

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico - CDTec
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Tese de Doutorado



**OBTENÇÃO DE CELULOSE E NANOCELULOSE A PARTIR DE BIOMASSAS
MARINHAS E LINHO NEOZELANDÊS**

Oscar Giordani Paniz

Pelotas, 2021

Oscar Giordani Paniz

**OBTENÇÃO DE CELULOSE E NANOCELULOSE A PARTIR DE BIOMASSAS
MARINHAS E LINHO NEOZELANDÊS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientadora: Alice Gonçalves Osório

Coorientador (es): Claudio Martin Pereira de Pereira
Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, 2021

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

P193o Paniz, Oscar Giordani

Obtenção de celulose e nanocelulose a partir de biomassas marinhas e linho neozelandês / Oscar Giordani Paniz ; Alice Gonçalves Osório, orientadora ; Claudio Martin Pereira de Pereira, Neftalí Lenin Villarreal Carreño, coorientadores. — Pelotas, 2021.

88 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. Biomassa. 2. Celulose. 3. Nanocelulose. 4. Linho neozelandês. 5. Algas. I. Osório, Alice Gonçalves, orient. II. Pereira, Claudio Martin Pereira de, coorient. III. Carreño, Neftalí Lenin Villarreal, coorient. IV. Título.

CDD : 620.11063

Oscar Giordani Paniz

**OBTENÇÃO DE CELULOSE E NANOCELULOSE A PARTIR DE BIOMASSAS
MARINHAS E LINHO NEOZELANDÊS**

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 14 de abril de 2021

Banca examinadora:

.....
Prof^a. Dra. Alice Gonçalves Osório (Orientadora) Doutora em Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

.....
Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira (Coorientador) Doutor em Química
Universidade Federal de Santa Maria.

.....
Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño (Coorientador) Doutor em Química
Universidade Federal de São Carlos.

.....
Prof^a. Dra. Ananda Morais Barbosa Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas.

.....
Prof. Dr. Gabriel Valim Cardoso Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

.....
Prof^a. Dra. Poliana Pollizello Lopes Doutora em Engenharia Biomédica pela Universidade Aveiro.

.....
Prof. Dr. Tiago Moreno Volkmer Doutor em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

.....
Prof^a. Dra. Margarete Regina Freitas Gonçalves (Suplente) Doutora em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

.....
Prof. Dr. Fernando Machado (Suplente) Doutor em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha família e aos amigos próximos por todo apoio durante essa jornada, que foi longa e árdua, mas foi concluída com sucesso.

Agradeço as instituições que permitiram a realização deste projeto pela infraestrutura e recursos desprendidos, que foram fundamentais. Destaco aqui a Universidade Federal de Pelotas (UFPel), a Universidad de Magallanes (UMag), o Centro de pesquisas neozelandês Scion, o Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDTec), o Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), e ao Laboratório de Ecosistemas Marinos Antárticos y subantárticos (LEMAS). Um agradecimento em particular ao fomento da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), fornecido por meio dos projetos CNPq 465450/2014-8, CAPES PGCI - 99999.002378/2015-09, CAPES PGCI - 88887.163127/2018-00 e FAPERGS PqG 2017 (17/2551-0001 157-0).

Aos colegas do LAPEM minha gratidão por toda a cooperação, afinal de contas a ciência não é uma atividade solitária. A minha orientadora Alice Gonçalves Osório e ao meu colega de bancada Thomaz Frazatto Carrara deixo um agradecimento especial, pelo tempo e dedicação.

Resumo

PANIZ, Oscar Giordani. **Obtenção de celulose e nanocelulose a partir de biomassas marinhas e linho neozelandês**. Orientadora: Alice Gonçalves Osório. 2021. 83 f. Tese, (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021

Recursos não renováveis, como o petróleo, são finitos e tendo em vista que suas reservas estão por se esgotar ao longo do próximo século alternativas baseadas em fontes renováveis, como a biomassa, devem ser exploradas para substituir os petroquímicos. É preciso, no entanto, utilizar fontes alternativas que não venham a competir com áreas destinadas para a produção de alimentos. Nesse contexto, o presente trabalho explorou a viabilidade de biomassas (linho neozelandês e algas marinhas das regiões antárticas e subantártica) serem utilizadas para a obtenção de material celulósico. As diferentes biomassas foram moídas e submetidas a um conjunto de tratamentos químicos e físicos (hidrólise alcalina (NaOH 5% m/v), branqueamento (NaClO₂) e sonicação) para a obtenção de material celulósico. Avaliou também a viabilidade de conversão desses materiais celulósicos em nanocelulose por meio de hidrólise ácida e acetato de celulose por meio de reação de esterificação, respectivamente. Os materiais obtidos foram caracterizados quimicamente, de acordo com as normas da Associação Técnica da Indústria de Papel e Polpa, por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e por espectroscopia por ressonância magnética nuclear de carbono 13, caracterizados fisicamente por potencial zeta, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, caracterizados morfologicamente por microscopia ótica, eletrônica de varredura, eletrônica de varredura de alta resolução e eletrônica de transmissão, além de caracterizados por difração de raios-X e viabilidade celular de acordo com ISO 10.993-5. Como resultado, esponja de nanofibras de celulose foi produzida a partir da alga *Cystosphaera jacquinotti* sem a utilização de hidrólise ácida, se mostrado também um excelente substrato para proliferação celular. Esponja celulósica foi obtida a partir da alga *Anhfeltia plicata*. Ademais, o linho neozelandês mostrou-se uma excelente fonte de celulose, com alto rendimento passível para a produção de nanofibras de celulose, por meio de hidrólise ácida, e acetato de celulose após sua esterificação.

Palavras-Chave: Biomassa. Celulose. Nanocelulose. Linho Neozelandês. Algas. Antártica. Subantártica. Biomateriais. Acetato de celulose.

Abstract

PANIZ, Oscar Giordani. Cellulose and nanocellulose from marine biomass and New Zealand flax. Advisor: Alice Gonçalves Osório. 2021. 83 f. Thesis, (PhD in Material Science and Engineering) - Technological Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2021.

Nonrenewable resources, such as petroleum, are finite, and as oil reserves are about to be depleted over the next century, alternatives based on renewable sources, like biomass, must be explored to replace petrochemicals. However, it is necessary to use alternative sources that will not compete with cropped areas. Thus, the present work explored the viability of biomasses (New Zealand flax and seaweed from the Antarctic and Sub-Antarctic regions) to obtain cellulosic material. Hence, the mentioned biomasses were ground and subjected to chemical and physical treatments (alkaline hydrolysis (NaOH 5% w/v), bleaching (NaClO₂) and sonication) to obtain cellulosic material. The feasibility to converting cellulosic materials into nanocellulose through an acid hydrolysis and cellulose acetate by esterification reaction was also evaluated. The obtained materials were chemically characterized, according to Technical Association of the Pulp and Paper Industry standards (Tappi), by Fourier transform infrared spectroscopy, and by carbon 13 nuclear magnetic resonance spectroscopy; physically characterized by zeta potential, thermogravimetry and differential scanning calorimetry; morphologically characterized by optical microscopy, scanning electronics microscopy, Field Emission Scanning Electron Microscopy and transmission electron microscopy. In addition, the materials were characterized by X-ray diffraction and cell viability according to ISO 10.993-5. As result, cellulose nanofiber like-sponge morphology was produced from the algae *Cystosphaera jacquinotti*, without acid hydrolysis. The material being an excellent substrate for cell proliferation. Cellulosic material like-sponge morphology was produced from *Anhfeltia plicata*. In addition, New Zealand flax was an excellent source of cellulose, presenting a high yield and can be used to produce cellulose nanofibers, by acid hydrolysis and cellulose acetate by esterification.

Keywords: Biomass. Cellulose. Nanocellulose. New Zealand flax. Seaweed. Antarctic. Subantartic. Biomaterials. Cellulose acetate.

Lista de Figuras

Figura 1 - Gráficos de projeção para o crescimento populacional e crescimento populacional por faixa etária.....	6
Figura 2 - Fontes de primeira e segunda geração e suas aplicações.	12
Figura 3 - Linho neozelandês e subprodutos obtidos dele.	15
Figura 4 - Agrupamentos taxonômicos de microalgas e macroalgas	17
Figura 5 - Resíduos de algas pardas utilizados para desenvolvimento espessante alimentício a base de nanocelulose algal.	19
Figura 6 - Gel de nanocelulose obtido a partir de rejeitos de algas utilizadas para produção de alginato.	20
Figura 7 - Nanofibras de celulose obtidas a partir de algas vermelhas.	20
Figura 8 - Molécula da celulose, cadeia polimérica e esquema de ordenamento das regiões amorfas e cristalinas em estruturas microfibrilar.	26
Figura 9 - Propriedades dos materiais convencionais versus compósitos	31
Figura 10 - Data e geolocalização das coletas de biomassas.....	36
Figura 11 - (A) Reação de gelificação durante tentativa de obtenção de polpa celulósica a partir da alga <i>Gigartina skottsbergii</i> ; (B) Início da formação de hidrogel durante filtragem; (C) Hidrogel algal.....	37
Figura 12 - Fluxograma de obtenção de polpa celulósica a partir de biomassa algal. ...	38
Figura 13 - Fluxograma da obtenção de celulose a partir do linho neozelandês.....	38
Figura 14 - Esquema de trabalhos complementares desenvolvidos a partir da polpa celulósica do linho neozelandês.....	39
Figura 15 - Etapas concluídas do trabalho para as diferentes biomassas.	44
Figura 16 - Caracterização química das biomassas de acordo com as normas Tappi.	44
Figura 17 - Espectros de FTIR da alga <i>C. jacquinotti</i> e <i>A. plicata</i> , bem como das celuloses obtidas dessas e celulose microcristalina comercial (padrão).....	46

Figura 18 - Material celulósico obtido das algas <i>C. jacquinotti</i> e <i>A. plicata</i> em suspensão aquosa antes de ser sonicado e liofilizado.	48
Figura 19 - Espectros de FTIR do linho neozelandês, da celulose, nanocelulose, celulose microcristalina e acetato de celulose;.....	49
Figura 20 - Espectros FTIR das algas subantárticas da região de Magalhães no Chile.	51
Figura 21 - Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 das algas <i>C. jacquinotti</i> e <i>A. plicata</i>	52
Figura 22 - Tabela com o Potencial zeta de suspensões da alga <i>C. jacquinotti</i> , Celulose de <i>C. jacquinotti</i> e celulose microcristalina. Abaixo suspensões aquosas onde o primeiro frasco é água, o segundo a suspensão após sonicação e o terceiro após repouso de 30 min.	53
Figura 23 - Termogramas (TGA, DTA e DSC) da alga <i>C. jacquinotti</i> e do material celulósico obtido da mesma.	54
Figura 24 - Termograma (TGA e DTA) do linho neozelandês e do material celulósico obtido a partir dessa biomassa.....	56
Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV da alga <i>C. jacquinotti</i> (a e b), material celulósico da <i>C. jacquinotti</i> (c, d, e), e por MET do material celulósico <i>C. jacquinotti</i> (f);.....	58
Figura 26 - Esponja do material celulósico liofilizado de <i>C. jacquinotti</i> (a) e imagens de MEV de alta resolução de material celulósico de <i>C. jacquinotti</i> (b, c, d);	59
Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV de material celulósico de <i>A. plicata</i>	60
Figura 28 - Imagens de microscopia ótica de fibras celulósicas extraídas do linho neozelandês.	60
Figura 29 - Imagens de microscopia ótica de fibras celulósicas extraídas do linho neozelandês.	61
Figura 30 - Difratoograma da alga <i>C. jacquinotti</i> , do material celulósico e celulose microcristalina.	62
Figura 31 - Viabilidade celular para fibroblastos de camundongos e queratinócitos epiteliais orais (Grupo controle corresponde a 100% de viabilidade).....	62

Sumário

1.	Introdução	6
2.	Objetivos	9
2.1.	Objetivos Específicos	9
3.	Revisão Bibliográfica.....	10
3.1.	Biomassa	10
3.2.	Biomassa Lignocelulósica	12
3.2.1.	Linho Neozelandês (<i>Phormium tenax</i>).....	13
3.3.	Biomassa de Algas Marinhas.....	16
3.3.1.	Algas Marinhas Antárticas e Subantárticas	22
3.3.2.	Parede celular Algal.....	24
3.4.	Celulose	25
3.5.	Biomateriais	27
3.5.1.	Polímeros e Biopolímeros.....	29
3.5.2.	Compósitos.....	30
3.5.3.	Proliferação celular	32
4.	Materiais e métodos	35
4.1.	Obtenção das biomassas e matérias primas	35
4.2.	Obtenção de material celulósico	36
4.3.	Caracterizações	40
4.3.1.	Caracterizações químicas:	40
4.3.2.	Caracterizações físicas:.....	41
4.3.3.	Caracterizações morfológicas.....	42
4.3.4.	Caracterizações estruturais	42
4.3.5.	Caracterizações Celulares.....	42

5.	Resultados	44
5.1.	Caracterizações químicas	44
5.2.	Caracterizações físicas	52
5.3.	Caracterizações morfológicas	57
5.4.	Caracterizações estruturais.....	61
5.5.	Caracterizações celulares	62
6.	Conclusões	63
7.	Limitações e sugestões de trabalhos futuros	65
8.	Produção científica.....	66
8.1.	Artigos Científicos	66
8.2.	Participação em congressos	66
8.3.	Premiações	67
8.4.	Patentes	68
9.	Referências Bibliográficas.....	69

1. Introdução

Apesar de o ano de 2020 ter sido um ano atípico, com a expectativa de vida caindo pela primeira vez desde a II Guerra Mundial em alguns países, principalmente entre minorias étnico-raciais e pessoas de menor renda (SULIMAN, 2021), há projeções de longo prazo que indicam um envelhecimento e crescimento da população, conforme pode ser observado na Figura 1 (UNITED NATIONS, 2020). A medida que a expectativa de vida média e número de habitantes crescem constantemente, novas tecnologias devem ser desenvolvidas para dar suporte, bem como melhorar a qualidade de vida das pessoas (ZHAO *et al.*, 2013).

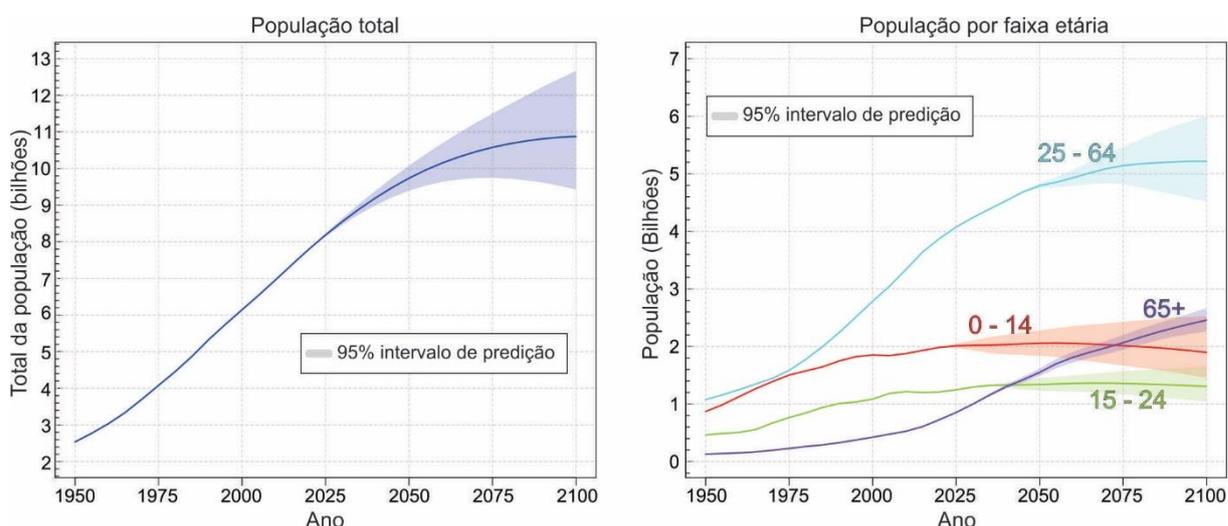


Figura 1 - Gráficos de projeção para o crescimento populacional e crescimento populacional por faixa etária.

Fonte: UNITED NATIONS, 2020

Com o crescimento exponencial da população, os países passaram a enfrentar um aumento contínuo de diferentes resíduos. A Austrália, por exemplo gerou quase 70 milhões de toneladas destes entre 2016/2017, sendo que pouco mais da metade foi reciclado. Em Pequim, uma das grandes cidades da China, estima-se que a produção diária de materiais residuais provenientes de residências, comércios e indústrias, onde inclui-se a construção civil, seja de aproximadamente 25 mil toneladas. Sendo que boa parte desse é enviado diretamente a aterros, impactando negativamente o meio ambiente, a sociedade assim como a economia (SANDANAYAKE *et al.*, 2020). A nível global, o aumento observado na produção de

resíduos orgânicos e inorgânicos não é apenas causado pelo crescimento populacional, mas também pelo estilo de vida das populações (SAPARUDDIN *et al.*, 2020)

Como resultado deste crescimento populacional e do estilo de vida da população há um maior consumo de energia e matérias-primas em geral. Estudos indicam que os materiais são responsáveis por cerca de 15% da energia e do carbono emitido por construções, e o uso excessivo de “materiais virgens” resultam em maior consumo de recursos naturais e danos ambientais (SANDANAYAKE *et al.*, 2020).

Dentre os recursos que demandam atenção, fontes não renováveis como o petróleo merecem destaque. Isso porque ele é tradicionalmente a principal matéria-prima para a cadeia produtiva dos materiais poliméricos, e apenas uma pequena parcela desses materiais são produzidas a partir de fontes renováveis. Com a mudança no perfil de consumo da população e o crescimento econômico, associado ao aumento rápido no consumo de polímeros, soa o alerta para com o fornecimento de petróleo no futuro, sendo necessária a busca por alternativas (RETEGI MINER *et al.*, 2014).

Polímeros possuem um papel vital para aplicações modernas em diversos setores, tais como a indústria aeroespacial, indústria automotiva, setor naval, infraestrutura, bens de consumo, embalagens e em dispositivos médicos. Isso é decorrente de suas propriedades como a fácil processabilidade, que permite a produção em larga escala em processos semiautomatizados e automatizados, resistência mecânica e química, baixa densidade, dentre outras. Dessa forma o seu consumo cresce anualmente em torno de 5%, excedendo as 300 milhões de toneladas (ZHANG *et al.*, 2017). Tradicionalmente Um dos principais catalizadores para a busca de novas fontes de matéria-prima é a conscientização ambiental por parte da população e de algumas empresas. Isso resulta em inovações significativas para novos plásticos produzidos a partir de bens renováveis (ZHANG *et al.*, 2017).

Como já citado, a crescente consciência ecológica e ambiental tem levado ao desenvolvimento de materiais verdes e renováveis, para diferentes utilidades. Nesse aspecto, as fibras vegetais, das mais diversas fontes, cumprem essas condições. Estima-se que existam mais de 2000 espécies de plantas capazes de produzir fibras

úteis para alguma aplicação. A humanidade inclusive, já faz uso de algumas delas há milênios, como a juta, linho, sisal, kenaf, etc. e mesmo com o advento das fibras sintéticas, como aramida e carbono, a celulose ainda figura entre uma das mais importantes, em produtos têxteis. Como vantagem, as fibras naturais oferecem a biodegradabilidade, baixo custo, abundância, alta biocompatibilidade além de propriedades mecânicas adequadas (SFILIGOJ SMOLE *et al.*, 2019).

No passado a produção de fibras naturais estava centrada em fontes convencionais como o algodão. Mas o impacto ambiental inerente a ele, bem como preocupações com suprir a população crescente e sua demanda por bens de consumo, comida, água e energia exigiu mudanças. Atualmente fontes alternativas e não convencionais são o foco de diversas pesquisas ao redor do globo, com o objetivo de desenvolver produtos de alto valor agregado (SFILIGOJ SMOLE *et al.*, 2019).

Dessa forma, considerando a necessidade de constantes inovações na área de novos materiais a partir de biomassas não convencionais para novos dispositivos, visando atender as demandas da população global por bens de consumo, bem como buscando desenvolver alternativas para a produção de materiais a partir de fontes renováveis e de biomassa, o presente trabalho busca utilizar biomassas não convencionais para obtenção de celulose e nanocelulose passíveis de utilização em scaffolds para proliferação celular e a produção de biopolímeros.

2. Objetivos

Tendo em vista os desafios ainda existentes tanto para novos materiais, quanto para alternativas às fontes não renováveis de matérias-primas, o presente trabalho tem como objetivo prospectar diferentes biomassas como as algas subantárticas *Macrocystis pyrifera* (Linnaeus) C.Agardh, *Durvillaea antarctica*, *Gigartina skottsbergii* Setchell & N.L. Gardner, *Lessonia flavicans* Bory, *Mazzaella laminarioides*, *Sarchotalia crispata*, *Ulva lactuca*, *Porphyra* (*Porphyra columbina*), *Ahnfeltia plicata*, a alga marinha antártica da espécie *Cystosphaera jacquinotti* e o linho neozelandês da espécie *Phormium tenax*. Além disso objetivamos utilizar *a. plicata*, *C. jacquinotti* e *P. tenax* como matéria-prima para a produção de material celulósico, proliferação celular, produção de nanocelulose e produção de biopolímeros.

2.1. Objetivos Específicos

- Prospectar biomassas não convencionais;
- Caracterizar as biomassas (macroalgas antárticas, subantárticas e Linho neozelandês) com relação aos seus teores de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, materiais inorgânicos e teor de umidade;
- Obter material celulósico a partir das biomassas propostas (*A. plicata*, *C. jacquinotti* e *P. tenax*);
- Converter o material celulósico de *P. tenax* em nanocelulose e acetato de celulose;
- Caracterizar química, física e morfológicamente as diferentes celuloses obtidas;
- Avaliar a citotoxicidade e proliferação celular do material celulósico obtido da *C. jacquinotti*.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Biomassa

O termo biomassa, costumeiramente está associado a matéria orgânica criada por plantas durante o ciclo de fotossíntese, que converte e armazena a energia solar em ligações químicas (MERKLEIN; FONG; DENG, 2016). Porém, o conceito de biomassa é mais abrangente, englobando a massa de organismos vivos, onde incluem-se plantas, animais e microrganismos, ou do ponto de vista biotecnológico, celulose, lignina, açúcares, gorduras e proteínas (HOUGHTON, 2008).

A humanidade utiliza-se de fibras naturais há mais de 8000 anos, tendo como fontes o linho, cânhamo, juta, sisal, kenaf etc. Porém a mais importante fonte de celulose ao longo dos séculos foi o algodão, principalmente para produtos têxteis. Há no entanto um risco ambiental associado ao cultivo do algodão devido a necessidade de pesticidas e alto consumo de água. O maior zelo com a questão ambiental se tornou um dos alicerces para a manufatura nos tempos atuais o que tem distanciado a indústria do algodão e resgatado a utilização de fontes alternativas de fibras. Algumas, inclusive, já haviam sido abandonadas por conta de questões econômicas como baixo rendimento, sazonalidade, menor oferta ou porque outras fontes supriam melhor a demanda. Atualmente, a celulose tem aplicações têxteis e técnicas, mas fibras naturais representam o futuro para diversos setores como materiais de construção, automotivos, agropecuários, painéis, medicamentos e na produção de biopolímeros (SFILIGOJ SMOLE *et al.*, 2019)

Com a crescente preocupação entorno da necessidade de energia e produtos químicos, somado a questão de preservação do meio ambiente, alternativas baseadas na biomassa ganharam destaque nas pesquisas. Essas, procuram soluções tanto para a problemática ambiental quanto para a envolvendo os resíduos, e fizeram da biomassa uma fonte promissora de carbono não-fóssil. Atualmente há também um grande interesse na utilização de biomassa para a produção de biopolímeros, assim como muitas plataformas baseadas em produtos químicos de biomassa para o desenvolvimento de novos materiais, projetados a nível molecular, usando fontes renováveis, mas com propriedades similares aos obtidos do petróleo (GE *et al.*, 2018).

A utilização de resíduos tem atraído o interesse global como uma alternativa as fontes fósseis, pois não compromete a segurança alimentar global (ZOGHLAMI; PAËS, 2019), além de auxiliar em um problema ambiental e econômico alarmante que se criou por conta dos resíduos produzidos em larga escala pela agroindústria e a indústria florestal (BALLINAS-CASARRUBIAS *et al.*, 2016). Levando-se em conta que a sustentabilidade global passa pela utilização de bens renováveis para a produção de matérias-primas e energia substituindo os produtos baseados em petróleo (TEN; VERMERRIS, 2013), pode-se afirmar então que a utilização de biomassa e resíduos de biomassa são uma grande oportunidade hoje em dia.

Os resíduos da biomassa são basicamente compostos de três biopolímeros, celulose, lignina e hemicelulose. Sua composição é baseada em carboidratos e esses podem ser utilizados em uma série de produtos de maior valor agregado (BALLINAS-CASARRUBIAS *et al.*, 2016).

A utilização de resíduos como matéria prima ganhou destaque por volta dos anos 2000, uma vez que até então, plásticos baseados em fontes renováveis eram produzidos a partir de amidos, açúcares, óleos vegetais e borracha natural, conhecidas como “matérias-primas de primeira geração”, e que servem prioritariamente para a alimentação da população e de animais. No intuito de evitar uma competição entre a produção de comida e produção de bens de consumo surge a ideia de transformar a biomassa por meio de processos fermentativos. As fontes lignocelulósicas passaram a ser conhecidas como “matérias-primas de segunda geração” (KABASCI, 2014).

O início do século XXI viu a expansão dos biocombustíveis e o amadurecimento da indústria de bioquímicos, assim como acirrou a competição desses setores com a indústria alimentícia. É justamente por esse último aspecto que a utilização de biomassa, principalmente a oriunda de resíduos, ganha destaque (CLARK; DESWARTE, 2008). A Figura 02 apresenta um esquema das matérias-primas de primeira e segunda geração e suas aplicações.

