantidades de lignina e hemiceluloses que recobrem as fibras devido à alta solubilidade das hemiceluloses em álcalis e à hidrólise alcalina da lignina (OLIVEIRA et al., 2019; BUFALINO et al., 2015).

Quando o objetivo é obter nanofibrilas de celulose, a presença da lignina dificulta pela sua característica aglutinante, sendo necessário o branqueamento com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para intensificar sua remoção, ou seja, de traços que não foram removidos pelo tratamento alcalino (FONSECA et al., 2019). O peróxido de hidrogênio, além de promover uma deslignificação eficiente e branqueamento, apresenta como vantagem baixo custo de investimento (SUN et al., 2000).

1.1.4 Nanofibrilas de celulose

As nanofibrilas de celulose referem-se a estruturas alongadas e de diâmetro nanométrico provenientes da desintegração da parede celular das fibras, correspondendo às microfibrilas, agregados de microfibrilas ou, ainda, frações das microfibrilas, compostas por cadeias de celulose com regiões cristalinas e amorfas alternadas (BUFALINO et al., 2015; FONSECA et al., 2013).

Na literatura, os materiais mais utilizados para produção de nanofibrilas consistem em polpas de celulose kraft, branqueadas e comerciais provenientes da madeira de coníferas e/ou folhosas (DIAS et al., 2019; LOPES et al., 2018; SPENCE et al., 2011). Entretanto, o potencial de diversas outras fontes vegetais para essa finalidade como juta (FONSECA et al.,

2019), piaçava, jacitara (FONSECA et al., 2019), açaí (BRAGA et al., 2021) e madeiras amazônicas (BUFALINO et al., 2015) já foram comprovados.

Nanofibrilas são destinadas para duas finalidades principais na engenharia de biomateriais. A primeira refere-se a sua aplicação como reforço de compósitos (LOPES et al., 2018) em função de características como alta razão de aspecto, grau de cristalinidade e módulo de Young (BESBES; VILAR; BOUFI, 2011). A segunda para obtenção de filmes finos 100% constituídos de celulose (BUFALINO et al., 2015) que podem ser produzidos pela simples secagem das suspensões após filtração, conhecido como método “casting”.

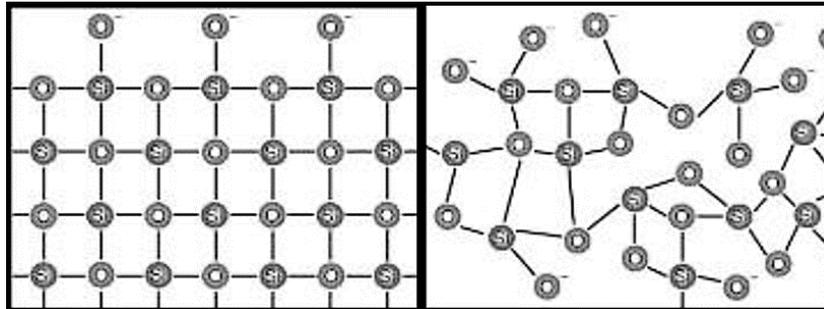
Estudos comprovam que os filmes de nanocelulose possuem potencial para serem aplicados como papéis eletrônicos, chamados de “e-papers” (ZHANG et al., 2012), substratos transparentes para células solares (EICHHORN et al. 2010), papéis de impressão (LOPES et al., 2018) ou revestimento de papéis comuns (MIRMEHDI et al., 2018). Outros estudos comprovam o potencial de aplicação em embalagens transparentes de alta resistência mecânica e baixa permeabilidade a gases e gorduras, especialmente na condição seca (SCATOLINO et al., 2017; AULIN; STRÖM, 2013). Os desafios para o desenvolvimento de filmes de nanocelulose não são triviais para algumas dessas aplicações que demandam alta reatividade (PERESIN et al., 2013).

1.1.5 Sílica

Quando depositada nos tecidos vegetais, a sílica ou dióxido de silício (SiO_2) aumenta a rigidez, resistência mecânica e biológica contra bactérias, fungos e insetos. Entretanto, este acúmulo varia muito entre plantas (0,1% a 10%) devido às diferenças de capacidade absorção (LUYCKX et al., 2017). Dois mecanismos são propostos para a capacidade da sílica proteger as plantas, o primeiro é como barreira física que impede mecanicamente a penetração dos fungos (FAUTEX et al., 2005) e o segundo é afetando seu metabolismo (LUYCKX et al., 2017).

A sílica pode ocorrer duas formas, cristalina e amorfa, sendo a primeira reconhecida como tóxica (COSTANTINI et al., 2011). As sílicas cristalina e amorfa têm a mesma forma molecular e diferentes arranjos estruturais (Fig. 1), porém o primeiro tipo tem os eixos regularmente arranjados, enquanto que o segundo não apresenta estrutura ordenada (GOMES et al., 2018).

Figura 1 – Arranjo das estruturas das sílicas cristalina e amorfa, respectivamente.



Fonte: LEAL, 2012.

De acordo com a origem, a sílica amorfa pode ser classificada como natural, proveniente de subprodutos de estações energéticas e processos metalúrgicos ou sintetizada (COSTANTINI et al., 2011). Quando sintetizada, normalmente utiliza-se o ortossilicato de tetraetil (TEOS), água deionizada, catalisador e solvente (RAABE et al., 2014). A maioria das sílicas utilizadas em processos químicos é sintética e amorfa (EK et al., 2001).

1.1.6 Nanopartículas de sílica

As partículas de sílica, quando apresentam dimensões nanométricas, são chamadas de partículas de nanossílica. A nanossílica pode ser utilizada como preenchimento inorgânico (“filler”) de alta estabilidade térmica que não apresenta cheiro, gosto e nem toxicidade. Sua grande área superficial é recoberta com inúmeros grupos químicos silanol (SiOH) (LU et al., 2018). Podem ser adicionadas em compósitos como materiais de preenchimento quando a matriz estiver fundida (CONRADI, 2013) ou como modificadoras de fibras naturais (RAABE et al., 2015).

Em compósitos cimentícios, protegem as fibras de serem degradadas pelo meio alcalino proporcionado pela matriz (ASSAEDI et al., 2019). Já em compósitos poliméricos, podem melhorar propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (LU et al., 2018). A deposição de nanopartículas de sílica (SiO₂) na rede de nanofibrilas de celulose modifica as propriedades diminuindo a adsorção de umidade das fibras (RAABE et al, 2015).

Materiais contendo sílica, microssílica ou nanossílica apresentam potencial para produção de biosensores, veículos de anticorpos e catalisadores e outros produtos de interesse para diversos setores industriais, como medicinal, informática, engenharia, farmacêutica, têxtil e de embalagens (BARIK; SWAIN, 2008).

1.1.7 Métodos de obtenção da sílica e nanossílica

Para obter sílica de resíduos agrícolas, são necessárias três etapas: 1) remoção de umidade; 2) remoção dos constituintes voláteis; e 3) volatilização do carbono fixado durante a combustão na forma de CO₂ a altas temperaturas (CHARCA et al., 2007). A etapa 3 para extrair sílica a partir das cinzas pode ser substituída por extração alcalina a baixa temperatura em condições de pH acima de 10. A sílica posteriormente pode ser precipitada a pH mais baixo. Para tanto, as cinzas são inicialmente lavadas com ácido para remoção de pequenas quantidades de outros compostos inorgânicos e, em seguida, submetidas solubilização em hidróxido de sódio (KALAPATHY et al., 2000).

Outra forma de extração é realizar reações a alta temperatura e pressão para extrair sílica na forma de silicato de sódio utilizando NaOH. Por filtração, é obtida uma solução contendo silicato de sódio, excesso de hidróxido de sódio e água. Por meio de adição de ácido sulfúrico, precipita-se a sílica do silicato de sódio. O precipitado é filtrado e lavado com água desmineralizada em abundância (MITTAL, 1997).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1729–1738, 2011.

ASSAEDI, H.; ALOMAYRI, T.; SHAIKH, F.; LOW, I. M. Influence of nano silica particles on durability of flax fabric reinforced geopolymer composites. **Materials (Basel)**, v. 12, n. 9, p. 1-14, 2019.

AULIN, C.; STRÖM, G. Multilayered alkyd resin/nanocellulose coatings for use in renewable packaging solutions with a high level of moisture resistance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 7, p. 2582-2589, 2013.

AZEVEDO, A. RG de; MARVILA, M. T.; TAYEH, B. A.; CECCHIN, D.; PEREIRA, A. C.; MONTEIRO, S. N. Technological performance of açáí natural fibre reinforced cement-based mortars. **Journal of Building Engineering**, v. 33, p. 101675, 2021.

BARIK, T. K.; SAHU, B.; SWAIN, V. Nanosilica—from medicine to pest control. **Parasitology Research**, v. 103, n. 2, p. 253-258, 2008.

BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from alfa, eucalyptus and pine fibres: preparation, characteristics and reinforcing potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1198-1206, 2011.

BRAGA, D.G.; ABREU, J. L. L. de; SILVA, M. G. da; SOUZA, T. M. de; DIAS, M. C.; TONOLI, G. H. D.; OLIVEIRA NETO, C. F. de; CLARO, P. I. C.; GOMES, L. G.;

BUFALINO, L. Cellulose nanostructured films from pretreated açai mesocarp fibers: physical, barrier, and tensile performance. *Cerne*, v. 27, p. 1-14, 2021.

BRAGA, D. G.; BEZERRA, P. G. F.; LIMA, A. B. F. D.; PINHEIRO, H. A.; GOMES, L. G.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, L. Chitosan-based films reinforced with cellulose nanofibrils isolated from *Euterpe oleraceae* MART. **Polymers from Renewable Resources**, v. 12, n. 1-2, p. 46-59, 2021.

BEZERRA, V. S.; FREITAS-SILVA, O.; DAMASCENO, L. F.; MAMEDE, A. M. G. N.; CABRAL, L. M. C. Sensory analysis and consumers studies of açai beverage after thermal, chlorine and ozone treatments of the fruits. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, e12961, 2017.

BUFALINO, L.; SENA NETO, A. R. de; TONOLI, G. H. D.; FONSECA, A. de S.; COSTA, T. G.; MARCONCINI, J. M.; COLODETTE, J. L.; LABORY, C. R. G.; MENDES, L. M. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3657-3672, 2015.

BUFALINO, L.; GUIMARÃES, A. A.; SILVA, B. M. da S. e; SOUZA, R. L. F. de; MELO, I. C. N. A. de; OLIVEIRA, D. N. P. S. de; TRUGILHO, P. F. Local variability of yield and physical properties of açai waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, p. 1-10, 2018.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191–2195, 2009.

CARVALHO, A. V; SILVEIRA, T. F. F. da; MATTIETTO, R. de A.; OLIVEIRA, M. do S. P. de; GODOY, H. T. Chemical composition and antioxidant capacity of açai (*Euterpe oleracea*) genotypes and commercial pulps. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 5, p. 1467-1474, 2017.

CHARCA, G.; GUZMAN, R.; BARBA, F. Estudio para la obtención de sílice amorfa a partir de la cascara de arroz. **Acta Microscopica**, v. 16, n. 1, p. 2012-2013, 2007.

CONRADI, M. NANOSILICA-REINFORCED POLYMER COMPOSITES POLIMERNI KOMPOZITI OJA^ANI Z NANOSILIKO. **Materials and Technology**, v. 47, n. 3, p. 285-293, 2013.

DIAS, M. C.; MENDONÇA, M. C.; DAMÁSIO, R. A. P.; ZIDANES, U. L.; MORI, F. A.; FERREIRA, S. R.; TONOLI, G. H. D. Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. 73, n. 11, p. 1035-1046, 2019.

COSTA, J. S. da; SILVA, M. G. da; SCATOLINO, M. V.; LIMA, M. D. R.; ASSIS, M. R. de; BUFALINO, L.; NUMAZAWA, S.; TRUGILHO, P. F.; PROTÁSIO, T. de P. Relating features and combustion behavior of biomasses from the Amazonian agroforestry chain. **Biomass Conversion and Biorefinery** (online first), p. 1-21, 2020.

COSTANTINI, L. M.; GILBERTI, R. M.; KNECHT, D. A. The Phagocytosis and Toxicity of Amorphous Silica. **Plos One**, v. 6, n. 2, p. 1-10, 2011.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of materials science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.

