

Nanocelulose: breve revisão da produção a regulamentação*Nanocellulose: a brief review from production to regulation*

Renato Augusto Pereira Damásio¹ - SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, USA

Bárbara Luísa Corradi Pereira² – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso, Brasil

Fernando Jose Borges Gomes³ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, Brasil

Rubens Chaves de Oliveira⁴ – Professor Emérito na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

Jorge Luiz Colodette⁵ - Professor Emérito na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

RESUMO

A obtenção de celulose nanocristalina (CNC) e nanofibrilar (CNF) e suas aplicações em materiais compósitos tem despertado a atenção de pesquisadores e indústrias de base por apresentar-se como material com alta resistência e rigidez, aliado ao fato do baixo peso e disponibilidade no meio ambiente. As nanoceluloses podem ser produzidas por diversos métodos de extração que envolvem processos de obtenção químico, mecânico e enzimático. Esses processos podem ser utilizados combinados ou não a fim obter um produto final com as características únicas. Novos materiais, como CNF e CNC, trarão grandes benefícios para o aprimoramento e descoberta de novas formas de produção de bioingredientes que permitam o incremento de diversas propriedades em uma matriz seja ela polimérica ou não. Dessa forma contribuindo para a construção de novos materiais bem como para sua sustentabilidade.

Palavras-chave: Madeira, celulose, nanocelulose, regulação.

ABSTRACT

Extraction of nanocrystalline cellulose (CNC) and nanofibrillar cellulose (CNF) and its applications in materials have attracted the attention of researchers and industries. This nanomaterial present high resistance and rigidity, combined with the fact of low weight and availability in the environment and sustainability. Nanocelluloses can be produced by various extraction methods that involve chemical, mechanical and enzymatic production processes. These processes can be used combined or not to obtain a final product with unique characteristics. New materials, such as CNF and CNC, will bring great benefits to the improvement and discovery new ways of producing bioingredients that allow the modification of various properties in a matrix, whether polymeric or not. In this way, contributing to the construction of new materials as well as their sustainability.

Keywords: Wood, cellulose, nanocelulose, regulation.

¹PhD Student, Department of Chemical Engineering, SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, United States – damasiorenato@gmail.com - <http://lattes.cnpq.br/9704098989769768> - <https://orcid.org/0000-0001-7268-2774>

1. INTRODUÇÃO

A nanocelulose, um material leve, transparente e mais rígido do que o aço inoxidável, tem despertado o interesse acadêmico e empresarial para estudos e potenciais aplicações da sua produção. É um material abundante e originado das fibras naturais vegetais, renovável e biodegradável, e apresenta vantagem competitiva frente a materiais fósseis e industrializados.

Os nanomateriais constituem-se de partículas com pelo menos uma de suas dimensões em nanômetros. A nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar e o estudo dos nanomateriais a cada dia proporcionam descobertas valiosas, não somente para o desenvolvimento de novos produtos, mas também por permitir uma maior exploração de recursos de forma mais inteligente. Hoje são imensuráveis os setores que empregam produtos e subprodutos em escala nanométrica.

Dentre os nanomateriais mais conhecidos e utilizados destacam-se as nanoceluloses, que podem ser obtidas por diferentes processos e em estruturas variadas. Para obtenção de nanoceluloses existem muitos fatores de relevância, principalmente no que tange as técnicas de individualização das microfibrilas de celulose, que estão imersas em uma matriz ligadas a complexos de hemiceluloses e lignina, formando o lenho das árvores.

A aplicação de novos ingredientes como CNF (celulose nanofibrilada) e CNC (celulose nanocristalina) em materiais diversos tem despertado a atenção de pesquisadores e das indústrias de base. O grande interesse deve-se principalmente às características intrínsecas de alta resistência e rigidez, aliadas ao baixo peso molecular, disponibilidade no meio ambiente e biocompatibilidade. Nesse cenário, a transformação da madeira em nanoceluloses reforça ainda mais o conceito de biorrefinaria praticado pelas indústrias de celulose e papel. Dessa forma torna-se necessário entender os processos que envolvem desde a organização desse polímero na madeira, bem como sua transformação e modificação.

2. FIBRAS NATURAIS

As fibras naturais são classificadas quanto a sua origem em: mineral, animal ou vegetal. As fibras vegetais são formadas principalmente por cadeias celulósicas, destacando-se as fibras madeira e não madeira (MARINELLI et al., 2008). Dentre as fibras não madeira, aquelas que

apresentam destaque possuem origem diversificada, tais como fibras de bambu, coco, capim- elefante, sisal, palha, bagaço de cana-de-açúcar e diversas outras.

Dentre as diversas vantagens apresentadas pelas fibras naturais, em relação às sintéticas, destaca-se sua reduzida demanda energética de extração (produção), além de suas características de biodegradabilidade (BALZER et al., 2007).

Segundo Souza (2010), as fibras naturais podem ser consideradas compósitos naturais, que são constituídos principalmente por agregados de fibrilas de celulose incorporadas em uma matriz de lignina e hemiceluloses. As fibrilas de celulose estão alinhadas na parede celular ao longo do comprimento da fibra, fato que resulta em máxima resistência à tração e flexão nesse eixo, fornecendo rigidez no eixo das fibras. A eficiência do reforço quando emprega-se fibras naturais em materiais compósitos está relacionada com a organização natural das cadeias de celulose e sua cristalinidade (LEÃO et al., 2009 e LEÃO et al., 2005).

As fibras naturais apresentam uma série de vantagens que lhes permite competir com os materiais fósseis e industrializado. Existem diferentes fontes de fibras lignocelulósicas, que ocorrem naturalmente em toda região tropical e subtropical que possuem elevado potencial de utilização. Algumas são cultivadas comercialmente, como a própria madeira, sisal, bambu, bagaço e palha de cana-de-açúcar, e outras que são consideradas como resíduo: casca de arroz, palha de trigo, celulose do efluente da indústria de celulose e papel, entre outros. Todas essas fontes apresentam grande potencial na produção e aplicação dessas fibras naturais em compósitos seja em macro, micro ou nano escalas (SOUZA et al., 2010).