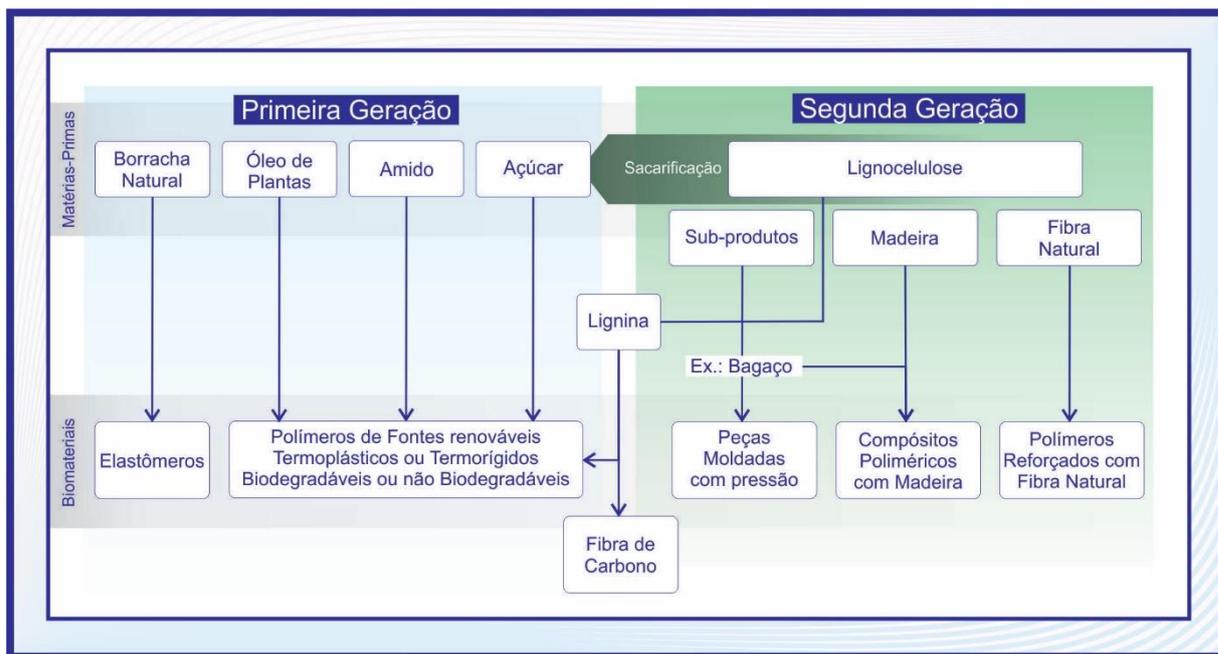


Figura 2 - Fontes de primeira e segunda geração e suas aplicações.
Fonte: KABASCI, 2014 - Adaptado;

O uso de recursos renováveis tem crescido constantemente por conta do esgotamento de recursos naturais como o petróleo, de considerações econômicas e de novas regulações ambientais. A biomassa é abundante na natureza e já tem demonstrado grande potencialidade na produção de biomateriais. Além disso, questões como a sustentabilidade tem forçado à responsabilidade ambiental, tanto local quanto global, para as indústrias (SPIRIDON *et al.*, 2016). Vale também ressaltar o controle que alguns países já estão impondo às indústrias, restringindo a produção de materiais baseados em fontes renováveis de primeira geração (KABASCI, 2014), o que evidencia ainda mais o apelo para a biomassa de resíduos.

3.2. Biomassa Lignocelulósica

Biomassa lignocelulósica, também chamada de lignocelulose, é o mais abundante material renovável do mundo, produzido a partir do CO₂ da atmosfera e da água, utilizando a energia do sol no processo de fotossíntese, que cria uma matriz complexa de polissacarídeos, polímeros fenólicos, e proteínas que constituem parte essencial das paredes celulares das plantas (YOUSUF; PIROZZI; SANNINO, 2019).

A biomassa lignocelulósica é um recurso neutro em carbono que pode ser obtida de uma ampla fonte de recursos como subprodutos agrícolas, resíduos agroindustriais, culturas próprias para geração de energia, florestas e resíduos florestais, gramíneas, etc. (WANG *et al.*, 2021).

A parede celular das células vegetais é constituída por material lignocelulósico. Sua estrutura, como já citado anteriormente, é uma matriz de polissacarídeos que tem a celulose como principal carboidrato, formado por longas microfibrilas orientadas. Completam a densa estrutura da parede celular a hemicelulose e a lignina. A primeira é um polissacarídeo heterogêneo amorfo, ramificado de cadeia simples que se liga a celulose por meio de ligações cruzadas não-covalentes, enquanto a segunda é uma macromolécula reticulada complexa, que se liga à hemicelulose, com objetivo importante na ligação da matriz lignocelulósica e reforço da parede celular (WANG *et al.*, 2021; YOUSUF; PIROZZI; SANNINO, 2019).

Atualmente, o desenvolvimento de tecnologias para a conversão de biomassa lignocelulósica em produtos químicos e em polímeros, continua sendo um desafio. A principal razão disso são as barreiras físico-químicas inerentes ao material lignocelulósico, que o faz resistente a maioria dos processos de conversão (GE *et al.*, 2018). Contudo diversas tecnologias encontram-se disponíveis, com a utilização de biomassa e/ou resíduos de biomassa como geração e armazenamento de energia (WANG *et al.*, 2021), a produção de combustível de aviação (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2021), produção de químicos diversos como álcoois de açúcares, ácidos orgânicos, furfuráis e polióis para aplicação em poliuretanos (GE *et al.*, 2018), sensores e capacitores (AGATE *et al.*, 2018; NOREMBERG *et al.*, 2017, 2019), polímeros e compósitos (CERQUEIRA *et al.*, 2010; DAS; ALI; HAZARIKA, 2014; JOHAR; AHMAD, 2012; PANIZ *et al.*, 2018), nanofibras e nanocristais de celulose (PELLISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014; ROBLES *et al.*, 2018; ROSA *et al.*, 2010).

3.2.1. Linho Neozelandês (*Phormium tenax*)

O linho neozelandês (*Phormium tenax*) é uma planta comum na Nova Zelândia, encontrada desde pântanos até em jardins, sendo ela uma das duas espécies de planta pertencente ao gênero *Phormium*. Também conhecida pelo seu nome na língua maori Harakeke, é uma matéria prima tradicional na cultura (FORTUNATI *et al.*, 2013) local,

tendo sido explorada posteriormente pelos colonizadores europeus de quem recebeu a alcunha de linho neozelandês. Na cultura Maori é utilizado para a produção de vestimentas, redes, cestos, esteiras, etc., sendo utilizada na forma de folhas, ou fibras tecidas. Sua exploração comercial entrou em colapso no início do século 20, mas há um crescente interesse para o futuro, tanto na questão cultural, quanto econômicas e ecológicas (WEHI; CLARKSON, 2007).

Estudos recentes abrangendo diferentes fontes de fibras vegetais como sisal, cânhamo, juta, kenaf, linho, etc. estão em evidência, principalmente para a produção de compósitos. Na Nova Zelândia o *P. tenax* ganhou destaque por conta da sua abundância. Ele já era um material utilizado para produtos artesanais típicos da cultura Maori, mas agora estuda-se suas propriedades mecânicas e suas aplicações para diversos fins com reforço em resinas termofixas e termoplásticas, principalmente por conta das características de suas fibras lignocelulósicas que podem atingir mais de 1 metro de comprimento (FORTUNATI *et al.*, 2013).

Por ser uma planta herbácea monocotiledônea perene, que cresce praticamente em qualquer tipo de solo e pelas características de duas folhas longas muito utilizadas na indústria têxtil e de papel, há um grande interesse para sua aplicação em compósitos e na produção de nanofibras e nanocristais de celulose (DI GIORGIO *et al.*, 2020).

As fibras obtidas a partir de biomassas neozelandesas estão sendo estudadas nas últimas décadas como matéria prima para produtos inovadores principalmente por conta do declínio do mercado tradicional, como a fabricação de cordas (PUGLIA *et al.*, 2011). Como fase reforço em compósitos, fibras obtidas a partir das folhas do linho neozelandês mostraram resistência equivalente a fibra de vidro, e apresentaram menos defeitos quando comparadas a fibras obtidas do cânhamo ou linho (GUEN; NEWMAN, 2007). Quando comparado a outras fibras naturais tradicionais, como o cânhamo, o linho neozelandês mostrou-se menos resistente, mas os 782 Mpa apresentados são considerados suficientes para utilização como reforço em matrizes poliméricas (ARUAN EFENDY; PICKERING, 2014). Além disso, tratamentos químicos com polióis na superfície de fibras vegetais de linho aumentaram a absorção de vibrações em até 25% em compósitos laminados com resina epóxi, como resultado da interação da pontes de hidrogênio (GUEN *et al.*, 2014).

A obtenção de nanoestruturas a partir do linho neozelandês também já é objeto de estudos desde 2013, onde comprovou-se a viabilidade para a obtenção de nanocristais utilizando hidrólise ácida e tratamentos enzimáticos. Mais recentemente, nanofibrilas com diferentes características foram produzidas a partir do *P. tenax*, com métodos mecânicos, e combinações mecano-enzimáticos e mecano-oxidativas. No entanto, a hidrólise ácida mostrou-se inviável por conta da presença de resíduos de lignina e hemicelulose nas amostras (DI GIORGIO *et al.*, 2020). Trabalhos mais recentes do Instituto de pesquisa Scion¹ da Nova Zelândia, estão focados no desenvolvimentos de biomateriais para impressão 3D e 4D tendo como base biomassas locais (SCION, 2019) além de cestos que combinam a tradição maori com a tecnologia, utilizando um compósitos de biopolímeros e Harakeke (SCION, 2017). A Figura 3 apresenta o linho neozelandês e alguns subprodutos obtidos a partir dele.

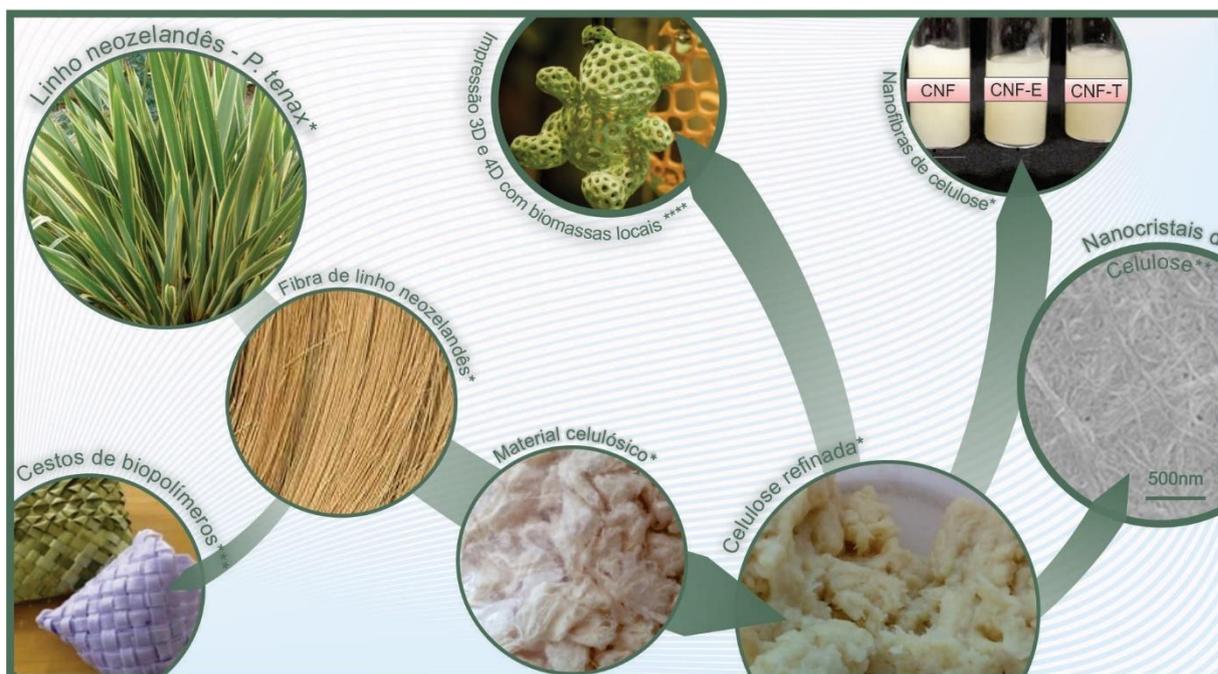


Figura 3 - Linho neozelandês e subprodutos obtidos dele.

Fonte: DI GIORGIO *et al.*, 2020; FORTUNATI *et al.*, 2013; SCION, 2017, 2019 – Adaptado

¹ Centro de pesquisa estatal neozelandês que realiza pesquisas nas áreas de silvicultura, madeira, materiais derivados da madeira e biomateriais;

3.3. Biomassa de Algas Marinhas

A biomassa oriunda de algas e microalgas apresentam um grande e promissor potencial como matéria prima. Isso porque elas não competem com os alimentos para serem cultivadas por não dependem de terras férteis e são boas alternativas as fontes tradicionais de biomassa. Por meio de processos fermentativos elas podem ser facilmente convertidas em bioetanol e elas apresentam uma elevada taxa de crescimento, de eficiência fotossintética, permitindo inclusive a sua produção em escala industrial. Cabe também destacar a alta capacidade de sequestrar carbono da atmosfera, elevada produtividade de carboidratos e tolerância a fatores ambientais abióticos (SIMAS-RODRIGUES *et al.*, 2015).

As macroalgas marinhas podem ser classificadas em 3 grandes grupos, divididos pela sua cor, as verdes, vermelhas e marrons. Sua composição química é extremamente versátil sendo dependente de uma série de fatores como a espécie, localização e data de colheita etc. Basicamente elas são compostas de componentes orgânicos como carboidratos, proteínas, lipídios, fibras e cinzas e compostos inorgânicos como sais de sódio, potássio, magnésio etc. (GUZMAN-PUYOL *et al.*, 2017).

Historicamente as algas têm sido classificadas de acordo com sua pigmentação, natureza química das substâncias de reserva, organização da membrana fotossintética assim como pelas características dos cloroplastos, da química e da estrutura da parede celular, presença, número e estrutura dos flagelos, presença de alguma característica especial e seu ciclo de reprodução. Esse sistema de classificação tem sido constantemente atualizado como resultado dos avanços das análises filogenéticas e do aumento massivo da amostragem filogenética de rRNA de táxons. Com base nesses estudos e na coerência genética, as algas se agrupam nos seguintes filos: Cianobactérias; Glaucófitas; Rodophytas; Chlorophytas; Charophyta; Haptophyta; Cryptophyta; Ochrophyta; Cercozoa (Chlorarachniophyceae); Myzozoa (Dinophyceae); Euglenozoa (Euglenophyceae); (BARSANTI; GUALTIERI, 2014). A Figura 04 apresenta as subdivisões taxonômicas das microalgas e macroalgas (em destaque).

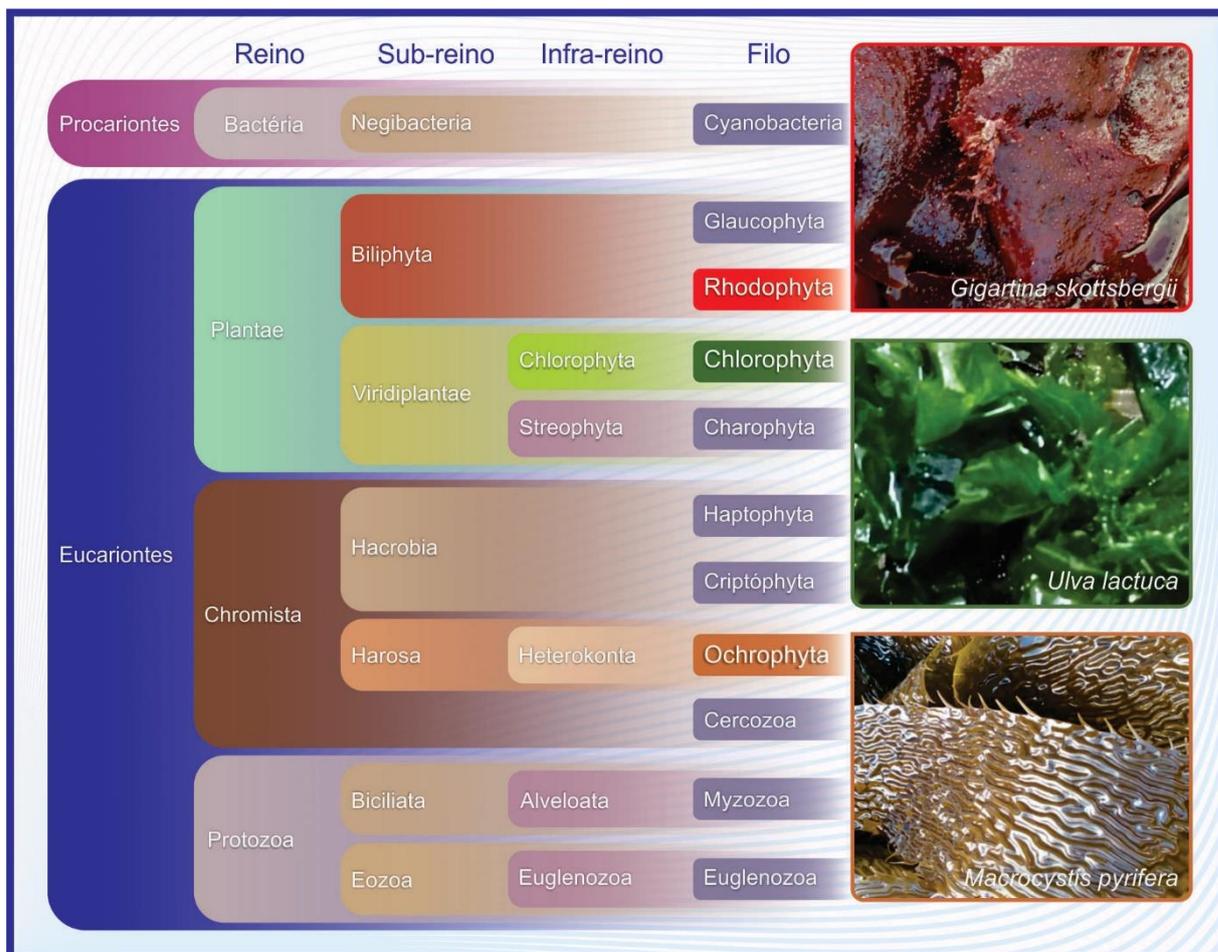


Figura 4 - Agrupamentos taxonômicos de microalgas e macroalgas

Nos últimos anos a indústria farmacêutica tem voltado seus olhos para os recursos oriundos do mar, dos quais destacamos novas drogas, sistemas de entrega controlada de fármacos. Além disso seu caráter hipoalergênico, a excelente capacidade de formação de hidrogel e a biocompatibilidade oferecem um amplo suporte para a aplicação desse tipo de material na administração de drogas e na engenharia tecidual. Isso se deve aos grupos funcionais presentes na superfície das algas, que interagem com entidades biológicas (ABDUL KHALIL *et al.*, 2017).

Assim como as plantas terrestres, as algas possuem em sua parede celular celulose, além de alginatos e polissacarídeos sulfatados. Convém ressaltar que muitos desses subprodutos já apresentam um mercado consolidado com vendas na casa dos 130 milhões de euros. Além disso, muitos polissacarídeos sulfatados obtidos de algas já foram testados apresentando atividade antioxidante, anti-inflamatória, anticoagulante, antiviral, anticâncer, dentre outras (BARSANTI; GUALTIERI, 2014).

Para a produção de nanocelulose as algas têm se destacado a frente das plantas terrestre e biomassas lignocelulósicas nos últimos anos por conta de três grandes fatores:

1. Baixa ou nenhuma barreira físico-química natural, sendo, portanto, um processo muito mais fácil, sem nenhum tratamento químico severo para acessar a celulose (CHEN *et al.*, 2016);
2. Elevada concentração de carboidratos de reserva, capazes de crescer sob simples manejo, consumindo nutrientes leves e inorgânicos (CHEN *et al.*, 2016);
3. Rápida taxa de crescimento, permitindo a rápida colheita (CHEN *et al.*, 2016);

Além disso, como já citado anteriormente algumas espécies de alga apresentam potencial para a produção de químicos, açúcares, ácidos, sendo que algumas se destacam para a produção de ágar e celulose (CHEN *et al.*, 2016). Algas vermelhas do gênero *Gelidium* apresentam um elevado potencial para a produção de produtos como glucose e galactose, devido seu alto teor de carboidratos (CHEN *et al.*, 2016; EL ACHABY *et al.*, 2018). A alga *Gelidium elegans* revelou-se também uma excelente fonte de nanofibras de celulose de alta cristalinidade e elevada estabilidade térmica (CHEN *et al.*, 2016).

Resíduos da produção de ágar foram utilizados como matéria-prima para o desenvolvimento de um compósito de álcool poli-vinílico (PVA) e nanocristais de celulose, uma vez que a produção de ágar gera um volume considerável de rejeitos, responsáveis por diversos problemas ambientais. Como resultado obteve-se nanocristais de celulose com elevado grau de cristalinidade e compósitos com desempenho mecânico superior ao polímero e um alto nível de transparência, sendo um promissor candidato para embalagens de alimentos (EL ACHABY *et al.*, 2018).

Resíduos de algas ocrophtas utilizadas na produção de alginato e iodo foram a matéria-prima para um espessante de leite a base de nanofibras de celulose. Para isso a biomassa passou por diversos tratamentos químicos e purificações resultando ao final em um material celulósico de alto peso molecular. Após tratamento oxidativo, nanofibras com grupos carboxílicos e hidroxilas na superfície foram obtidas. Elas se mostraram bem dispersas em suspensões aquosas, apresentando uma boa razão de aspecto, estabilidade entre 10°C e 60°C e alta viscosidade, como ilustra a Figura 5. Além disso,

testes de biocompatibilidade demonstraram que o material era seguro e inerte, sendo promissor para utilização na indústria de alimentos (GAO *et al.*, 2018).

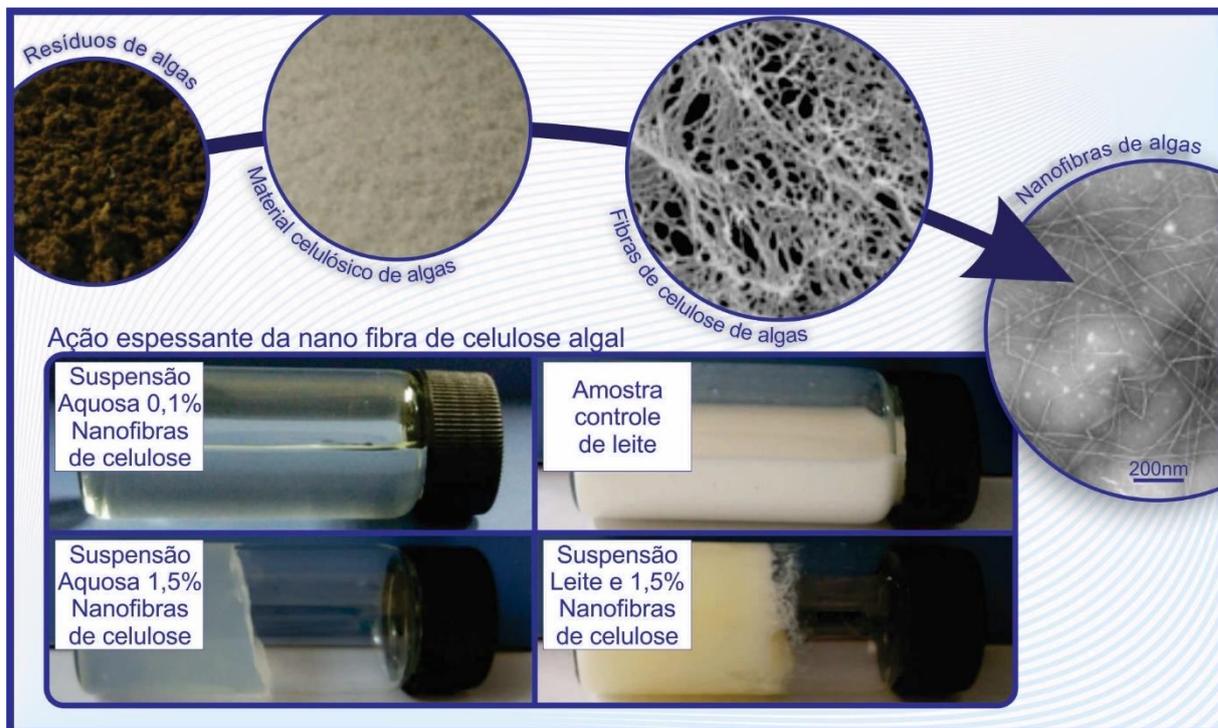


Figura 5 - Resíduos de algas pardas utilizados para desenvolvimento espessante alimentício a base de nanocelulose algal.

Fonte: GAO *et al.* 2018 - Adaptado

Ainda na linha de valorização de resíduos, *Laminaria japonica*, é uma importante alga ocrophyta cultivada na China, Coreia e Japão para a extração de alginato de grande importância na economia. Por consequência é responsável por um grande volume de rejeitos, ricos em minerais, proteínas e celulose. Ensaios preliminares determinaram que o material descartado após a extração do alginato continha 42% de material celulósico, com baixo aproveitamento. Após hidrólise ácida, 52,3% do material foi convertido em nanocristais de celulose com alto grau de cristalinidade, estabilidade térmica comparável a celulose convencional e suspensões com 10% de concentração formaram géis estáveis, como observado na Figura 6 (LIU *et al.*, 2017).

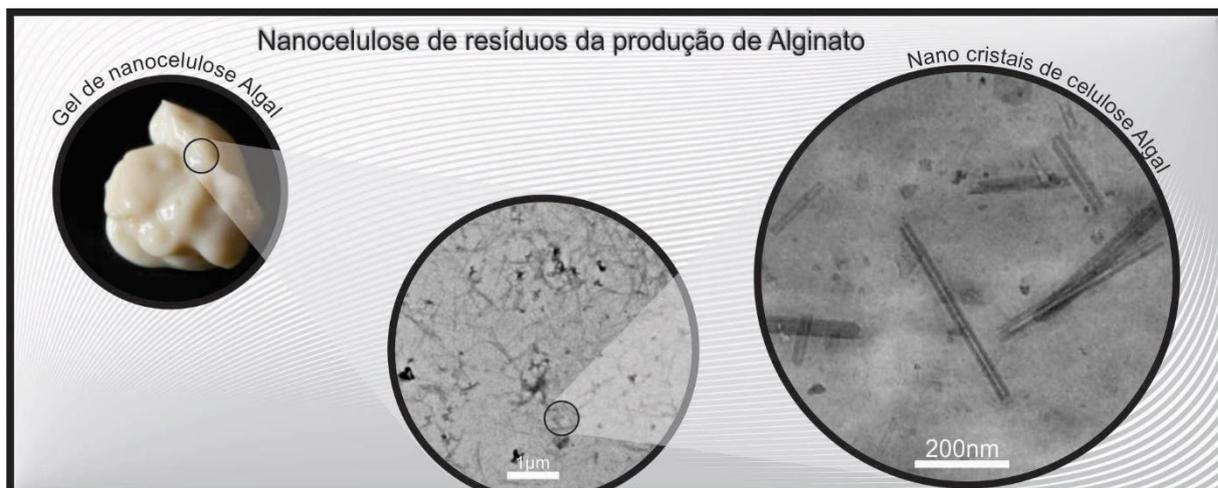


Figura 6 - Gel de nanocelulose obtido a partir de rejeitos de algas utilizadas para produção de alginato.
 Fonte: LIU *et al.*, 2017 - Adaptado

Nanofibras de celulose algal recentemente foram testadas para aplicações na indústria de cosméticos, sendo obtidas a partir da alga *Gelidium amansii*. Assim como já citado anteriormente o volume de resíduos dessa alga, fruto da produção de ágar, é enorme, sendo constituído majoritariamente por carboidratos como a celulose. As nanofibras produzidas (Figura 7) não apresentaram citotoxicidade, além de exibirem resposta anti-inflamatória *in vitro* e *in vivo* sugerindo que poderiam ser utilizadas como nanomaterial ativo para cosméticos (HWA *et al.*, 2021).