EK, S.; ROOT, A.; PEUSSA, M.; NIINISTO, L. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ^1H MAS NMR results. **Thermochimica Acta**, v. 379, n. 1-2, p. 201-212, 2001.

FAUTEUX, F.; BOREL, W. R.; MENZIES, J. G.; BÉLANGER, R. R. Silicon and plant disease resistance against pathogenic fungi. **FEMS Microbiology Letters**, v. 249, n. 1, p. 1-6, 2005.

FIDELIS, M. E. A.; PEREIRA, T. V. C.; GOMES, O. F. M.; SILVA, F. A.; TOLEDO FILHO, R. D. The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 2, p. 149-157, 2013.

FONSECA, A.S.; MORI, F. A.; TONOLI, G. H. D.; SAVASTRO JUNIOR, H.; FERRARI, D. L.; MIRANDA, I. P. A. Properties of an Amazonian vegetable fiber as a potential reinforcing material. **Industrial crops and products**, v. 47, p. 43-50, 2013.

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. Improving cellulose nanofibrillation of non-wood fiber using alkaline and bleaching pre-treatments **Industrial Crops and Products**, v. 131, p. 203-212, 2019.

FONSECA, A. S.; RAABE, J.; DIAS, L. M.; BALIZA, A. E. R.; COSTA, T. G.; SILVA, L. E.; VASCONCELOS, R. P.; MARCONCINI, J. M.; SAVASTANO JR, H.; MENDES, L. M.; YU, A.; ORTS, W. J.; TONOLI, G. H. D. Main characteristics of underexploited Amazonian Palm Fibers for Using as Potential Reinforcing Materials. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 10, p. 1-18, 2018.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Composição fenólica de ligninas dioxano determinadas pela reação oxidativa com o nitrobenzeno. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 3, p. 373-378, 2003.

GARUSINGHE, U. M.; VARANASI, S.; GARNIER, G.; BATCHELOR, W. Strong cellulose nanofibre–nanosilica composites with controllable pore structure. **Cellulose**, v. 24, n. 6, p. 2511-2521, 2017.

GOMES, L. S.; DE SOUZA, M. C.; FURTADO, A. C. R. A sílica e suas particularidades. **Revista virtual de química**, v. 10, n. 4, 2018.

GUIMARÃES JUNIOR, M. **Desenvolvimento de bionanocompósitos utilizando nanofibras celulósicas de bambu como agente de reforço em matriz de amido e álcool polivinílico**. 2015. 234 p. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Agrícola Municipal 2019. Rio de Janeiro. 2020. Disponível em:< <https://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 18 março de 2021.

JONOBI, M.; AITOMÄKI, Y.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Thermoplastic polymer impregnation of cellulose nanofibre networks: morphology, mechanical and optical properties. **Composites Part A**, v. 58, p. 30-35, 2014.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, n. 3, p. 257-262, 2000.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.

LEAL, S. M. F. Caracterização petrográfica de agregados sedimentares e metamórficos para betão. 2012. p. 216. (Mestrado em Geologia) - Faculdade de ciências da Universidade do Porto, 2012.

LEVY NETO F.; PARDINI L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2016. 336 p.

LOPES, T. A.; BUFALINO, L.; CLARO, P. I. C.; MARTINS, M. A.; TONOLI, G. H. D.; MENDES, L. M. The effect of surface modifications with corona discharge in pinus and eucalyptus nanofibril films. **Cellulose**, v. 25, n. 9, p. 5017-5033, 2018.

LU, M.; LIU, P.; WANG, F.; DING, Y.; ZHANG, S.; YANG, M. Synthesis of nanoparticle-immobilized antioxidants and their antioxidative performances in polymer matrices: a review. **Polymer International**, v. 67, n. 4, 356-373, 2018.

LUYCKX, M.; HAUSMAN, J. F.; LUTTS, S.; GUERRIERO, G. Silicon and plants: current knowledge and technological perspectives. **Frontiers in Plant Science**, v. 8, p. 1-8, 2017.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARVILA, M. T.; AZEVEDO, A. R. G.; CECCHIN, J. M. C.; XAVIER, G. C.; CARMO, D. de F. do; MONTEIRO, S. N. Durability of coating mortars containing acai fibers. **Case Studies in Construction Materials**, v. 13, p. e00406, 2020.

MENEZES, C. R. de; BARRETO, A. R. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos por fungos basidiomicetos: Caracterização dos resíduos e estudo do complexo enzimático fúngico. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, p. 1365-1391, 2015.

MIRMEHDI, S.; HEIN, P. R. G.; DE LUCA, S.; GRÍGOLI, C. I.; DIAS, M. V.; TONOLI, G. H. D. 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 Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 87-94, 2018.

MITTAL, D. Silica from ash: a valuable product from waste material. **Resonance**, v. 2, p. 64-66, 1997.

MOR, S.; MANCHANDA, C. K.; KANSAL, S. K.; RAVINDRAD, K. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1284-1290, 2016.

MOTLOUNG, M. P.; OJJO, V.; BANDYOPADHYAY, J.; RAY, S. S. Cellulose nanostructure-based biodegradable nanocomposite foams: a brief overview on the recent advancements and perspectives. **Polymers**, v. 11, n. 8, p. 1270, 2019.

MUELLER, D. H.; KROBJILOWSKI, A. New discovery in the properties of composites reinforced with natural fibers. **Journal of Industrial Textiles**, v. 33, n. 2, p. 111-130, 2003.

NOUSHAD, M.; RAHMAN, I. A.; HUSEIN, A.; MOHAMAD, D. Nanohybrid dental composite using silica from biomass waste. **Powder Technology**, v. 299, p. 19–25, 2016.

NOUSHAD, M.; RAHMAN, I. A.; ZULKIFLI, N. S. C.; HUSEIN, A.; MOHAMAD, D. Low surface area nanosilica from an agricultural biomass for fabrication of dental nanocomposites. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4163-4171, 2014.

OLIVEIRA, D. N. P. S. de; CLARO, P. I. C.; FREITAS, R. R. de; MARTINS, M. A.; SOUZA, T. M.; SILVA, B. M. da S.; MENDES, L. M.; BUFALINO, L. Enhancement of the Amazonian Açaí Waste Fibers through Variations of Alkali Pretreatment Parameters. **Chemistry & Biodiversity**, v. 16, p. 1-12. 2019.

ORTEGA, Z.; BENÍTEZ, A. N.; MONZÓN, M. D.; HERNÁNDEZ, P. M.; ANGULO, I.; MARRERO, M. D. Study of banana fiber as reinforcement of polyethylene samples made by compression and injection molding. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 4, n. 2, p. 114-120, 2010.

PERESIN, M. S.; TAMMELIN, T.; VARTIAINEN, J.; JOHANSSON, L. S.; ÖSTERBERG, M. **On the development of nanofibrillated cellulose templates for functional materials**. In: 2013 Marcus Wallenberg Prize Symposium. 2013.

QUIRINO, M. G. **Estudo de matriz polimérica produzida com resina natural e fibra da semente de açaí (*Euterpe precatória*)**. 156 p. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2010.

RAABE, J.; FONSECA, A. DE S.; BUFALINO, L.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINI, J. M.; TONOLI, G. H. D. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 424-431, 2014.

RAABE, J.; FONSECA, A. de S.; BUFALINO, L.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINI, J. M.; MENDES, L. M.; TONOLI, G. H. D. Biocomposite of cassava starch reinforced with cellulose pulp fibers modified with deposition of silica (SiO₂) nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

SALIBA, E. de O. RODRIGUEZ, N. M. MORAIS, S. A. L. D. PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SATO, M. K.; LIMA, H. V. de; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S.; PEDROSO, A. J. S.; MAIA, C. M. B. de F. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, p. 158-167, 2019.

SCATOLINO, M. V.; BUFALINO, L.; MENDES, L. M.; GUIMARÃES JÚNIOR, M.; TONOLI, G. H. D. Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films. **Wood Science and Technology**, v. 51, p. 1095-1115, 2017.

SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., & RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, v. 18, n. 4, p. 1097-1111, 2011.

SUN, R.; TOMKINSON, J.; MAO, F. C.; SUN, X. F. Physicochemical characterization of lignins from rice straw by hydrogen peroxide treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 4, p. 719-732, 2001.

YAMAGUCHI, K. K. de L.; PEREIRA, L. F. R.; LAMARÃO, C. V.; LIMA, E. S.; VEIGA-JUNIOR, V. F. da. Amazon acai: chemistry and biological activities: a review. **Food Chemistry**, v. 179, p. 137-151, 2015.

ZHANG, W.; ZHANG, X.; LU, C.; WANG, Y. ; DENG, Y. se. Flexible and Transparent Paper-Based Ionic Diode Fabricated from Oppositely Charged Microfibrillated Cellulose. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 16, p. 9227-9234, 2012.

2 FILMES DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE E MICROSSÍLICA DO RESÍDUO DO AÇAÍ COM ALTA REATIVIDADE SUPERFICIAL

2.1 Introdução

A palmeira *Euterpe oleracea* Mart. possui alto potencial econômico em virtude da produção e comercialização da polpa de seu fruto, o açaí, que é consumido principalmente como bebida e tem ganhado notável atenção em trabalhos científicos devido aos seus benefícios (YAMAGUCHI et al., 2015). O açaí apresenta papel importante para economia, além de garantir a segurança alimentar e ser considerado um símbolo cultural na região Amazônica (MARTINS, 2009; OLIVEIRA et al, 2019).

Na agroindústria, a fabricação do suco e da polpa de açaí utiliza 10% da fruta, gerando 90% de resíduos compostos por fibras lignocelulósicas e caroços (MARTINS, 2009; SILVA et al, 2018). Estes resíduos geralmente são descartados e acumulados no ambiente, em vias públicas e leitos de rios, despertando preocupações para sua destinação sustentável. Com isso, estudos para geração de produtos biotecnológicos sustentáveis a partir o resíduo do açaí têm sido desenvolvidos (SILVA et al, 2018; SATO et al., 2019).

O potencial das fibras do resíduo do açaí para a produção de nanofibrilas de celulose e filmes derivados após pré-tratamentos alcalinos e de branqueamento já foi comprovada na literatura (BRAGA et al., 2021). Adicionalmente, um trabalho realizado com o objetivo de melhorar a qualidade das fibras do resíduo do açaí para aplicação em biomateriais (OLIVEIRA et al., 2019) detectou a presença de corpos siliciosos na superfície das fibras *in natura* e após tratamento alcalino, além da remoção eficiente dessas estruturas, despertando interesse no resíduo do açaí como fonte para produção de sílica.

Existem estudos na literatura envolvendo resíduos agrícolas, como casca de arroz (MOR et al., 2016; NOUSHAD et al. 2016; NOUSHAD et al., 2014) e bagaço da cana de açúcar (ORTIZ, 2016; HARIHARAN; SIVAKUMAR, 2013) para obtenção de partículas ou nanopartículas de sílica a partir de plantas. Adicionalmente, o resíduo do óleo de palma (KHAN et al., 2015) também já foi testado. Apesar da presença confirmada de sílica nas fibras do resíduo do despulpamento do açaí (OLIVEIRA et al., 2019), essa biomassa segue inexplorada para esta finalidade.

Quando ocorrem na escala nano, há a preocupação de liberação dessas nanopartículas no ar e água, o que pode ser nocivo à saúde e ao ambiente. Para solucionar este problema, é possível adicionar a nanossílica às nanofibrilas de celulose. Estas são compostas de regiões amorfas e regiões cristalinas, hidrofílicas e formam filmes facilmente pelo método “casting”. Pelo processo sol-gel, verificou-se que SiO_2 é capaz de se ligar à celulose (RAABE et al., 2014), aumentando sua resistência térmica e diminuindo sua hidrofobicidade. Entretanto, a possibilidade de incorporar nanossílica pré-preparada por mistura na suspensão de celulose e posterior obtenção do filme pelo método casting é uma nova possibilidade.

