



**CLEYSON SANTOS DE PAIVA**

**VALORIZAÇÃO DO CIPÓ-TÍTICA (*HETEROPSIS  
FLEXUOSA*) E ÓLEO DE ANDIROBA  
(*CARAPA GUIANENSIS*) PARA A PRODUÇÃO DE FILMES  
CELULÓSICOS  
FUNCIONALIZADOS**

**LAVRAS - MG  
2024**

**CLEYSON SANTOS DE PAIVA**

**VALORIZAÇÃO DO CIPÓ-TITICA (*Heteropsis flexuosa*) E ÓLEO DE ANDIROBA  
(*Carapa guianensis*) PARA A PRODUÇÃO DE FILMES CELULÓSICOS  
FUNCIONALIZADOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais para obtenção do título de Doutor.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marali Vilela Dias (UFLA) – Brasil

Orientadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiana da Silva Felix (UFLA) – Brasil

Coorientadora

**LAVRAS - MG  
2024**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Paiva, Cleyson Santos de.

Valorização do cipó-titica (*Heteropsis flexuosa*) e óleo de andiroba (*Carapa guianensis*) para a produção de filmes celulósicos funcionalizados / Cleyson Santos de Paiva. - 2024.

79 p.

Orientador(a): Marali Vilela Dias.

Coorientador(a): Fabiana da Silva Felix.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2024.

Bibliografia.

1. Biopolímeros. 2. Biodegradação. 3. Nanotecnologia. I. Dias, Marali Vilela. II. Felix, Fabiana da Silva. III. Título.

**CLEYSON SANTOS DE PAIVA**

**VALORIZAÇÃO DO CIPÓ-TITICA (*Heteropsis flexuosa*) E ÓLEO DE ANDIROBA  
(*Carapa guianensis*) PARA A PRODUÇÃO DE FILMES CELULÓSICOS  
FUNCIONALIZADOS**  
**VALUATION OF CIPÓ-TITICA (*Heteropsis flexuosa*) AND ANDIROBA OIL (*Carapa  
guianensis*) FOR THE PRODUCTION OF FUNCTIONALIZED CELLULOSE FILMS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Ciência e Tecnologia de Alimentos para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 09 de maio de 2024.  
Dr. Mário Vanoli Scatolino UFERSA  
Dr. Matheus Cordazzo Dias UEAP  
Dr. Danilo Wisky Silva UFLA  
Dr. Mário Guimarães Junior CEFET/MG

Dr<sup>a</sup>. Marali Vilela Dias UFLA  
Orientadora

**LAVRAS - MG  
2024**

## AGRADECIMENTOS

É com profunda emoção e imensa gratidão que expresso meus agradecimentos a todos que tornaram possível a conclusão deste trabalho de pesquisa e, por conseguinte, a realização do meu doutorado, entre elas temos: Adriano Mascarenhas, Mario Scatolino, Marali Dias, Gustavo Tonoli, Danillo Wisky, Felipe Gomes, Carine Setter, Rafael Lago, Ianca Borges, Matheus Dias, Fabiana Felix, Francisco Tarcísio, Arielle Sayame Castro Uchôa, Vilma Gregolon Santos, Claubenil Sebastião Botelho de Paiva, Neuza, Hedoelson, Helen Santos de Paiva, Wanderson Santos de Paiva, Valentim, Philippe Paul Robert Batardiere e Célia Paiva. Esta jornada foi desafiadora, repleta de descobertas e aprendizados, e não teria sido possível sem o apoio generoso e dedicado de muitas pessoas e instituições.

Em primeiro lugar, quero expressar minha sincera gratidão a minha orientadora, Marali Vilela Dias, cuja orientação sábia, paciência e encorajamento constante foram fundamentais para o desenvolvimento desta tese. Sua expertise e comprometimento com a excelência acadêmica foram fontes de inspiração, guiando-me em cada etapa do processo de pesquisa.

À banca examinadora, agradeço a avaliação criteriosa e valiosas contribuições que enriqueceram significativamente o conteúdo desta. Suas observações e sugestões foram essenciais para aprimorar a qualidade do trabalho e ampliar sua relevância no contexto acadêmico.