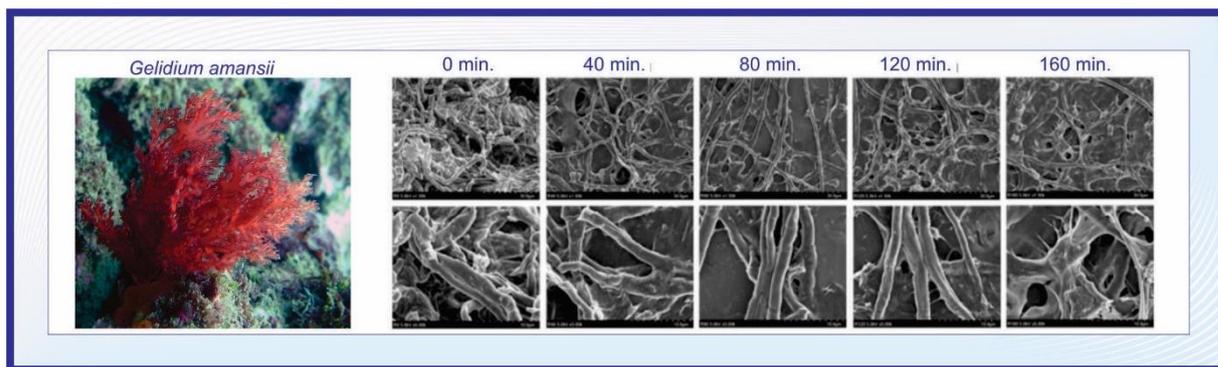


Figura 7 - Nanofibras de celulose obtidas a partir de algas vermelhas.
 Fonte: HWA *et al.*, 2021 - Adaptado

Até pouco tempo a nanocelulose era obtida a partir de materiais lignocelulósicos (biomassas contendo celulose, hemicelulose e lignina) ricas em celulose, como madeiras, algodão, palhas, linho, sisal, rami, bambu, casca de coco, casca de arroz,

bagaço de cana de açúcar, dentre outros. Porém recentemente a biomassa marinha despontou como alternativa, das quais se destacam as algas, uma vez que essa matéria-prima contém um número reduzido de barreiras físico-químicas, o que deixa a celulose mais acessível sem a necessidade de um tratamento químico rigoroso (EL ACHABY *et al.*, 2018).

A biomassa algal tem sido utilizada pela humanidade há séculos na alimentação e na medicina, sendo os benefícios para a saúde conhecidos desde os anos 1500 A.C. Contudo, somente nos dias atuais a indústria demonstrou interesse na utilização das algas como fonte de químicos e fármacos (CHOJNACKA; KIM, 2015). A biotecnologia algal divide-se em duas ramificações, a microalgal e a macroalgal. A primeira é mais focada na obtenção de ficocolóides², ácidos graxos e lipídeos, usados principalmente em suplementos alimentares, cosméticos, fármacos e biocombustíveis, ao passo que a segunda está focada em biocombustíveis, bioestimulantes agrícolas, pro-bióticos para aquicultura, biorremediação de solos, tratamento de efluentes e extração de compostos para a biomedicina (CHOJNACKA; KIM, 2015). As macroalgas marinhas são muito importantes para a produção de ficocolóides utilizados na indústria farmacêutica, de cosméticos e de alimentos, sendo que atualmente, muitas tem sido cultivadas para atender a demanda global por esses compostos (MANSILLA; ÁVILA; YOKOYA, 2012).

As algas marinhas são um importante recurso da biomassa marinha com diversas aplicações comerciais, existindo um vasto número de produtos para a agricultura e horticultura baseados em extratos de algas. Eles podem ser aplicados na forma de spray ou diretamente no solo aumentando potencialmente a produtividade e suprimindo doenças e pragas (WANG *et al.*, 2016)

Muitos pesquisadores preveem que no futuro as algas marinhas serão cultivadas para fins mais valiosos do que alimentos e rações alimentares (BUSCHMANN *et al.*, 2017). Ademais, resíduos de alimentos marinhos, são ricos em importantes polissacarídeos bioativos (GAO *et al.*, 2018). Destaca-se a utilização da biomassa marinha para obtenção de polissacarídeos especiais, e a sua transformação em produtos para aplicações técnicas especializadas e bioenergia (BUSCHMANN *et al.*, 2017). Nesse aspecto cabe destacar que a demanda global por algas tem aumentado, inclusive para

² Ficocolóides são polissacarídeos solúveis em água que podem formar sistemas coloides, géis e filmes (SYNYTSYA *et al.*, 2015)

utilização além das aplicações tradicionais, principalmente por conta do maior conjunto de evidências dos seus benefícios (BUSCHMANN *et al.*, 2017). Atualmente, as algas correspondem a uma pequena fração do total de biomassa utilizado no mundo, contudo evidências apontam para a viabilidade de seu cultivo *offshore*, sendo uma alternativa para o fornecimento sustentável de biomassa para alimentos e químicos, sem ocupar terrenos aráveis utilizados para plantações de alimentos (BUSCHMANN *et al.*, 2017).

Convém destacar, por exemplo, que a utilização da biomassa alternativa, como as macroalgas, para a produção de biocombustíveis, apresenta uma série de vantagens como produzir menos poluição, a menor emissão de gases poluentes, não contribui para a emissão de dióxido de carbono ou enxofre, ajuda a reduzir o aquecimento global, não utiliza água potável, não produz resíduos, sequestra carbono da atmosfera e, como já citado anteriormente, não compete com terras aráveis (MANSILLA; ÁVILA; YOKOYA, 2012).

Sendo assim, considerando todos os aspectos aqui levantados, fica a pergunta “Por que não algas?”

3.3.1. Algas Marinhas Antárticas e Subantárticas

Algas polares estão fortemente adaptadas as condições de baixas temperaturas desses ambientes, principalmente as antárticas devido ao longo histórico de águas geladas da região. Em decorrência disso sua fenologia está finamente adaptada às condições ambientais e às mudanças de luz. Na região das Ilhas Sheatland do Sul, por exemplo, a duração do dia varia entre 5 horas no inverno e 20 horas no verão, o que implica fortemente na produção primária das algas marinhas. A salinidade da água também se afeta, principalmente nos primeiros 20 metros de profundidade, por conta do derretimento do gelo da superfície. Contrastando com essas variações, a temperatura das águas e a concentração de macronutrientes varia muito pouco (WIENCKE *et al.*, 2007).

A Antártica é isolada por vastas extensões de profundos e turbulentos oceanos com padrões de circulação e temperaturas descontínuos, o que limita a mistura e presumidamente o intercâmbio de espécies com o Pacífico, Atlântico e do Norte. (CLAYTON, 1994). O ambiente Antártico mantém-se isolado das regiões temperadas desde o período Mesozoico, contrastando com o ambiente Ártico, que mantém conexões

contínuas com a costa da Eurásia e América e, em consequência disso, a biodiversidade dessas regiões se distinguiu, tendo a região antártica registrado um alto grau de endemismo (WIENCKE *et al.*, 2007).

A região de Magalhães é um dos 24 ecossistemas mais preservados do mundo, sendo a maior área representativa do ambiente subantártico. Assim como o continente antártico, apresenta um elevado grau de endemismo, onde foi reportada a ocorrência de mais de 390 espécies de macroalgas (ASTORGA-ESPAÑA; MANSILLA, 2014). Além disso, a eco região subantártica chilena, abriga um conjunto muito particular de espécies bentônicas costeiras em decorrência de fatores como a geomorfologia gerada pela erosão de glacial durante o avanço e recuo de gelo do Quaternário, gradientes oceanográficos que combinam fluxos de corrente, salinidade e temperatura, fotoperíodo e regimes de irradiância, presença de glaciares com predominância de ventos e precipitações de oeste a leste, descarga costeira de água doce e por fim tipos variados de substratos com mudanças abruptas na geomorfologia do sistema subantártico de fiordes e canais que produzem condições físico-químicas únicas na água, resultando em uma distinta estrutura algal (MANSILLA *et al.*, 2016).

Há registros importantes, por exemplo, da utilização de macroalgas na alimentação no sul do Chile, sendo que o seu uso é considerado crucial para a riqueza e a subsistência sustentável das comunidades costeiras (MICHALAK; CHOJNACKA, 2018). Em testes *in vitro* e *in vivo*, extratos de algas Rhodophyta apresentaram atividade antibacteriana, antiprotozoária e atividade contra bactérias patogênicas em humanos e peixes. Extratos de algas Chlorophyta apresentaram atividade contra patógenos da aquicultura, enquanto substâncias de algas Ochrophyta apresentam propriedades inibitórias para o crescimento de bactérias, fungos e mexilhões (DORTA *et al.*, 2011). Estudos que utilizaram extratos de macroalgas encontradas na costa chilena demonstraram que extratos etanólicos de *Gracillaria chilensis*, *Lessonia trabeculata* continham compostos ativos contra patógenos de plantas (DORTA *et al.*, 2011). Extratos obtidos a partir da *Durvillea antarctica* em alta concentração apresentaram atividade contra infecção em folhas de tabaco, independente da época do ano de coleta das algas, enquanto extratos produzidos de algas coletadas no verão e primavera foram eficazes inclusive em baixas concentrações, indicando que o composto ativo depende do período de coleta (DORTA *et al.*, 2011).

3.3.2. Parede celular Algal

As algas marinhas são fonte de muitos compostos bioativos, dentre esses muitos são polissacarídeos cujas propriedades físicas e químicas são úteis para aplicações alimentares e medicinais. A parede celular algal é composta por uma rede de biopolímeros altamente integrada que interage com água, cátions de metais e outras moléculas (SYNYTSYA *et al.*, 2015). Algas podem armazenar carboidratos como reserva energética em diferentes formas, como amido, celulose paramilo e laminarina. Na maioria das algas verdes a estrutura da parede celular é composta por celulose. Algas vermelhas geralmente possuem a estrutura composta por polissacarídeos sulfonados como agarose e carragenanas (CHIA *et al.*, 2017)

A parede celular algal geralmente não apresenta lignina em sua estrutura, uma vez que elas não necessitam de uma elevada rigidez estrutural como nas plantas terrestres. Ao invés disso possuem uma parede celular flexível, o que proporciona diversos benefícios tecnológicos (VASSILEV; VASSILEVA, 2016). Uma das principais distinções entre a parede celular algal e das plantas terrestres é justamente a ausência ou baixa concentração de compostos aromáticos que formam uma barreira ao redor das fibrilas de polissacarídeos das células das plantas. Esse invólucro nas plantas serve como uma proteção a ação de microrganismos, mas torna-se um problema para a obtenção de fibras, pois necessita de pré-tratamentos caros para a sua remoção (RASUL *et al.*, 2017)

Algas de várias espécies são consideradas fontes de nanocelulose, isso porque essa está presente em sua parede celular. Através de hidrólises e refino mecânico nanocelulose com grande razão de aspecto e diferentes formatos de seção foram obtidas de espécies como *Valonia*, *Micrasterias denticulate*, *Micrasterias rotata*, *Coldophora*, *Boerogesenia* (KARGARZADEH *et al.*, 2017).

Microalgas geralmente apresentam em sua parede celular diferentes polissacarídeos e lipídeos a concentração e proporção destes varia de acordo com a espécie, assim como a disponibilidade de luz do sol, água e nutrientes como nitrogênio e fósforo. Já as macroalgas apresentam uma maior variedade de constituintes da parede celular, e assim como as microalgas, varia de acordo com a espécie. Cerca de 60% do peso seco delas é constituído por carboidratos como ulvana, carragenana, laminarina,

ágar, fucoidana, mañana e esses são constituídos por monômeros como glucose, galactose, manose agarose, fucose e ácido urônico. Algas vermelhas além da carragenana e ágar encontram-se muitos carboidratos solúveis. Nas algas pardas encontram-se altas concentrações de alginato e laminarina, enquanto celulose e amido são mais comuns nas algas verdes (CHIA *et al.*, 2017).

Em função do promissor mercado que representa a biotecnologia algal para a produção de químicos, diversas abordagens para o cultivo dessa biomassa estão em estudo. Sob ótimas condições ambientais, algas convertem os nutrientes com o uso da luz solar em carboidratos, lipídios e proteínas, no entanto estresses ambientais resultam em acúmulo de carboidratos e lipídios, mas afetam o seu crescimento e desenvolvimento. Os principais fatores envolvidos para o crescimento e produtividade dessa biomassa são a temperatura, pH, intensidade da luz, disponibilidade de nutrientes e o nível de dióxido de carbono (CHIA *et al.*, 2017).

3.4. Celulose

A celulose, o polímero renovável mais abundante do planeta (KLEMM; SCHMAUDER; HEINZE, 2002), é um produto obtido a partir da biossíntese de plantas, animais e microrganismos. Estruturalmente ela é um polímero com uma cadeia composta por carboidratos (moléculas β -D glicopiranoose) covalentemente ligadas por funções do tipo acetal, entre o C4 e o C1. Ela possui uma série de aplicações em nosso cotidiano, dentre as quais destacamos a obtenção da nanopartículas de celulose (ABITBOL *et al.*, 2016). Entretanto, vale destacar que a celulose pode ser considerada um camaleão no que diz respeito às suas aplicações, uma vez que ela pode assumir morfologias distintas, de acordo com a função e as propriedades que se deseja para o material, podendo ela se apresentar na forma de fibras, nanoestruturas, papéis, membranas, filmes e até mesmo ter grupos funcionais incorporados a sua cadeia principal, conferindo a ela uma vasta gama de novas funcionalidades e propriedades (GARLAND *et al.*, 2017).

O interesse e utilização da nanocelulose nas áreas da ciência dos materiais e biomedicina, tem aumentado significativamente uma vez que ela apresenta potencial para substituir reforços sintéticos em compósitos poliméricos por conta do seu caráter renovável e sustentável, sua anisotropia, suas excelentes propriedades físicas, sua boa biocompatibilidade, suas propriedades óticas interessantes além da presença de grupos

funcionais reativos na sua superfície (ABITBOL et al., 2016; PICKERING; EFENDY; LE, 2016). Contudo, as aplicações e funcionalidades da nanocelulose estão diretamente relacionadas com as suas propriedades, que estão por sua vez correlacionadas com o tipo da nanopartícula (ABITBOL et al., 2016). Conforme pode ser observado na Figura 8, a parede celular é composta fibras constituídas de macro e micro fibrilas, que por sua vez são feitas de cadeias de celulose agrupadas.

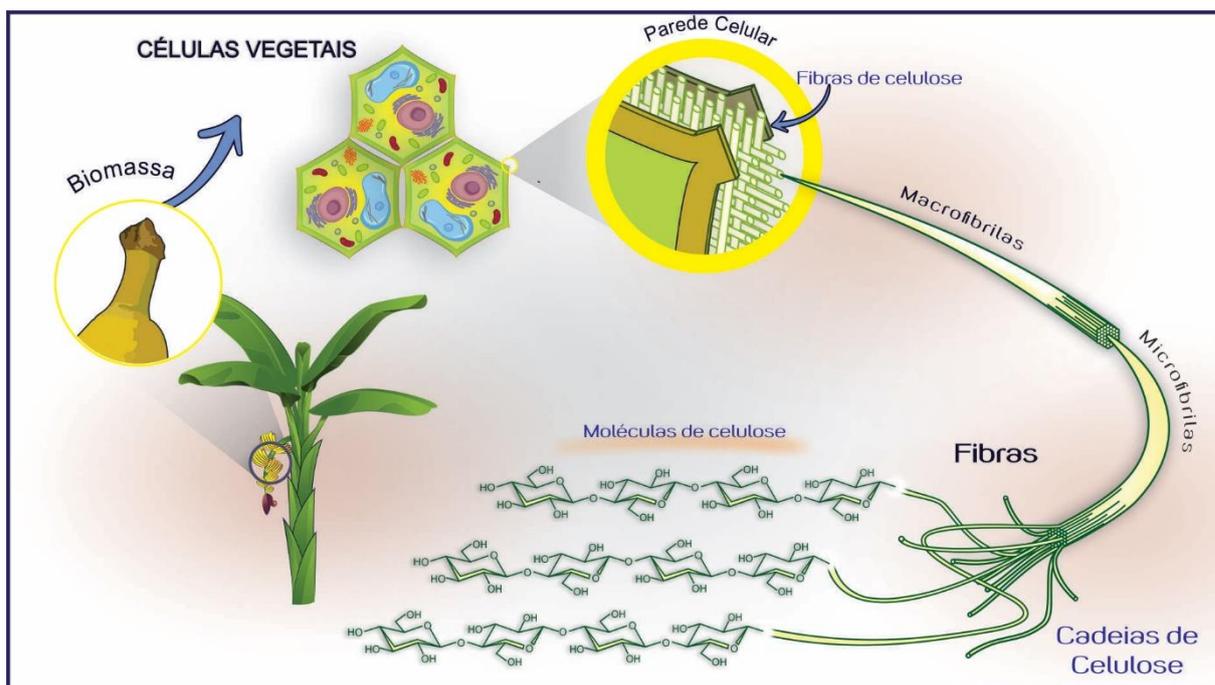


Figura 8 - Molécula da celulose, cadeia polimérica e esquema de ordenamento das regiões amorfas e cristalinas em estruturas microfibrilar.

Existem três classificações de nanopartículas de celulose e elas são resultados do processo empregado para a obtenção destas. Os chamados nanocristais de celulose, celulose nanocristalina ou nanowhiskers são resultado da combinação de técnicas de aquecimento controlado com hidrólise ácida, resultando em partículas com elevada cristalinidade e tamanho de 5-20 nm x 100-500 nm. A chamadas nanofibras de celulose, são emaranhados de nanofibrilas com alguns micrometros de comprimento compostas de domínios amorfos e cristalinos, e são obtidas por meio de tratamentos mecânicos, químicos ou mecano-químicos. Por fim celulose bacteriana é produzida extracelularmente por microrganismos, e diferentemente da celulose extraída de plantas,

ela não requer tratamentos para remoção de polissacarídeos de baixo peso molecular e lignina, uma vez que ela é sintetizada na sua forma pura, com diâmetro entre 20-100 nm e micrometros de comprimento (ABITBOL *et al.*, 2016; CARREÑO *et al.*, 2017).

Por ser um polissacarídeo complexo, de morfologia cristalina, a celulose possui várias aplicações em compósitos híbridos, em virtude da sua forma e dimensão. As propriedades obtidas em compósitos reforçados com celulose podem ser aprimoradas por meio de tratamentos superficiais como a silanização e a grafitização, Sua aplicação como substituta das fibras de vidro em compósitos já foi amplamente relatada, principalmente por conta de suas propriedades mecânicas e baixa massa específica (JAVAD; YU; YOUHONG, 2017). Além disso, a celulose funcionalizada permite que essa seja empregada em uma série de aplicações na área de biomateriais como em biosensores, hidrogéis, dispositivos com atividade antimicrobiana, scaffolds para engenharia tecidual, sistemas de entrega controlada de fármacos, membranas para diálise, cosméticos, etc. (CARREÑO *et al.*, 2017).

Usando a metodologia TOP-DOWN a celulose pode ser obtida de materiais ricos nesse polissacarídeo em diversas formas, onde incluem-se fibras, microfibras, microfibrilas, nanofibras e nanocristais (EL ACHABY *et al.*, 2018). A literatura apresenta uma série desses processos para a obtenção de celulose e nanocelulose a partir de plantas e biomassas terrestres, porém o mais comum e efetivo é o processo multi-etapas que combina o tratamento alcalino e o branqueamento oxidativo (para obtenção de material celulósico) e a hidrólise ácida (para nanofibras e nanocristais). Esse método é também eficaz para biomassas marinhas (CHEN *et al.*, 2016; EL ACHABY *et al.*, 2018) visto que elas são geralmente constituídas de uma parede celular mucilagínosa (ágares, ficocolóides, alginatos, carragenanas, etc.) e carboidratos de reserva (material celulósico, amido, etc.) (BARSANTI; GUALTIERI, 2014).

3.5. Biomateriais

Biomateriais são materiais, sejam eles cerâmicos, metais, polímeros ou materiais naturais, que fornecem estrutura e/ou função para um dispositivo médico implantável (NARAYAN, 2009). Contudo, segundo o Dicionário Williams de Biomateriais (WILLIAMS, 2011), biomaterial também pode ser:

- Todo aquele material não viável usado em um dispositivo médico com a intenção de interagir com entidades biológicas;
- Material destinado a interagir com sistemas biológicos com o objetivo de avaliar, tratar, aumentar ou repor tecido, órgão e/ou função ao corpo;
- Material, natural, sintético ou modificado, destinado a entrar em contato e a interagir com o sistema biológico;
- Qualquer substância, que não seja uma droga, sintética ou natural, que pode ser utilizada como um sistema ou parte de um sistema, que trate, aumente e/ou reponha algum tecido órgão e/ou função do corpo;
- Material sólido que ocorrem e são feitos por organismos vivos.

A humanidade sofre esporadicamente crises severas relacionadas a saúde e bem-estar da população, o que inspirou, e ainda inspira, pesquisadores no desenvolvimento de novas tecnologias. Como resultado desses episódios surgiram os biomateriais, frutos da fusão da química supramolecular da mecano-esteroquímica e mais recentemente da nanotecnologia, produzindo materiais com estruturas e propriedades sob medida (BAJPAI *et al.*, 2017).

Existem relatos desde os tempos antigos acerca de pernas de madeira, próteses metálicas, etc., mas somente no século XX começam a tomar forma os campos interdisciplinares de biomateriais e biomedicina fundados com base na engenharia, medicina, farmácia, odontologia e em outros campos da área da saúde com o objetivo de resolver as enfermidades da população (HAMCI; HAMCI, 2004). Expedições arqueológicas na região de Monte Verde, no sul do Chile apontam para a utilização de biomassas marinhas, todas com propriedades medicinais e/ou comestíveis, indicando que esses materiais já são aplicados há mais de 13.000 anos em tratamentos médicos (BARSANTI; GUALTIERI, 2014).

A literatura está repleta de trabalhos, nas mais diversas áreas, de novos materiais para utilização no setor biomédico. Os chamados biomateriais de primeira geração eram produzidos em sua maioria de polímeros biodegradáveis, cerâmicas bioativas e ligas metálicas resistentes ao desgaste (NARAYAN, 2009). No final dos anos 1980 nasce a engenharia tecidual, sendo seguida por estudos com células tronco, que passaram a receber grande atenção do meio científico no início do século 21. Com os avanços da ciência surgiram implantes genéticos capazes de se converterem de acordo com os

sinais biológicos, químicos e físicos recebidos. Além desses, os materiais inteligentes, constituídos de sistemas responsivos usados para sistemas de entrega de fármaco, biosensores, etc. Por fim os ditos biomateriais de terceira geração, constituídos de materiais biodegradáveis são parcialmente substituídos por tecidos naturais durante a cicatrização (HAMCI; HAMCI, 2004).

3.5.1. Polímeros e Biopolímeros

Polímeros referem-se a uma das classes de materiais formados pela união repetida de unidades fundamentais também chamadas de monômeros ou mero³. Como resultado, formam-se longas cadeias, que tem normalmente o carbono como o seu elemento principal. As propriedades dessa classe de material são resultado principalmente da quantidade de unidades na cadeia principal. Assim como ocorre nos metais e nos cerâmicos, as suas propriedades estão relacionadas com a estrutura/arranjo atômico e a forma de processamento do material, mas de maneira geral podemos dizer que os polímeros apresentam baixa densidade, pequena resistência à temperatura, e baixa condutividade elétrica e térmica (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

Historicamente podemos dizer que a humanidade trabalha com polímeros desde os primórdios da civilização, uma vez que esses materiais estão amplamente disponíveis na natureza, como em alguns polissacarídeos, proteínas, etc. Esses materiais naturais geralmente apresentam cadeias de tamanho homogêneo e organização molecular, como observado na celulose.

Por outro lado, os polímeros sintéticos surgiram no final do século XIX e início do século XX, a partir de reações químicas onde monômeros, em sua maioria derivados do petróleo, são transformados, mesmo com o pouco conhecimento acerca da estrutura desses materiais, em macromoléculas. Vale ressaltar inclusive que a hipótese macromolecular foi relatada quase 20 anos após a produção dos primeiros polímeros (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

Para aplicações biomédicas, a utilização dos polímeros também iniciou pelos materiais naturais como o algodão, a seda, a celulose, dentre outros. Já os polímeros

³ Palavra de origem grega que significa parte ou porção

sintéticos começaram a ser utilizados no ano de 1940 com as poliamidas sintéticas como o nylon, o poli (metacrilato de metila), o poli (tereftalato de etileno) e o poli (cloreto de vinila). A partir dos anos de 1950, polímeros como polietileno, poliuretano e poli (tetro flúor etileno) também passam a ser utilizados na área médica. No presente mais de 20 tipos de polímeros sintéticos são utilizados na medicina, principalmente por conta da versatilidade que essa categoria de material oferece, permitindo a construção de macromoléculas específicas (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

As pesquisas mais recentes têm trabalhado com os chamados polímeros funcionais, um dos mais promissores campos dos materiais, com aplicações em praticamente todas as áreas da ciência e tecnologia, desde a indústria até o campo da medicina. Estes são resultado do desenvolvimento de novas abordagens na química e em outras ciências associadas, produzindo polímeros especiais com estruturas diversificadas e propriedades e aplicações personalizadas (BAJPAI *et al.*, 2017).

3.5.2. Compósitos

Compósitos são materiais sólidos constituídos de dois ou mais materiais ou fases constituintes diferentes em uma escala superior a um átomo, separados por uma interface. Além disso espera-se que as propriedades, como o módulo elástico por exemplo, sejam significativamente alteradas quando comparadas com um material homogêneo. Como exemplo de materiais compósitos podemos citar os polímeros reforçados com fibras sintéticas ou naturais, ossos, madeira, dentina, dentre outros (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012; PARK, JOON B.; BRONZINO, 2002).

Quando comparados aos materiais convencionais homogêneos, os compósitos apresentam uma série de vantagens. Isso por conta da possibilidade de se controlar suas propriedades finais. Sendo assim, é possível produzir materiais fortes, rígidos e leves ou materiais altamente resistentes e biocompatíveis. Vale destacar essa última característica citada, pois ela é fundamental no que se refere a utilização de materiais em seres vivos (PARK, JOON B.; BRONZINO, 2002).