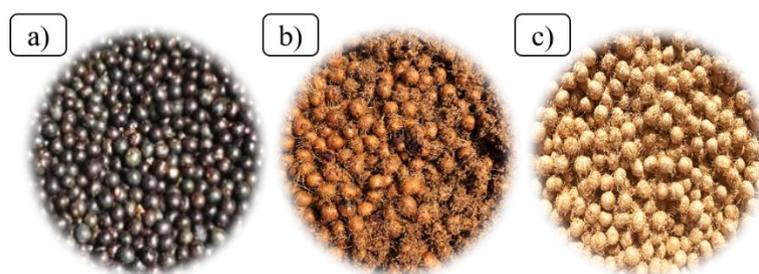
Diante disso, o intuito deste trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis altamente reativos a partir da combinação de dois componentes provenientes do resíduo de açaí, nanofibrilas de celulose e partículas de sílica. Torna-se necessário verificar se há diferença no rendimento da produção e qualidade da sílica presente em diferentes partes dos resíduos de açaí. Adicionalmente, deve-se verificar se as nanofibrilas de celulose com diferentes teores de micropartículas de sílica aumentam as propriedades dos filmes.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Coleta e preparo da matéria prima

O resíduo do açaí (Fig. 2) foi obtido logo após o processo de despolpa do fruto (Fig. 2a) em um estabelecimento comercial localizado no município de Ananindeua, Pará ($1^\circ 22' 18''\text{S}$ $48^\circ 24' 32''\text{W}$), e transportado para a Universidade Federal Rural da Amazônia em saco plástico de 30 kg. O material foi lavado em água corrente e seco em condições naturais (Fig. 2c) para remoção manual das fibras lignocelulósicas aderidas à superfície dos caroços, no Laboratório de Tecnologia de Produtos Florestais (LTPF/UFRA).

Figura 2 – Fases da geração e preparo do resíduo do despulpamento do açaí: a) fruto; b) resíduo úmido pós despulpamento e; c) resíduo lavado e seco.

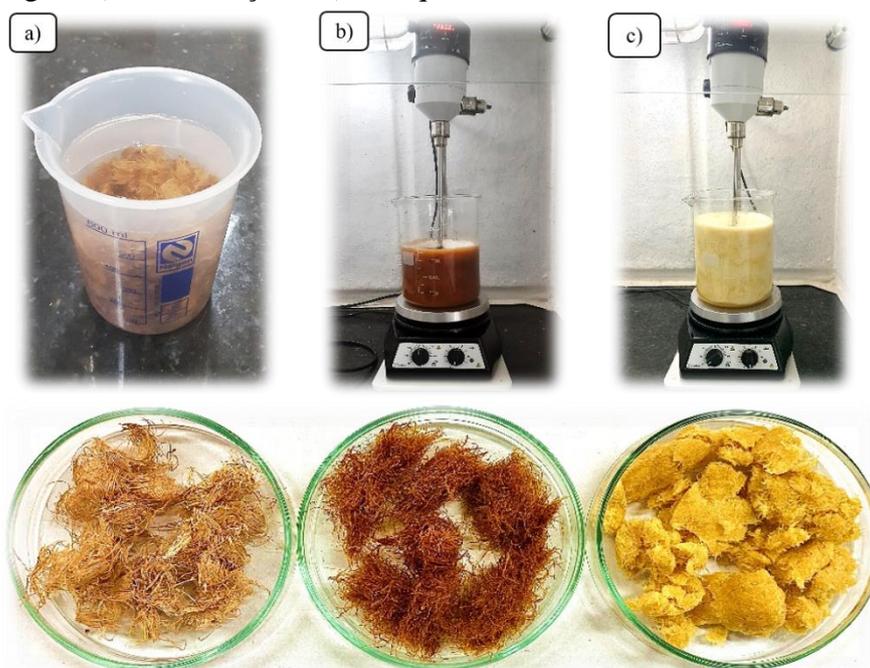


2.2.2 Tratamentos químicos das fibras do açaí

O procedimento foi realizado segundo Braga et al. (2021). As fibras naturais foram mantidas imersas em água deionizada durante 24 h, antes de iniciar o tratamento alcalino (Fig. 3). O tratamento foi realizado em uma solução aquosa contendo hidróxido de sódio (NaOH) a 5% (m:m), sob agitação mecânica a 2600 rpm, com uma proporção de 1:100 (g) de fibras/solução alcalina. Ao atingir temperatura de 80 °C, as fibras foram adicionadas à solução aquosa e ficaram sob agitação por 2 h (Fig. 3b). Após finalização do processo e alcance da temperatura ambiente, as fibras foram lavadas com água deionizada até atingirem pH neutro. Retirou-se o excesso de água contido nas fibras para que fossem embaladas a vácuo e armazenadas em geladeira.

Em seguida, foi determinada a umidade de uma pequena amostra de fibras para descontar a massa de água e iniciar o branqueamento, que foi realizado duas vezes. A proporção utilizada foi de 1g de fibras alcalinizadas para 80 mL de solução 24% H₂O₂ e 4% NaOH, a uma temperatura de 60 °C, agitando durante 3 h (Fig. 3c). As fibras branqueadas foram lavadas com água deionizada até pH neutro.

Figura 3 – Modificação das fibras lignocelulósicas: a) imersão da fibra natural em água; b) alcalinização e c) branqueamento.



2.2.3 Produção das nanofibrilas de celulose (NFC)

A suspensão foi preparada com 0,9% de fibras branqueadas em água destilada. Como as fibras branqueadas apresentavam 71,4% de umidade, foi descontada do volume de água total, resultando em 36,5526 g de fibras branqueadas em 4 L de água destilada, submetidas a 1 h de agitação mecânica com rotação de 700 rpm, por três dias consecutivos e intervalos de 24 h.

Em seguida, a amostra passou por um processo mecânico de desfibrilação para obtenção das nanofibrilas de celulose, utilizando um moinho Super Mass Colloider Grinder (Masuko Sangyo MKCA6-2), com rotação do disco inferior de 1500 RPM e 5 passagens pelo equipamento, formando o gel espesso (Fig. 4).

Figura 4 – Produção de nanofibrilas de celulose em moinho grinder.

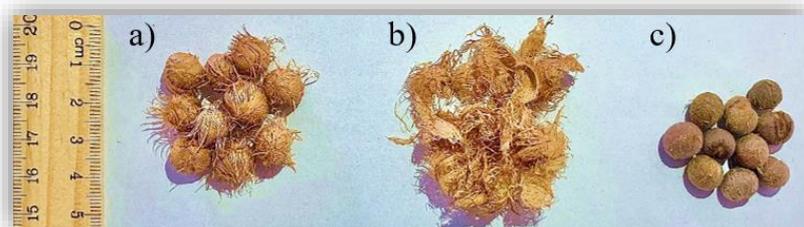


2.2.4 Obtenção das frações minerais ricas em sílica a partir do resíduo do açaí

A produção das frações minerais ricas em sílica foi realizada segundo Moosa e Saddam (2017), de cada fração do resíduo (Fig. 5), que apresentam composições de tecidos vegetais diferentes: a) sementes + fibras lignocelulósicas, b) fibras lignocelulósicas e c) sementes.

As sementes e sementes com fibras foram reduzidas em tamanhos menores utilizando um martelo, enquanto as fibras foram reduzidas a comprimentos menores com auxílio de uma tesoura. Cada fração de resíduo foi triturada em moinho analítico IKA® A11 Basic, e peneirada para separação granulométrica de 100 g de material retidos entre malhas de 40 e 60 mesh.

Figura 5 – Separação de diferentes frações do resíduo do açaí.



As três amostras foram acondicionadas em cadinhos porosos nº 2 e submetidas ao refluxo em conjunto Soxhlet (Fig. 6) com 150 mL de solução (2N) HCl, à temperatura de 70 °C, durante 1 h para remoção de impurezas metálicas. Após a extração, o ácido foi removido por lavagens consecutivas com água deionizada em bomba a vácuo até neutralizar, e seco em estufa a 70 °C durante 14 h.

Figura 6 – Amostras submetidas a extração em conjunto Soxhlet.



As amostras foram submetidas à combustão em forno tipo mufla (Nova Tecnica NT 380), com taxa de aquecimento de 13 °C.min⁻¹ até o alcance da temperatura de 650 °C, na qual ficaram mantidas por 3 horas para remoção de materiais carbonáceos.

Para a produção de materiais ricos em sílica, 2 g cinzas de cada composição de resíduo foram submetidas ao refluxo em extrator soxhlet com 80 mL de solução (6N) HCl, à temperatura de 65 °C por 1 hora. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada para remoção

do ácido, utilizando filtragem a vácuo e cadinho poroso número 2. As amostras foram secas em estufa a 60 °C durante 24 h.

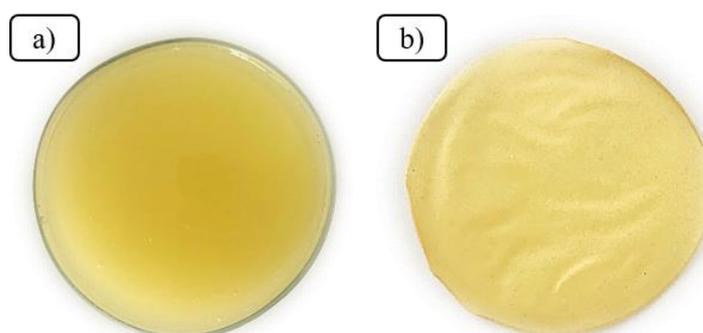
A formação de silicato de sódio (Na_2SiO_3) ocorreu por meio da agitação magnética em solução 2.5N de NaOH durante 14 h. Ao final do processo, o Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) foi adicionado gota a gota durante a agitação, até atingir pH igual 8, obtendo o gel de materiais ricos em sílica que também foi lavado com água deionizada até atingir pH igual 7 e seco em estufa a 50 °C por 48 h, para formar o pó rico em sílica.

Na etapa de formação do Na_2SiO_3 , foi necessário forrar os cadinhos porosos número 2 com óxido de alumínio para evitar perdas dos materiais durante a extração e lavagens. O óxido de alumínio foi preparado de acordo com a Norma ABCP M70/71 ABTCP (1974). Foram adicionados 20 g de óxido de alumínio em um Becker contendo 500 mL de água deionizada, mergulhando o óxido na água com auxílio de um bastão de vidro. Em seguida, 15 mL de ácido sulfúrico a 72% foram adicionados ao becker e transferido para chapa aquecedora, permanecendo por 1 h após início da fervura. Ao término do procedimento e alcance da temperatura ambiente, o óxido de alumínio foi lavado com água deionizada para remoção do ácido sulfúrico e armazenado em água deionizada.

2.2.5 Produção dos filmes nanocompósitos

Para produção dos filmes puros de nanofibrilas (Fig. 7), foram vertidos 10,8 g de suspensão em placas de Petri de 8,9 cm de diâmetro, submetidos a secagem em condições naturais durante quatro dias.

Figura 7 – Produção de filmes por casting: a) suspensão de nanofibrilas de celulose em placa de Petri e b) filme formado.



A produção de nanocompósitos a base de nanofibrilas de celulose com materiais ricos em sílicas foi realizada de acordo com Jonoobi et al. (2014). Os materiais ricos em sílica foram adicionados, com base na massa de nanofibrilas, nos teores 2,5%, 5% e 10% (Tabela 1). As nanofibrilas de celulose e micropartículas de sílica ficaram sob agitação durante 10 min, com auxílio de um misturador portátil. Os filmes foram formados por casting e secos em condições ambiente durante 14 dias.

Tabela 1. Formulações dos filmes de nanofibrilas e microssílica

Identificação	Teor da microssílica no filme (%)	Fração do resíduo
Filmes puros de nanofibrilas	0,0	-
F_2,5	2,5	Fibras
F_5	5,0	
F_10	10,0	
S_2,5	2,5	Semente
S_5	5,0	
S_10	10,0	
F+S_2,5	2,5	Fibras + Semente
F+S_5	5,0	
F+S_10	10,0	

2.2.6 Planejamento das análises

As análises foram realizadas nas diferentes etapas do trabalho (Fig. 8), abrangendo amostras de fibras naturais, fibras branqueadas, na suspensão de nanofibrilas de celulose e nos filmes de nanocompósitos.

Figura 8 – Esquema de distribuição das análises realizadas em diferentes etapas do trabalho.

1. Fibras *in natura* { ▪ MEV
2. Fibras branqueadas { ▪ MEV
3. Suspensão de NFC'S { ▪ MET
4. Sílica { ▪ Rendimento
5. Microssílica {

▪ Rendimento	▪ EDS
▪ FTIR	▪ TG
▪ DRX	▪ MEV
6. Filmes de NFC's e microssílica {

▪ Ângulo de contato
▪ Propriedades físicas

2.2.7 Descrição das análises

2.2.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de fibras foram espalhadas sobre fitas adesivas de carbono dupla face, previamente coladas sobre porta amostras de alumínio (stubs), e recobertas com ouro. A obtenção das micrografias de MEV foram por um microscópio eletrônico de varredura modelo JMS 6510 (JEOL®) com uma voltagem de 10 kV nas superfícies das fibras.