3. CELULOSE

A celulose é o mais abundante polímero orgânico no planeta, contando com uma produção estimada em mais de $7,5 \times 10^{10}$ toneladas por ano, estando presente na estrutura das plantas, em grande parte dos animais marinhos, em algas, fungos, bactérias, animais invertebrados e até mesmo em protozoários (HABIBI et al., 2010). Além disso é o principal polissacarídeo componente da parede celular das fibras da madeira, cerca de 50% de sua composição química. As propriedades deste material estão intimamente relacionadas com a sua estrutura, seu tamanho e com as forças moleculares envolvidas na sua constituição. É um polissacarídeo de alta massa molar, que se apresenta como um polímero de cadeia linear,

constituído exclusivamente de unidades de β -D-glicopiranoses unidas por ligações do tipo (1-4) (FENGEL et al., 1989).

As ligações de hidrogênio formadas pelos grupos –OH (Figura 1) das moléculas de celulose podem ser intramoleculares ou intermoleculares, e são essas ligações que fazem com que a celulose seja um polímero estável e apreciado como reforço em compósitos. Segundo Moreira (2009), as ligações intramoleculares são as responsáveis pela rigidez da cadeia de celulose. Já as ligações intermoleculares, por sua vez, formam as microfibrilas, que também se agregam para formar as fibrilas, que ordenadas, formam as paredes celulares das células das fibras. Ou seja, as ligações intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal.

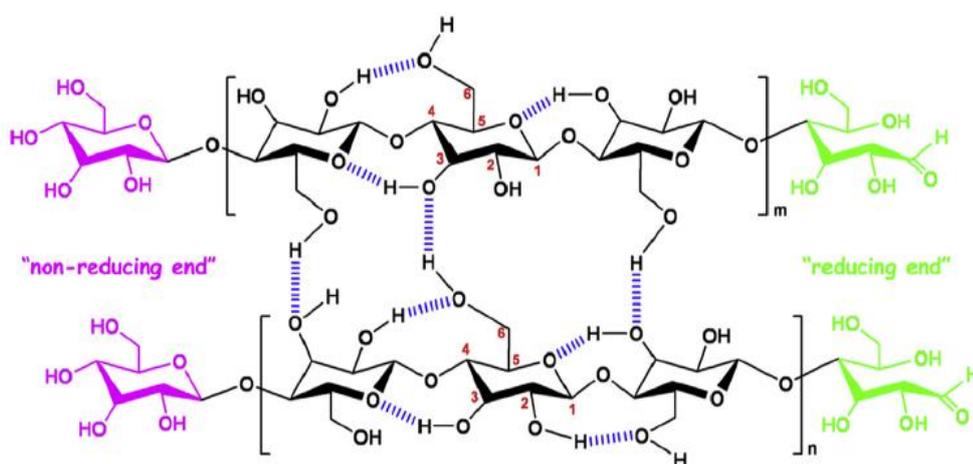


Figura 1 – Ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular na cadeia de celulose (LIN, N & DUFRESNE, A, 2014).

Figure 1 – Intramolecular and intermolecular hydrogen bonding in the cellulose chain (LIN, N & DUFRESNE, A, 2014).

A biossíntese da celulose é promovida pelo complexo multimérico transmembrana celulose sintase (CESA), que forma uma estrutura de seis lobos, chamado de roseta, na superfície do plasmalema das células vegetais. Essa roseta foi claramente observada por microscopia eletrônica (KIMURA et al., 1999). Acredita-se que cada roseta sintetiza simultaneamente 36 moléculas de celulose. As cadeias paralelas de celulose são susceptíveis a formação de muitas ligações de hidrogênio entre si, levando à sua cristalização como bastões rígidos insolúveis, as microfibrilas de celulose. O alongamento das moléculas de celulose pode ocorrer através do movimento dos complexos CESA dentro da membrana plasmática

(DÉJARDIN et al., 2010). Estudos que visam elucidar a formação da parede celular das células vegetais contribuem para identificar materiais mais aptos a determinadas utilizações, visto que as propriedades mecânicas, principalmente da parede secundária, estão estritamente relacionadas às resistências da fibra de modo geral.

4. NANOCELULOSES: CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES

O estudo das nanoceluloses como material de reforço em compósitos e nanocompósitos avançou bastante da década de 90 (FAVIER et al., 1995) até os dias atuais. A produção e pesquisa de matérias-primas naturais como fontes de nanofibras ganhou muita atenção nos últimos anos devido as características das nanoceluloses como seu potencial de resistência intrínseca, um baixo peso aliado às características de sustentabilidade. Apesar das incontáveis aplicações e vantagens, o gasto energético durante o processo de isolamento das nanoceluloses ainda é um fator negativo que deve ser ainda mais investigado (SIRÓ & PLACKETT, 2010).

Desde então, diferentes nomenclaturas para as nanoceluloses são frequentemente utilizadas. Os diversos termos utilizados descrevem as nanofibras de acordo com suas principais características morfológicas (comprimento, diâmetro e relação de aspecto).

A principal razão para utilizar nanocelulose como reforço em compósitos deve-se a sua alta rigidez, que segundo Eichhorn et al. (2010) nanoceluloses do tipo CNC têm um módulo específico ($\text{GPa Mg}^{-1} \text{m}^3$) maior que de muitos materiais como o aço, alumínio e vidro. Isto é particularmente importante para a indústria automotiva, por exemplo (DUFRESNE, 2008).

Existem diversos métodos para a extração de nanoceluloses a partir de diferentes biomassas vegetais (EICHHORN et al., 2010). Segundo Fujisawa et al (2010) até o momento as nanoceluloses podem ser divididas em três grandes grupos a saber: (A) Os nanocristais de celulose (CNC), preparados por extração utilizando um processo químico de hidrólise ácida seguida de agitação mecânica da suspensão de nanocristais em água; (B) celulose microfibrilada (MFC), preparada a partir de um método de desintegração mecânico da polpa celulósica em água; (C) celulose nanofibrilada (CNF), preparada utilizando a combinação da oxidação química por meio do radical 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy (TEMPO) seguido da desintegração mecânica em água, ou somente pelo método de desintegração mecânica.