Nos últimos anos, temos assistido uma constante evolução na área dos materiais compósitos, em função da possibilidade de se produzir elementos com elevadíssima resistência mecânica e baixa densidade, o que possibilita por exemplo a substituição de materiais como o aço. A combinação de polímeros de alto desempenho com fibras de

elevado módulo elástico, resulta em materiais compósitos de fácil produção, custo reduzido, propriedades muitas vezes superiores a ligas de ferro e alumínio, altas razões módulo/peso e resistência/peso, baixos coeficientes de dilatação térmica, maior resistência à corrosão, fadiga, tenacidade, dentre outros. A Figura 9 apresenta comparação de algumas propriedades de materiais (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

MATERIAL	DENSIDADE (g/cm ³)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	RESISTÊNCIA MECÂNICA (MPa)	MÓDULO/PESO 10 ⁶ m	RESISTÊNCIA MECÂNICA/PESO 10 ³ m
AÇO 1010	7,87	207	365	2,68	4,72
AÇO 4340	7,87	207	1722	2,68	22,3
Al LIGA	2,7	68,9	310	2,6	11,7
Ti-6Al-4V LIGA	4,43	110	1171	2,53	26,9
17-7 PH aço inoxidável	7,87	196	1619	2,54	21
FIBRA DE C (alta resistência) – EPÓXI (unidirecional)	1,55	137,8	1550	9,06	101,9
FIBRA DE C (alto módulo) – EPÓXI (unidirecional)	1,63	215	1240	13,44	77,5
FIBRA DE VIDRO E – EPÓXI (unidirecional)	1,85	39,3	965	2,16	53,2
KEVLAR 49 – EPOXI (unidirecional)	1,38	75,8	1378	5,6	101,8
FIBRA DE B – Al LIGA	2,35	220	1109	9,54	48,1
FIBRA DE C – EPÓXI (isotrópico)	1,55	455	579	2,99	38

Figura 9 - Propriedades dos materiais convencionais versus compósitos
 Fonte: ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012 - Adaptado

Uma das grandes vantagens dos compósitos para aplicações biomédicas é justamente essa possibilidade de se produzir um material com propriedades específicas. Quando comparamos por exemplo o módulo elástico de metais, cerâmicos e alguns polímeros com os tecidos vivos observa-se uma grande diferença, o que não é na maioria das vezes desejável. Sob esse aspecto convém citar a Lei de Wolff, que fala sobre a remodelação de tecidos ósseos. Esse processo só ocorre quando há um certo nível de tensão-deformação imposto ao tecido. Contudo em sistema tecido/implante quando o

biomaterial apresenta módulo elástico muito superior ao osso, as tensões aplicadas são usadas quase que em sua totalidade para deformar o biomaterial, não havendo solicitação no tecido justaposto. Como efeito disso o tecido passa por processos de reabsorção, podendo evoluir para quadros de osteoporose, fraturas e expulsão do implante (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

Com a utilização de compósitos poliméricos com cargas cerâmicas, a diferença entre as propriedades é quase nula uma vez que é possível variar o teor de carga para ajustar as propriedades finais do biomaterial (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012). Além disso, matrizes poliméricas biodegradáveis permitem o crescimento do tecido ósseo (estimulado por meio de diferentes cargas cerâmicas utilizadas), enquanto o biomaterial sofre erosão por meio de hidrólise e/ou clivagem enzimática (DZIADEKA; STODOLAK-ZYCHB; CHOLEWA-KOWALSKAA, 2016).

Mesmo que a produção e utilização dos materiais compósitos seja tão antiga quanto a humanidade, a produção de compósitos, nanocompósitos e principalmente compósitos híbridos para a área de biomateriais é de grande relevância, tendo o número de publicações no campo de compósitos híbridos orgânicos/inorgânicos crescido cerca de 25% quando compara-se os períodos 2005-2010 e 2010-2015 (JAVAD; YU; YOUHONG, 2017), demonstrando o potencial desse campo de pesquisa.

3.5.3. Proliferação celular

Diariamente centenas de procedimentos cirúrgicos são realizados para repor ou reparar tecidos danificados que sofreram algum trauma ou doença. Sendo assim surge uma nova fronteira na ciência com o objetivo de propor soluções para algo que afeta diretamente a qualidade de vida e a saúde da população (O'BRIEN, 2011).

Biomateriais contemporâneos são resultados dos avanços na ciência dos materiais, principalmente no que diz respeito a maior compreensão das interações dos materiais com as entidades biológicas. Com isso diversas abordagens passaram a ser desenvolvidas para controlar a interação dos biomateriais com os tecidos vivos. A partir disso surge uma nova fronteira nesse campo, a engenharia tecidual. Essa tem como objetivo desenvolver superfícies e/ou estruturas, podendo ser em micro ou nano escala, para estimular a substituição de tecidos não funcionais ou inexistentes e/ou estimular

interações fisiológicas por meio de reações altamente precisas com proteínas e células a nível molecular (SCHOEN *et al.*, 2013).

O termo Engenharia tecidual ou engenharia de tecido foi criado e oficializado em 1988, e tinha como princípio a aplicação dos conhecimentos e métodos da engenharia e das ciências da saúde para entender as relações fundamentais estrutura-função em tecidos saudáveis ou doentes de mamíferos para o desenvolvimento de substitutos biológicos, restaurar, manter ou aprimorar as funções teciduais (O'BRIEN, 2011). Sendo assim a engenharia de tecidos faz uso de uma série de recursos e ferramentas da engenharia de superfície para apoiar o crescimento de células vivas ou atrair células endógenas para auxiliar a formação de novos tecidos, ou produzir efeitos terapêuticos ou de diagnóstico. Frequentemente as células são semeadas em um scaffold⁴, podendo esse ser feito de um material compósito, um biopolímero e/ou material natural, e o tecido cresce *in vitro* para posterior implantação. Para isso é desejável que o scaffold apresente uma morfologia adequada, oferecendo uma superfície propícia para a adesão celular, podendo apresentar uma determinada seletividade, além disso é desejável que a matriz da estrutura seja bioabsorvível⁵ (SCHOEN *et al.*, 2013).

A produção de scaffolds para biomateriais é feita a partir de inúmeras técnicas e materiais visando proporcionar uma melhor eficiência das estruturas para o crescimento e proliferação celular, contudo alguns pré-requisitos devem ser observados (O'BRIEN, 2011):

- Biocompatibilidade – Um scaffold deve permitir que as células adiram e funcionem normalmente, migrando para superfície e se proliferem. Além disso após o implante ele deve promover uma reação imune insignificante, evitando processos inflamatórios que podem causar a rejeição (O'BRIEN, 2011);
- Biodegradabilidade – O objetivo da utilização do scaffold é permitir que o tecido se regenere ao longo do tempo, e substituir o material implantado. Sendo assim as estruturas não devem ser permanentes, sendo passíveis de biodegradação, permitindo que as células produzam sua estrutura de

⁴ Estrutura tridimensional porosa, usualmente feita de polímero que serve de substrato e/ou guia para a regeneração de tecidos (WILLIAMS, 2011)

⁵ Capacidade de ser degradado e/ou dissolvido e subsequentemente metabolizado pelo organismo (WILLIAMS, 2011)

sustentação. Além disso os subprodutos da biodegradação não podem ser citotóxicos e devem ser capazes de serem expelidos ou metabolizados pelo corpo (O'BRIEN, 2011);

- Propriedades Mecânicas – O scaffold deve apresentar propriedades mecânicas condizentes com o local a ser implantado, além de também permitir o manuseio durante o processo de implantação. Esse requisito é especialmente desafiador em materiais para aplicações coronárias e principalmente nas ósseas. Nesse último caso o material deve ter resistência suficiente desde a implantação até o término da regeneração. Outro fator relevante é a variação na taxa de recuperação desse tipo de tecido, que varia conforme a idade do paciente. Por fim, há também a questão da vascularização tecidual, uma vez que scaffolds com propriedades mecânicas similares a ossos e cartilagens já são produzidos, apresentando êxito em ensaios *in vitro* mas quando testados *in vivo* falham pela insuficiente capacidade de vascularização (O'BRIEN, 2011).
- Arquitetura – A forma da estrutura é fator crítico para a engenharia tecidual. Scaffolds devem apresentar estrutura porosa interconectada, permitindo a entrada das células, dos nutrientes celulares, e a construção da estrutura extracelular o crescimento celular (O'BRIEN, 2011);
- Tecnologia para fabricação – É necessário que os processos empregados para a produção, bem como os insumos utilizados sejam viáveis e rentáveis para uma produção estável, com padrão e reprodutibilidade (O'BRIEN, 2011).

4. Materiais e métodos

4.1. Obtenção das biomassas e matérias primas

As biomassas para o desenvolvimento desse trabalho foram obtidas por meio de três frentes de trabalho, que foram:

- Parceria internacional entre o Laboratório de Pesquisa em Materiais (LAPEM) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel) com o centro de pesquisa SCION da Nova Zelândia, que forneceu o Linho neozelandês (*Phormium tenax*);
- Parceria regional entre o grupo de pesquisas NOVONANO e o Laboratório de Lipidômica e Bio-orgânica (LLIPBIO) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel) em cooperação com o projeto Pró-Antar, meio pelo qual foi obtido a alga antártica *Cystosphaera jacquinotti*;
- Parceria internacional entre a Universidade Federal de Pelotas (UFPel) e a Universidade de Magalhães (UMag) no Chile, por meio do Programa de Cooperação Internacional – PCGI, onde durante o período de doutorado sanduiche foram prospectadas algas na região subantártica chilena, especificamente as espécies *Macrocystis pyrifera* (Linnaeus) C. Agardh, *Durvillaea antarctica*, *Gigartina skottsbergii* Setchell & N.L. Gardner, *Lessonia flavicans* Bory, *Mazzaella laminarioides*, *Sarchotalia crispata*, *Ulva lactuca*, *Porphyra* (*Porphyra columbina*), *Ahnfeltia plicata*;

Todas as biomassas prospectadas nas diferentes regiões passaram por mínimos processos após a coleta. Fez-se uma seleção visual individual para a remoção manual de espécies invasoras e/ou epífitas. As espécies oriundas do mar além de selecionadas foram também lavadas com água doce em temperatura ambiente para remoção do sal. Posteriormente, todo o material foi seco em estufa a 100°C ±10 para remoção da umidade, visando dentre outras coisas atender as normas de controle fitossanitário do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) para a entrada de material biológico de outros países, minimizando riscos de transporte de pragas. A Figura 10 apresenta as localidades onde foram obtidas as biomassas, bem como a data de coleta e geolocalização.

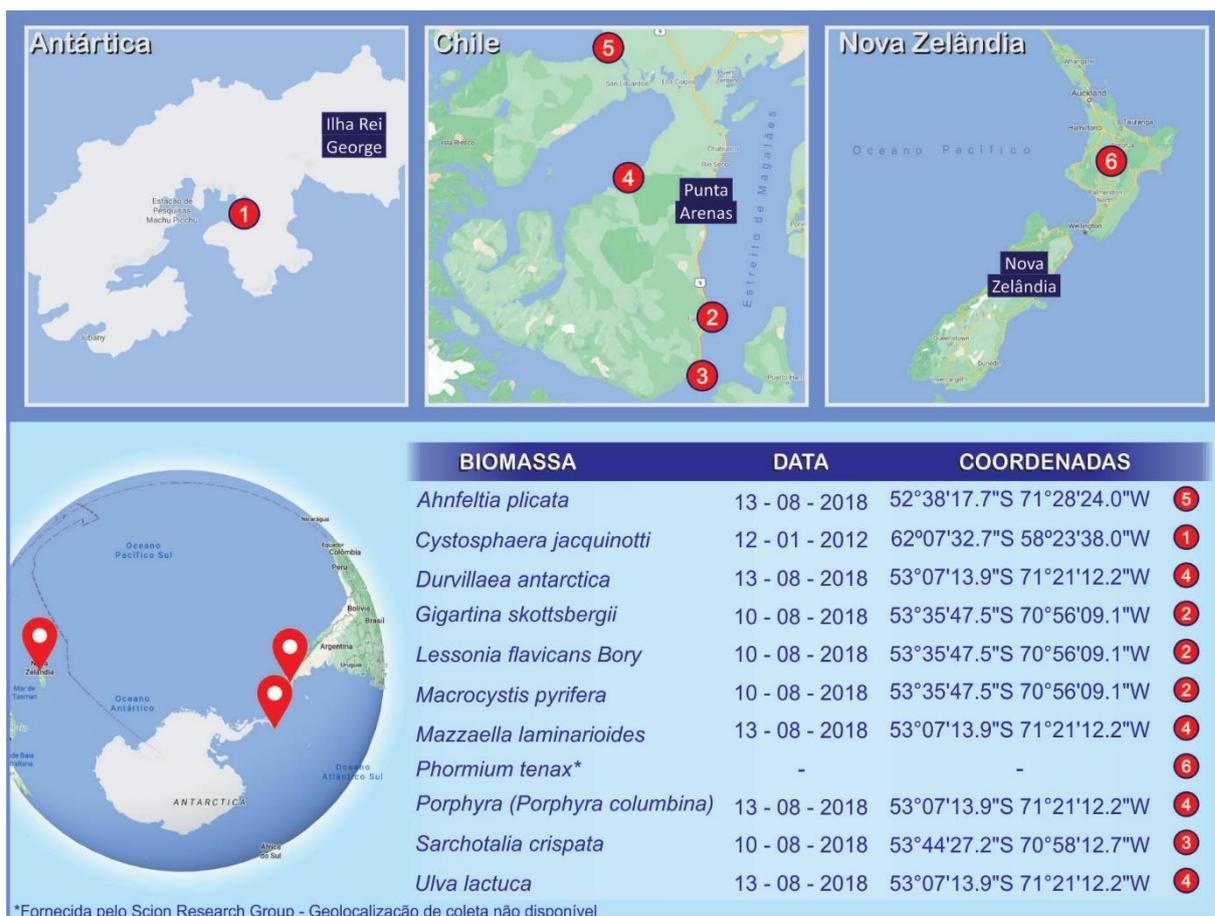


Figura 10 - Data e geolocalização das coletas de biomassas.

Além das biomassas acima citadas no desenvolvimento desse trabalho foram utilizados reagentes de grau analítico fornecidos pela Sigma Aldrich, Labsynth, Dinâmica e Merck.

4.2. Obtenção de material celulósico

Para a obtenção de material celulósico a partir de biomassas marinhas, primeiramente procedemos com a moagem das matérias-primas utilizando um moinho de facas (Marconi - Modelo MA380) visando a cominuição do material (passante peneira mesh 35) para as etapas posteriores. Em seguida procedeu-se com a remoção dos extratos solúveis em água quente (100°C ±10°C) conforme descreve norma Tappi T 207 (TAPPI, 2008), e a remoção dos extratos solúveis em tolueno/etanol (2:1 – v/v) conforme Tappi T 204 (TAPPI, 2017). Essa segunda etapa se fez necessária pois em ensaios preliminares observou-se que a elevada concentração de sais e/ou hidrocolóides, como alginato e carragenanas (CHOJNACKA; KIM, 2015) interferia no processo de obtenção

do material celulósico, provocando a precipitação de sais ou a gelificação da solução, uma vez que muitos desses compostos algais são solúveis nas soluções alcalinas comumente utilizadas para a obtenção de celulose. Sendo assim antes da hidrólise alcalina, as biomassas algais passaram por esses pré-tratamentos. Na Figura 11 está ilustrado o processo de aumento de viscosidade decorrente da reação do NaOH com os hidrocolóides presentes (KIM; CHOJNACKA, 2015), o processo de filtragem do material, bem como o bloco gelificado após o resfriamento da solução durante a filtração.



Figura 11 - (A) Reação de gelificação durante tentativa de obtenção de polpa celulósica a partir da alga *Gigartina skottsbergii*; (B) Início da formação de hidrogel durante filtragem; (C) Hidrogel algal.

Após as primeiras etapas, o material algal livre de extrativos foi submetido a uma solução de hidróxido de sódio 5% (m/v) a uma temperatura de 80°C, por duas horas, sob constante agitação mecânica, utilizando refluxo. Posteriormente, a polpa foi filtrada, lavada até o pH neutro e branqueada, utilizando uma solução de NaClO₂ a 0,1 mol, com pH 4,0 (ajustado pela adição de ácido acético glacial) a uma temperatura de 80°C, por duas horas, sob constante agitação mecânica, utilizando refluxo) (BABA *et al.*, 2016).

O material resultante foi filtrado e lavado até pH neutro e dispersado em água destilada (1 parte por 200) com agitação ultrassônica (Eco-sonic – Modelo Q3) por 60 minutos à 50°C ± 5°C e frequência entre 1 e 25kHz. A suspensão final foi, então, congelada utilizando nitrogênio líquido e liofilizada em um liofilizador (Liotop – Modelo L101). A Figura 12 apresenta fluxograma das etapas do processo de obtenção do material celulósico a partir da biomassa algal.

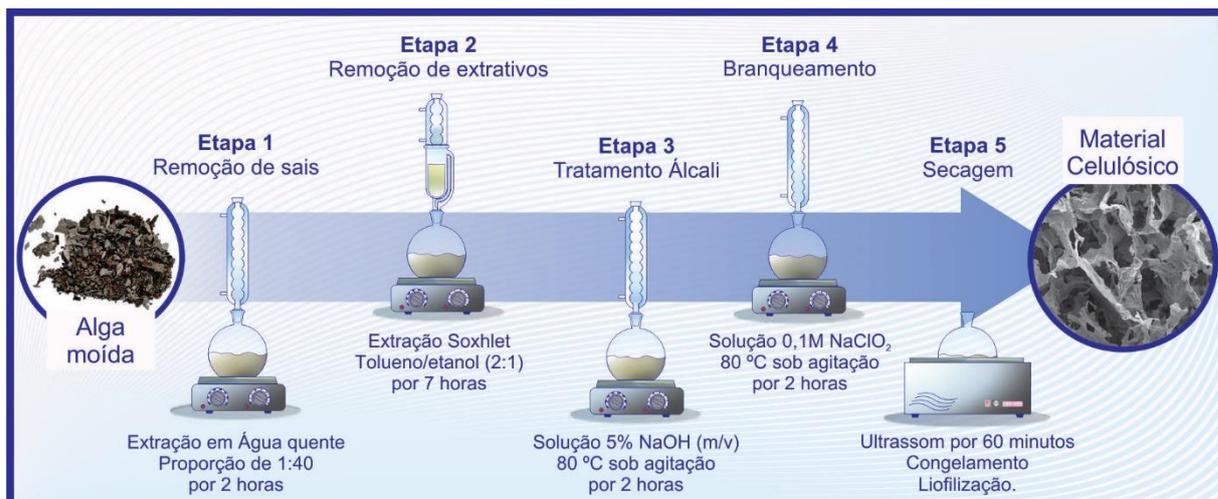


Figura 12 - Fluxograma de obtenção de polpa celulósica a partir de biomassa algal.
 Fonte: PANIZ *et al.* 2019 - Adaptado

Para o linho neozelandês o procedimento utilizado foi similar ao utilizado para as algas, porém sem a necessidade da remoção prévia dos extrativos, conforme ilustra a Figura 13.

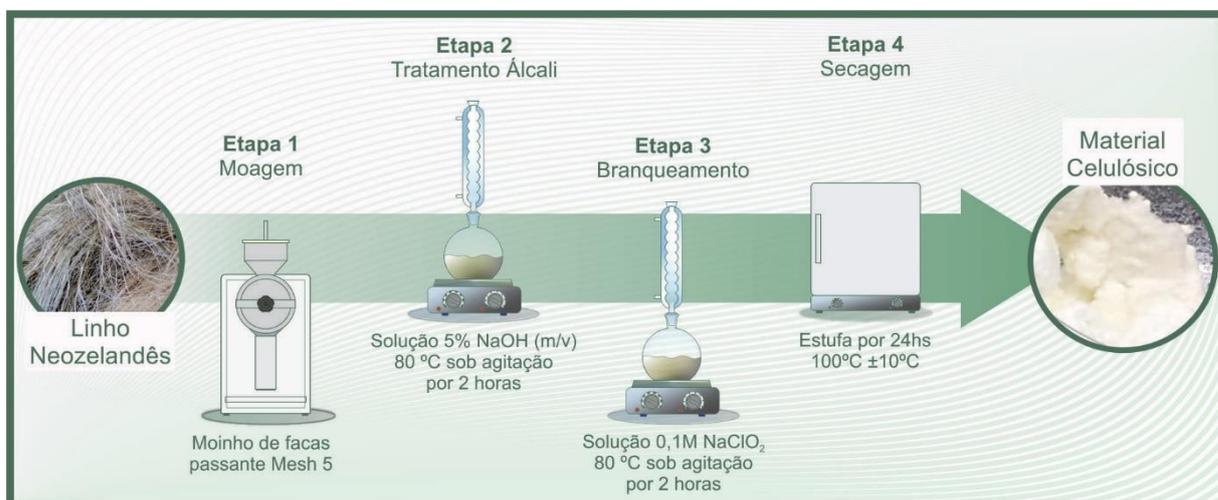


Figura 13 - Fluxograma da obtenção de celulose a partir do linho neozelandês.

Dessa forma, primeiramente o material foi moído em um moinho de facas (Marconi – Modelo A380) para em seguida ser submetido ao tratamento alcalino utilizando uma a uma solução de hidróxido de sódio 5% (m/v) a uma temperatura de 80°C, por 2 horas, sob constante agitação mecânica, utilizando refluxo. Posteriormente a polpa foi filtrada, lavada até o pH neutro e branqueada, utilizando uma solução de NaClO₂ a 0,1 mol, com

pH 4,0 (ajustado pela adição de ácido acético glacial) a uma temperatura de 80°C, por duas horas, sob constante agitação mecânica, utilizando refluxo. O material resultante foi filtrado e lavado até pH neutro utilizando água destilada e posteriormente seco em estufa a 100°C ±10°C, por 24 horas.

Dois processos adicionais foram desenvolvidos envolvendo a polpa de celulose obtida a partir do linho neozelandês, a produção de nanofibras de celulose e a síntese de acetato de celulose. A Figura 14 apresenta esquema de cada um desses trabalhos complementares.

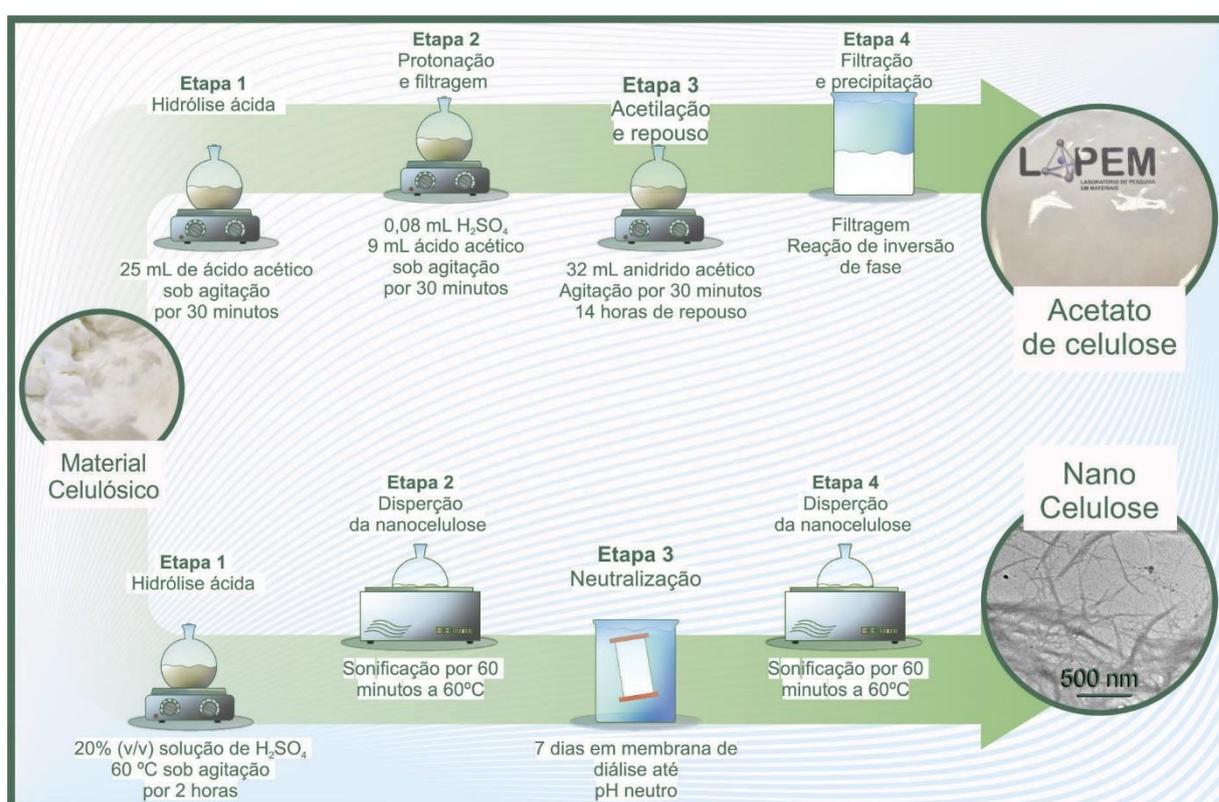


Figura 14 - Esquema de trabalhos complementares desenvolvidos a partir da polpa celulósica do linho neozelandês.

Para a produção de nanocelulose, a polpa seca obtida a partir do linho neozelandês foi adicionada em um balão reacional contendo solução de ácido sulfúrico 20% (v/v), em uma proporção de 1/100 (m/v) e mantida sob vigorosa agitação por 2 horas a uma temperatura de 60°C. Posteriormente o frasco reacional foi colocado em um ultrassom de banho (Eco-sonic – Modelo Q3) por 60 minutos a uma temperatura de 60°C para a dispersão das nanofibras. Após a sonificação, a suspensão de nanocelulose foi

colocada em uma membrana de diálise e mantida em um recipiente com água deionizada por 7 dias, até atingir o pH neutro, sendo que a água foi trocada a cada 24 horas. Por fim a suspensão foi novamente sonicada e armazenada sob refrigeração (FORTUNATI et al., 2013).

Para a síntese do acetato de celulose, uma grama de polpa de celulose seca foi adicionada em um frasco reacional juntamente com 25 ml de ácido acético glacial, e mantida sob vigorosa agitação por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se ao frasco reacional uma solução contendo 0,08mL de ácido sulfúrico concentrado e 9 ml de ácido acético glacial, mantendo-se a agitação por mais 30 minutos. Transcorrido o segundo período de agitação, o material foi filtrado para separar a polpa celulósica da solução, a qual se adicionou 32 ml de anidrido acético. A solução foi então homogeneizada e a polpa celulósica foi devolvida ao frasco reacional, agitada por mais 30 minutos e mantida em repouso por 14 horas. Para promover a reação de inversão de fase e precipitar o acetato de celulose, a solução repousada foi filtrada para remoção de fibras não solubilizadas, posta sob vigorosa agitação, onde gotejou-se água destilada em volume necessário para a completa precipitação. Ao final o material foi filtrado e lavado até o pH neutro, seco em estufa por 24 horas a $60^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ e, posteriormente o pó foi armazenado em um dessecador (CERQUEIRA et al., 2010; PANIZ et al., 2018).

4.3. Caracterizações

Após a obtenção das polpas celulósicas os materiais (matérias-primas e polpas) foram encaminhados para caracterizações químicas, físicas, morfológicas e biológicas, conforme descrevemos abaixo:

4.3.1. Caracterizações químicas:

Primeiramente procedemos com a caracterização das matérias-primas propostas para esse estudo (*C. jacquinotti*, *P. tenax* e polpa celulósica de *P. tenax*), em triplicata, avaliando-se os teores de holocelulose (celulose e hemicelulose), lignina insolúvel, solúveis em água e NaOH a 1%, extrativos, teor de cinzas e teor de umidade, seguindo respectivamente as normas Tappi T235, T222, T207, T212, T211, T204 e T210 (TAPPI, 1985, 1998a, 1998b, 2008, 2015, 2016, 2017).