A partir da técnica de espectroscopia de energia dispersiva raios X (EDS) foi possível analisar a composição e homogeneidade dos materiais inorgânicos oriundos da semente e fibra do açaí. Na análise foi utilizado o equipamento da marca JEOL modelo JSM – 6510, tensão aplicada de 15 kV e distância de trabalho de 10 cm.

2.2.7.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O equipamento foi um microscópio eletrônico de transmissão modelo G2-12 da FEI Company (USA). Uma gota (3 uL) da suspensão de NFC diluída (0,001%) foi depositada num grid de cobre de 400 mesh revestido com formvar. O excesso de suspensão líquida foi absorvido por um pedaço de papel filtro, e uma gota (3 uL) de 2% de acetato de uranila foi adicionada no grid e deixado 5 min para absorção. Depois a uranila em excesso foi absorvida por um pedaço de papel filtro e o grid foi deixado para secar em temperatura ambiente.

2.2.7.3 Rendimento da produção de cinzas e frações silicosas

O rendimento da produção de cinzas pré-tratadas de cada fração do resíduo de açaí foi obtido com base nas massas iniciais, considerando a massa seca do material, e da fração rica em sílica partindo da massa de cinzas. Ambas foram contabilizadas por diferenças de massas ou por meio da equação abaixo:

$$r = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

Onde:

r = rendimento gravimétrico (% em base seca)

m_i = massa seca inicial (g);

m_f = massa seca final (g).

2.2.7.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios por espectroscopia na região do infravermelho foram realizados com o objetivo de caracterizar os grupos químicos presentes nas amostras. As amostras foram colocadas diretamente em um acessório tipo HATR Horizontal, acoplado em um equipamento modelo Vertez 70 (Bruker Optics®). Foram realizadas 32 varreduras no intervalo de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

2.2.7.5 Difração de raios X (DRX)

Para verificação da fase cristalina e pureza dos materiais foi realizada a análise de difração de raios X (DRX) em um equipamento modelo LabX XRD-6000 (Shimadzu®). As condições de trabalho foram radiação Cu-Kα de λ=1,5406 Å, aplicação de tensão de 30kV e velocidade de varredura de 1° min⁻¹ e 2θ de 10 a 80°.

2.2.7.6 Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica foi avaliada por termogravimetria (TG/DTG). Os ensaios foram realizados em um equipamento modelo Q500 (TA Instruments®). As condições dos ensaios foram: temperatura ambiente a 900 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, massa aproximada de 10 mg e atmosfera inerte com nitrogênio, com fluxo de 40 mL/min na balança e 60 mL/min na amostra.

2.2.7.7 Ângulo de contato e molhabilidade

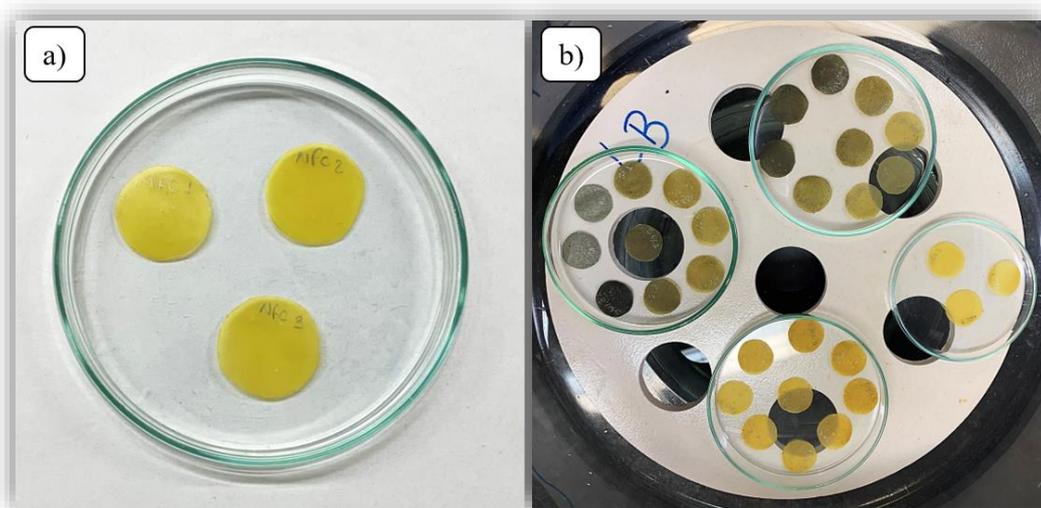
As medições foram realizadas por meio da deposição de gotas calibradas, com volumes de 0,5 µl de água na superfície dos filmes controle e contendo microssílica, utilizando um equipamento goniômetro DSA25 (Krüss®). As amostras foram obtidas com formato retangular com dimensão de 5x1 cm, posicionadas de forma plana no equipamento, e a leitura foi registrada com 1 s, 5 s e 60 s após a deposição da gota. Foram obtidos, também, dados acerca da molhabilidade superficial dos filmes. Para cada filme, a molhabilidade foi deduzida como o valor médio do ângulo de contato medido em ambos os lados da gota e em função do tempo medido (20 s).

2.2.7.8 Propriedades físicas dos filmes

2.2.7.8.1 Absorção de água

O teste foi realizado utilizando três amostras de 2 cm de diâmetros (Fig. 9a) previamente secas na estufa a 70 °C durante 24 h, para obtenção da massa em balança de precisão de 0,0001 g e acondicionadas em um dessecador com umidade relativa de 100% (Fig. 9b), seguindo a norma ASTM E 104 (2002).

Figura 9 – Teste de absorção de água: a) Amostras circulares de 2 cm de diâmetros; b) Amostras secas no interior do dessecador com umidade relativa 100%.



Em seguida, foram realizadas pesagens das amostras após 1 h, 2 h, 3 h, 24 h, 48 h, 72 h, e 96 h. A água absorvida foi estimada pela equação:

$$AA = \frac{Ma - Mi}{Mi} \times 100$$

Onde:

AA = absorção de água (%);

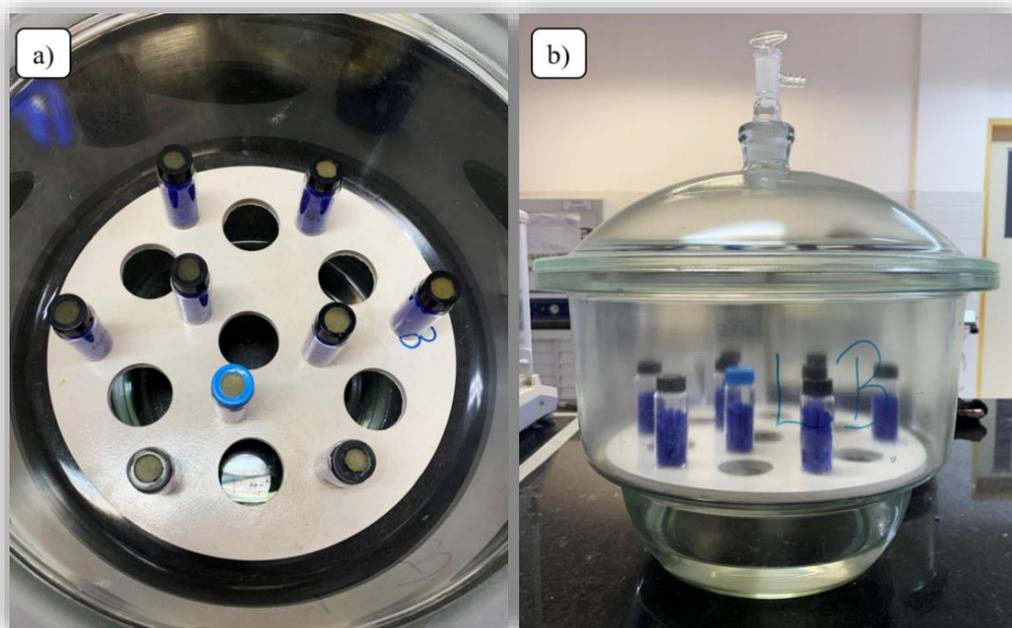
Ma = massa atual (g);

Mi = massa seca (g).

2.2.7.8.2 Permeabilidade ao vapor de água

A determinação da taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e de permeabilidade ao vapor de água (PVA) seguiram as normas ASTM E 96-00 (ASTM, 2000) e da literatura (BOURTOON; CHINNAN, 2008; GUIMARÃES JÚNIOR et al., 2015). Para o ensaio, foram retirados dos filmes três corpos de prova com diâmetros de 1,5 cm e colocados em fraconetes de vidro, posicionados entre a tampa e o frasco que continha 3/4 do seu volume com partículas de sílicas gel (Fig. 10a). As tampas possuíam dimensões de 1 cm de altura e 2 cm de diâmetro, e foram perfuradas na parte superior com as mesmas dimensões do frasco, que apresentava 1,5 cm de diâmetro superior, 7 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro de base. As amostras foram colocadas em dessecador (Fig. 10b) com aproximadamente 800 ml de água deionizada, a temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

Figura 10 – Teste de permeabilidade ao vapor de água: a) Amostras circulares de 1,5 cm em fraconetes de vidro; b) Amostras em dessecador contendo água.



Para a atmosfera em contato com o filme, foi considerado umidade relativa do ar de aproximadamente 75 % na parte superior dos filmes e 0% na parte inferior. As medições foram realizadas por meio do ganho de massa obtidas por pesagens das amostras em balança de precisão de 0,0001 g, a cada 24 h durante 7 dias. Para calcular a TPVA foi utilizado uma regressão linear entre o ganho de massa (g) e o tempo de pesagens (t), que representou a quantidade de difusão de vapor de água da amostra por unidade de tempo ($g.t^{-1}$), que possibilitou calcular a PVA. A TPVA e PVA foram expressas pelas equações:

$$TPVA = \frac{g}{T \times A} \times 100$$

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{ps \times \frac{Ur}{100} - ps \times \frac{Uri}{100}}$$

$$ps = 0,6108 e^{\frac{17,27 T}{T + 237,3}}$$

Onde:

e = espessura média da amostra (m)

ps = pressão de saturação de vapor de água à temperatura do ensaio (Pa);

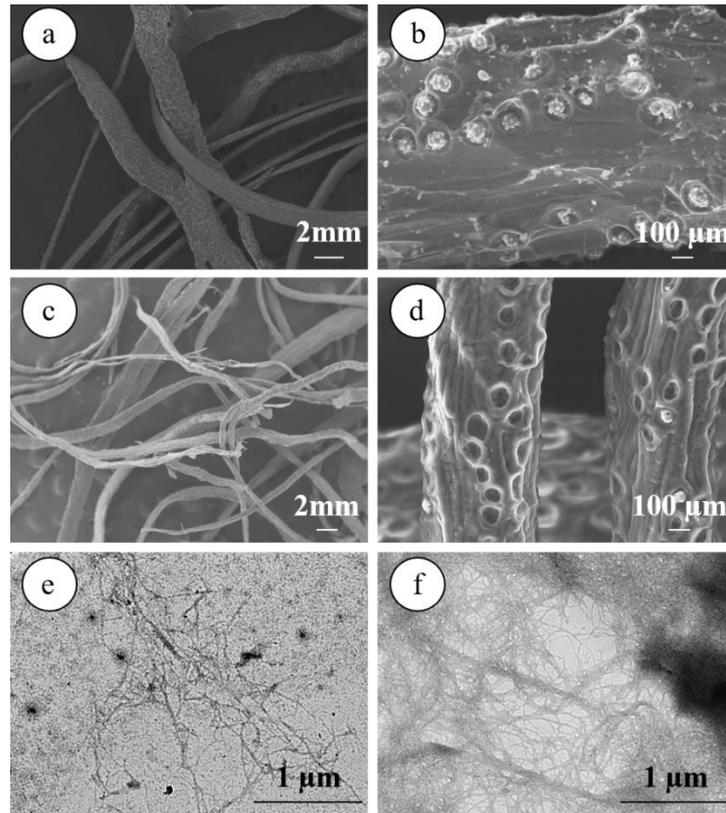
T = temperatura do ambiente (°C) em que estava acondicionada o dessecador e as amostras.