Celulose microfibrilada (MFC) e nanofibrilada (CNF), são termos comumente encontrados nas literaturas técnicas. Dessa forma Sehaqui et al., (2011) refere que MFC serve para descrever as fibras com diâmetro compreendido entre 25-100 nanômetros (fibras de polpa celulósica de madeira), enquanto CNF são as nanoceluloses com diâmetro compreendido entre 5-30 nanômetros e comprimento variável entre 2-10 micrômetros (fibras de polpa celulósica de madeira). Ambas MFC e CNF apresentam zonas amorfas e cristalinas compondo a sua estrutura. Termos como *nanowhiskers*, celulose *nanocrystals* (CNC), nanocristais, cristais de celulose ou apenas *whiskers* referem-se a nanopartículas de celulose que sofreram hidrólise em condições controladas e que levam à formação de estruturas em forma de pequenos cilindros altamente cristalinos. Ainda de acordo com Sehaqui et. al., (2011) a CNC possui diâmetro de 3-50 nanômetros dependendo da fonte de extração.

Dessa forma as microfibrilas de celulose (fibrilas elementares que compõem a parede da fibra) podem ser extraídas das paredes celulares por processos básicos que envolvem métodos químicos, mecânicos, enzimáticos e combinados. Dependendo do processo utilizado, pode-se obter nanoceluloses com estrutura diferenciadas para aplicações únicas. Assim dependendo das matérias primas utilizadas e das técnicas de desfibrilação e extração empregadas há alteração do grau de polimerização da nanocelulose obtida, ou seja, o tamanho da fibra de celulose, morfologia e relação de aspecto de nanofibras será diferente de acordo com métodos de obtenção empregado (WANG e SAIN, 2007).

Além das propriedades mecânicas, nanoceluloses apresentam outras características vantajosas como biocompatibilidade, transparência e alta reatividade devido a presença dos grupos hidroxílicos (ZIMMERMANN et al, 2010). O módulo de elasticidade ao longo da cadeia do cristal de celulose original foi calculado por diferentes autores, utilizando os métodos de difração por raio-X e espectroscopia Raman (GILLIS, 1970; SAKURADA, NUKUSHINA, & ITO, 1962; TASHIRO & KOBAYASHI, 1991) e foi estimado entre 130 e 250 GPa.

Uma indicação para o elevado potencial de desempenho mecânico pode ser o comprimento de cadeia e a relação entre as dimensões das fibrilas de celulose, avaliados por determinação do grau de polimerização (DP) ou até mesmo por técnicas de dispersão de luz dinâmica (DLS).

Dessa forma as nanoceluloses caracterizam-se como o mais recente avanço na indústria de biomateriais derivados de diferentes fontes de biomassas, com grande potencial de utilização em diversas áreas industriais de produção de bens de consumo duráveis e não duráveis.

4.1. CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF)

Nanofibrilas de celulose são originadas devido a desintegração das fibras celulósicas, sobretudo de suas superfícies, promovendo o rompimento da parede celular e a posterior exposição das fibrilas e microfibrilas anteriormente situadas no interior das fibras (TURBAK et al., 1983 citado por SYVERUD et al., 2011). Esse processo resulta em um aumento da superfície externa, possibilitando uma maior área de contato e melhor ligação entre as microfibrilas de celulose nos terminais hidroxilas reativos.

Atualmente, agregados de celulose nanofibrilada podem ser isolados com sucesso a partir de fibras vegetais utilizando processos que empregam forças de alto cisalhamento, homogeneização ou refinação (IWAMOTO et al, 2007; ZIMMERMANN et al, 2004).

Importante ressaltar que as microfibrilas que formam a parede celular apresentam dimensões nanométricas, cerca de dezenas de nanômetros de diâmetro. As fibrilas elementares que originam a celulose nanofibrilada compõe agregados de fibrilas elementares que em conjunto formam as microfibrilas (CHINGA-CARRASCO, 2011).

Quanto às suas dimensões, o comprimento das cadeias de celulose nanofibrilada é vários micrômetros maiores do que seu diâmetro. Nanofibras naturais têm um módulo de elasticidade muito elevado se comparado ao aço e isto é particularmente relevante para diversas indústrias (DUFRESNE, 2008).

A CNF apresenta zonas com elevada intensidade de fibrilações devido às forças de cisalhamento que as fibras são submetidas no processo de obtenção. A celulose nanofibrilada apresenta regiões amorfas e cristalinas que compõe sua cadeia mais alongada em um sentido, enquanto nanocristais são exclusivamente regiões cristalinas da molécula de celulose. Dessa forma o comprimento das cadeias de celulose nanofibrilada e sua superfície com presença de diversos grupamentos hidroxílicos expostos acaba potencializando grandes zonas de redes de fibrilação que garantem inúmeras ligações de hidrogênio (PÄÄKKÖ et al., 2007).

4.1.1. PRODUÇÃO DE CNF

A parede celular das células da madeira é composta por camadas formadas por agregados de microfibrilas combinadas com as hemiceluloses e a lignina (SJÖSTRÖM, 1993). A individualização e obtenção de nanofibrilas de celulose à partir da parede celular necessitam de algum tipo de tratamento químico e/ou mecânico.

O isolamento de nanofibras de celulose ou de outras estruturas relativamente puras derivadas do polímero celulose, com dimensões mínimas entre 1 a 100 nm, geralmente requerem um processo multifacetado que envolve estágios químicos e / ou operações mecânicas contínuas (CHINGA-CARRASCO, 2011). Os métodos para produção de nanofibrilas de celulose podem ser subdivididos em mecânicos, químicos, físicos e biológicos (FRONE et al., 2011). Além desses métodos pode ser realizada a combinação entre os mesmos afim de melhorar a qualidade da fibrilação das parede celular. A produção de CNF pode combinar esses diferentes métodos ainda com o emprego de pré-tratamentos para a melhoria do isolamento das mesmas.