Além dessas caracterizações, as biomassas e polpas celulósicas foram analisadas por meio de espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão atenuada (FTIR - ATR), de 4000 a 500 cm^{-1} com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} (Bruker – Modelo Alpha-P). Como padrão para avaliar os materiais celulósicos, celulose microcristalina comercial também foi analisada.

A Espectroscopia por ressonância magnética nuclear C13 (Agilent 500MHz – Modelo DD2), foi feita nas amostras de polpa celulósica de *C. jacquinotti* e *A. Plicata* utilizando frequência de 125,69 MHz em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro. Adamantano foi o padrão externo, obtendo-se espectros com 20.000 varreduras, largura de pulso de 2,55 μs , tempo de contato de 0,8 ms, tempo de aquisição de 35 ms e retardo de reciclagem de 2,5 s. Como padrão para avaliar os materiais celulósicos, celulose microcristalina comercial também foi analisada.

4.3.2. Caracterizações físicas:

O Potencial zeta (Brookhaven – Modelo Zeta Plus) da alga *C. jacquinotti* e do material celulósico de *C. jacquinotti* foi medido em suspensões previamente sonicadas em ultrassom de banho a temperatura ambiente por 5 minutos usando soluções de cloreto de sódio de 0,1 mol/L (m/v) e água destilada (pH 7.0). Como padrão para avaliar o material celulósico, celulose microcristalina comercial também foi analisada.

A estabilidade térmica das biomassas (*C. jacquinotti* e *P. tenax*) e polpas de celulose (*C. jacquinotti* e *P. tenax*) obtidas foi determinada por meio de análise termogravimétrica (Netzsch – Modelo TG209F1). A rampa de aquecimento partiu da temperatura ambiente até 950°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando nitrogênio como atmosfera com taxa de fluxo de 50 ml/min. Já para a calorimetria exploratória diferencial (Shimadzu – Modelo DSC60) da polpa de celulose de *C. jacquinotti* a amostra foi colocada em uma panela de alumínio selada e avaliada partindo de 35 °C até 400 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, usando também atmosfera de nitrogênio com taxa de fluxo de 50 mL/min.

4.3.3. Caracterizações morfológicas

A caracterização morfológica das biomassas e materiais celulósicos obtidos foi feita usando microscopia ótica (Olympus - modelo BX41M-LED) para polpa celulósica de *P. tenax*, microscopia eletrônica de varredura (Shimadzu – SSX-500 Superscan), para *C. jacquinotti* e polpa celulósica de *C. jacquinoti* e *A. Plicata*, Microscopia eletrônica de Varredura de alta resolução (JEOL – JSM-7500F), para polpa celulósica de *C. jacquinotti* e microscopia eletrônica de transmissão (JEOL – JEM-1400) para polpa celulósica de *C. jacquinotti* e nanocelulose de *P. tenax*.

Para microscopia ótica as amostras foram desidratadas usando álcool absoluto e posteriormente coradas usando vermelho congo e fixadas em uma lâmina. Para a microscopia eletrônica de varredura e eletrônica de varredura de alta resolução as amostras foram secas em estufa por 24 horas à 50°C, fixadas no porta amostras com fita de carbono e metalizadas utilizando ouro e carbono, respectivamente. Para a microscopia de transmissão as amostras foram dispersas em ultrassom de banho por 60 minutos e gotejadas usando micropipeta no porta amostra.

4.3.4. Caracterizações estruturais

A estrutura cristalográfica dos materiais estudados nessa tese foi determinada por meio de difração de raios X (Shimadzu – XRD-6000) varrendo-se 5° até 80° (escala 2θ) a uma taxa de 0,5°/min, tubo de cobre (λ 1,5406 Å) a 30kV e 30 mA. A cristalinidade foi calculada de acordo com os índices de Segal (SEGAL *et al.*, 1959) conforme a Equação :

$$\% \text{ de cristalinidade} = \frac{(I_{200} - I_{am})}{I_{200}} \times 100$$

Onde I_{200} refere se a intensidade máxima do pico de difração de rede 200 em $2\theta = 22,5^\circ$ e I_{am} é a intensidade de difração para a região amorfa em $2\theta = 18,5^\circ$. Como padrão para avaliar os materiais celulósicos, celulose microcristalina comercial também foi analisada.

4.3.5. Caracterizações Celulares

O ensaio de viabilidade celular foi realizado na amostra de material celulósico de *C. jacquinotti*, para isso, fibroblastos de camundongos foram cultivados em placas de 96

poços que continham meio de cultura DMEM, suplementado com 10% de L-glutamina, 10% de s rum fetal bovino, penicilina (1 U/mL) e estreptomicina (1 U/mL), até apresentar uma densidade de 2×10^4 células (CASTILHO *et al.*, 2010).

Também foi utilizado queratinócitos epiteliais orais (NOK-SI) fornecidos pelo Instituto Nacional de Pesquisa Dental e Cr niofacial (NIH). Essas últimas foram cultivadas em placas de 96 poços em s rum livre de células, suplementadas com extrato de pituitária bovina e fator de crescimento epidérmicos, além de penicilina (1 U/mL) e estreptomicina (1 U/mL) até a densidade 2×10^4 células. Ambas as células foram cultivadas em estufa a 37 C por 24 horas em atmosfera composta por 95% ar e 5% dióxido de carbono (CASTILHO *et al.*, 2010).

Para a viabilidade empregou-se o ensaio colorimétrico MTT que utiliza o pigmento brometo de (4,5-dimetiltiazol-2yl)-2,5-difenil tetrazolium. Discos de prova de 5mm x 1mm foram preparados e colocados em suspensão em placas de 96 poços contendo as células pré-cultivadas e mantidos ali por 24 horas em estufa a 37 C e atmosfera composta por 95% ar e 5% dióxido de carbono. Transcorrido o tempo, o meio foi aspirado e aplicou-se a solução contendo MTT. Os resultados foram lidos em um espectrofot metro (Molecular devices – Modelo SpectraMax M5) no comprimento de onda de 590 nm, onde os valores de absorv ncia foram considerados um indicador de viabilidade celular. Em complemento às medidas, fez-se análise estatística dos dados utilizando o software Sigma Plot 12.0 para verificar a distribuição normal, homogeneidade da variância além de um teste T nas variáveis dependentes com significância estabelecida em $p < 0,05$.

5. Resultados

A Figura 15 apresenta um relatório de cada uma das etapas concluídas para as biomassas desse trabalho.

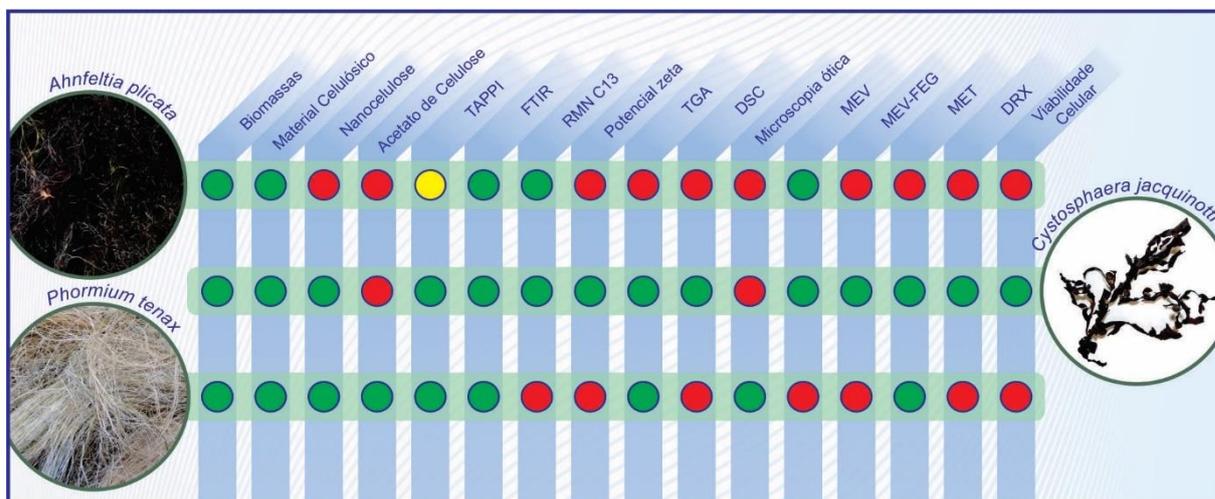


Figura 15 - Etapas concluídas do trabalho para as diferentes biomassas.

5.1. Caracterizações químicas

A composição química das biomassas secas da alga antártica *C. jacquinotti* do linho neozelandês *P. tenax* e da polpa de celulose obtida do linho neozelandês estão apresentadas na Figura 16. Em seguida apresentamos breve discussão sobre cada uma delas.

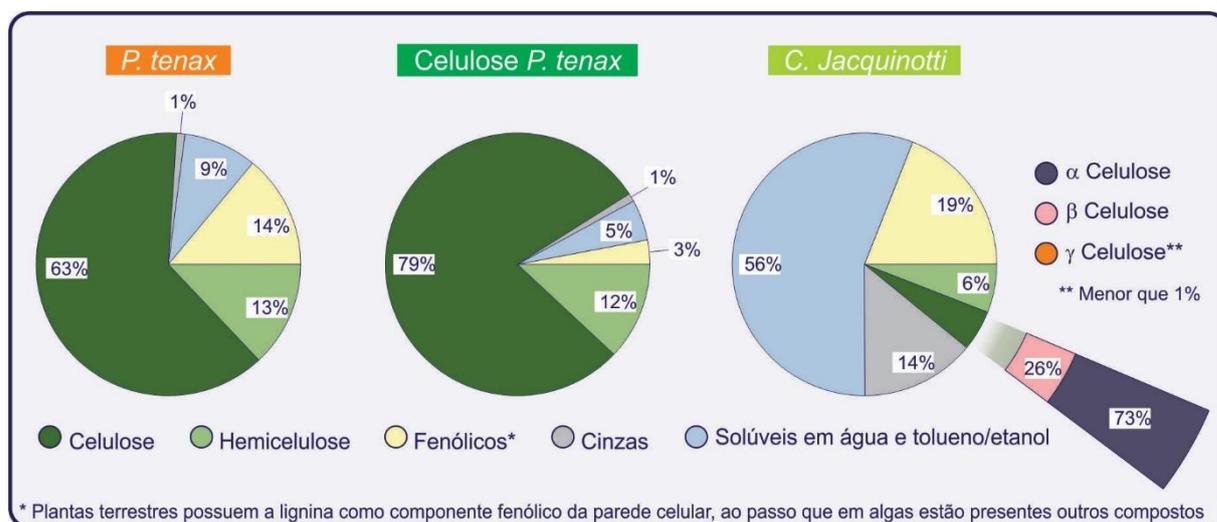


Figura 16 - Caracterização química das biomassas de acordo com as normas Tappi.

- *C. jacquinotti*: O percentual de celulose encontrado na alga antártica foi de 4,58% ($\pm 0,34$) e o teor de hemicelulose foi de 6,15% ($\pm 0,10$). Esses valores são compatíveis com outros estudos que indicam valores entre 2% e 5% de celulose em algas phaeophytas antárticas (BOGOLITSYN *et al.*, 2017). Observou-se que o valor percentual de celulose indicado pela Tappi se aproximou com o rendimento da metodologia empregada para a obtenção do material celulósico que foi de 4,62% ($\pm 0,20$) (O rendimento foi calculado por gravimetria, em triplicata, onde partiu-se de 5,00g de biomassa algal e ao final do processo pesava-se o produto resultante). O valor de α -celulose, β -celulose e γ -celulose foi de 73,04%, 26,87% e 0,09% respectivamente. Já compostos fenólicos apresentaram um teor de 19,25% ($\pm 0,04$). Diferente das plantas, a maioria das algas não possuem lignina em sua parede celular, e sim um complexo conjunto de poliesteróis e polifenóis (KUMAR; SAHOO; LEVINE, 2015; NIEMCZYK *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2017).
- *P. tenax*: Para o linho neozelandês encontrou-se um teor de celulose de 62,34% ($\pm 5,64$) e 12,89% ($\pm 5,09$) de hemicelulose, valores próximos aos relatados na literatura (60,9% $\pm 4,4$ e 27,3% $\pm 4,1$ (FORTUNATI *et al.*, 2013)).
- Celulose *P. tenax*: Os resultados observados na polpa de celulose extraída do linho neozelandês demonstram que a metodologia empregada foi eficaz para remoção de boa parte da lignina e dos extratos solúveis, visto a redução de mais de 75% no teor de lignina e 30% no teor de extratos solúveis. Para a obtenção de uma polpa mais pura a repetição das etapas de tratamento alcali e branqueamento poderiam ser utilizadas.

A Figura 17 apresenta os espectros obtidos por meio de espectroscopia por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da alga antártica *C. jacquinotti* e da alga subantártica *A. plicata* assim como do material celulósico obtido das mesmas e espectro de celulose microcristalina comercial utilizado como padrão.

Os materiais algais são constituídos de complexos compostos orgânicos, o que dificulta a interpretação dos seus espectros, porém sabe-se que a alga *C. jacquinotti* possui esteróis (63,18mg/kg), incluindo brassicesterol, stigmasterol, ergosterol, β -sitoesterol, campesterol, colesterol e fucosterol (MARTINS *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2017). Este conjunto de moléculas é responsável pelas bandas observadas entre 650

cm-1 e 1000 cm-1 no espectro dessa alga. A ausência deles no espectro do material celulósico indica que o processo de extração foi eficaz na remoção desses.

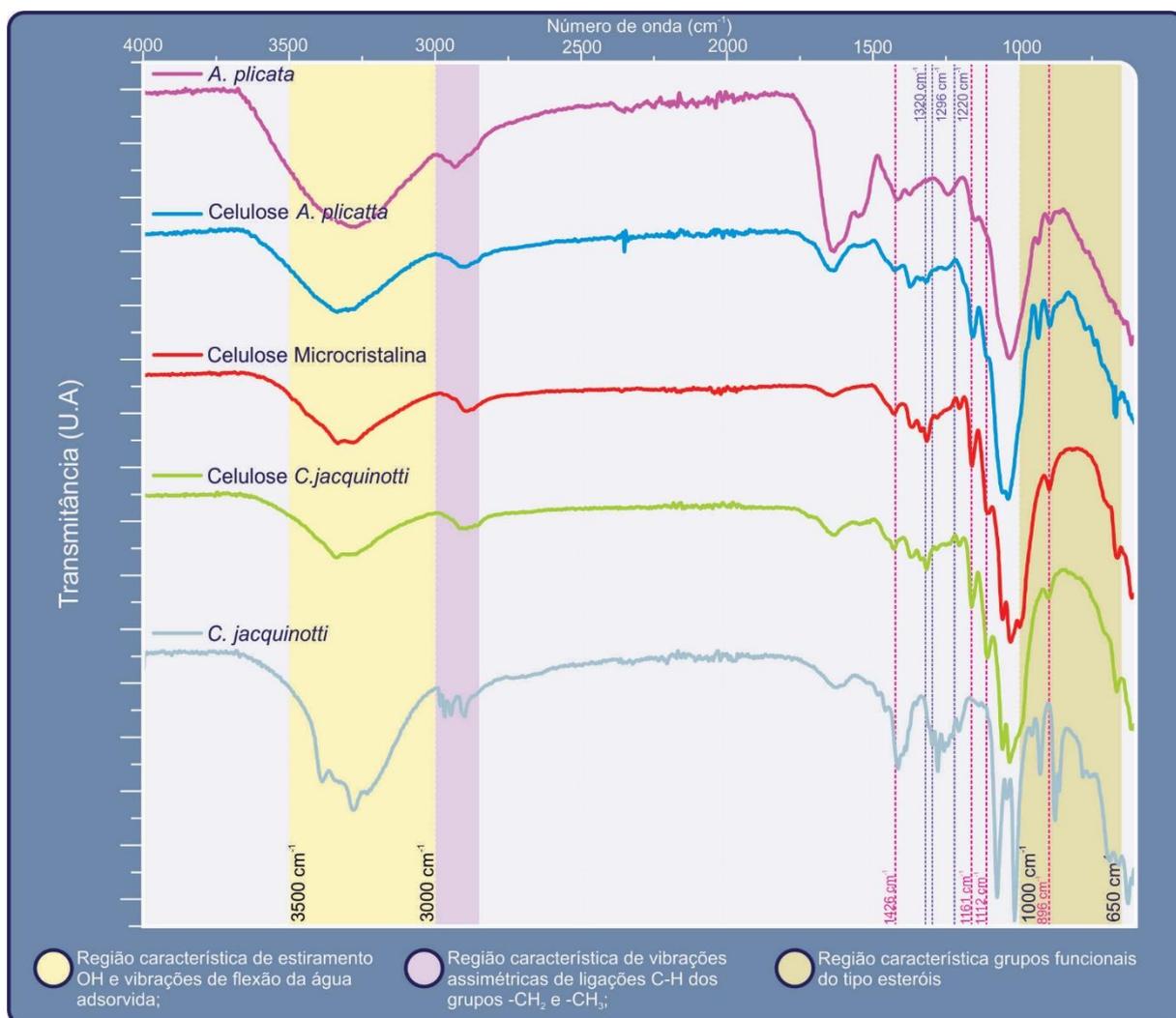


Figura 17 - Espectros de FTIR da alga *C. jacquinotti* e *A. plicata*, bem como das celuloses obtidas dessas e celulose microcristalina comercial (padrão).

A. plicata por outro lado é uma espécie de alga pertencente ao grupo Rodophytas que possui uma grande concentração de ágar de excelente qualidade, aproximadamente 25% (YU et al., 2019). A região entre 930 cm⁻¹ e 690 cm⁻¹ indica a presença de polissacarídeos do tipo ágar (MATSUHIRO et al., 2014). Observou-se a diminuição da intensidade de toda essa região, exceto dos picos característicos de piranoses, o que indica que o método empregado para a extração dos ficocolóides foi eficaz.

Todos os espectros da Figura 17 apresentam bandas entre 3000-3500 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} atribuídos a estiramento e vibrações do grupo $-\text{OH}$ de água adsorvida (BOUZIDI *et al.*, 2008; CENGIZ; KAYA; PEKEL BAYRAMGIL, 2017; EL ACHABY *et al.*, 2018). A banda 3000-3500 cm^{-1} é também relativa a estiramentos $-\text{OH}$ da celulose (EL ACHABY *et al.*, 2018), sendo que nas amostras de celulose o pico 3336 cm^{-1} refere-se a ligação intramolecular $-\text{OH} \text{O}(3)\text{H}\cdots\text{O}(5)$. Os ombros em 3271 cm^{-1} e 3409 cm^{-1} referem-se respectivamente a ligações intramoleculares $\text{O}(2)\text{H}\cdots\text{O}(6)$ e intermolecular $\text{O}(6)\text{H}\cdots\text{O}(3)$ (FAN; DAI; HUANG, 2012; OH *et al.*, 2005; YAN *et al.*, 2008).

As bandas entre 3000-2800 cm^{-1} são características do estiramento assimétrico de ligações C-H com grupos $-\text{CH}$, CH_2 e $-\text{CH}_3$. Nessa região a alga *C. jacquinotti* apresenta quatro bandas bem definidas decorrentes da presença de cadeia alifáticas dos seus constituintes (proteínas, lipídios, carboidratos, etc.) (GÓMEZ; WESTERMEIER, 1995), enquanto os materiais celulósicos apresentam banda centrada em 2890 cm^{-1} (BOUZIDI *et al.*, 2008; CENGIZ; KAYA; PEKEL BAYRAMGIL, 2017; CHEN *et al.*, 2016; COLOM; CARRILLO, 2002; LIU *et al.*, 2017). A banda presente nos três espectros de celulose em 1430 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} está relacionada a grupos $-\text{CH}_2$ referente a estiramento simétrico e vibracional, respectivamente. Em 1370 cm^{-1} observamos banda atribuída a ligações do tipo $-\text{CH}$ (CARRILLO; COLOM; CAÑAVATE, 2010; OH *et al.*, 2005).

As maiores diferenças entre os espectros algais e dos materiais celulósicos está entre 1800-1000 cm^{-1} . Bandas entre 1800-1500 cm^{-1} correspondem a proteínas (BARTH, 2007) e compostos fenólicos (YANG *et al.*, 2007). Nessa região no espectro da *A. plicata* observa-se uma banda pronunciada decorrente da elevada concentração de ágaros característicos dessa espécie (MATSUHIRO *et al.*, 2014). Para os demais espectros, picos nessa região não estão em evidência, ou pela ausência ou por encobrimento da banda característica da água em 1650 cm^{-1} que pode ocultar ligações $\text{C}=\text{C}$ de hidrocarbonetos aromáticos de compostos fenólicos (YANG *et al.*, 2007) e vibrações de compostos proteicos tipo amina I (BARTH, 2007).

As bandas entre 1296-1220 cm^{-1} são características de estiramento vibracional do acil-oxigênio da hemicelulose $\text{CO}-\text{OR}$, do estiramento de compostos fenólicos $\text{C}-\text{O}$ (YANG *et al.*, 2007) e do estiramento de polissacarídeos sulfatados $\text{S}=\text{O}$ e fucoidanos (CHEVOLOT *et al.*, 1999), todos compostos comuns encontrados em algas (GÓMEZ; WESTERMEIER, 1995; YU *et al.*, 2019). A ausência dessas bandas nos espectros dos

materiais celulósicos indicam que os compostos fenólicos presentes, bem como hemicelulose e fucoidanos foram removidos pela metodologia empregada (EL ACHABY *et al.*, 2018). Essa informação é corroborada pela presença dos picos em 1370 cm^{-1} e 1336 cm^{-1} que correspondem respectivamente a ligações celulósicas do tipo CH e ligações OH em C2 e C3 (COLOM; CARRILLO, 2002; OH *et al.*, 2005).

Avaliando a estrutura dos carboidratos entre $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ podemos observar que os materiais celulósicos possuem bandas mais intensas nessa região, quando comparados com os espectros correspondentes das algas (KAČURÁKOVÁ; WILSON, 2001; WIERCIGROCH *et al.*, 2017). Além disso estão presentes bandas que correspondem a grupos glicosídicos característicos de materiais não celulósicos em aproximadamente 1200 cm^{-1} e 950 cm^{-1} nas algas, (CHEVOLOT *et al.*, 1999; GÓMEZ-ORDÓÑEZ; RUPÉREZ, 2011; KIEFER; SIGG; SCHOSSELER, 1997; MORYA; KIM; KIM, 2012). As ligações do tipo éter β -glicosídico C-O-C relativas a modos vibracionais do anel de anidro-glucopiranoose e ligações β -glicosídico entre anéis de anidro-glicose da cadeia de celulose estão associadas aos picos observados em 1105 cm^{-1} e 898 cm^{-1} (CHEN *et al.*, 2016; EL ACHABY *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2018). Em 1160 cm^{-1} , 1054 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} , respectivamente observamos bandas associadas a estiramento assimétrico COC em ligações β -glicosídica, vibrações CO e estiramento de ligações CO (OH *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2007). De acordo com CHEN *et al.* (2016), as bandas características da celulose são menos proeminentes nos espectros das algas pois ela está embebida pelos compostos não celulósicos, o que pode ser observado na Figura 17. A figura 18 mostra ambos os materiais celulósicos obtidos antes da liofilização.

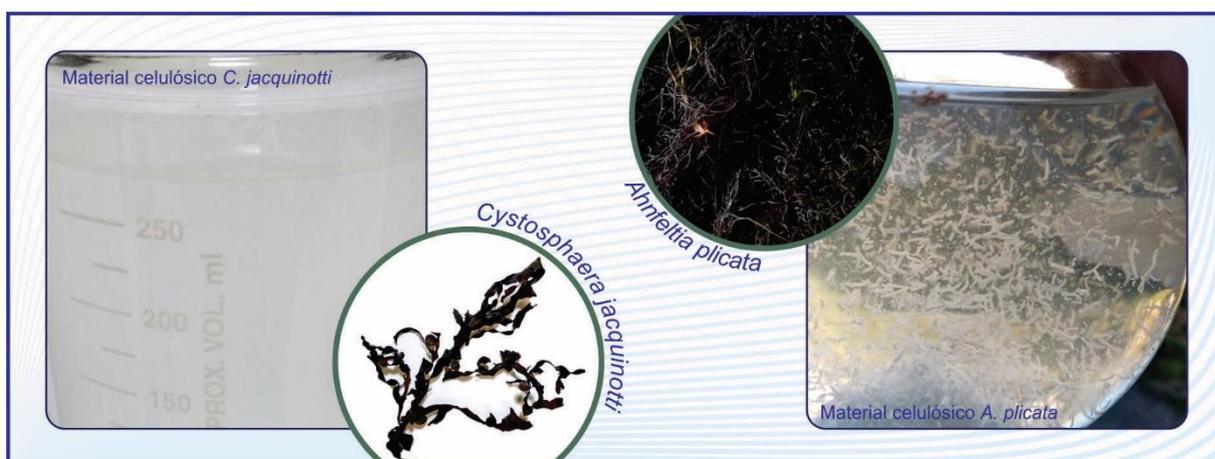


Figura 18 - Material celulósico obtido das algas *C. jacquinotti* e *A. plicata* em suspensão aquosa antes de ser sonicado e liofilizado.

A Figura 19 apresenta os espectros obtidos por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do linho neozelandês, do material celulósico obtido a partir dessa biomassa, da nanocelulose e do acetato de celulose obtidos a partir do material celulósico, assim como o espectro da celulose microcristalina utilizado como padrão.