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Caracterização das fibras e nanofibrilas de celulose

As micrografias de MEV revelaram fibras naturais do resíduo do açaí de formato cilíndrico, ocorrendo em feixes e com pontoações superficiais obstruídas. Após tratamento alcalino, seguido de branqueamento, as fibras se individualizaram parcialmente, apresentaram superfícies mais rugosas e as pontoações foram desobstruídas. A análise MET demonstrou a rede de nanofibrilas de celulose (Figura 11).

Figura 11 – Morfologia das fibras e nanofibrilas de celulose do resíduo do açaí: (a) e (b) MEV das fibras *in natura*; (c) e (d) MEV das fibras branqueadas; (e) e (f) MET das nanofibrilas de celulose.



As fibras lignocelulósicas do açai são naturalmente curtas (BRAGA et al., 2021) e podem ser manualmente removidas do resíduo sem necessitar de polpação em alta pressão e temperatura industriais como a madeira. Entretanto, por ocorrerem em feixes que se agregam bastante e terem extrativos orgânicos e minerais na superfície, os tratamentos químicos são necessários previamente à produção de nanofibrilas. Na literatura foi comprovada que as estruturas globosas contidas nas pontoações das fibras são inorgânicas e compostas de silício (OLIVEIRA et al., 2019). Essas obstruções e componentes minerais podem afetar negativamente a nanofibrilação.

A eficiência do tratamento alcalino na modificação superficial das fibras seguido de branqueamento se dá pela remoção dos componentes não celulósicos. As hemiceluloses são facilmente hidrolisadas e removidas por alcalinização. Por outro lado, a remoção eficaz da lignina depende da atividade adicional de H_2O_2 durante o branqueamento, que degrada sua estrutura dimensional em fragmentos solúveis (BARNETO et al., 2011). A diminuição do diâmetro das fibras do açai devido à remoção de componentes não-celulósicos já foi verificada na literatura (OLIVEIRA et al., 2019; BRAGA et al., 2021). As fibras individualizadas mais rugosas com superfície desobstruída são mais aptas para a produção de nanofibrilas de celulose.

Os nanomateriais são definidos como materiais de engenharia com pelo menos uma de suas dimensões na faixa de 1 a 100 nm (NABHANI; EMAM, 2012). As nanofibrilas de celulose do açaí apresentaram diâmetro de aproximadamente 30 nm. Portanto, a fibrilação mecânica foi eficiente para converter fibras branqueadas de escala micrométrica em nanofibrilas de celulose.

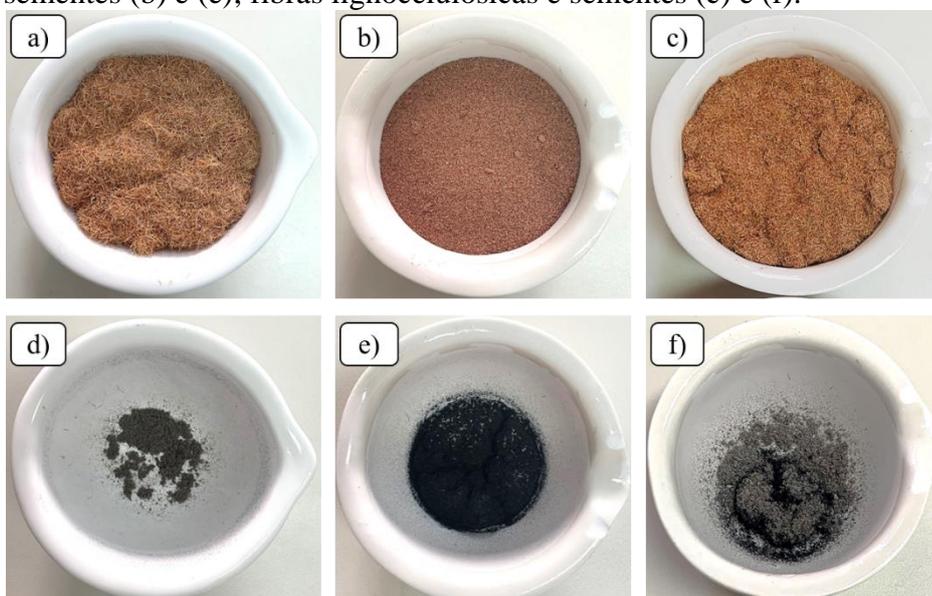
2.3.2 Caracterização das frações inorgânicas silicosas

O rendimento de cinzas pré-tratadas e da fração rica em sílica foram maiores para a amostra de sementes. Após o tratamento térmico, a massa base seca dos resíduos diminuiu cerca de 88,4% para fração de sementes, 97,6% para a fração sementes com fibras e 98,7% para a fração fibras. Os processos químicos seguintes resultaram em maior rendimento da fração rica em sílica para sementes, fibras com sementes e fibras, respectivamente. Somente a fração fibras apresentou aspecto de gel ao final do processo (Tabela 2 e Fig. 12).

Tabela 2. Rendimento das cinzas pré-tratadas e frações silicosas do resíduo.

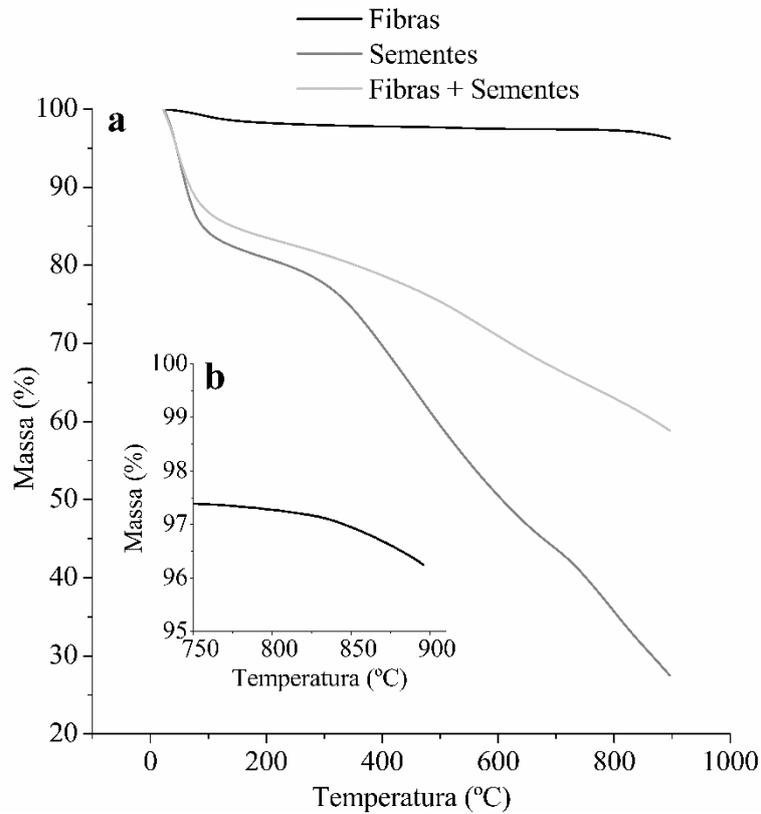
Composição	Cinzas pré-tratadas (%)	Cinzas ricas em sílica (%)
Fibras	1,3	72,5
Sementes	11,6	90,4
Fibras + Sementes	2,4	84,2

Figura 12 – Frações dos resíduos antes e após tratamento térmico: fibras lignocelulósicas (a) e (d); sementes (b) e (e); fibras lignocelulósicas e sementes (c) e (f).



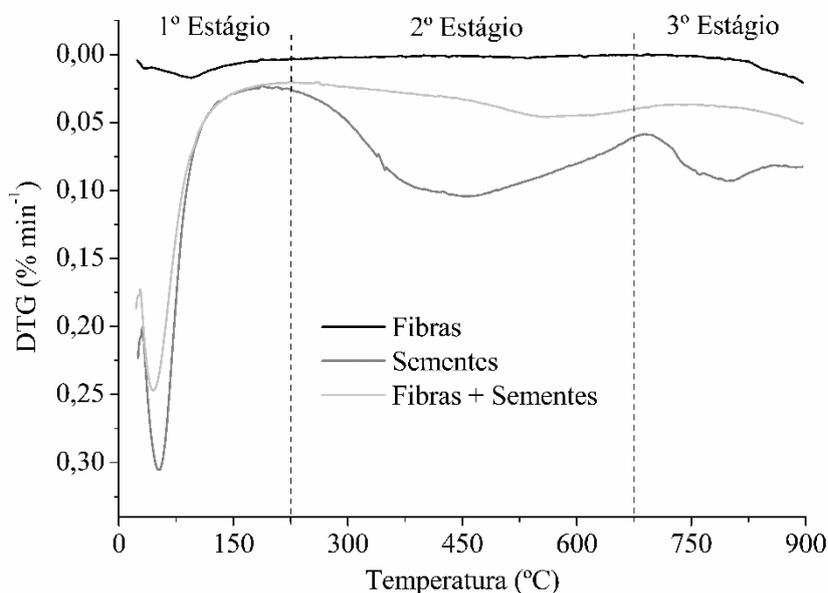
A produção adequada de sílica demanda combustão completa da biomassa, resultando em alta perda de massa. Para tanto, a temperatura deve ser alta o suficiente para promover a degradação dos componentes carbonáceos e voláteis, mas não tão alta a ponto de favorecer a formação de outros componentes (USMAN; RAJI; WAZIRI, 2014). Portanto, o processo de isolamento da fração inorgânica com combustão a 650°C foi mais eficiente para as fibras, mas com menor rendimento. Algumas biomassas tendem a manter carbono não queimado na composição das cinzas geradas pela combustão convencional. Para superar esse efeito é necessário alterar as condições da combustão (HAYKIRI-ACMA; YAMAN, 2018). Dessa forma, o alto rendimento para as duas frações contendo semente pode estar relacionado à combustão incompleta ou ainda, facilidade de formar novos componentes no processo. A casca de arroz, biomassa mais utilizada para a produção de cinzas e sílica, tem rendimento da combustão superior ao do resíduo açai, acima de 19,7% (USMAN; RAJI; WAZIRI, 2014). A análise TG em atmosfera inerte demonstrou que a amostra de cinzas ricas em sílica obtidas das fibras foi a que perdeu menos massa (4%), o que ocorreu após 700 °C. As demais frações apresentaram degradação de massa ao longo de todo o processo, sendo que a perda de massa foi de aproximadamente 41% para a fração sementes contendo fibras e de 72% para a fração sementes (Fig. 13).

Figura 13 – Curvas de TG de cinzas ricas em sílica em atmosfera de N₂: (a) das três frações do resíduo; e (b) destaque para a fração fibras.



As curvas DTG revelaram um pico de perda de massa inicial para as três frações no primeiro estágio (0-200 °C). No segundo estágio (200-700 °C), a fração sementes revelou um pico largo de taxa de perda máxima de massa, enquanto a fração sementes com fibras apresentou um pico sutil. A fração fibra foi termicamente estável neste estágio. O terceiro estágio (700-900 °C) demonstrou taxa de perda de massa mais relevante para a fração sementes e de pouca intensidade para as outras duas frações (Fig. 14).

Figura 14 – Curvas de DTG das amostras de cinzas ricas em sílica divididas em 3 estágios em atmosfera de N₂.

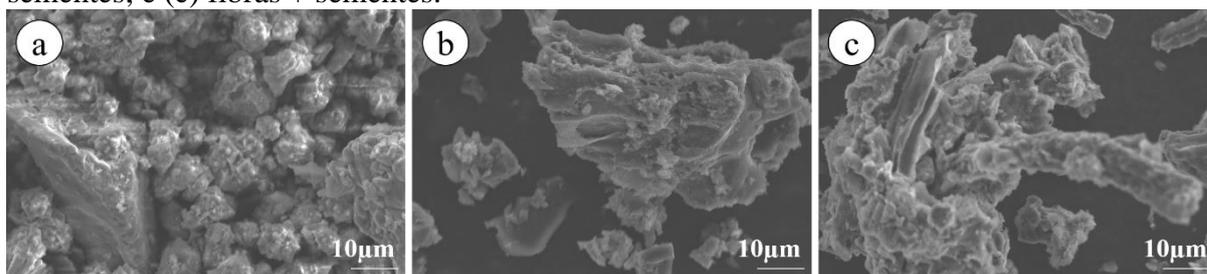


A perda de massa inicial das três amostras está relacionada a perda de umidade ou substâncias voláteis em baixa temperatura (LAOUGÉ; MERDUN, 2020). Conforme a temperatura aumentou, as amostras de sementes e sementes com fibras atingiram o ponto de início de degradação térmica, indicando provável perda de componentes orgânicos da biomassa que não foram completamente degradados na combustão a 650°C. As hemiceluloses decompõem a aproximadamente 220–315 °C, enquanto a celulose degrada entre 315 e 400 °C (YANG et al. 2007). Apesar da maior contribuição dos carboidratos estruturais na degradação do segundo estágio, lignina e extrativos podem influenciar as perdas de massa (PROTÁSIO et al., 2021). Acima de 400°C, a principal degradação que ocorre é a da lignina (HU et al. 2016). Portanto, após a incineração a 650 °C, estruturas carbonáceas derivadas da decomposição térmica da lignina podem ter sido preservadas, além da possível presença de carboidratos estruturais. Uma quantidade menor desses componentes é provável para a fração sementes com fibras. Já a fração fibras degradou pouco (Fig. 15b), indicando quantidades insignificantes dos componentes primários lignina, celulose e hemiceluloses, já que os dois picos de perda de massa principais desses componentes estão nos estágios I e II.