A fibrilação de fibras vegetais tem, em sua grande maioria, empregado tratamentos mecânicos, utilizando homogeneização, moagem e refinação (ABE et al., 2007). Todos estes métodos levam a uma produção de gel com elevado teor de água, que pode ainda ser transformado em pó utilizando a técnica de secagem por aspersão (KOLAKOVIC et al., 2011).

A celulose kraft branqueada tem sido frequentemente utilizada como material de partida para a pesquisa sobre a produção de celulose nanofibrilada (IWAMOTO et al., 2005; JANARDHAN e SAIN, 2006; SAITO et al., 2006; SAITO et al., 2007; SAITO et al., 2009). Recentemente pesquisadores conseguiram o isolamento de nanofibrilas de celulose a partir de polpa celulósica utilizando o processo mecânico de moagem, permitindo a obtenção de nanofibrilas com largura média de 15 nm e alguns micrômetros de comprimento (ABE et al., 2007; ABE e YANO 2010; WANG et al., 2013).

O princípio físico-mecânico de atuação do equipamento para isolamento da CNF consiste na atuação de um conjunto de discos, um disco rotatório e um disco fixo, em um compartimento pressurizado. Há uma abertura ajustável entre os discos para que por meio do contato mecânico as fibras de celulose sejam desfibriladas por forças de alto cisalhamento geradas pelas pedras/discos de moagem (VIANA, 2013).

Durante o processo de desfibrilação mecânica ocorre a diminuição significativa no tamanho das fibras e um conseqüente aumento da área específica das mesmas devido a constante exposição ao atrito das microfibrilas de celulose componentes da parede celular. Uma maior área específica permite o maior número de ligações entre as nanofibrilas e menor espaço vazio ou menor tamanho dos poros entre elas, resultando em maior densidade e maior transparência (JONOOBI et al., 2009; VIANA, 2013). Apesar disso, deve-se levar em conta o alto consumo de energia requerido nos processos que utilizam o princípio mecânico de moagem, uma vez que promove influência nos custos de produção.

A deslignificação das fibras celulósicas favorece a fibrilação e reduz a energia consumida durante o processo de moagem e obtenção de partículas menores (ABE et al., 2007; IWAMOTO et al., 2008; MORÁN et al. 2008). Dessa forma a remoção de lignina da lamela média da parede celular de células da madeira por meio de processos de deslignificação é uma das etapas iniciais de grande importância para a individualização das fibras e obtenção de celulose nanofibrilada

Zimmermann et al.(2010), afirmam que o mais importante para o potencial de reforço para novos materiais é a qualidade da fibrilação. Uma fibrilação de alta qualidade pode ser alcançada com a escolha do pré-tratamento e da matéria-prima adequados.

Vários setores industriais vêm desenvolvendo produtos à base de biopolímeros utilizando como reforço mecânico as fibras naturais e seus derivados em compósitos e nanocompósitos, especialmente a indústria automobilística, a construção civil e de embalagens. Dessa forma, a utilização das CNF caracteriza-se como um potencial exponencial de utilização e aplicação industrial imediata.

4.2. NANOCRISTAIS DE CELULOSE (CNC)

Nanocristais de celulose são similares a pequenos cilindros ou bastonetes de carácter cristalino, isolados a partir da hidrólise ácida das fibras. O mecanismo de obtenção dos nanocristais por meio de uma hidrólise ácida de acordo com Pääkkö et al., (2007), demonstra que a ação dos agentes de hidrólise promove a extração das regiões amorfas das fibrilas elementares de celulose restando apenas as regiões cristalinas (Figura 2).

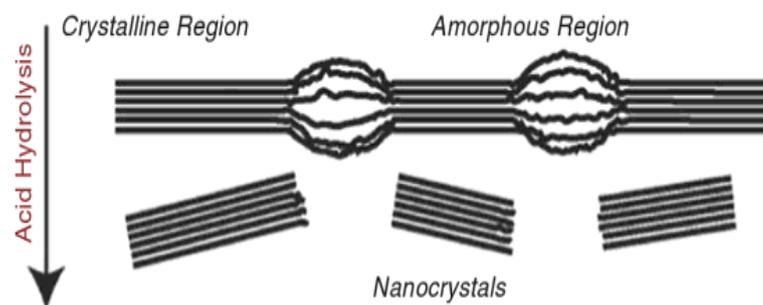


Figura 2 – Mecanismo de hidrólise de nanocristais de celulose
(PÄÄKKÖ et al.,2007).

Figure 2 – Nanocrystals hydrolysis mechanism
(PÄÄKKÖ et al.,2007).

Os nanocristais de celulose podem ter diversas terminologias de acordo com a literatura: nanowhiskers de celulose (CNW), whiskers, nanocristais de celulose (NCC), celulose nanocristalina (CNC), nanofibras (NF), nanocelulose, e outros (SIQUEIRA et al., 2010).

Segundo Milewski (1994), os nanocristais de celulose são regiões que crescem sob condições controladas, fato que permite a formação de cristais individuais de alta pureza. Essa estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes quando utilizados na composição de materiais, tais como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade.

O polímero de celulose que constitui os nanocristais é formado por unidades de glicose que contém três grupos hidroxílicos livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares. À partir dessas interações, sucessivas estruturas são formadas, dando origem à parede celular da fibra. Portanto, as microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas e regiões amorfas desordenadas. As regiões cristalinas são resultados da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultados da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização (HABIBI et al., 2007).

CNC podem ser isolados a partir de diferentes fontes de fibras celulósicas vegetais (DUFRESNE et al., 2000; LU et al., 2005; CHERIAN et al., 2008). Dentre as diversas fontes de

biomassas utilizadas encontra-se uma grande variedade e aproveitamento, sendo que até mesmo resíduos agroindústrias e agrofloretais podem ser utilizados. Dentre eles temos o bambu a casca de soja (YU et al., 2012; NETO et al., 2013) e ainda algumas fontes de biomassa como pseudocaule de bananeira, fibras de sisal, fibras de coco e folhas de abacaxi. Além disso grande fonte de fibras celulósicas principalmente no Brasil as polpas químicas de fibra curta kraft de eucalipto.