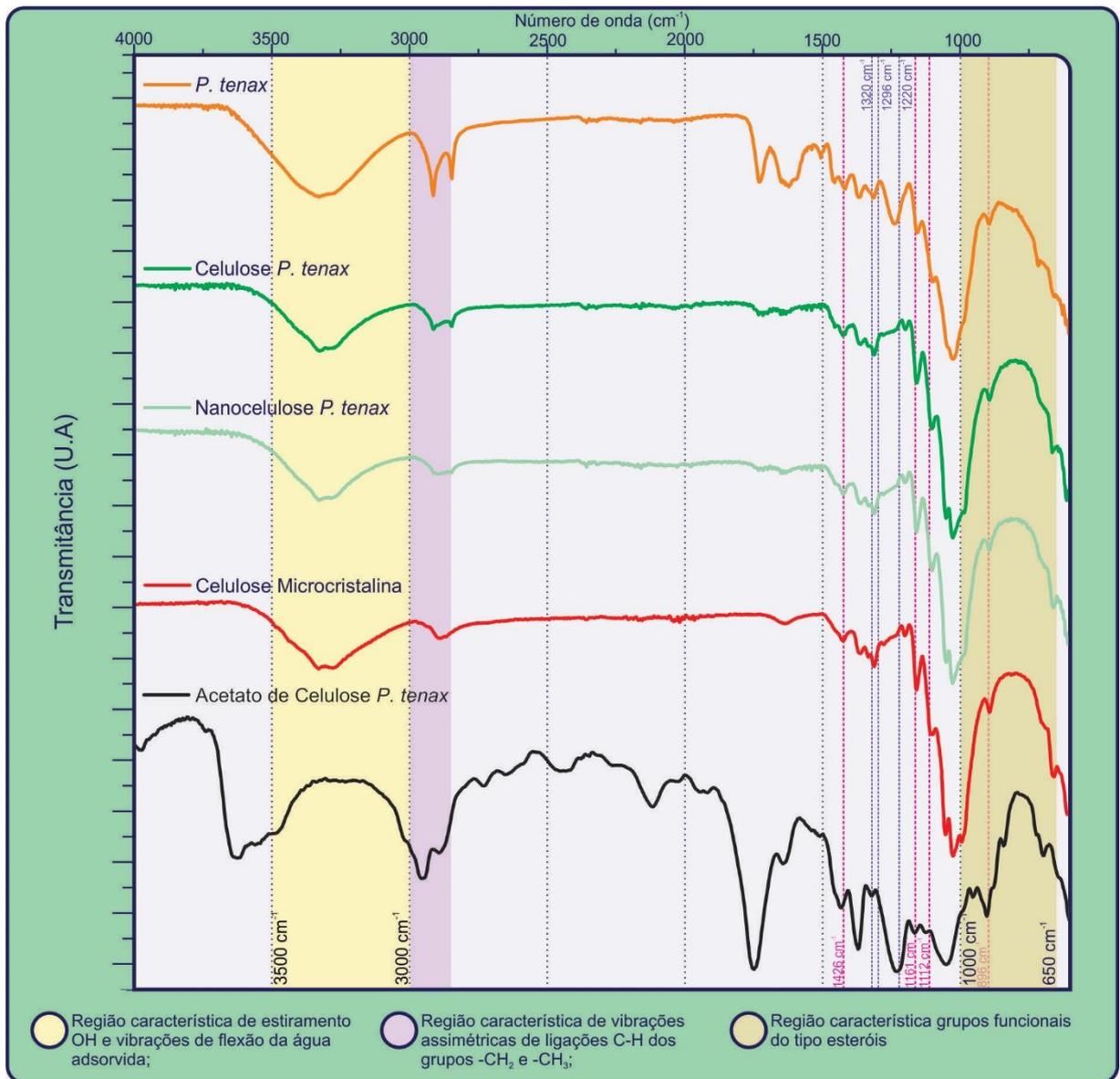


Figura 19 - Espectros de FTIR do linho neozelandês, da celulose, nanocelulose, celulose microcristalina e acetato de celulose;

Nos espectros é possível observar a redução do pico em 1245 cm^{-1} nas amostras de celulose e nanocelulose, com relação a amostra do linho neozelandês, o que indica a diminuição da hemicelulose presente nas amostras (FORTUNATI et al., 2013). Esse fato pode ser corroborado com a análise química da Figura 16 que indicou diminuição da hemicelulose após o tratamento químico.

O pico observado em aproximadamente 1430 cm^{-1} tanto na nanocelulose como no material celulósico é decorrente de ligações do tipo $-\text{CH}_2$. Os picos entre 1200 cm^{-1} e 950 cm^{-1} , como já citado anteriormente, referem-se a estiramentos vibracionais de CO, estiramento assimétrico vibracional de anéis de piranose, e estiramento assimétrico de ligações C-O-C. O pico em 1022 cm^{-1} refere-se a ligações C-O-C do anel de piranose da cadeia celulósica e o incremento em 1036 cm^{-1} indica alta concentração de celulose (FORTUNATI et al., 2013). Esse último pode ser constatado também ao verificar os percentuais de celulose nas amostras na Figura 16, que foi de 63% no linho neozelandês e 79% no material celulósico. Ligações β -glicosídicas características das anidro-glucoses da celulose podem ser identificadas em 896 cm^{-1} . Ademais, convém citar que picos em 1426 cm^{-1} , 1161 cm^{-1} , 1112 cm^{-1} e 896 cm^{-1} indicam que a celulose presente nas amostras é a Celulose I.

Com relação ao espectro do acetato de celulose a redução da banda correspondente aos grupos $-\text{OH}$ entre 3500 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} indica que houve uma substituição apenas parcial das hidroxilas. A substituição dos grupos $-\text{OH}$ por grupos carbonila pode ser observada pelo surgimento do pico em 1760 cm^{-1} , que corresponde as ligações C=O do grupo carbonila (ALIM BAHMID; SYAMSU; MADDU, 2013). Sabe-se que a presença de lignina afeta diretamente no produto da reação de acetilação bem como na conversão em diacetato ou triacetato de celulose (RODRIGUES FILHO et al., 2008), sendo assim, acreditamos que a não remoção da lignina interferiu na produção do biopolímeros.

A Figura 20 apresenta os espectros de FTIR das demais algas coletadas na região de Magalhães, no sul do Chile. Porém, como já citado anteriormente nenhuma das atividades previstas para esse material pôde ser executada. Destacamos nos espectros a presença de bandas nas regiões características as proteínas e ligninas como entre 1800 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} além de picos na região entre 1000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} associados a esteróis (BARTH, 2007; COLOM; CARRILLO, 2002; FORTUNATI et al., 2013; MATSUHIRO et al., 2014; PEREIRA et al., 2017; SOUZA et al., 2014; YU et al., 2019). Assim como nas algas *C. jacquinotti* e *A. plicata* as bandas características da celulose estão bem pronunciadas, pelo fato de estarem envoltas na matriz mucilagínosa algal (CHEN et al., 2016b).

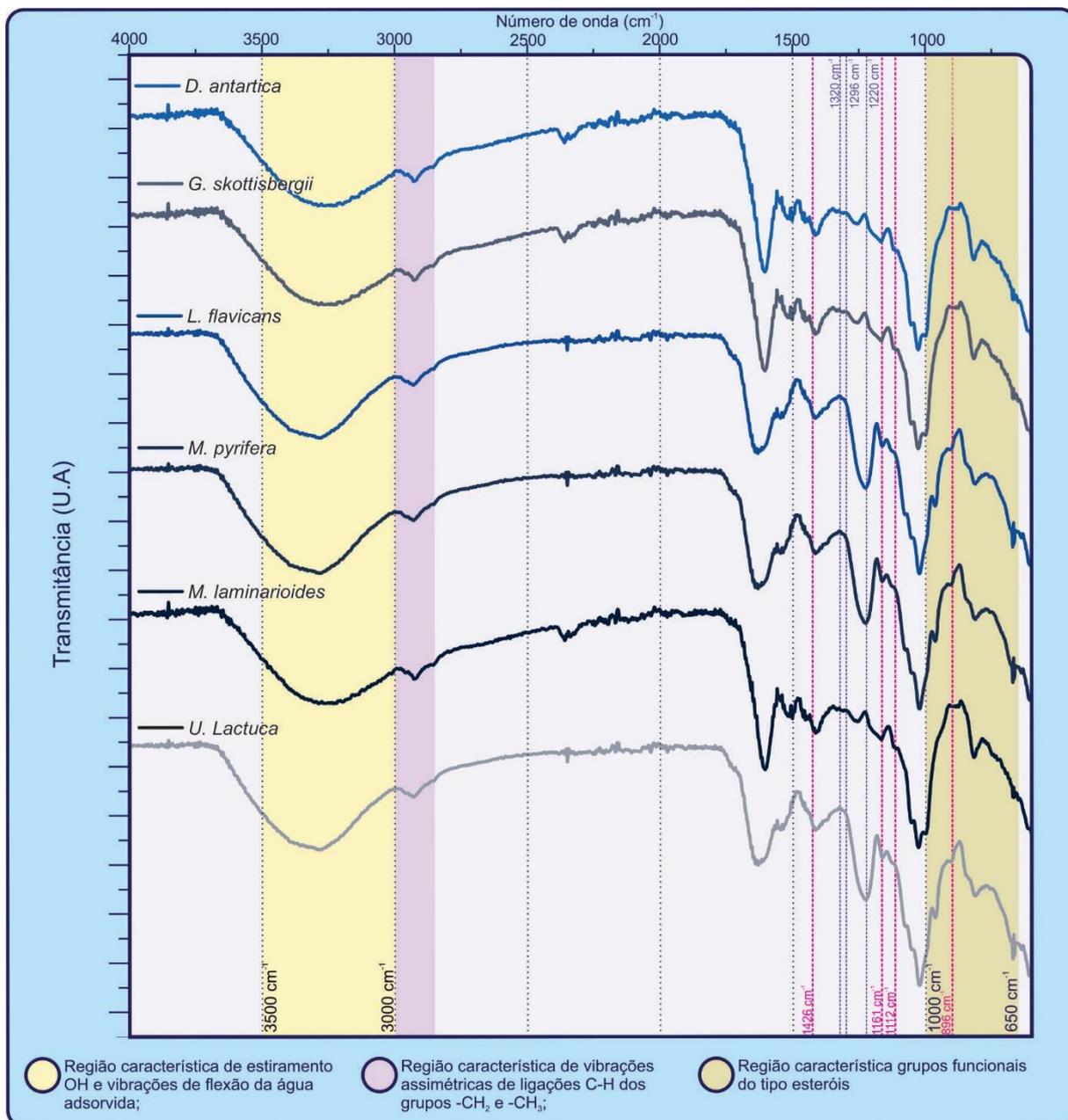


Figura 20 - Espectros FTIR das algas subantárticas da região de Magalhães no Chile.

A Figura 21 apresenta espectro obtido por ressonância magnética nuclear de carbono 13, das algas *C. jacquinotti* e *A. plicata*, dos seus respectivos materiais celulósicos, bem como da celulose microcristalina comercial utilizada como padrão. Os espectros das algas apresentam sinais consistentes com a presença de compostos fenólicos, proteínas, lipídios e carboidratos (GÓMEZ; WESTERMEIER, 1995) porém, devido a sobreposição de ressonâncias, não é possível identificá-los a componentes específicos. Quando consideramos os espectros dos materiais celulósicos obtidos após a metodologia proposta e os comparamos ao da celulose microcristalina, percebe-se que

os picos estão de acordo, apresentando um perfil de curva similar, que permite afirmar que a remoção dos ficocolóides algais foi eficaz e obteve-se material celulósico de ambas as algas.

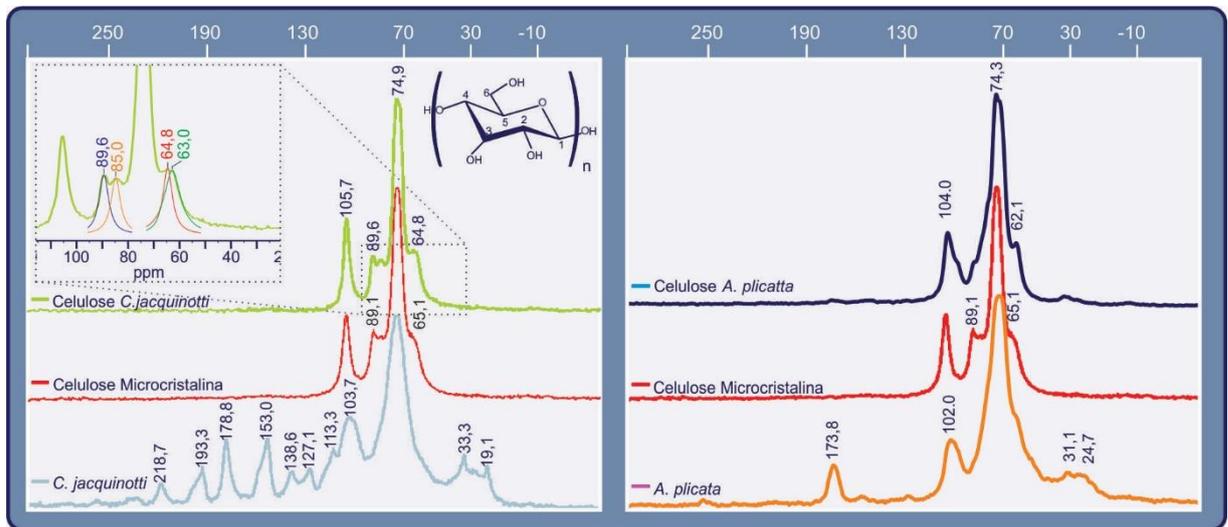


Figura 21 - Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 das algas *C. jacquinotti* e *A. plicata*.

Os picos de celulose nessa técnica estão bem atribuídos (LARSSON; WICKHOLM; IVERSEN, 1997) onde a ressonância em aproximadamente 105 ppm corresponde ao carbono C1, os sinais entre 70-80 ppm referem-se aos carbonos C2, C3 e C5. Na região entre 80-95 ppm estão os sinais correspondentes a C4 e entre 60-65 ppm ao carbono C6.

5.2. Caracterizações físicas

A análise de potencial zeta apresenta o grau de repulsão ou atração entre as partículas em suspensão, portanto informa a dispersão e estabilidade de colóides (ROBLES-GARCÍA *et al.*, 2018). Essa estabilidade depende da repulsão eletrônica entre a superfície de grupos iônicos e é qualitativamente medida pelo potencial zeta. Entre 0 e ± 30 mV temos um baixo potencial que promove a rápida coagulação ou floculação das partículas como resultado da força atrativa entre elas ser maior que a repulsão eletrostática. Quando as suspensões apresentam potencial superior a 40 mV elas são estáveis a longo prazo (OVALLE-SERRANO *et al.*, 2018). Um potencial zeta elevado é desejado, por exemplo, para nanopartículas de reforços em compósitos, uma vez que a

força repulsiva aumentaria o grau de dispersão na matriz (TIBOLLA; PELISSARI; MENEGALLI, 2014).

Estudos indicam que a utilização de ácido sulfúrico para a produção de nanocelulose durante a hidrólise ácida aumenta o potencial zeta como consequência da transferência de cargas negativas por grupos sulfato para a superfície da celulose (ELANTHIKKAL *et al.*, 2010). A Figura 22 apresenta uma tabela com o potencial zeta para suspensões da alga *C. jacquinotti*, do seu material celulósico, bem como da celulose microcristalina comercial, acompanhada de imagens das suspensões.

Amostra	Solução de NaCl pH 7,0 (mV)	Água pH 7,0 (mV)
<i>C. jacquinotti</i>	- 14,40	- 25,62
Celulose <i>C. jacquinotti</i>	- 16,39	- 28,44
Celulose microcristalina	- 7,01	- 24,73



The image shows three groups of vials. The first group, labeled 'C. jacquinotti', shows three vials with a yellowish-brown liquid. The second group, labeled 'Celulose de C. jacquinotti', shows three vials with a white, opaque suspension. The third group, labeled 'Celulose microcristalina', shows three vials with a clear, colorless liquid. Each group contains a control vial (water), a vial after sonication, and a vial after 30 minutes of rest.

Figura 22 - Tabela com o Potencial zeta de suspensões da alga *C. jacquinotti*, Celulose de *C. jacquinotti* e celulose microcristalina. Abaixo suspensões aquosas onde o primeiro frasco é água, o segundo a suspensão após sonicação e o terceiro após repouso de 30 min.

Fonte: PANIZ *et al.*, 2019 - Adaptado

O potencial zeta medido em água ficou em -28,44 mV, e como não foi utilizado ácido sulfúrico nessa metodologia a carga negativa é atribuída a átomos de oxigênio eletronegativos na superfície. Os valores são condizentes aos valores negativos para eletroforese de nanocristais de celulose sem carga (HERMANS, 1963). O valor de -25 mV para a celulose microcristalina está coerente ao relatado na literatura (ZHUKOV *et al.*, 2003). A presença de cloreto de sódio no eletrólito aumentou os valores do potencial zeta o que também é condizente com a literatura (ZHONG *et al.*, 2012). Como já citado anteriormente, valores abaixo de ± 30 mV resultam em suspensões coloidais não estáveis (OVALLE-SERRANO *et al.*, 2018), o que pode ser observado na Figura 22 que,

após 30 minutos de repouso, a suspensão de material celulósico algal permanece praticamente inalterada, enquanto a celulose microcristalina já se encontra totalmente sedimentada no fundo frasco.

A Figura 23 apresenta termogramas da alga *C. jacquinotti* e seu respectivo material celulósico. Ambas as amostras apresentam perda de massa entre 35°C e 100°C (13% e 5% respectivamente) decorrentes da evaporação da umidade presente tanto na superfície quanto no interior do material.

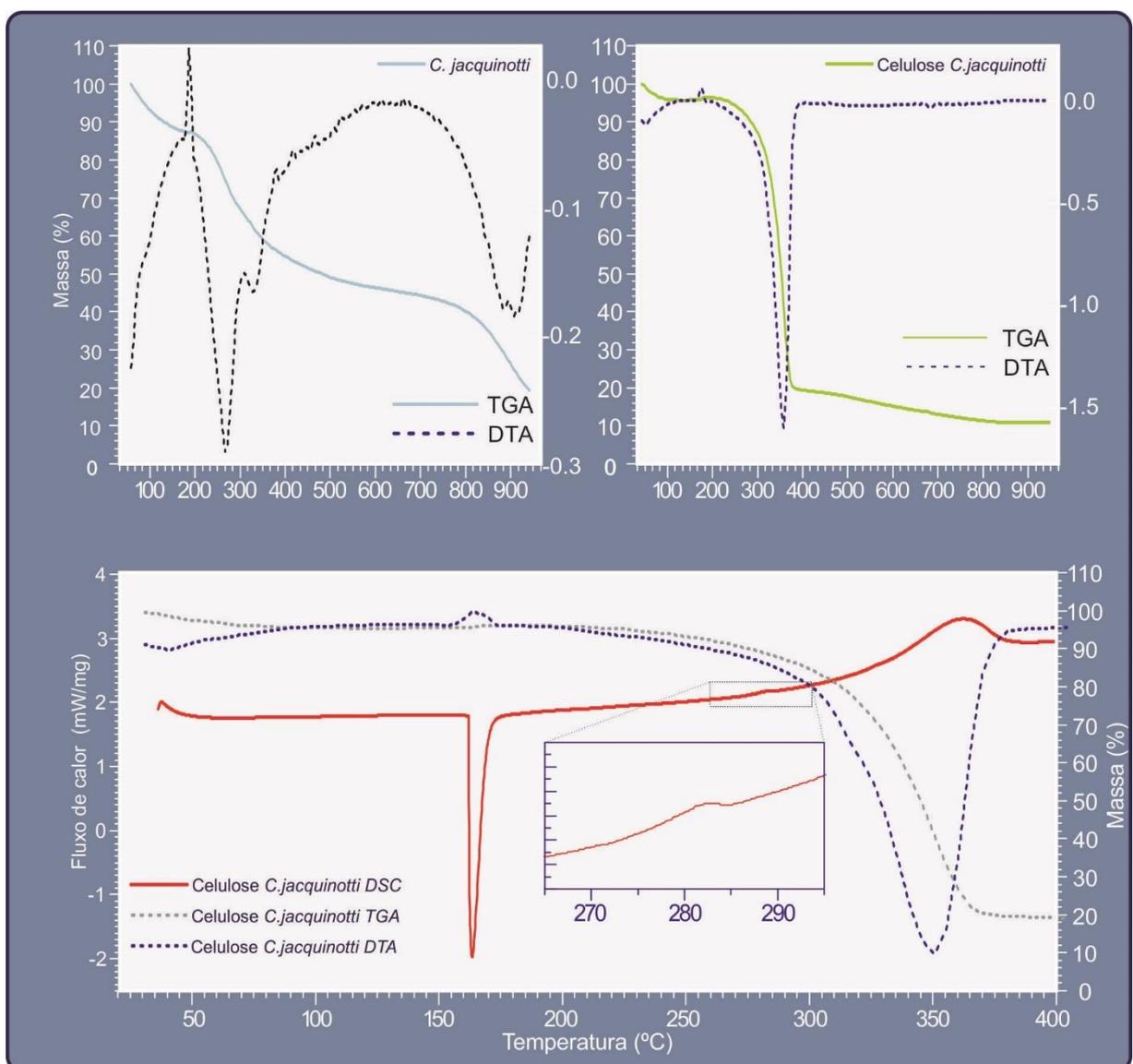


Figura 23 - Termogramas (TGA, DTA e DSC) da alga *C. jacquinotti* e do material celulósico obtido da mesma.

Fonte: PANIZ et al., 2019 - Adaptado

A presença de água na amostra fica evidente também pelo pico apresentado em 1640 cm⁻¹ no espectro do FTIR (CHEN et al., 2016a; EL ACHABY et al., 2018b). Observamos em ambas as amostras um pico positivo no DTA em 163°C decorrente de um pequeno ganho de massa. A partir de 178°C observa-se o início da degradação da alga sendo o pico desse evento em 247°C. Observou-se também picos no DTA em 310°C, 600°C e 900°C que correspondem, respectivamente, a degradação da hemicelulose (240 °C – 345 °C), celulose (290 °C – 375 °C) e lignina (500°C – 900 °C) (PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014).

O termograma do material celulósico mostrou o início da degradação em 183 °C com um vale no seu DTA o em 350 °C, mostrando que o material celulósico apresenta maior estabilidade térmica. Esse fato já era esperado visto que a metodologia empregada removeu impurezas e compostos de baixo peso molecular, cuja estabilidade é menor e geram sítios ativos, acelerando a degradação (PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014). Como consequência disso também se observa que a temperatura de degradação da celulose aumenta de 310 °C para 350 °C.

Observando a curva do DSC do material celulósico da alga *C. jacquinotti*, na Figura 23 sobreposta ao TGA e DTA, pode-se observar a primeira inflexão na curva correspondente a perda de umidade da amostra (NASCIMENTO et al., 2016; PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014). Em 163°C observa-se um vale correspondente a uma reação de desidratação endotérmica (KIAN et al., 2018). O ganho de massa observado no TGA é provavelmente consequência de um processo de hidrólise, uma vez que polímeros formados por reações de condensação com eliminação de água são suscetíveis à reação reversa e sofrem degradação por hidrólise (FLYN, 2002). A pequena inflexão exotérmica em 275 °C é decorrente da degradação de frações de baixo peso molecular e, a partir de 325 °C, temos outro pico exotérmico devido a degradação da celulose. A entalpia desse evento foi calculada em 112,36 J/g e todos os eventos exotérmicos observados são resultado da carbonização da hemicelulose e celulose (PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014).

A Figura 24 apresenta termogramas do linho neozelandês, do material celulósico obtido a partir dessa biomassa, bem como do acetato de celulose produzido com essa matéria prima.

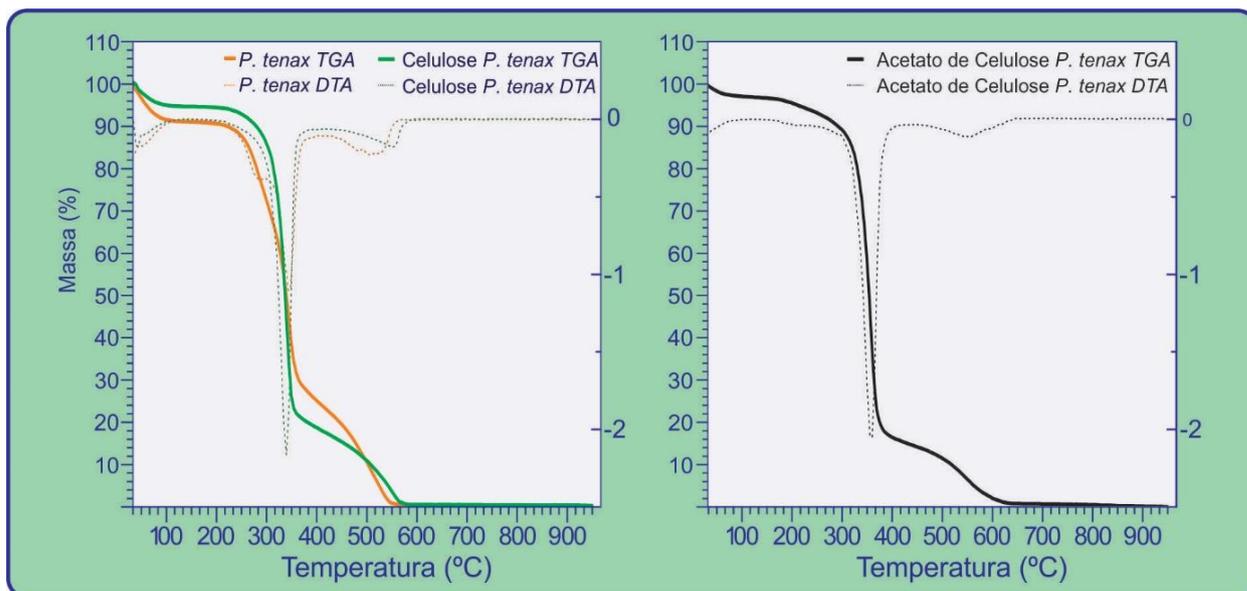


Figura 24 - Termograma (TGA e DTA) do linho neozelandês e do material celulósico obtido a partir dessa biomassa.

Podemos observar que as amostras de *P. tenax* e o material celulósico perderam 8,5% e 5,5% de massa em 100° C que corresponde a desidratação da água adsorvida no material (ARUAN EFENDY; PICKERING, 2014; CHEN et al., 2016a; DI GIORGIO et al., 2020; EL ACHABY et al., 2018; FORTUNATI et al., 2013). Por volta de 168°C observa-se o início da degradação da amostra de *P. tenax* com picos de DTA em 279°C, 343°C e 525°C que correspondem, respectivamente, a degradação da hemicelulose, celulose e lignina (ARUAN EFENDY; PICKERING, 2014; DI GIORGIO et al., 2020; FORTUNATI et al., 2013; PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014). Entre 178°C e 355°C a perda de massa foi de 58,7% e por volta de 550°C a massa residual era inferior a 1%, valor condizente com o teor de cinzas a 525°C determinado no ensaio de caracterização química.

Avaliando o termograma do material celulósico do *P. tenax*, observa-se no DTA apenas dois picos de degradação, um em 340°C e outro em 560°C que correspondem respectivamente a degradação da celulose e da lignina. Após a perda de massa inicial, decorrente da desidratação da amostra, o material volta a perder massa em 200°C, perdendo cerca de 72,3% de massa até 360°C. Assim como a biomassa *P. tenax*, por volta de 550°C a massa residual era inferior a 1%, condizente com a caracterização química de teor de cinzas.

O termograma do acetato de celulose apresenta uma perda de massa decorrente a desidratação de cerca de 3%. O percentual é menor ao encontrado para a celulose devido ao caráter hidrofóbico do biopolímeros, que teve parte de seus grupos OH substituídos por acetilas, fato que é corroborado pelo espectro FTIR da amostra (VARSHA; BAJPAI; NAVIN, 2010).

Entre 170°C e 300°C observa-se a perda de massa de cerca de 13% decorrente da presença de hemicelulose, que promove a prematura degradação do material (LOO; HASHIM; LEH, 2012) A perda de massa de 72% observada entre 300°C e 400°C é atribuída a degradação da cadeia do acetato de celulose, ligninas residuais acetiladas, bem como derivados da hemicelulose (RODRIGUES FILHO *et al.*, 2008; RODRÍGUEZ *et al.*, 2012). A partir de 400°C o que se observa é a decomposição dos produtos degradados, carbonização e formação de cinzas (RODRÍGUEZ *et al.*, 2012).