A análise de MEV dos materiais silicosos revelou que a fração fibra é composta prioritariamente de estruturas globulares e dispersas (Fig. 15a), com a mesma morfologia das estruturas observadas nas superfícies das fibras naturais (veja Fig. 11b). Essas estruturas

ocorrem de forma isolada ou aglomerada, mas pedaços amorfos maiores foram observados (veja Fig. 11b). Já para as frações sementes e semente com fibras, poucas estruturas globulares ocorreram, sendo a maior parte das amostras pedaços amorfos e irregulares de biomassa, provavelmente correspondentes à fração orgânica que não foi eficientemente degradada na combustão a 650 °C (Figs. 15b e 15c). Além disso, uma longa fibra pode ser observada na fração sementes com fibras.

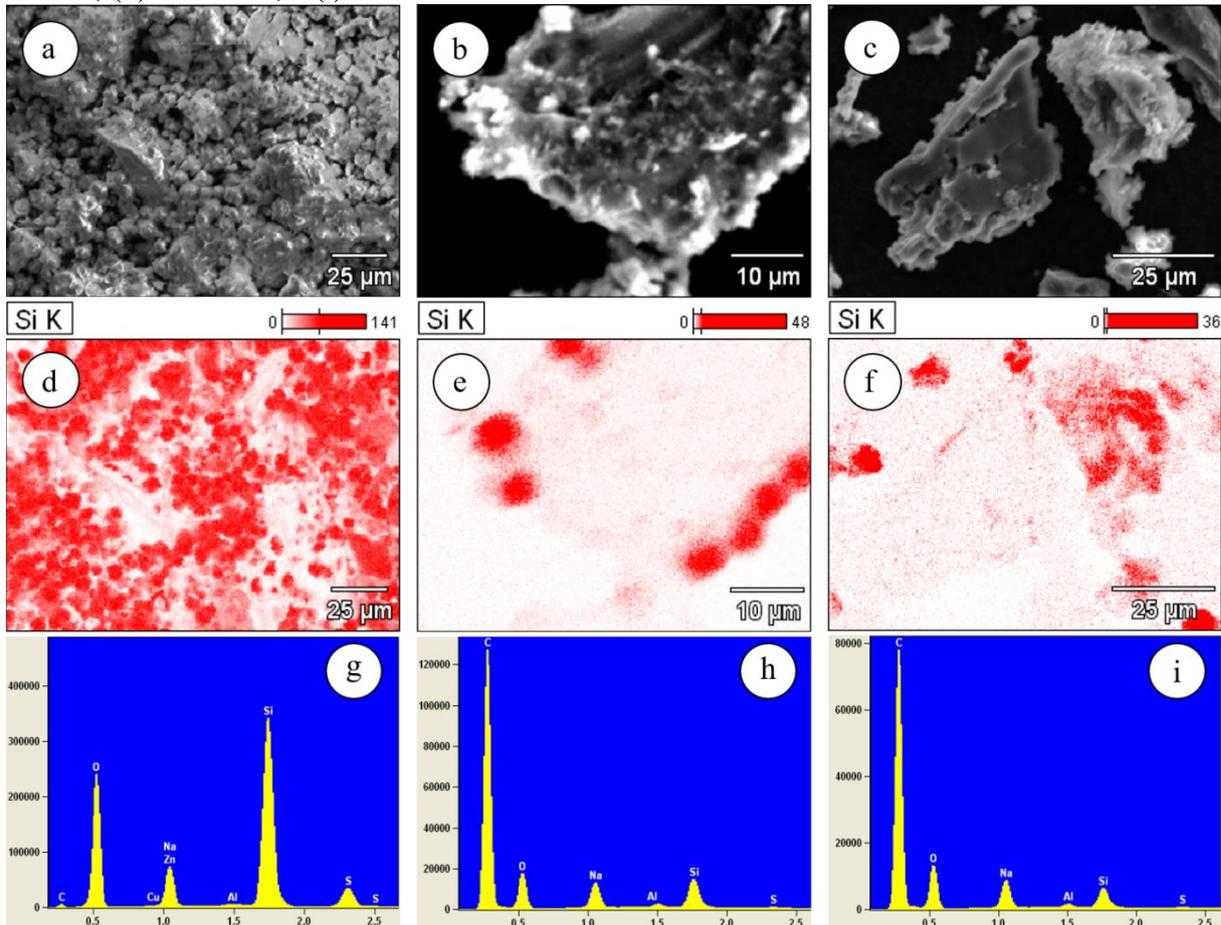
Figura 15 – Micrografias de MEV das três frações do resíduo ricas em sílica: (a) fibras; (b) sementes; e (c) fibras + sementes.



Já foi comprovado na literatura que essas estruturas globulares são compostas de silício (OLIVEIRA et al., 2019). Portanto, o alvo deste trabalho era precisamente seu isolamento, o que foi muito mais eficiente para a fração fibras. Essas estruturas têm dimensões de aproximadamente 8 μm, portanto podem ser classificadas como microssílicas. Já as demais frações são cinzas contendo microssílicas.

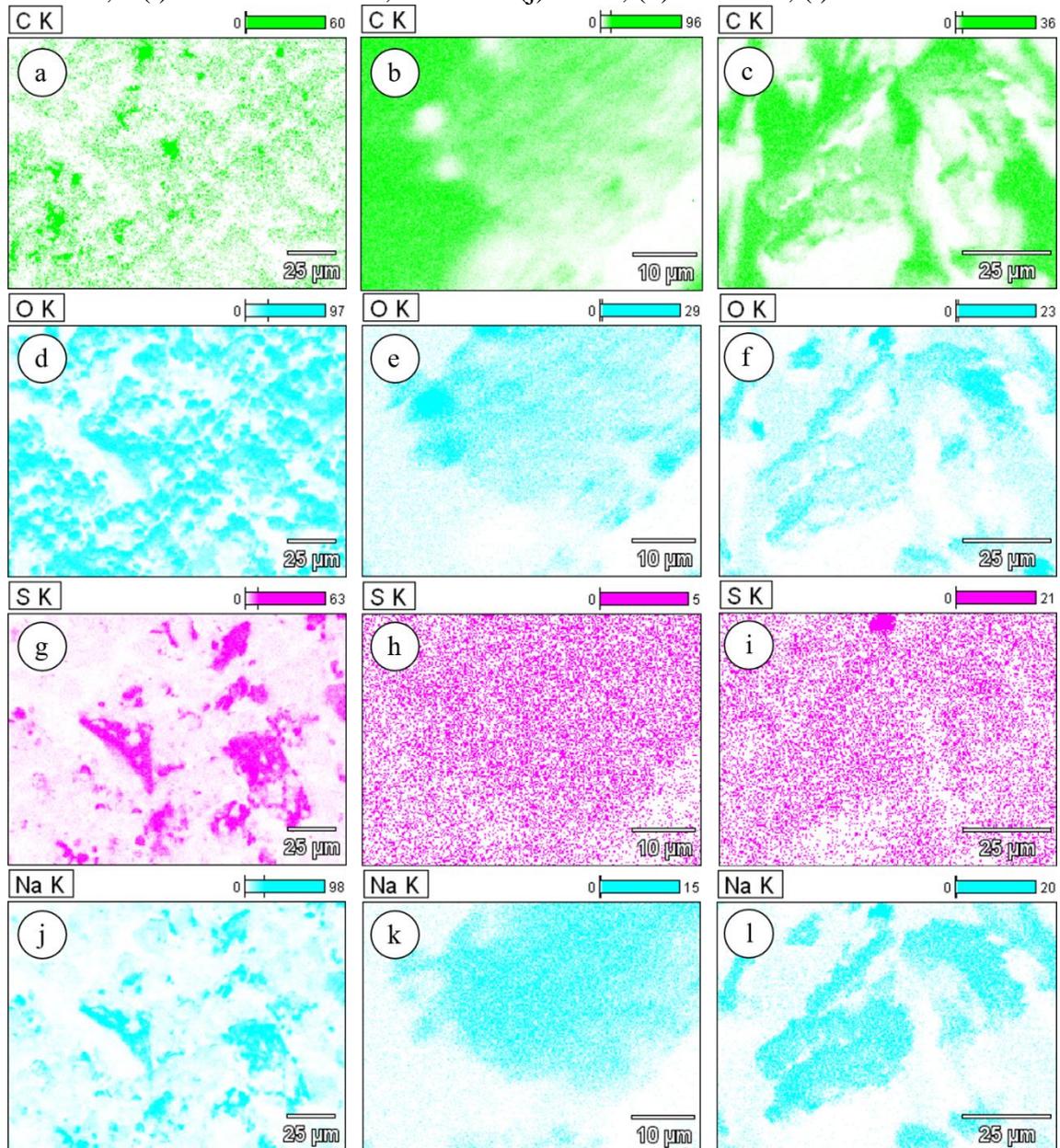
A correspondência entre as análises MEV e EDS (Fig.16) confirmou que as estruturas globulares são compostas de silício, observadas em maior quantidade e concentração para fração fibras. Já para as frações sementes e sementes com fibras, ocorreram poucas estruturas globulares que no EDS apareceram com poucos pontos de concentração de silício. Na fração sementes com fibras, o silício ocorreu de forma mais dispersa (Fig.16f). Além de silício, a fração fibras também apresentou oxigênio em maior concentração, e concentrações menores de carbono, cobre, zinco, sódio, alumínio e enxofre (Fig. 16g). Para as demais frações, destacam-se os picos intensos de carbono e picos bem menores dos demais elementos, incluindo o silício (Figs. 16h e 16i).

Figura 16 – Micrografias de MEV das três frações do resíduo ricas em sílica: (a) fibras; (b) sementes; e (c) fibras + sementes; Mapas EDS de concentração do silício: (d) fibras; (e) sementes; e (f) fibras + sementes; Gráficos de concentrações dos elementos químicos: (g) fibras; (h) sementes; e (i) fibras + sementes.



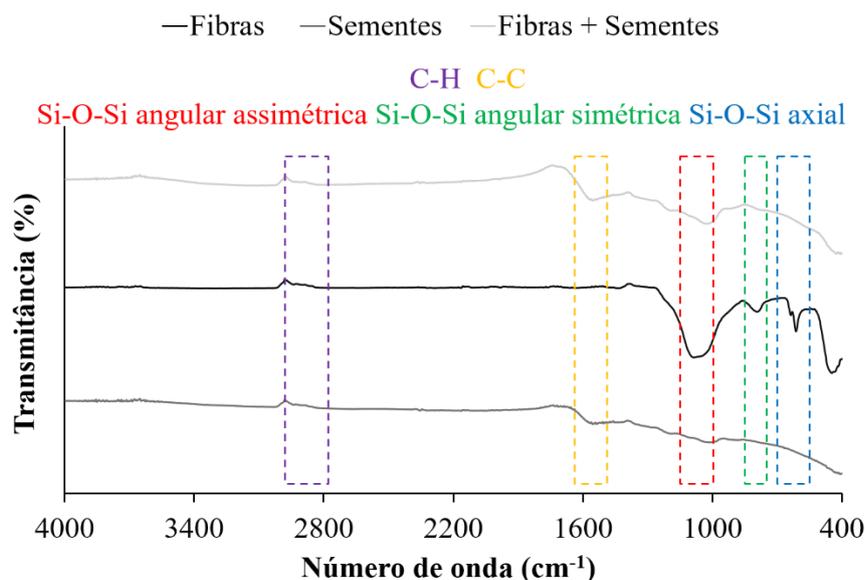
Os mapas de concentrações de outros elementos (Fig. 17) como do carbono, indicativo da combustão ineficiente dos resíduos, apareceu na fração fibras de forma dispersa, indicando não estar relacionado com as micropartículas de interesse. Para as frações sementes e sementes com fibras, o carbono está relacionado principalmente aos pedaços amorfs das amostras (Figs. 17b e 17c). O padrão da ocorrência do oxigênio foi similar ao do silício, indicativo de formação de sílica na fração fibras. Nas frações sementes e sementes com fibras, houve concentrações de oxigênio acompanhando o padrão do silício, além de estar disperso relacionado ao pedaço amorfo maior da amostra (Figs. 17e e 17f). As concentrações de enxofre e sódio estão relacionadas à ocorrência de pedaços amorfs na fração fibras. Nas frações sementes e sementes com fibras, a correlação foi observada para o sódio (Fig. 17k e 17l).