Nanocristais de celulose possuem diversas vantagens comparado a outros nanomateriais como, por exemplo, facilidade no processo de produção, o baixo custo da matéria-prima, as características diversificadas em função do substrato natural de origem e ainda as propriedades mecânicas comparadas com as de nanotubos de carbono e nanofibras inorgânicas (SILVA e D'ALMEIDA, 2009).

4.2.1. PRODUÇÃO DE CNC

O processo para isolamento dos nanocristais de celulose à partir de matérias primas celulósicas constitui-se por várias etapas, tendo início no pré-tratamento da matéria-prima, onde o material é deslignificado e grande parte do conteúdo de hemiceluloses é extraída, caso necessário. Logo após é realizada a etapa de hidrólise ácida em que são preservados os domínios cristalinos. A hidrólise ácida, utilizando ácidos fortes como ácidos sulfúrico e clorídrico, atualmente é o método mais utilizado para obtenção de nanocristais de celulose. Após esta etapa ocorre a lavagem por centrifugação, diálise da suspensão até neutralidade, dispersão dos nanocristais de celulose e filtração da suspensão (SILVA e D'ALMEIDA, 2009).

Geralmente as dimensões dos nanocristais variam de 100-200 nm de comprimento e 20-40 nm de largura, conforme Cao et al., (2010). Pode-se dizer que a região amorfa na celulose é de mais fácil acesso ao ácido e mais suscetível à ação hidrolítica do que os domínios cristalinos. O ataque de ácido forte nas fibras de celulose acontece primeiramente nas regiões amorfas da celulose, pois além de possuírem menor densidade em relação as regiões cristalinas, são regiões de acesso facilitado (Figura 3).

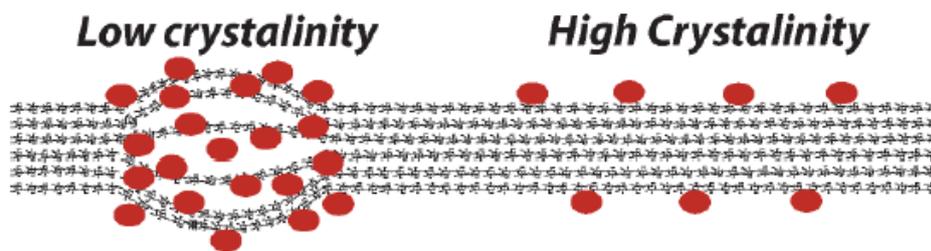


Figura 3 – Agentes promotores de hidrólise em vermelho em regiões cristalinas e regiões amorfas. Adaptado de Oke (2010).

Figure 3 – Hydrolysis initiators in red in crystalline and amorphous regions. Adaptado de Oke (2010).

Várias condições de hidrólise ácida têm sido estudadas com objetivo de avaliar a natureza físico-química dos nanocristais de celulose manufacturados. Dentre essas diversas metodologias destaca-se o uso do ácido sulfúrico, no qual na condição estudada por Sonesso (2011), promove a esterificação das hidroxilas pelos íons sulfato do ácido. Tal fato faz com que os nanocristais tenham carga superficial negativa. Essa estabilização aniônica via forças de atração/repulsão da dupla camada elétrica é provavelmente a razão da estabilidade da suspensão coloidal dos nanocristais, de acordo com Lu et al. (2010).

Habibi et al., (2010) ressaltam ainda que além do ácido sulfúrico os ácidos fosfórico e hidrobromico também podem ser usados na hidrólise ácida, embora em menor escala. Segundo Elazzouzi-Hafraoui et al. (2008) quando utilizado o ácido sulfúrico, a CNC obtida possui maior dispersão em meio aquoso em relação à obtida com ácido clorídrico. Ao utilizar ácido clorídrico observou-se que suas dispersões tendiam a floculação. Além disso, existe uma diferença no comportamento térmico e reológico entre os nanocristais produzidos. De acordo com Araki et al. (1998) a hidrólise com ácido sulfúrico resulta em nanocristais mais estáveis em suspensão devido a elevada carga negativa gerada pelos grupos sulfatos presentes nas superfícies dos cristallitos ocorridos pela esterificação das hidroxilas.

4.3. BIOPRODUTOS: COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

A nanocelulose é considerada o novo biomaterial da atualidade principalmente devido a agregar além da característica de material biológico abundante, suas propriedades físico-mecânicas potencializadoras de resistência, que são de interesse na aplicação para produção de diversos materiais. O estudo desse novo material possibilita sua utilização em diversas aplicações na constituição estrutural de compósitos e nanocompósitos que requerem propriedades únicas como resistência mecânica, transparência e biocompatibilidade.

Compósitos são materiais constituídos a partir da dispersão de um reforço ou carga em uma matriz. É, portanto, um material formado pela junção de dois ou mais materiais, onde se utiliza as principais propriedades de cada um deles. Assim, as nanoceluloses atuam como um reforço à matriz polimérica escolhida. A madeira é um exemplo natural de compósito, onde se tem a celulose como reforço e a lignina como matriz (LEÃO, 1997).

Nanocompósitos constituem uma nova classe de compósitos com um dos seus componentes apresentando dimensões na escala nanométrica, ou seja, pelo menos uma dimensão menor que 100 nanômetros, os quais apresentam propriedades muitas vezes significativamente melhores e diferenciadas. A celulose é considerada um material muito interessante para ser utilizada como reforço na escala nanométrica. O estudo das nanofibras de celulose como reforço em nanocompósitos começou há cerca de 15 anos (FAVIER, 1995).