5.3. Caracterizações morfológicas

A Figura 25 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão da alga *C. jacquinotti* e do material algal obtido dela. Nas Figuras 25a e 25b é possível observar que a superfície da alga está recoberta por cristais, e sob essa camada há uma superfície lisa decorrente do conteúdo mucilaginoso da parede celular algal, composto de ceras e óleos (CHEN *et al.*, 2016).

Nas Figuras 25c, 25d e 25e observa-se a estrutura tridimensional irregular em formato de esponja com muitos poros, após o tratamento químico e a liofilização do material algal. Além disso, não foi observado nenhum resquício de impurezas como os sais presentes nas Figuras 25a e 25b, novamente demonstrando a eficiência da metodologia. A Figura 25f mostra imagem obtida por MET da morfologia das nanofibras que constituem a estrutura esponjosa obtida.

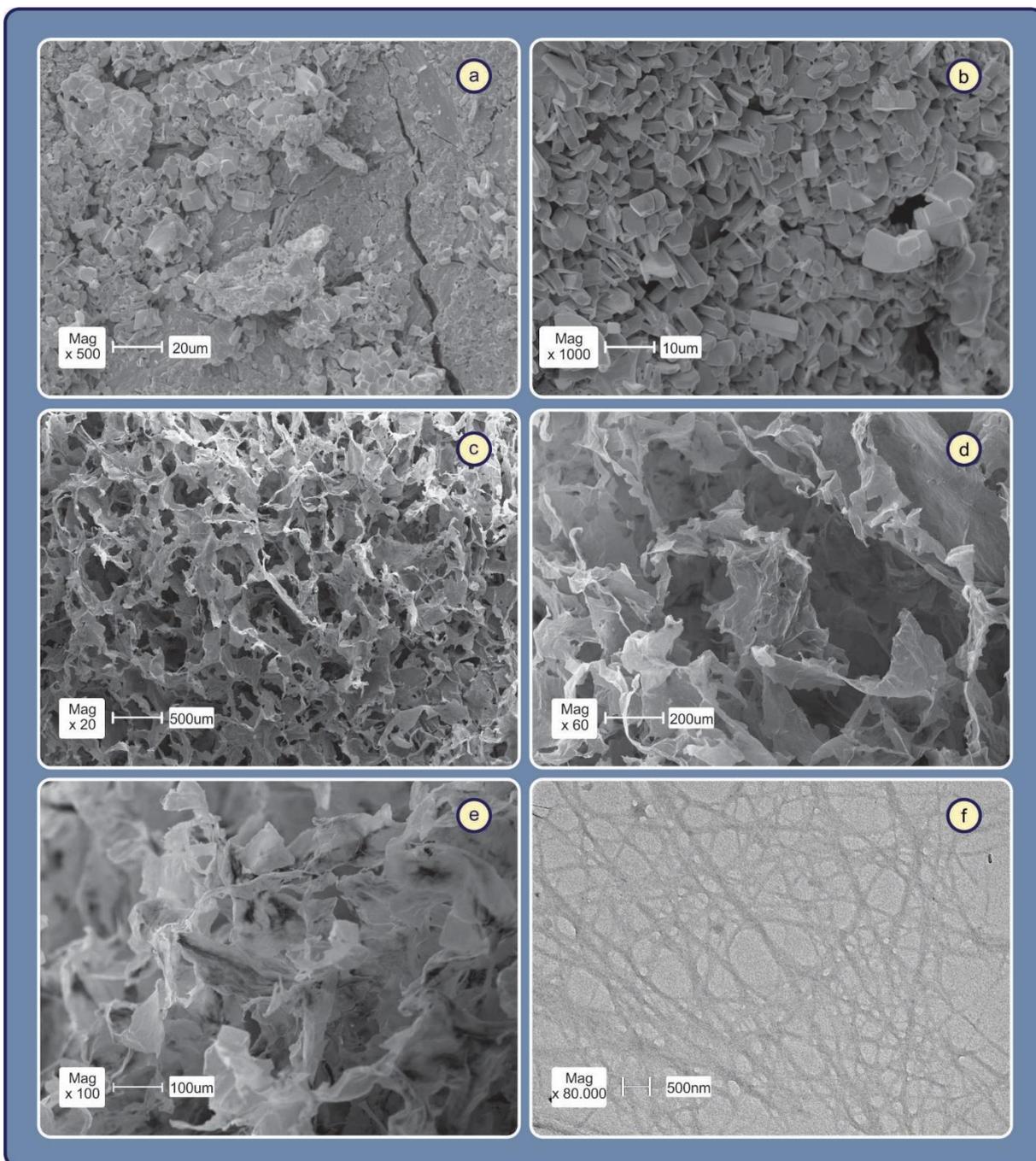


Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV da alga *C. jacquinotti* (a e b), material celulósico da *C. jacquinotti* (c, d, e), e por MET do material celulósico *C. jacquinotti* (f);
 Fonte: PANIZ *et al.*, 2019 - Adaptado

A Figura 26 apresenta imagens de MEV de alta resolução do material celulósico obtido a partir da alga *C. jacquinotti*, onde fica evidenciado que a esponja é constituída por nanofibras entrelaçadas e que a espessura das paredes da esponja corresponde ao diâmetro das nanofibras, que foi mensurado em aproximadamente $32,1 \text{ nm} \pm 10,2 \text{ nm}$. Destacamos que não foi utilizada nenhuma etapa de hidrólise ácida para a obtenção do

material celulósico, da alga *C. jacquinotti*. As nanofibras dessa biomassa foram obtidas utilizando apenas a hidrólise alcalina e o branqueamento com NaClO_2 .

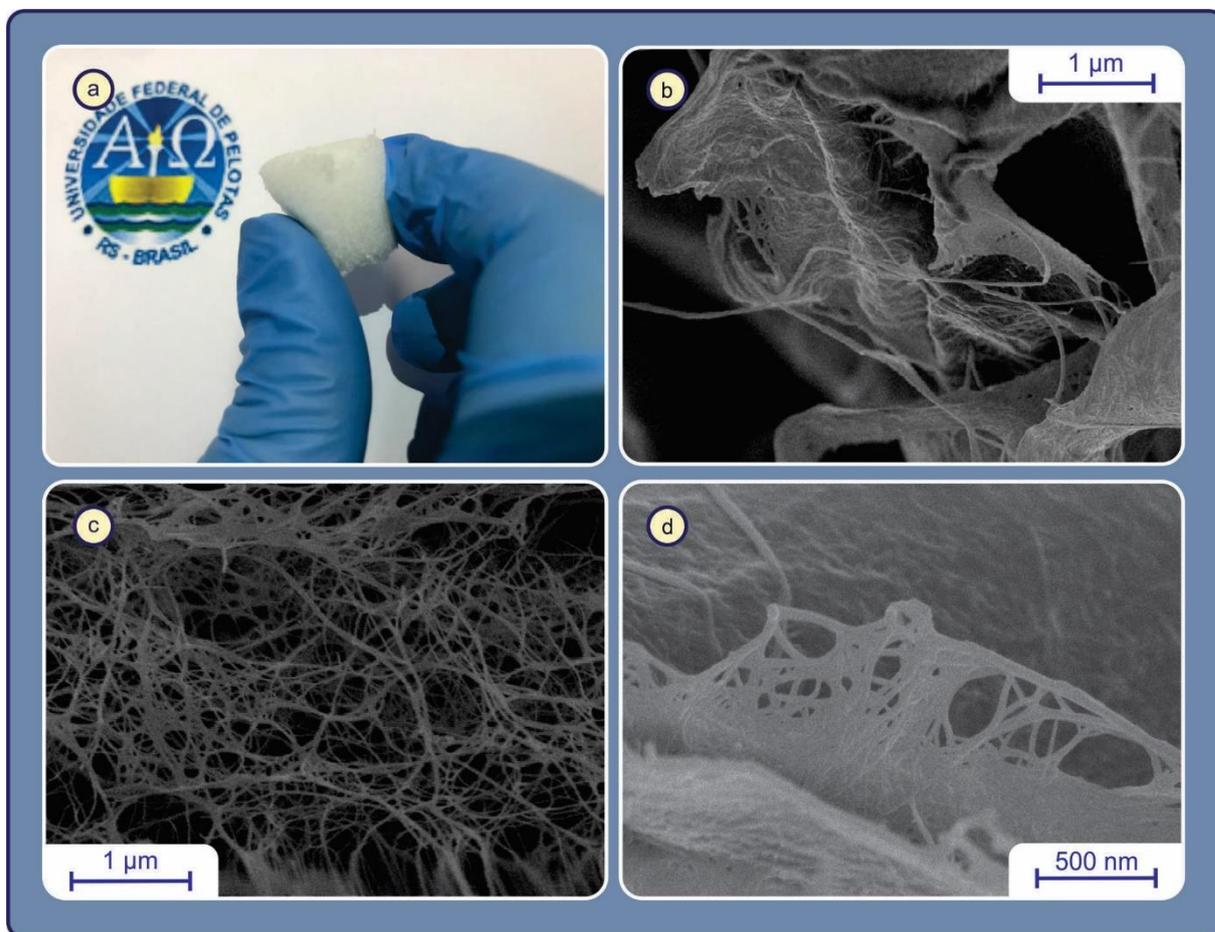


Figura 26 - Esponja do material celulósico liofilizado de *C. jacquinotti* (a) e imagens de MEV de alta resolução de material celulósico de *C. jacquinotti* (b, c, d);
Fonte: PANIZ et al., 2019 - Adaptado

A Figura 27 apresenta micrografias obtidas em MEV do material celulósico obtido da alga *A. plicata*. Nela podemos observar que a morfologia obtida após o processamento e liofilização foi similar a observada na Figura 27c, sendo constituída de um material de estrutura irregular, elevada área superficial e porosidade, cujas paredes apresentam espessura diminuta, necessitando de caracterizações de maior resolução para quantificá-las, mas provavelmente seja também um aglomerado de nanofibras.

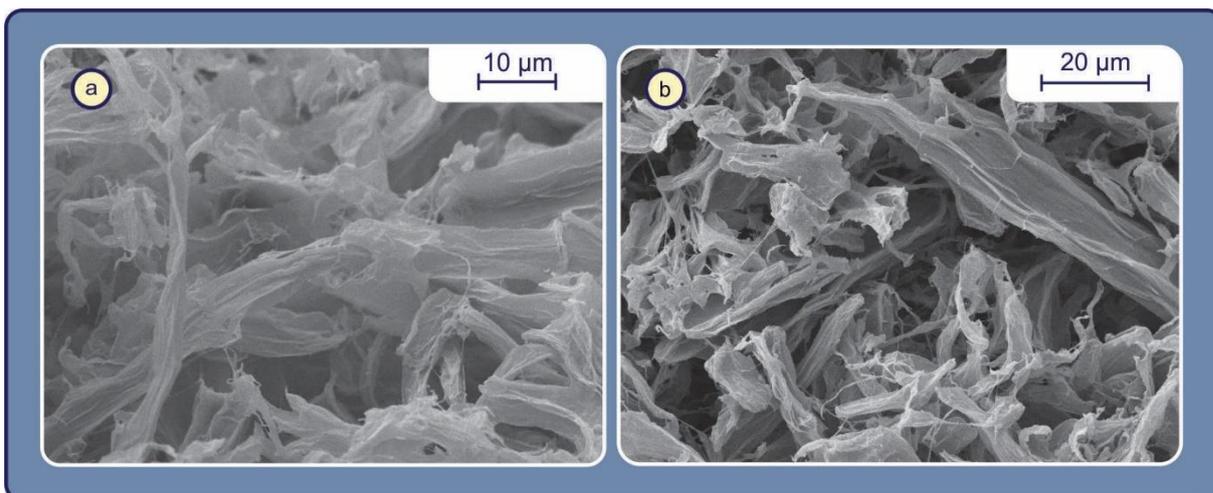


Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV de material celulósico de *A. plicata*.

A Figura 28 apresenta imagens de microscopia ótica obtidas a partir do material celulósico produzido da biomassa *P. tenax*, onde podemos observar que o material é constituído de fibras celulósicas longas (maior que 500 µ) e diâmetro médio de $12,7\mu\text{m} \pm 1,7 \mu\text{m}$. Tais valores para o diâmetro da fibra encontra respaldo na literatura (DI GIORGIO *et al.*, 2020; FORTUNATI *et al.*, 2013)

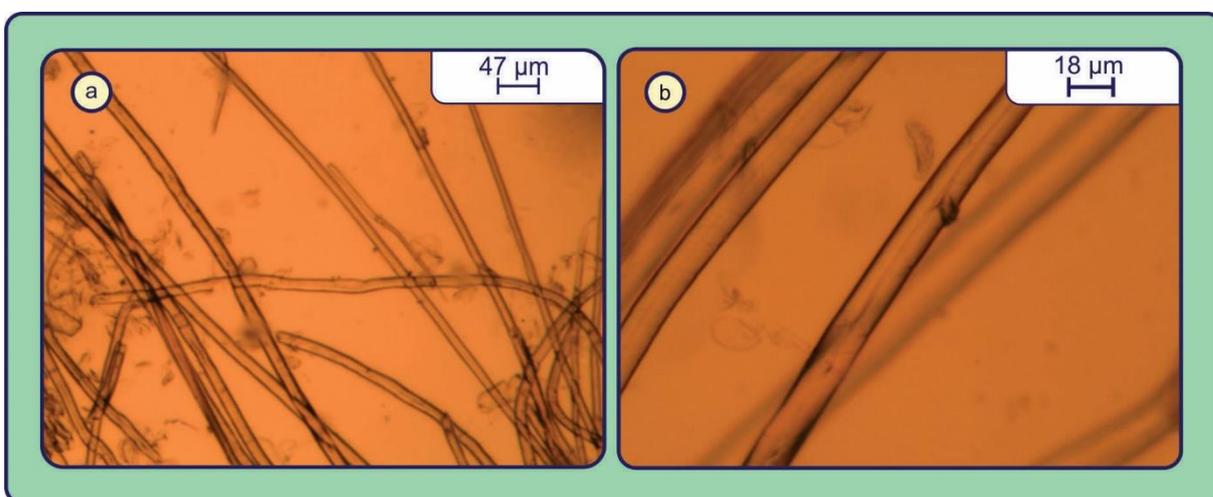


Figura 28 - Imagens de microscopia ótica de fibras celulósicas extraídas do linho neozelandês.

A Figura 29 apresenta imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão da nanocelulose obtida a partir do material celulósico do *P. tenax*. Apesar da baixa resolução das imagens, é possível observar um conjunto de fibras e feixes de fibras com

diâmetro de aproximadamente $11,19 \text{ nm} \pm 4,7 \text{ nm}$. A morfologia das nanofibras obtidas foi similar as encontradas na literatura em trabalhos com a mesma biomassa, demonstrando que a metodologia empregada foi eficiente (DI GIORGIO *et al.*, 2020; FORTUNATI *et al.*, 2013).

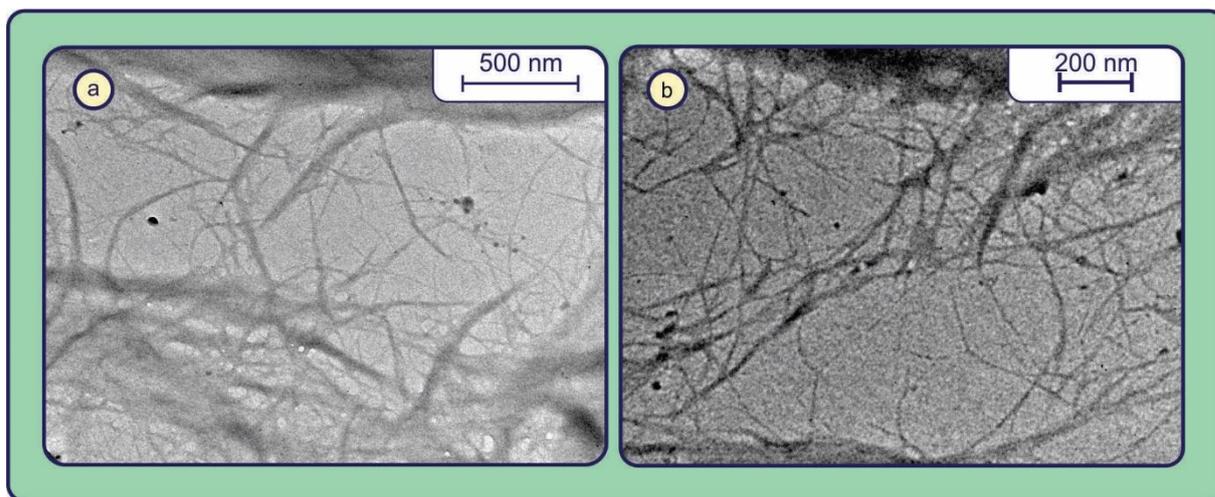


Figura 29 - Imagens de microscopia ótica de fibras celulósicas extraídas do linho neozelandês.

5.4. Caracterizações estruturais

A Figura 30 apresenta os padrões de difração de raios X obtidos a partir da alga *C. jacquinotti*, do material celulósico obtido dessa alga e, no detalhe, difratograma da celulose microcristalina e a alga após a remoção dos extrativos solúveis. Ao compararmos o material algal com o material celulósico podemos observar que os picos característicos da celulose aumentaram significativamente, indicando que o tratamento empregado foi eficaz para a obtenção de celulose. Os picos em $2\theta = 14^\circ, 16^\circ$ e $2\theta = 20^\circ - 24^\circ$ e o sinal menor em $2\theta = \sim 34^\circ$ correspondem aos planos cristalinos 110, 110, 200, e 004 respectivamente, o que junto com os resultados do FTIR e RMN nos permite afirmar que o material obtido após o tratamento alcalino e branqueamento foi Celulose I (CHEN *et al.*, 2016; KO *et al.*, 2018; ROBLES-GARCÍA *et al.*, 2018). Além disso o grau de cristalinidade calculado foi de 71,02%, demonstrando que o tratamento removeu polissacarídeos não celulósicos e regiões amorfas.

O difratograma também permitiu identificar a presença de impurezas no conteúdo algal. Os picos de maior intensidade observados na amostra da alga correspondem a presença de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl), compostos comuns no

ambiente marinho (CHEN *et al.*, 2016). Ao comparar a amostra algal com a amostra livre de extrativos, observa-se que ambos os sais foram removidos.

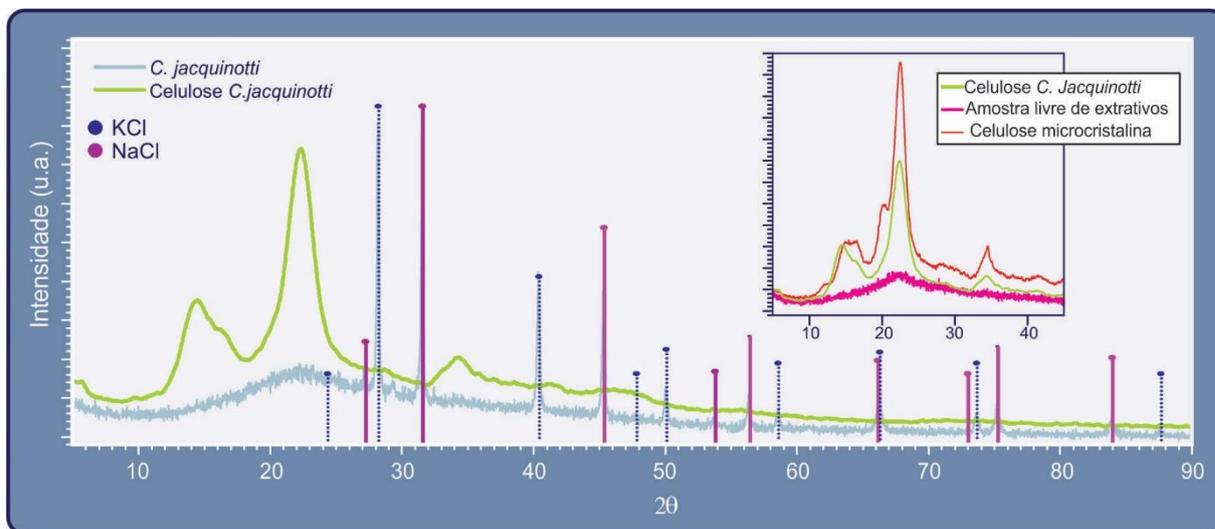


Figura 30 - Difratograma da alga *C. jacquinotti*, do material celulósico e celulose microcristalina. Fonte: PANIZ *et al.*, 2019 - Adaptado

5.5. Caracterizações celulares

A Figura 31 mostra o resultado da viabilidade das células de fibroblastos de camundongos e queratinócitos epiteliais orais testada com o material celulósico obtido a partir da alga antártica *C. jacquinotti*, demonstrando que esse material apresentou em torno de 100% de viabilidade. Tal fato indica que o monômero não é tóxico para células de fibroblastos, de acordo com a ISO 10.993-5 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR; STANDARDIZATION, 2009). Após análise estatística o material celulósico não demonstrou nenhuma diferença quando comparado ao grupo controle (100% de viabilidade celular).

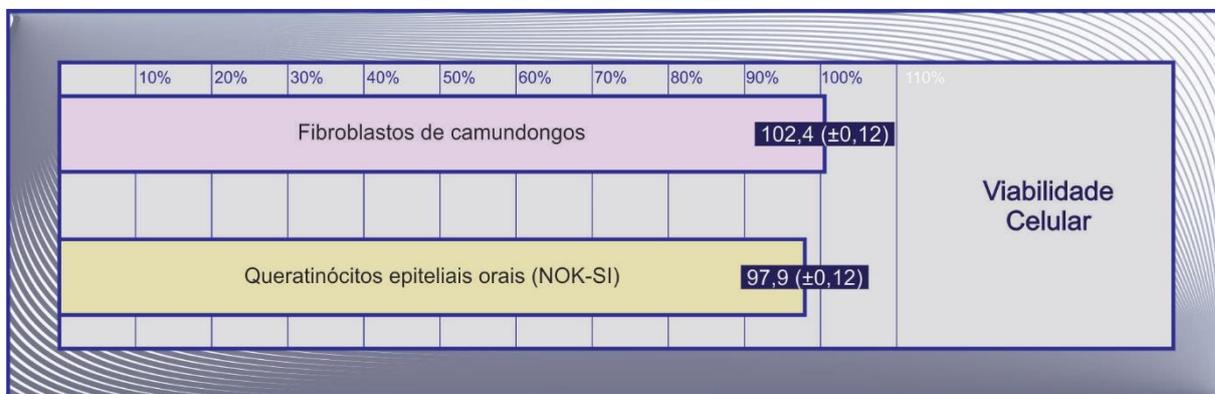


Figura 31 - Viabilidade celular para fibroblastos de camundongos e queratinócitos epiteliais orais (Grupo controle corresponde a 100% de viabilidade).

6. Conclusões

O experimental conduzido durante esse trabalho, até o presente momento nos permitiu concluir que:

As caracterizações químicas feitas de acordo com as normas Tappi supracitadas revelaram que a biomassa antártica *C. jacquinotti* apresenta um elevado teor de solúveis (56%) e um baixo percentual de material celulósico (menos que 5%);

- A metodologia empregada para a obtenção de material celulósico de algas mostrou-se eficaz para a *C. jacquinotti*, apesar do baixo rendimento;
- O rendimento total para a alga *C. jacquinotti* foi de $4,62\% \pm 0,2\%$ calculado com base na massa da celulose liofilizada, esse valor é condizente com o relatado na literatura para algas ochrophytas;
- O resultado observado no espectro FTIR das algas *C. jacquinotti* e *A. plicata* mostrou que se obteve com sucesso material celulósico a partir delas. Tal afirmação é corroborada pela presença das bandas características da Celulose I nos respectivos espectros 1428 cm^{-1} 1160 cm^{-1} 1105 cm^{-1} e 898 cm^{-1} ;
- Os espectros de RMN C13 do material celulósico da *C. jacquinotti* e *A. plicata* mostrou picos de elevada intensidade para celulose, corroborando com o espectro do FTIR das mesmas;
- A análise estrutural do material celulósico da alga *C. jacquinotti* feita por difração de raios X corrobora com as informações do FTIR e RMN C13, indicando que o material obtido foi Celulose I;
- As micrografias obtidas por MEV do material celulósico obtido das algas *C. jacquinotti* e *A. plicata* revelou que após a liofilização obtivemos uma estrutura do tipo esponja;
- As imagens obtidas por MEV de alta resolução e MET revelaram que o material celulósico obtido a partir da alga *C. jacquinotti* é constituído de aglomerados de nanofibras, demonstrando que o tratamento alcalino com solução 5% NaOH e branqueamento com NaClO₂ sem uso de hidrólise ácida posterior permite que se obtenham nanofibras de celulose de algas;
- A análise química de acordo com as normas Tappi revelou que a biomassa neozelandesa *P. tenax* possui elevado teor de holocelulose (acima de 75%) e,

após o tratamento químico, os teores de lignina, extrativos e hemicelulose foram reduzidos, mas não eliminados;

- Os espectros FTIR da biomassa neozelandesa corroboram com a caracterização química, mostrando a redução de regiões típicas de compostos fenólicos e de baixo peso molecular e intensificação das bandas características da celulose;
- O espectro FTIR do material celulósico de *P. tenax* e da nanocelulose obtida a partir dele mostram a presença das bandas características da Celulose I nos respectivos espectros 1428 cm^{-1} 1160 cm^{-1} 1105 cm^{-1} e 898 cm^{-1} , demonstrando a eficácia da metodologia;
- O espectro FTIR do acetato de celulose mostrou a formação do biopolímeros, tendo ocorrido a substituição parcial dos grupos OH por grupos acetila;
- As imagens obtidas por microscopia ótica mostraram que o material celulósico obtido do linho neozelandês tinha morfologia de fibras longas com diâmetro de cerca de $12\text{ }\mu\text{m}$;
- Imagens obtidas por MET revelaram que a hidrólise ácida utilizada na celulose do *P. tenax* resultou em feixes de nanofibras com cerca de 12 nm de diâmetro;
- O material celulósico produzido a partir da alga *C. jacquinotti* não apresentou toxicidade para as células de fibroblastos de camundongo e queratinócitos epiteliais orais, tendo quase 100% de viabilidade celular.

7. Limitações e sugestões de trabalhos futuros

Em virtude do evento pandêmico que assola nossa sociedade desde março de 2020, uma série de trabalhos que estavam programados não puderam ser concluídos em decorrência da suspensão de atividades presenciais na Universidade Federal de Pelotas, bem como nas instituições parceiras a esse.