Figura 17 – Mapas EDS: carbono das (a) fibras, (b) sementes e (c) fibras + sementes; oxigênio das (d) fibras, (e) sementes e (f) fibras + sementes; enxofre das (g) fibras, (h) sementes, e (i) fibras + sementes; sódio das (j) fibras; (k) sementes; (l) fibras + sementes.



A análise FTIR possibilita comparar os grupos químicos dos materiais contendo sílica (SiO_2) extraídos das diferentes frações do resíduo do açaí que apresentaram diferenças nos seus espectros. A formação de sílica foi confirmada para a fração de fibra em maior intensidade e sementes com fibras em menor intensidade (Figura 18).

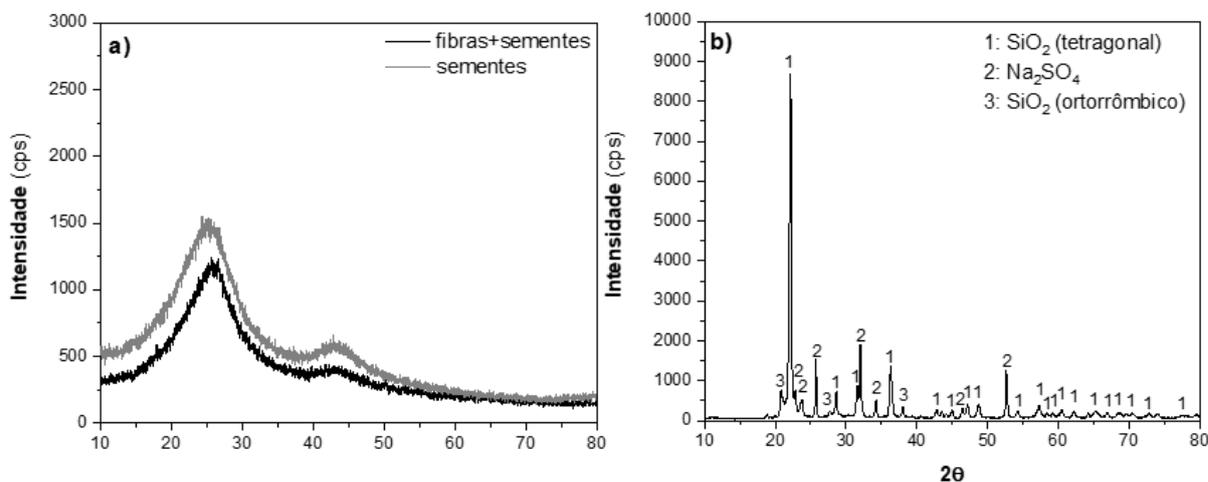
Figura 18 – Espectros de FTIR da microssílica extraídas das diferentes frações do resíduo.



As amostras apresentaram um pico 2850 cm^{-1} , correspondente à deformação axial da ligação C-H, característicos de materiais orgânicos (ALEMDAR; SAIN, 2008; SILVERSTEIN et al., 2000). O pico que ocorre 1550 cm^{-1} nas frações sementes e sementes com fibras corresponde à deformação axial da ligação C-C, típico da lignina fenólica, o que corrobora com a análise TG (BUFALINO et al., 2015; ROSA et al., 2010). Na banda de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ocorre um pico intenso e largo observado no espectro da fração de fibras, revelando a existência de uma rede densa de sílica, referente às vibrações assimétricas de Si-O-Si, pouco intenso na fração sementes com fibras (AL-OWEINI; EL-RASSY, 2009). Na banda em $850\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ ocorre um pico menos intenso e largo somente na fração fibras referente ao alongamento da ligação simétrica de Si-O-Si (OLIVEIRA et al., 2019; AL-OWEINI; EL-RASSY, 2009). O último pico, na banda de $690\text{-}580\text{ cm}^{-1}$, levemente acentuado e de baixa energia no espectro das fibras corresponde aos defeitos da rede SiO_2 (AL-OWEINI; EL-RASSY, 2009).

As bandas observadas para as frações sementes e sementes com fibras são características da celulose I. Já o difratograma das fibras indicou predominantemente a presença de sílica, sendo os picos mais intensos correspondentes à sílica (SiO_2) na forma tetragonal e picos menos intensos associados à forma ortorrômbica. Também foi verificada a presença de sulfato de sódio (Fig. 19).

Figura 19 – Difratomogramas da microssílica extraídas das diferentes frações do resíduo: (a) fibras com sementes e sementes; e (b) fibras.



A celulose ocorre na forma de microfibrilas semicristalinas, representados por picos típicos a 16,5° e 22,6° (NISHIYAMA, 2003), aparecendo de forma mais intensa para a fração sementes, cuja combustão foi menos eficiente. Enquanto a análise FTIR confirmou a presença de lignina nas frações contendo sementes, a análise DRX confirmou a presença de celulose, coerentes com a degradação de componentes estruturais detectada pela TG. A sílica tetragonal é uma estrutura com cinco grupos de SiO₂ por células unitárias (CIVARELLI et al., 1999).

2.3.3 Caracterização dos filmes de nanofibrilas de celulose e microssílica

A adição de teores mais baixos de micropartículas de sílica aumentou o ângulo de contato para todas as frações do resíduo de açaí, deixando os filmes menos reativos (Fig. 20). Enquanto que a adição de teores maiores resultou em maior reatividade dos filmes, devido à maior interação com a água, observada nas amostras F_5%, F_10%, F + S_5% e F + S_10%. A amostra S_2,5% foi a que apresentou maior ângulo de contato, seguido da amostra F_2,5% e F + S_2,5%, em relação aos filmes controles.

As amostras de filmes com diferentes teores de micropartículas de sílica obtidas das frações fibras, sementes e sementes com fibras apresentaram molhabilidade maior em relação aos filmes controle, exceto para a amostra F_10%, que pode estar relacionado com a alta absorção do filme. Os teores mais baixos de microssílicas obtidas das frações fibras e sementes com fibras apresentam maior molhabilidade dos filmes em relação aos teores mais altos, diferente do que aconteceu para a fração sementes (Figura 21).

Figura 20 – Ângulo de contato dos filmes controle e com diferentes teores de microsílica obtidas das frações do resíduo.

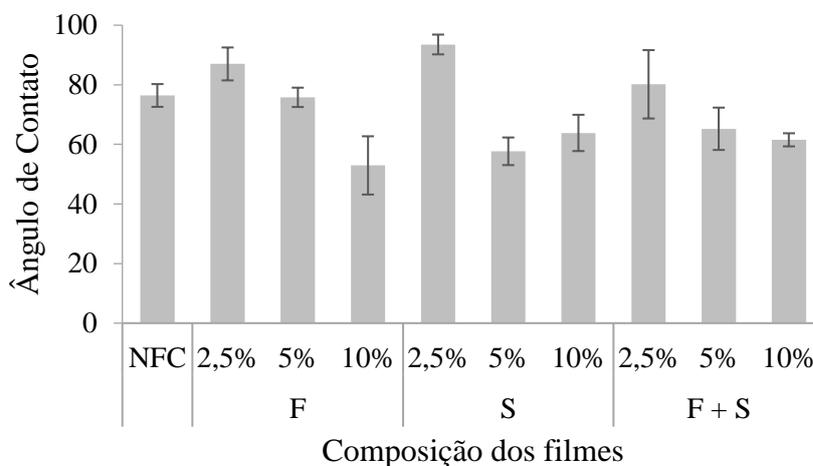
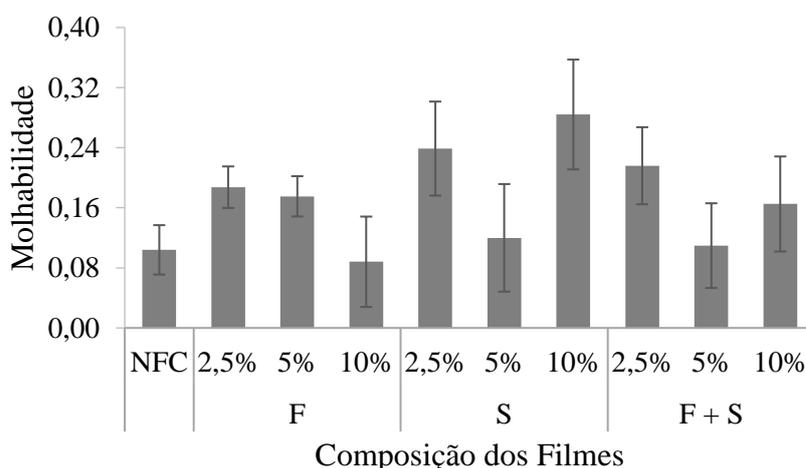


Figura 21 – Molhabilidade dos filmes controle e com diferentes teores de microsílica obtidas das frações do resíduo.



A adição de microsílicas obtidas da fração fibras aumentou a absorção de água, diferente do que ocorreu com a adição de microsílicas das frações sementes e sementes com fibras que diminuiu a absorção de água em relação aos filmes controles (Tabela 3). Ao passo que aumenta o teor de micropartículas de sílica da fração de fibras, a absorção de água também aumenta. O oposto acontece para as outras duas frações, sementes e sementes com fibras. Os filmes F_2,5%, F_5% e F_10% foram os que apresentaram maiores valores de absorção de água. As amostras compostas S_2,5%, S_5% e S_10% apresentaram valores próximos das amostras F + S_2,5%, F + S_5% e F + S_10%.

A permeabilidade ao vapor de água foi maior com a presença de micropartículas de sílica em relação aos filmes controle e conforme aumentou o teor de microsílicas em cada fração do resíduo do açaí, aumentou também a permeação dos filmes. As amostras F + S_5% e F +

S_10% são mais permeáveis que os de F_5%, F_10%, S_5% e S_10%. Enquanto os filmes de F_2,5% se apresentaram mais permeáveis que os F + S_2,5% e S_2,5%.

Tabela 3. Propriedades físicas dos filmes controle

Amostra	Absorção de Água (%)	Permeabilidade ao Vapor de Água (g.mm/m².dia.kPa)
NFC	60,46 ± 3,5	35,39 ± 0,9
F_2,5%	73,63 ± 3,8	71,25 ± 4,8
F_5%	78,80 ± 2,3	86,64 ± 0,3
F_10%	91,62 ± 0,6	106,29 ± 1,0
S_2,5%	51,43 ± 1,1	57,19 ± 0,6
S_5%	50,35 ± 13,5	70,30 ± 3,6
S_10%	45,38 ± 1,7	74,07 ± 3,8
F + S_2,5%	51,77 ± 5,1	55,56 ± 2,0
F + S_5%	50,66 ± 5,1	91,37 ± 3,4
F + S_10%	48,80 ± 2,6	130,86 ± 3,0

A alta absorção de água dos filmes com microssílica possivelmente foram ocasionadas pela remoção incompleta das hemiceluloses ou baixo índice de cristalinidade da celulose (SCATOLINO et al., 2017). A celulose é altamente hidrofílica e, conseqüentemente, possui alta capacidade de absorção de água (MIRMEHDI et al., 2018).