O grau de adesão entre a fibra e a matriz é um dos principais requisitos na construção de um compósito/nanocompósito resistente (LEÃO et al., 2005). Diversos setores industriais vêm desenvolvendo produtos à base de compósitos reforçados com fibras naturais em matrizes poliméricas, especialmente a construção civil, automobilística e de embalagens. O que pode diferenciar as propriedades de um compósito às de um nanocompósito, ambos produzidos com os mesmos tipos de materiais, pode ser explicada pela maior área superficial apresentada pelos nanocompósitos.

Diferentes aplicações de compósitos reforçados com materiais lignocelulósicos são relacionadas por LEÃO et al. (2005), tais como geotêxteis, filtros, absorventes/adsorventes, compósitos estruturais, compósitos não-estruturais, produtos moldados, embalagens e combinações com outros materiais.

Os polímeros biodegradáveis apresentam algumas limitações que os impedem de substituir totalmente os plásticos, tais como: janela de processabilidade estreita devido a sua tempe-

ratura de fundição, degradação térmica e fragilidade. Portanto, a obtenção de bionanocompósitos é uma possível rota para melhorar as propriedades dos polímeros biodegradáveis. Nesse caso os compósitos podem ser bioplásticos ou biomateriais (SOUZA, 2010).

Países como Japão e Estados Unidos (EUA), são atualmente os líderes na produção de compósitos utilizando fibras vegetais. Na última década, a produção destes produtos aumentou exponencialmente. Na Alemanha, foram utilizados em 2005, 19.000 toneladas de fibras naturais em compósitos automotivos, segundo KARUS e GAHLE (2006).

Nos EUA, o uso de nanocompósitos por fabricantes de automóveis poderia poupar 1,5 bilhões de litros de gasolina anualmente, e conseqüentemente reduzir as emissões de dióxido de carbono a mais de 7,5 milhões de toneladas (LEÃO et al., 2005).

Dessa forma as nanoceluloses, por apresentarem um módulo de elasticidade elevado, são uma forte alternativa para o aumento das propriedades físico-mecânicas na produção de nanomateriais sustentáveis.

4.4. NANOCELULOSE COMO BIOINGREDIENTE E SUA REGULAMENTAÇÃO NOS SETORES DE: SAÚDE, BELEZA E ALIMENTOS

Altamente biocompatível e não tóxico a celulose é um polímero natural que apresenta tais propriedades. Suas variações e derivações químicas em forma e estado físico a depender dos tratamentos realizados para sua produção e obtenção podem influenciar em suas propriedades de biocompatibilidade e toxicidade.

As nanoceluloses possuem potencial para serem qualificadas como bioingredientes para diversos setores, dentre os mais desafiadores estão o de beleza, saúde e alimentos como sendo aqueles em que regulamentações e testes de toxicidade e segurança são requeridos e obrigatórios para sua utilização em produtos finais. Tais testes e requerimentos legais não são exigidos apenas para essa classe de biopolímeros, mas para todos os possíveis novos ingredientes.

Ingrediente são compostos que fazem parte de uma receita, ou mistura de componentes. Bioingredientes são aqueles derivados de uma fonte renovável e por sua vez apresentam o prefixo bio, podendo apresentar os mesmos desafios quanto as questões de segurança e regulatória da mesma forma que as classes de ingredientes não renováveis.

A indústria farmacêutica classifica os bioingredientes ativos de acordo com o glossário do FDA (Food and drug administration, 2025) para drogas:

“Um ingrediente ativo é qualquer componente que fornece atividade farmacológica ou outro efeito direto no diagnóstico, cura, mitigação, tratamento ou prevenção de doenças, ou que afeta a estrutura ou qualquer função do corpo do homem ou dos animais.” (FDA - Food and drug administration, Drug glossary, 2025).

As nanoceluloses apenas, quando sem ausência de qualquer modificação química ou estrutural, não possuem atividade farmacológica, no entanto quando combinadas com outras substâncias podem apresentar e até mesmo aumentar a sinergia da atividade existente devido aos efeitos de interação já conhecidos ou até mesmo potencializar e se tornar um transportador específico do composto a que se liga.

Para a indústria de cosméticos por exemplo a sustentabilidade é um tema central na evolução dos cosméticos. As empresas estão investindo em práticas de produção sustentáveis e em ingredientes que não prejudicam o meio ambiente e seus usuários (Mana Cosméticos e Acessórios, 2025). As nanocelulose bem como outros derivados da celulose se enquadram nessa categoria. No entanto a definição pode mudar quando se trata de uma nova área como cosméticos:

“De acordo com FR-T21 (Title 21 of the United States Code primarily concerns Food and Drugs, 2025) Seção 700/Subseção A/item e: O termo ingrediente significa qualquer entidade química ou mistura usada como componente na fabricação de um produto cosmético.”

A Lei Federal de Alimentos, Medicamentos e Cosméticos Americana não exige que produtos e ingredientes cosméticos sejam aprovados pela FDA antes de serem comercializados, exceto aditivos de cor que não se destinam ao uso como tinturas capilares à base de alcatrão de hulha. No entanto, eles devem ser seguros para os consumidores, de acordo com as condições de uso indicadas no rótulo ou de uso habitual. Empresas e indivíduos que comercializam cosméticos têm responsabilidade legal pela segurança de seus produtos e ingredientes (Federal

Food, Drug, and Cosmetic Act -FD&C Act, Title 21). Essa definição favorece o desenvolvimento e entrega rápida de novas soluções utilizando nanoceluloses como bioingredientes, no entanto como toda regulamentação deixa recair toda a responsabilidade de futuros desdobramentos sobre a empresa que utilizará o produto contendo o novo bioingrediente.

O mesmo ocorre para o setor de alimentos e sua regulação muda de acordo com as definições do FDA (FDA regulation for Food Additives and GRAS Ingredients, 2025):

“A Lei Federal de Alimentos, Medicamentos e Cosméticos define diferentes tipos de ingredientes alimentícios com base em como eles são destinados a serem usados e nas autoridades da FDA relacionadas a eles. Trabalhando dentro dessas autoridades, a FDA administra programas separados para o uso de ingredientes que são aditivos alimentares e geralmente reconhecidos como seguros (GRAS). E ainda aqueles que de forma direta ou indireta fazendo parte de componentes que entram em contato com alimentos como embalagens (FDA regulation for Food Additives and GRAS Ingredients, 2025).”