Etapas previstas e não executadas ficaram em aberto para trabalhos futuros as quais destacamos:

- Concluir as etapas de obtenção e caracterização de material celulósicos a partir das algas *D. antarctica*, *G. skottisbergii*, *L. flavicans*, *M. pyrifera*, *M. laminarioides* e *U. lactuca*;
- Obter e caracterizar nanofibras e nanocristais de celulose a partir das algas supracitadas;
- Caracterizar o acetado de celulose obtido a partir do linho neozelandês;
- Testar a viabilidade celular dos diferentes materiais celulósicos visando a aplicação em biomateriais;

Além das atividades de fechamento, propomos também:

- Utilizar o acetato de celulose obtido do linho neozelandês como matiz em compósitos e nanocompósitos;
- Utilizar nanofibras e nanocristais de celuloses das biomassas exóticas para produção de géis e aerogéis, para sistemas de entrega controlada de fármacos e scaffolds de regeneração tecidual;

8. Produção científica

8.1. Artigos Científicos

- Monofunctional curcumin analogues: evaluation of green and safe developers of latent fingerprints – Chemical Papers, 2021;
- Mechanical characterization of HDPE reinforced with cellulose from Rice Husk biomass – Revista Polímeros, Ciência e Tecnologia, 2020;
- Renewable supercapacitors based on cellulose/carbon nanotubes/[Bmim][NTf₂] ionic liquid – MRS Communications, 2019;
- Cellulosic material obtained from Antarctic algae biomass – Cellulose, 2019;
- A Simple and Complete Supercapacitor Characterization System Using a Programmable Sourcemeter – Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, 2019;
- Obtenção de compósito com matriz de acetato de celulose e partículas de prata para aplicações antimicrobianas – Revista Materia-Rio de Janeiro, 2018.
- From banana stem to conductive paper: A capacitive electrode and gas sensor – Sensors and Actuators B-Chemical, 2017.
- Comparação do potencial de adsorção de rodamina b por argilas natural e modificada – Revista brasileira de engenharia e sustentabilidade, 2017;

8.2. Participação em congressos

- 15º Congresso Brasileiro De Polímeros - Nanocompósitos Com Matriz De PC/ABS Reforçados Com Argila Esmectita Modificada - Bento Gonçalves/RS, 2019;
- XXVIII Congresso De Iniciação Científica Da Universidade Federal De Pelota – obtenção e caracterização de fibras de harakeke para dispersão de nanotubos de carbono – Pelotas/RS, 2019;
- 3rd Nanocellulose Workshop - Reuse of organic wastes for nanocellulose production to flexible membranes – Campinas/SP, 2019
- 3rd Nanocellulose Workshop - Macroalgae from Antarctica as raw material for Nanocellulose scaffolds – Campinas/SP, 2019
- 3rd Nanocellulose Workshop - Nanocellulose from agroindustrial waste for carbon nanotube dispersing agent – Campinas/SP, 2019

- XVII Brazilian Materials Research Society Meeting (B-MRS) - Synthesis of CNT/clay hybrid nanofiller by CVD aiming application in polymer nanocomposites – Natal/RN, 2018
- XVII Brazilian Materials Research Society Meeting (B-MRS) - Preparation of an alginate/ZnO-GO based hydrogel and evaluation of antimicrobial activity – Natal/RN, 2018
- XXVII Congresso de Iniciação Científica – UFPEL - resíduos agroindustriais como matéria prima para a produção de compósito nanotubos de carbono/nanocelulose – Pelotas/RS, 2018
- XVI Brasil MRS Meeting - Synthesis of Hydroxyapatite by MHS for Cellulose Acetate Nanocomposites – Gramado/RS, 2017
- XVI Brasil MRS Meeting - Evaluation of the thermal behavior of high-density polyethylene reinforced with cellulose obtained from rice husk – Gramado/RS, 2017
- XVI Brasil MRS Meeting - Cellulose Acetate/Silver Composite for Antimicrobial Applications – Gramado/RS, 2017
- XX Encontro De Pós-Graduação UFPEL - Avaliação Do Comportamento Mecânico E Fratura Da Blenda De Pc/Abs Reforçada Com Argilas Modificadas – Pelotas/RS, 2018;
- XXVI Congresso De Iniciação Científica – Ufpel - Comportamento mecânico da blenda de PC /ABS reforçada com argilas acidificadas – Pelotas/RS, 2017;
- XXVI Congresso De Iniciação Científica UFPEL - Obtenção de celulose a partir da casca de arroz para aplicação na indústria de embalagens – Pelotas/RS, 2017
- XXVI Congresso De Iniciação Científica UFPEL - Obtenção de compósitos poliméricos reforçados com celulose obtida a partir da casca de arroz– Pelotas/RS, 2017
- XIX Encontro de Pós-graduação UFPEL – Biopolímero Aditivado Com Partículas De Prata Para Embalagens Ativas – Pelotas/RS, 2017

8.3. Premiações

- The 9th Global Conference on Materials Science and Engineering - Best Oral Presentation - Nanocellulose fibers from banana waste as carbon nanotube dispersing agent, 2020

- 3rd Nanocellulose Workshop - Best Poster Award - Macroalgae from Antarctica as raw material for Nanocellulose scaffolds – Campinas/SP 2019

8.4. Patentes

- Dispositivo para qualificar a presença de taninos e flavonoides - Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201700437, 2017
- Tiazóis reveladores de impressões digitais latentes - Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020180098977, 2018

9. Referências Bibliográficas

ABITBOL, T. *et al.* Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 76–88, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>

AGATE, S. *et al.* Cellulose and nanocellulose-based flexible-hybrid printed electronics and conductive composites – A review. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 198, p. 249–260, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.045>

ALIM BAHMID, N.; SYAMSU, K.; MADDU, A. Production of Cellulose Acetate from Oil Palm Empty Fruit Bunches Cellulose. [S. l.], v. 17, n. January, 2013.

ARUAN EFENDY, M. G.; PICKERING, K. L. Comparison of harakeke with hemp fibre as a potential reinforcement in composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 67, p. 259–267, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.08.023>

ASTORGA-ESPAÑA, M. ^a. S.; MANSILLA, A. Sub-Antarctic macroalgae: opportunities for gastronomic tourism and local fisheries in the Region of Magallanes and Chilean Antarctic Territory. **Journal of Applied Phycology**, [S. l.], v. 26, n. 2, p. 973–978, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10811-013-0141-1>

BABA, H. S. *et al.* Physicochemical analysis of cellulose from microalgae *Nannochloropsis gaditana*. **African Journal of Biotechnology**, [S. l.], v. 15, n. 24, p. 1201–1207, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5897/AJB2016.15321>

BAJPAI, A. K. *et al.* **Smart Biomaterial Devices: Polymers in biomedical Sciences**. Boca Raton: CRC Pres, 2017. *E-book*.

BALLINAS-CASARRUBIAS, L. *et al.* Biopolymers from Waste Biomass — Extraction , Modification and Ulterior Uses. *In*: PERVEEN, F. K. (org.). **Recent Advances in Biopolymers**. [S. l.]: In Tech, 2016. p. 3–18. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/61855>

BARSANTI, L.; GUALTIERI, P. **Algae: Anatomy, Biochemistry, and Biotechnology**. [S. l.: s. n.]. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics**, [S. l.], v. 1767, n. 9, p. 1073–1101, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2007.06.004>

BOGOLITSYN, K. G. *et al.* Isolation and Structural Characterization of Cellulose from Arctic Brown Algae. **Chemistry of Natural Compounds**, [S. l.], v. 53, n. 3, p. 533–537, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10600-017-2039-7>

BOUZIDI, N. *et al.* Determination of total sterols in brown algae by Fourier transform infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 616, n. 2, p. 185–189, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.04.028>

BUSCHMANN, A. H. *et al.* Seaweed production: overview of the global state of exploitation, farming and emerging research activity. **European Journal of Phycology**, [S. l.], v. 52, n. 4, p. 391–406, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09670262.2017.1365175>

CARREÑO, N. L. V. *et al.* **Advances in nanostructured cellulose-based biomaterials**. [S. l.: s. n.]. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-58158-3_1

CARRILLO, F.; COLOM, X.; CAÑAVATE, X. Properties of Regenerated Cellulose Lyocell Fiber-Reinforced Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [S. l.], v. 29, n. 3, p. 359–371, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0731684408097777>

CASTILHO, R. M. *et al.* Rac1 is required for epithelial stem cell function during dermal and oral mucosal wound healing but not for tissue homeostasis in mice. **PLoS ONE**, [S. l.], v. 5, n. 5, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0010503>

CENGIZ, A.; KAYA, M.; PEKEL BAYRAMGIL, N. Flexural stress enhancement of concrete by incorporation of algal cellulose nanofibers. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 149, p. 289–295, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.104>

CERQUEIRA, D. A. *et al.* Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por 1H- RMN. **Polímeros**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 85–91, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000017>

CHEN, Y. W. *et al.* Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 151, p. 1210–1219, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.083>

CHEVOLOT, L. *et al.* Further data on the structure of brown seaweed fucans: relationships with anticoagulant activity. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 319, n. 1–4, p. 154–165, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(99\)00127-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(99)00127-5)

CHIA, S. R. *et al.* Sustainable approaches for algae utilisation in bioenergy production. **Renewable Energy**, [S. l.], 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.001>

CHOJNACKA, K.; KIM, S.-K. Introduction of Marine Algae Extracts. *In*: KIM, S.-K.; CHOJNACKA, K. (org.). **Marine Algae Extracts: Processes, Products, and Applications**. [S. l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. p. 1–14. *E-book*.

CLARK, J.; DESWARTE, F. **Introduction to Chemicals from Biomass**. 2^a ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2008. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9780470697474>

CLAYTON, M. N. Evolution of the antarctic marine benthic algal flora. **Journal of Phycology**, [S. l.], v. 30, n. 6, p. 897–904, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.1994.00897.x>

COLOM, X.; CARRILLO, F. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 38, n. 11, p. 2225–2230, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00132-5](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00132-5)

DAS, A. M.; ALI, A. A.; HAZARIKA, M. P. Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 112, p. 342–349, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.006>

DI GIORGIO, L. *et al.* Nanocelluloses from phormium (*Phormium tenax*) fibers. **Cellulose**, [S. l.], v. 27, n. 9, p. 4975–4990, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03120-x>

DORTA, F. *et al.* Anti-Phytopathogenic Activities of Macro-Algae Extracts. [S. l.], p. 739–

756, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/md9050739>

EL ACHABY, M. *et al.* Reuse of red algae waste for the production of cellulose nanocrystals and its application in polymer nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 106, p. 681–691, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.067>

ELANTHIKKAL, S. *et al.* Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 80, n. 3, p. 852–859, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.12.043>

FAN, M.; DAI, D.; HUANG, B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. **Fourier Transform - Materials Analysis**, [S. l.], p. 45–68, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/2659>

FLYN, J. H. Polymer Degradation. *In*: CHENG, S. Z. D. (org.). **Handbook of thermal analysis and calorimetry - Volume 3**. First Edit ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2002. p. 557–652. *E-book*.

FORTUNATI, E. *et al.* Extraction of Cellulose Nanocrystals from Phormium tenax Fibres. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 319–328, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0543-1>

GAO, H. *et al.* Fabrication of cellulose nanofibers from waste brown algae and their potential application as milk thickeners. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 79, p. 473–481, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.01.023>

GARLAND, N. T. *et al.* Synthesis and applications of cellulose nanohybrid materials. *In*: **Hybrid Polymer Composite Materials**. [S. l.]: Elsevier, 2017. p. 289–320. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100785-3.00010-3>

GE, X. *et al.* **Conversion of Lignocellulosic Biomass Into Platform Chemicals for Biobased Polyurethane Application**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier Inc., 2018. v. 3 *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2018.03.002>

GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; RUPÉREZ, P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. **Food Hydrocolloids**,

[S. I.], v. 25, n. 6, p. 1514–1520, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.009>

GÓMEZ, I.; WESTERMEIER, R. Energy contents and organic constituents in Antarctic and south Chilean marine brown algae. **Polar Biology**, [S. I.], v. 15, n. 8, p. 597–602, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00239653>

GUEN, M. Le *et al.* Tailoring the vibration damping behaviour of flax fibre-reinforced epoxy composite laminates via polyol additions. **COMPOSITES PART A**, [S. I.], v. 67, p. 37–43, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.composithttp://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.08.018>

GUEN, M. J. Le; NEWMAN, R. H. Pulped Phormium tenax leaf fibres as reinforcement for epoxy composites. **Composites: Part A 38**, [S. I.], v. 38, p. 2109–2115, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.07.001>

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. *et al.* Renewable feedstock and its conversion routes to biojet fuel. *In: Production Processes of Renewable Aviation Fuel*. [S. I.]: Elsevier, 2021. p. 33–54. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819719-6.00002-X>

GUZMAN-PUYOL, S. *et al.* Facile production of seaweed-based biomaterials with antioxidant and anti-inflammatory activities. **Algal Research**, [S. I.], v. 27, n. February, p. 1–11, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.08.015>

HAMCI, N.; HAMCI, V. H. **Biomaterials: From Molecules to Engineered Tissues**. New York: Springer US, 2004. *E-book*.

HERMANS, J. J. Viscosity and sedimentation in dilute solutions of cellulosic macromolecules. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, [S. I.], v. 2, n. 1, p. 117–128, 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/polc.5070020113>

HOUGHTON, R. A. Biomass. *In: JØRGENSEN, S. E.; FATH, B. D. (org.). Encyclopedia of Ecology*. 2nd Editio ed. Amsterdam: Elsevier, 2008. v. 3p. 448–453. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00462-6>

HWA, J. *et al.* Preparation of cellulose microfibril (CMF) from *Gelidium amansii* and feasibility of CMF as a cosmetic ingredient. **Carbohydrate Polymers**, [S. I.], v. 257, n.

January, p. 117569, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117569>

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR; STANDARDIZATION, I. **ISO 10993-5: Biological evaluation of medical devices — Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity.** [S. l.: s. n.].

JAVAD, T.; YU, D.; YOUHONG, T. **6. Biomedical polymer hybrid composites.** [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100791-4.00006-9>

JOHAR, N.; AHMAD, I. Properties of Starch Biocomposite Films Reinforced. **Peer reviewed Article**, [S. l.], v. 7, p. 5469–5477, 2012.

KABASCI, S. **Bio-Based Plastics: Materials and applications.** 1 edição ed. New Delhi, India: JohnWiley & Sons, Ltda, 2014. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781118676646>

KAČURÁKOVÁ, M.; WILSON, R. H. Developments in mid-infrared FT-IR spectroscopy of selected carbohydrates. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 44, n. 4, p. 291–303, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00245-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00245-9)

KARGARZADEH, H. *et al.* Methods for Extraction of Nanocellulose from Various Sources. **Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites**, [S. l.], p. 1–49, 2017.

KIAN, L. K. *et al.* Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from roselle-derived microcrystalline cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 114, p. 54–63, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.065>

KIEFER, E.; SIGG, L.; SCHOSSELER, P. Chemical and Spectroscopic Characterization of Algae Surfaces. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 31, n. 3, p. 759–764, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es960415d>

KIM, S.-K.; CHOJNACKA, K. **Marine Algae Extracts Processes, Products, and Applications.** [S. l.: s. n.]. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

KLEMM, P. D. D.; SCHMAUDER, P. D. H.-P.; HEINZE, P. D. T. Cellulose. **Biopolymers**,
74

Vol. 6 Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes, [S. l.], p. 275–287, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/3527600035.bpol6010>

KO, S. W. *et al.* Development of bioactive cellulose nanocrystals derived from dominant cellulose polymorphs I and II from *Capsosiphon Fulvescens* for biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 110, p. 531–539, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.047>

KUMAR, S.; SAHOO, D.; LEVINE, I. A. Algae as a Source of Biofuel. *In*: [S. l.: s. n.]. p. 483–500. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-017-7321-8_19

LARSSON, P. T.; WICKHOLM, K.; IVERSEN, T. A CP/MAS13C NMR investigation of molecular ordering in celluloses. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 302, n. 1–2, p. 19–25, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(97\)00130-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(97)00130-4)

LIU, Z. *et al.* Extraction, isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from industrial kelp (*Laminaria japonica*) waste. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 173, p. 353–359, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.079>

LOO, M. M. L.; HASHIM, R.; LEH, C. P. Recycling of valueless paper dust to a low grade cellulose acetate: Effect of pretreatments on acetylation. **BioResources**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 1068–1083, 2012.

MANSILLA, A. *et al.* Adjustment of pigment composition in *Desmarestia* (*Desmarestiaceae*) species along a sub-Antarctic to Antarctic latitudinal gradient Adjustment of pigment composition in *Desmarestia* (*Desmarestiaceae*) species along a sub-Antarctic to Antarctic latitudina. [S. l.], v. 8369, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3402/polar.v35.29383>

MANSILLA, A.; ÁVILA, M.; YOKOYA, N. S. Current knowledge on biotechnological interesting seaweeds from the Magellan Region, Chile. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, [S. l.], v. 22, n. 4, p. 760–767, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2012005000074>

MATSUHIRO, B. *et al.* Sulfation of agarose from subantarctic *Ahnfeltia plicata* (*Ahnfeltiales*, *Rhodophyta*): Studies of its antioxidant and anticoagulant properties in vitro and its copolymerization with acrylamide. **Journal of Applied Phycology**, [S. l.], v. 26,

n. 5, p. 2011–2019, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10811-014-0297-3>

MERKLEIN, K.; FONG, S. S.; DENG, Y. **Biomass Utilization**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2016. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63475-7.00011-X>

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K. Seaweeds As a Component of the Human Diet. *In*: KATARZYNA, C. *et al.* (org.). **Algae Biomass: Characteristics and Applications**. [S. l.]: Springer International Publishing, 2018. p. 57–71. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-74703-3_6

MORYA, V. K.; KIM, J.; KIM, E. Algal fucoidan: structural and size-dependent bioactivities and their perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 93, n. 1, p. 71–82, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3666-8>

NARAYAN, R. Biomedical materials. **Biomedical Materials**, [S. l.], p. 1–566, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-84872-3>

NASCIMENTO, P. *et al.* Nanocellulose Produced from Rice Hulls and its Effect on the Properties of Biodegradable Starch Films. **Materials Research**, [S. l.], v. 19, n. 1, p. 167–174, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0423>

NIEMCZYK, E. *et al.* Algae in Biotechnological Processes. *In*: **Algae Biomass: Characteristics and Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 33–48. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-74703-3_4

NOREMBERG, B. S. *et al.* From banana stem to conductive paper: A capacitive electrode and gas sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [S. l.], v. 240, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.014>

NOREMBERG, B. S. *et al.* Renewable supercapacitors based on cellulose/carbon nanotubes/[Bmim][NTf₂] ionic liquid. **MRS Communications**, [S. l.], v. 9, n. 2, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/mrc.2019.34>

O'BRIEN, F. J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering. **Materials Today**, [S. l.], v. 14, n. 3, p. 88–95, 2011. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70058-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70058-X)

OH, S. Y. *et al.* Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide

and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 340, n. 15, p. 2376–2391, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.08.007>

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. de M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. 1ª Edição ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2012. *E-book*.

OVALLE-SERRANO, S. A. *et al.* Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Fique decortication by-products. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 189, p. 169–177, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.031>

PANIZ, O. G. *et al.* Obtenção de compósito com matriz de acetato de celulose e partículas de prata para aplicações antimicrobianas Cellulose acetate and silver particles composite synthesis to antimicrobial applications. [S. l.], 2018.

PARK, JOON B.; BRONZINO, J. D. (org.). **Biomaterials : principles and applications**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2002. *E-book*.

PELLISSARI, F. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, [S. l.], v. 21, n. 1, p. 417–432, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0138-6>

PEREIRA, C. M. P. *et al.* Extraction of sterols in brown macroalgae from Antarctica and their identification by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. **Journal of Applied Phycology**, [S. l.], v. 29, n. 2, p. 751–757, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10811-016-0905-5>

PUGLIA, D. *et al.* Bioplastic nano-reinforcement extracted from phormium leaf fibers. **Plastics Research online**, [S. l.], 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/spepro.003937>

RASUL, I. *et al.* **Algae Biotechnology: A Green Light for Engineered Algae**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2017. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812360-7.00008-2>

RETEGI MINER, A. *et al.* Nanocomposites Based on Matrices Extracted from Vegetable Oils and Bacterial Cellulose. *In: Cellulose Based Composites*. Weinheim, Germany:

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. v. 2050p. 63–78. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527649440.ch4>

ROBLES-GARCÍA, M. Á. *et al.* Nanofibers of cellulose bagasse from Agave tequilana Weber var. azul by electrospinning: preparation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 192, p. 69–74, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.058>

ROBLES, E. *et al.* Production of cellulose nanoparticles from blue agave waste treated with environmentally friendly processes. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 183, p. 294–302, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.015>

RODRIGUES FILHO, G. *et al.* Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 73, n. 1, p. 74–82, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.010>

RODRÍGUEZ, F. J. *et al.* Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 110, n. 2, p. 262–268, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.05.004>

ROSA, M. F. *et al.* Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>

SANDANAYAKE, M. *et al.* Current sustainable trends of using waste materials in concrete—a decade review. **Sustainability (Switzerland)**, [S. l.], v. 12, n. 22, p. 1–38, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su12229622>

SAPARUDDIN, D. I. *et al.* Reuse of eggshell waste and recycled glass in the fabrication porous glass-ceramics. **Applied Sciences (Switzerland)**, [S. l.], v. 10, n. 16, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/AP10165404>

SCHOEN, F. J. *et al.* Applications of Biomaterials in Functional Tissue Engineering. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials: Third Edition**, [S. l.], p. 1119–1122, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087780-8.00108-X>

SCION. Weaving mātauranga Māori and Scion science. **Scion Connections**, [S. l.], n.

24, p. 22–25, 2017. Disponível em: <https://www.scionresearch.com/about-us/about-scion/corporate-publications/scion-connections/past-issues-list/scion-connections-issue-24,-june-2017/weaving-matauranga-maori-and-scion-science>

SCION. Biobased additive manufacturing. **Scion Connections**, [S. l.], n. 34, p. 1–5, 2019. Disponível em: <https://www.scionresearch.com/about-us/about-scion/corporate-publications/scion-connections/past-issues-list/scion-connections-issue-34,-december-2019/biobased-additive-manufacturing>

SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, [S. l.], v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>

SFILIGOJ SMOLE, M. *et al.* **Structure and Properties of Non-conventional Cellulose Fibres**. [S. l.: s. n.]. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-030-10407-8_4

SIMAS-RODRIGUES, C. *et al.* Microalgae for economic applications: Advantages and perspectives for bioethanol. **Journal of Experimental Botany**, [S. l.], v. 66, n. 14, p. 4097–4108, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/jxb/erv130>

SPIRIDON, I. *et al.* New opportunities to valorize biomass wastes into green materials. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 133, p. 235–242, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.143>

SULIMAN, A. **Covid-19 cuts U. S. life expectancy by a year in first half of 2020 , biggest drop since WWII**. [s. l.], 2021. Disponível em: <https://www.nbcnews.com/news/us-news/covid-19-cuts-u-s-life-expectancy-year-first-half-n1258219>. Acesso em: 2 mar. 2021.

SYNYTSYA, A. *et al.* Cell Wall Polysaccharides of Marine Algae. *In: Hb25_Springer Handbook of Marine Biotechnology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. p. 543–590. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-642-53971-8_22

TAPPI. **T 235 - Alkali solubility of pulp at 25 ° C**. Atlanta, Georgia: U.S: [s. n.], 1985.

TAPPI. **T 212 - One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp**. Atlanta,

Georgia: U.S: [s. n.], 1998 a.

TAPPI. **T 9 wd-75 - Holocellulose in Wood**. Atlanta, Georgia: U.S: [s. n.], 1998 b.

TAPPI. **T 207 cm-08 - Water solubility of wood and pulp**. Atlanta, Georgia: U.S: [s. n.], 2008.

TAPPI. **T 222 om-15 - Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. [S. l.: s. n.]

TAPPI. **T 211 om-16 - Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 degrees Celsius**". Atlanta, Georgia: U.S: [s. n.], 2016.

TAPPI. **T 204 cm-17 - Solvent extractives of wood and pulp**. Atlanta, Georgia: U.S: [s. n.], 2017.

TEN, E.; VERMERRIS, W. Functionalized polymers from lignocellulosic biomass: State of the art. **Polymers**, [S. l.], v. 5, n. 2, p. 600–642, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym5020600>

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; MENEGALLI, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 59, n. 2P2, p. 1311–1318, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.04.011>

UNITED NATIONS. **World Population Prospects 2019, Volume II**: New York: United Nations, 2020. v. IIE-book. Disponível em: https://population.un.org/wpp/Graphs/1_Demographic Profiles/World.pdf

VARSHA, C.; BAJPAI, S. K.; NAVIN, C. Investigation of water vapour permeation and antibacterial properties of nano silver loaded cellulose acetate film. **International Food Research Journal**, [S. l.], v. 17, n. 3, p. 623–639, 2010.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G. Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: An overview. **Fuel**, [S. l.], v. 181, p. 1–33, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.106>

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

2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.060>

WANG, Y. *et al.* Effects of seaweed fertilizer on the growth of *Malus hupehensis* Rehd. seedlings, soil enzyme activities and fungal communities under replant condition. **European Journal of Soil Biology**, [S. l.], v. 75, p. 1–7, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2016.04.003>

WEHI, P. M.; CLARKSON, B. D. Biological flora of New Zealand 10. *Phormium tenax*, harakeke, New Zealand flax. **New Zealand Journal of Botany**, [S. l.], v. 45, n. 4, p. 521–544, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00288250709509737>

WIENCKE, C. *et al.* Life strategy, ecophysiology and ecology of seaweeds in polar waters. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, [S. l.], v. 6, n. 1–3, p. 95–126, 2007. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11157-006-9106-z>

WIERCIGROCH, E. *et al.* Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 185, p. 317–335, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.045>

WILLIAMS, D. F. **The Williams Dictionary of Biomaterials**. Liverpool: Liverpool University Press, 2011. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.5949/UPO9781846314438>

YAN, Z. *et al.* Cellulose synthesized by *Acetobacter xylinum* in the presence of multi-walled carbon nanotubes. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 343, n. 1, p. 73–80, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.10.024>

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, [S. l.], v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

YOUSUF, A.; PIROZZI, D.; SANNINO, F. **Fundamentals of lignocellulosic biomass**. [S. l.]: INC, 2019. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00001-0>

YU, Z. *et al.* Preparation and characterization of agar, agarose, and agaropectin from

the red alga *Ahnfeltia plicata* *. **Journal of Oceanology and Limnology**, [S. l.], n. 201405040, 2019.

ZHANG, C. *et al.* **Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2017. v. 71 *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>

ZHAO, C. *et al.* Nanomaterial scaffolds for stem cell proliferation and differentiation in tissue engineering. **Biotechnology Advances**, [S. l.], v. 31, n. 5, p. 654–668, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.08.001>

ZHONG, L. *et al.* Colloidal stability of negatively charged cellulose nanocrystalline in aqueous systems. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 90, n. 1, p. 644–649, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.091>

ZHUKOV, A. N. *et al.* Conductivity and electrokinetic potential of microcrystalline cellulose particles in aqueous HCL and NaOH solutions. **Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal**, [S. l.], v. 65, n. 3, p. 310–313, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1024250621693>

ZOGLHAMI, A.; PAËS, G. Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. **Frontiers in Chemistry**, [S. l.], v. 7, n. December, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00874>