O filme NFC apresentou permeabilidade ao vapor de água próximo ao encontrado por Braga et al. (2021) para diferentes passagens no grinder Supermasscolloider, 74,49 ± 0,53 g.mm/m².dia.kPa (3 passagens) e 44,38 ± 0,62 g.mm/m².dia.Kpa (21 passagens). A maior PVA está diretamente relacionada ao menor grau de desfibrilação, reduzindo as interações entre ligações de hidrogênio na rede, favorecendo a transferência de umidade entre os filmes (BRAGA et al., 2021). A alta permeabilidade ao vapor de água pode ser explicada também pela espessura dos filmes (PEREDA et al., 2011). Os filmes de nanofibrilas de celulose com teores de micropartículas de sílicas apresentaram valores de espessuras elevados que variaram entre 0,12 a 0,27 mm, em relação ao do filme NFC com 0,08 mm de espessura.

O comportamento de molhabilidade de superfícies depende diretamente da sua estrutura química, topografia de superfície e rugosidade (WU et al., 2007; ONER et al., 2000). Estruturas de sílica podem ter natureza hidrofílica e hidrofóbica e modificar a ativação da superfície e molhabilidade de polímeros para superhidrofílica ou superhidrofóbica (YILGOR et al., 2012). A adição de micropartículas de sílica da fração fibras nas suspensões a 5 e 10% diminuiu o ângulo de contato com a água. O menor teor (2,5%) aumentou o ângulo de

contato, mas a molhabilidade maior demonstra que a gota de água em seguida reagiu com a superfície. Como consequência, a absorção de água e permeabilidade dos filmes gradativamente aumentou com aumento do teor de microssílicas. Essas modificações podem ser benéficas para aplicações em que se deseja filmes de alta reatividade superficial.

A adição de cinzas a 2,5% obtidas das frações contendo sementes apresentou comportamento efeito similar à 2,5% de microssílicas das fibras, ou seja, aumento do ângulo de contato, atrasando a interação água superfície num primeiro momento, mas seguido de alta molhabilidade, indicando espalhamento da gota. Para os maiores teores (5 e 10%) adicionados desses materiais, mais uma vez, houve diminuição do ângulo de contato, indicando aumento de sua hidrofobicidade. Entretanto, diferentemente da microssílica mais pura obtida das fibras, o aumento da hidrofobicidade da superfície dos filmes com adição de cinzas mais heterogêneas provenientes de sementes, resultou em filmes com menor absorção de água em relação à amostra controle, mas alta permeabilidade. Estes resultados sugerem interação inicial eficiente com água, mas sem sua retenção.

2.4 Conclusões

Nanofibrilas de celulose e filmes derivados foram produzidos com sucesso a partir das fibras lignocelulósicas superficiais do resíduo do açaí por meio de tratamento alcalino com NaOH, branqueamento com peróxido de hidrogênio, nanofibrilação mecânica e “casting”.

A metodologia proposta para obtenção de estruturas de sílica, com tratamentos químicos e combustão a 650°C, a partir as três frações do resíduo do açaí, foi eficiente para as fibras isoladas, pois resultou em fração mineral em maior proporção ($\approx 96\%$ base seca), com predominância de estruturas compostas de sílica cristalina, com alta resistência térmica e sem evidências de componentes químicos primários orgânicos da biomassa. Entretanto, o rendimento do processo foi mais baixo em relação às duas frações contendo sementes e as estruturas de sílica são naturalmente de escala micrométrica. A semente contendo ou não fibras, pela metodologia de obtenção de sílica proposta nesse trabalho, resulta em resíduo orgânico em maior proporção e micropartículas de sílica em menor proporção.

A adição das micropartículas de sílica de alta pureza em nanofibrilas de celulose, ambos obtidos a partir das fibras do açaí, resultou em filmes de alta reatividade superficial, molhabilidade, absorção de água e permeabilidade. Estas características são vantajosas para aplicações como dispositivos eletrônicos sustentáveis e papéis para impressão.

Frações minerais heterogêneas contendo pouca concentração de microssílica provenientes das sementes do resíduo do açaí fornecem filmes altamente reativos, mas com hidrofobicidade melhorada e baixa capacidade de retenção de água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, 2008.

AL-OWEINI, R.; EL-RASSY, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si (OR)₄ and R'' Si (OR')₃ precursors. **Journal of Molecular Structure**, v. 919, n. 1-3, p. 140-145, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. ASTM E 104. Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions, EUA, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. ASTM E96-00. Standard test methods for water vapor transmission of materials, EUA, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP. **Normas Técnicas ABCP**. São Paulo: ABTCP, 1974.

AULIN, Christian; STRÖM, Göran. Multilayered alkyd resin/nanocellulose coatings for use in renewable packaging solutions with a high level of moisture resistance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 7, p. 2582-2589, 2013.

BARNETO, A. G.; VILA, C.; ARIZA, J. Eucalyptus kraft pulping produbarnetction: thermogravimetry monitoring. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1-2, p. 110- 120, 2011.

BOURTOON, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch/chitosan blend biodegradable film. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 1633-1641, 2008.

BRAGA, D.G.; ABREU, J. L. L. de; SILVA, M. G. da; SOUZA, T. M. de; DIAS, M. C.; TONOLI, G. H. D.; OLIVEIRA NETO, C. F. de; CLARO, P. I. C.; GOMES, L. G.; BUFALINO, L. Cellulose nanostructured films from pretreated açaí mesocarp fibers: physical, barrier, and tensile performance. **CERNE**, v. 27, p. 1-14, 2021.

BRAGA, D. G.; BEZERRA, P. G. F.; LIMA, A. B. F. D.; PINHEIRO, H. A.; GOMES, L. G.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, L. Chitosan-based films reinforced with cellulose nanofibrils

isolated from *Euterpe oleraceae* MART. **Polymers from Renewable Resources**, v. 12, n. 1-2, p. 46-59, 2021.

BUFALINO, L.; SENA NETO, A. R. de; TONOLI, G. H. D.; SOUZA FONSECA, A. de; COSTA, T. G.; MARCONCINI, J. M.; MENDES, L. M. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3657-3672, 2015.

CIVALLERI, B.; CASASSA, S.; GARRONE, E.; PISANI, C.; & UGLIENGO, P. Quantum mechanical ab initio characterization of a simple periodic model of the silica surface. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 12, p. 2165-2171, 1999.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 29, n. 1, p. 39–50, 1994.

GUIMARÃES JUNIOR, M. Desenvolvimento de bionanocompósitos utilizando nanofibras celulósicas de bambu como agente de reforço em matriz de amido e álcool polivinílico. 2015. 234 p. 2015Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

HARIHARAN, V.; SIVAKUMAR, G. Studies on synthesized nanosilica obtained from bagasse ash. **International Journal of ChemTech Research**, v. 5, n. 3, p. 1263-1266, 2013.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S. Unburnt Carbon From Oxygen-Enriched Combustion of Low-Quality Fuels at Low Temperatures. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 141, n. 1, 2019.

HELMIYATI, H.; SUCI, R. P. Nanocomposite of cellulose-ZnO/SiO₂ as catalyst biodiesel methyl ester from virgin coconut oil. In: **AIP Conference Proceedings**, v. 2168, n. 1, p. 020063, 2019.

ISLAM, S., BAKHTIAR, H., NASEEM, S., ABD AZIZ, M. S. B., BIDIN, N., RIAZ, S., & ALI, J. Surface functionality and optical properties impact of phenol red dye on mesoporous silica matrix for fiber optic pH sensing. **Sensors and actuators A: Physical**, v. 276, p. 267-277, 2018.

JONOBI, M.; AITOMÄKI, Y.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Composites Part A, v. 58, p. 30-35, 2014. MOOSA, A. A.; SADDAM, B. F. American Journal of Materials Science, v. 7, n. 6, p. 223-231, 2017.

KHAN, M. Irfan et al. Simultaneous preparation of nano silica and iron oxide from palm oil fuel ash and thermokinetics of template removal. **Rsc Advances**, v. 5, n. 27, p. 20788-20799, 2015.

LAOUGÉ, Z. B.; MERDUN, H. Pyrolysis and combustion kinetics of *Sida cordifolia* L. using thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 299, p. 122602, 2020.

MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; PESSOA, J. D. C. Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 4, p. 1150-1157, 2009.

MIRMEHDI, S.; DE OLIVEIRA, M. L. C.; HEIN, P. R. G.; DIAS, M. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. D. L.; TONOLI, G. H. D. Spraying cellulose nanofibrils for improvement of tensile and barrier properties of writing & printing (W&P) paper. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 38, n. 3, p. 233-245, 2018.

MOOSA, A. A.; SADDAM, B. F. Synthesis and characterization of nanosilica from rice husk with applications to polymer composites. **American Journal of Materials Science**, v. 7, n. 6, p. 223-231, 2017.

MOR, S.; MANCHANDA, C. K.; KANSAL, S. K.; RAVINDRAD, K. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1284-1290, 2016.

NABHANI, N.; EMAMI, M. The potential impact of nanomaterials in oil drilling industry. **Nano con**, v. 201, p. 23-25, 2012.

NISHIYAMA, Y., SUGIYAMA, J., CHANZY, H., & LANGAN, P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I α from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 47, p. 14300-14306, 2003

NOUSHAD, M.; RAHMAN, I. A.; HUSEIN, A.; MOHAMAD, D. Nanohybrid dental composite using silica from biomass waste. **Powder Technology**, v. 299, p. 19–25, 2016.

NOUSHAD, M.; RAHMAN, I. A.; ZULKIFLI, N. S. C.; HUSEIN, A.; MOHAMAD, D. Low surface area nanosilica from an agricultural biomass for fabrication of dental nanocomposites. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4163-4171, 2014.

OLIVEIRA, D. N. P. S. de; CLARO, P. I. C.; FREITAS, R. R. de; MARTINS, M. A.; SOUZA, T. M.; SILVA, B. M. da S.; MENDES, L. M.; BUFALINO, L. Enhancement of the Amazonian Açaí Waste Fibers through Variations of Alkali Pretreatment Parameters. **Chemistry & Biodiversity**, v. 16, p. 1-12. 2019.

ÖNER, D.; MCCARTHY, T. J. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, v. 16, n. 20, p. 7777-7782, 2000.

ORTIZ, A. V. Desenvolvimento de processo de obtenção de nanopartículas de sílica a partir de resíduos de fonte renovável e incorporação em polímero termoplástico para a fabricação de nanocompósito. 2016. 103 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – aplicações) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

PEREDA, M.; PONCE, A. G.; MARCOVICH, N. E.; RUSECKAITE, R. A.; MARTUCCI, J. F. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 1372-1381, 2011.

RAABE, J.; FONSECA, A. DE S.; BUFALINO, L.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINI, J. M.; TONOLI, G. H. D. Evaluation of reaction factors for deposition of

silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 424-431, 2014.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate polymers**, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

SATO, M. K.; LIMA, H. V. de; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S.; PEDROSO, A. J. S.; MAIA, C. M. B. de F. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, p. 158-167, 2019.

SCATOLINO, M. V.; BUFALINO, L.; MENDES, L. M.; GUIMARÃES JÚNIOR, M.; TONOLI, G. H. D. Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films. **Wood Science and Technology**, v. 51, p. 1095-1115, 2017.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SILVA, R. C. da; BATISTA, A.; COSTA, D. C. F. da; NUNES, N. M.; KOURY, J. C.; COSTA, C. A. da; RESEMDE, A. C.; DALEPRANE, J. B. Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) seed flour prevents obesity-induced hepatic steatosis regulating lipid metabolism by increasing cholesterol excretion in high-fat diet-fed mice. **Food Research International**, v. 111, p. 408-415, 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 122 p.

SIRÓ, I., PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; SILVA, M. A. P.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 89, n. 1, p. 8- 88, 2012.

USMAN, A. M.; RAJI, A.; WAZIRI, N. H.; HASSAN, M. A. Aluminium alloy-rice husk ash composites production and analysis. **Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies**, v. 25, p. 84-98, 2014.

WU, Z.; HAN, H.; HAN, W.; KIM, B.; AHN, K. H.; LEE, K. Controlling the hydrophobicity of submicrometer silica spheres via surface modification for nanocomposite applications. **Langmuir**, v. 23, n. 14, p. 7799-7803, 2007.

YAMAGUCHI, K. K. de L.; PEREIRA, L. F. R.; LAMARÃO, C. V.; LIMA, E. S.; VEIGA-JUNIOR, V. F. da. Amazon acai: chemistry and biological activities: a review. **Food Chemistry**, v. 179, p. 137-151, 2015.

YILGOR, I.; BILGIN, S.; ISIK, M.; YILGOR, E. Tunable wetting of polymer surfaces. **Langmuir**, v. 28, n. 41, p. 14808-14814, 2012.