Nos Estados Unidos o FDA regulamenta uma lista de substâncias que podem apresentar contato direto e indireto com alimentos (21 CFR). Este banco de dados contém um inventário de substâncias autorizadas no Title 21 do Código de Regulamentações Federais dos EUA (21 CFR) para uso em contato com alimentos. O banco de dados contém informações sobre a identidade da substância e os regulamentos listados pela FDA para os usos específicos pretendidos e as condições de uso autorizadas. A listagem inclui Substâncias em Contato com Alimentos (FCSs), incluindo aditivos alimentares indiretos listados nas Partes 175-178, 179.45 e 180.22 do 21 CFR, bem como aditivos diretos secundários listados no 21 CFR 173, ingredientes alimentícios previamente aprovados listados no 21 CFR 181 e substâncias consideradas geralmente reconhecidas como seguras listadas no 21 CFR 186. 1 (FDA, Inventory of Food Contact Substances Listed in 21 CFR, 2025). O inventário também contém informações sobre substâncias listadas no 21 CFR 189 cujo uso é proibido como substâncias em contato com alimentos.

Uma breve pesquisa em todas essas bases de dados permitirá um produtor, pesquisador, ou agente regulador averiguar se o novo bioingrediente já está listado ou não, e em caso positivo quais as informações disponíveis.

4.5. CONSIDERAÇÕES FUTURAS

Nanoceluloses como CNF e CNC são biopolímeros que podem ser extraídos a partir de inúmeros materiais lignocelulósicos. A madeira é um dos principais recursos florestais disponíveis, no entanto existente inúmeras novas fontes não-madeireiras que vem sendo exploradas e trazem funcionalidades inovadoras atreladas as nanoceluloses. Nanoceluloses são nanomateriais com características de rigidez, transparência, biocompatibilidade e biodegradabilidade que permitem sua aplicação e emprego na formulação de um vasto contingente de produtos sejam como bens duráveis ou não duráveis. As áreas de aplicação desses materiais vêm a cada dia se expandindo em conjunto com a normatização e regulação da utilização desses nanomateriais. Dessa forma o conhecimento da estrutura físico-química das nanoceluloses, bem como dos processos que regem sua produção, é de grande importância, uma vez que espera-se que esses nanomateriais tragam grandes benefícios para o aprimoramento e descoberta de novas formas de produção e utilização de biopolímeros, que permitam o incremento de diversas propriedades em materiais e produtos de setores além da produção de celulose e papel mas também sua aplicação em cosméticos, alimentos e no setor farmacêutico. Somente assim será possível alcançar um patamar de conhecimento científico para o emprego e a utilização desses novos bioingredientes.

5. REFERÊNCIAS

ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 10, p. 3276-3278, 2007.

ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*). **Cellulose**, v. 17, p. 271-277, 2010.

ANDRESEN, M.; JOHANSSON, L-S.; TANEM, B. S.; STENIUS, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 13, p. 665–677, 2006.

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A**, v. 142, p. 75-82, 1998.

BALZER, P. L.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D.; SOLDI, V.; JÚNIOR, A. R.; FELTRAN, M. B. Estudo das propriedades mecânicas de um composto de pvc modificado com fibras de bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 1, p. 1-4, 2007.

CARRASCO, G. C. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letter**, v. 6, n. 1, p. 417, 2011.

CAO, X., DING, B., YU, J., AL-DEYAB, S. S., Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers, **Carbohydrate Polymers**, 2010.

CHERIAN, B.M., POTHAN, L. A., NGUYEN-CHUNG, T., MENNIG, G., KOTTAISAMY, M., THOMAS, S. A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. **J. Agric. Food Chem**, v. 56, nº 14, 2008.

DÉJARDIN, A.; LAURANS, F.; ARNAUD, D.; BRETON, C.; PILATE, G.; LEPLÉ, G. J. Wood formation in Angiosperms. **Comptes Rendus Biologies**, v. 333, p. 325-334, 2010.

DUFRESNE, A. **Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites**. Canadian Journal of Chemistry, v. 86, p. 484–494, 2008.

DUFRESNE, A., DUPEYRE, D., VIGNON, M.R. Cellulose Microfibrils from Potato Tuber Cells: Processing and Characterization of Starch–Cellulose Microfibril Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 2080-2092, 2000.

ELAZZOUZI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J. L. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 57–65, 2008.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. M.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **J Mater Sci**, v. 45, p. 1–33, 2009.

FENGEL, D.; WENEGER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**, Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FAVIER, V.; et al. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. **Polymer for Advanced Technology**, v. 6, p. 351-355, 1995.

FUJISAWA, S.; OKITA, Y.; FUKUZUMI, H; SAITO, T.; ISOGAI, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 579–583, 2011.

FRONE, A. N.; PANAITESCU, D. M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin**, v. 73, p. 133-152, 2011.

GILLIS, P. P. The elastic constants of cellulose. **Cellulose Chemistry Technology**, v. 4, p. 123–135, 1970.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, vol. 110, nº 6, p. 3479-3500, 2010.

HABIBI, Y., FOULON, L., AGUIÉ-BÉGHIN, V., MOLINARI, M., DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, p. 388-397, 2007.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H.; NOGI, N. Optically transparent composites reinforced with plant fibre-based nanofibres. **Applied Physics A: Material Science & Processing**, v. 81, p. 1109–1112, 2005.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, v. 89, p. 461–466, 2007.

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1022–1026, 2008.

JANARDHANAN, S; SAIN, M. Isolation of cellulose microfibrils - an enzymatic approach. **Bioresources**, v. 1, p. 176–188, 2006.

JONOBI, M.; HARUN, J.; SHAKERI, A.; MISRA, M.; OKSMAND, K. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResources**, v. 4, n. 2, p. 626-639, 2009.

KIMURA, S.; LAOSINCHAI, W.; ITOH, T.; CUI, X.; LINDER, C.R.; BROWN JR., R. M. Immunogold labeling of rosette terminal cellulose-synthesizing complexes in the vascular plant *Vigna angularis*. **The Plant Cell**, v. 11, p. 2075–2086, 1999.

KOLAKOVIC, R.; PELTONEN, L.; LAAKSONEN, T.; PUTKISTO, K.; LAUKKANEN, A.; HIRVONEN, J. Spray-Dried Cellulose Nanofibers as Novel Tablet Excipient. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, v. 12, n. 4, p. 1366-1373, 2011.

KARUS, M.; GAHLE, G. C. **Use of natural fibres in composites for German automotive production from 1999 till 2005**. Nova-Institut, 2006.

LEÃO, A. L. Produção de compósitos não estruturais a base de lignocelulósicos. p.147. **Tese (Doutorado)**. FCA- UNESP, Botucatu, 1997.

LEAO, A. L.; SARTOR, S.; CARASCHI, J. Natural Fibers Based Composites Technical and Social Issues. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 448, p. 161-177, 2005.

LEÃO, A. L.; et al. **Pulping natural fibers as a raw material aiming the production of nanocellulose nanocomposites**. In: PROCEEDINGS OF THE SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIVE NATURAL FIBRE COMPOSITES FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS, Roma, 2009.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302–325, 2014.

LU, P.; HSIEH, Y.L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. **Carbohydr Polym**, v. 82, p. 329–336, 2010.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, n. 11, p. 1101-1107, 2005.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.

MILEWSKI, J. V. **Whiskers**. In **Concise encyclopedia of composite materials**; Kelly, A., Ed.; Pergamon: New York, pag. 311-314, 1994.

MOREIRA, M. R. Natureza das interações celulose-água. **Dissertação** (Mestrado). São Carlos, IFSC/USP, 70 p., 2009.

MORÁN, J. I.; et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibres. **Cellulose**, v. 15, p. 149–159, 2008.

NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480– 488, 2013.

OKE, I. Nanoscience in nature: cellulose nanocrystals. **Studies by Undergraduate Researchers at Guelph**, v. 3, n. 2, p. 77-80, 2010.

PÄÄKKÖ et al., Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.

SAITO, T.; NISHIYAMA, Y, PUTAUX, J-L.; VIGNON, M.; ISOGAI, A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1687–1691, 2006.

SAITO, T.; KIMURA, S.; NISHIYAMA, Y.; ISOGAI, A. Cellulose nanofibres prepared by TEMPO mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2485–2491, 2007.

SAITO, T.; HIROTA, M.; TAMURA, N.; KIMURA, S.; FUKUZUMI, H.; HEUX, L.; ISOGA, A. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 1992–1996, 2009.

SAKURADA, I.; NUKUSHINA, Y.; ITO, T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 57, p. 651–660, 1962.

SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, n° 71, p. 382–387, 2011.

SOUZA, S. F.; Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA. **Dissertação** (Mestrado). UNESP, 80 p., 2010.

SONESSO, M.F.C. **Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa kraft**. Dissertação (Mestrado). Florianópolis – UFSC. 111p. 2011.

SIRO, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, p. 459–494, 2010.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728-765, 2010.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose: cellulose whisker. **O Papel**, v. 70, n° 7, p. 34-52, 2009.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2.ed. London: Academic, 1993. 293p.

SYVERUD, K.; CARRASCO, G.C.; TOLEDO, J.; TOLEDO, P.G. A comparative study of Eucalyptus and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84 p. 1033–1038, 2011

TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. Theoretical evaluation of 3-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen-bonds. **Polymer**, v. 32, p. 1516–1530, 1991.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da madeira de *Pinus* sp.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2013. 124p.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, 2010.

ZIMMERMANN, T.; POHLER E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, p. 754-761, 2004.

WANG, B.; SAIN, M.; OKSMAN, K. Chemical and structural characterization of sisal fibers from *Agave sisalana* variety. **Applied Composites Materials**, v. 14, p. 89, 2007.

YU, M.; YANG, R.; HUANG, L.; CAO, X.; YANG, F.; LIU, D. Preparation and characterization of bamboo nanocrystalline cellulose. **BioResources**, v. 7, nº 2, 1802-1812, 2012.

FDA, Understanding How the FDA Regulates Food Additives and GRAS Ingredients - <https://www.fda.gov/food/food-additives-and-gras-ingredients-information-consumers/understanding-how-fda-regulates-food-additives-and-gras-ingredients#GRAS>, (Acesso em 15/08/2025)

FDA, Food Additives and GRAS Ingredients - Information for Consumers, <https://www.fda.gov/food/food-ingredients-packaging/food-additives-and-gras-ingredients-information-consumers>, (Acesso em 15/08/2025)

FDA, Federal Food, Drug, and Cosmetic Act (FD&C Act), <https://www.fda.gov/regulatory-information/laws-enforced-fda/federal-food-drug-and-cosmetic-act-fdc-act>, (Acesso em 15/08/2025)

FDA, Inventory of Food Contact Substances Listed in 21 CFR, <https://www.fda.gov/food/packaging-food-contact-substances-fcs/inventory-food-contact-substances-listed-21-cfr> (Acesso em 15/08/2025)

Mana Cosméticos e Acessórios - A Evolução dos Cosméticos: Inovações e Novos Ingredientes, <https://manacosmeticos.com.br/blog/a-evolu--o-dos-cosm-ticos--inova--es-e-novos-ingredientes> (Acesso em 15/08/2025)

CFR – Code Federal Regulations, Title 21, <https://www.ecfr.gov/current/title-21/chapter-I/subchapter-G/part-700>, (Acesso em 15/08/2025)

FDA, Drugs@FDA Glossary of Terms, <https://www.fda.gov/drugs/drug-approvals-and-databases/drugsfda-glossary-terms> (Acesso em 15/08/2025)