Meus sinceros agradecimentos se estendem aos colegas de laboratório e aos amigos que compartilharam suas ideias, experiências e apoio ao longo deste percurso. Suas contribuições foram inestimáveis, tornando a jornada mais rica em experiências e mais prazerosa.

À minha família, expresso minha profunda gratidão pelo amor incondicional, compreensão e apoio constante. Seu encorajamento foi minha âncora nos momentos desafiadores, e seu orgulho nas minhas conquistas foi minha fonte de motivação.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e todos os seus colaboradores, agradeço a infraestrutura, recursos e ambiente propício à pesquisa. Agradeço também às agências de fomento que tornaram possível a realização deste projeto.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais (PPGBIOMAT), ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (PPGCTM), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Rede Brasileira de Pesquisa em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos (RELIGAR) e à Universidade do Estado do Amapá (UEAP) pelo apoio, incentivo e ajuda.

## RESUMO

O crescente uso de polímeros derivados de petroquímicos, como os plásticos, pode causar danos ambientais significativos, desestabilizando ecossistemas, uma vez que são frequentemente descartados de forma inadequada, resultando na poluição de ecossistemas terrestres e aquáticos. Uma alternativa para reduzir esses impactos é a adoção de polímeros com fonte natural, como a celulose, presente em vários vegetais. A pesquisa sobre a produção, caracterização e aplicação em escalas nanométricas da celulose, especificamente as nanofibrilas celulósicas (NFC), está crescendo devido seu potencial para produção de filmes, com o intuito de oferecer soluções sustentáveis. O uso de matérias-primas ainda pouco exploradas aumenta o apelo sustentável, sendo o cipó-titica (Hf) um material viável nesse contexto. Algumas substâncias, como os óleos vegetais, podem ser adicionadas aos filmes para conferir propriedades funcionais. Um exemplo é o óleo de andiroba, conhecido por suas propriedades antibacterianas e inseticidas. Este estudo produziu e caracterizou filmes à base de cipó-titica funcionalizados com óleo de andiroba, avaliando suas propriedades mecânicas, de barreira, biodegradabilidade e atividade antioxidante. Os filmes de Hf foram estabilizados com 5% (m/m) de Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e adicionados com diferentes concentrações de óleo de andiroba (OA) emulsionados com 2% (m/m) de *Tween* 80:0, 1, 3 e 5%, sendo os percentuais em função do teor de sólidos de Hf em 1%. A adição de óleo de andiroba elevou a viscosidade das suspensões e alterou as propriedades físicas dos filmes. O uso do óleo de andiroba resultou na formação de filmes com menor degradação em meio aquoso, maior ângulo de contato e menor capacidade de molhamento, embora apresentassem uma permeabilidade considerável ao vapor de água. O filme denominado *An1* exibiu caráter hidrofóbico, com um ângulo de contato superior a  $93,07^\circ$ , e uma resistência à perfuração mais elevada de  $6.70 \text{ N mm}^{-1}$ . Por outro lado, os filmes *An3* exibiram maior transparência e biodegradabilidade, enquanto os filmes *An5* resultaram em películas mais opacas com uma temperatura de degradação térmica superior e atividade antioxidante elevada. Os filmes derivados de fibras de Hf funcionalizados com óleo de andiroba demonstraram potencial como materiais de embalagem para produtos leves e com baixo teor de umidade, devido às suas propriedades térmicas e de barreira adequadas.

**Palavras-chave:** Biopolímeros. Biodegradação. Consumo energético. Nanotecnologia.

## ABSTRACT

The increasing use of petrochemical-derived polymers, such as plastics, can cause significant environmental damage, destabilizing ecosystems, as they are often improperly disposed of, leading to pollution of both terrestrial and aquatic ecosystems. An alternative to mitigate these impacts is the adoption of polymers from natural sources, such as cellulose, found in various plants. Research on the production, characterization, and application of cellulose at nanometric scales, specifically cellulose nanofibrils (NFC), is growing due to their potential for producing films, aiming to provide sustainable solutions. The use of underexplored raw materials enhances sustainability appeal, with titica vine (Hf) being a viable material in this context. Some substances, such as vegetable oils, can be added to the films to confer functional properties. An example is andiroba oil, known for its antibacterial and insecticidal properties. This study produced and characterized films based on titica vine functionalized with andiroba oil, evaluating their mechanical, barrier, biodegradability, and antioxidant activity properties. The Hf films were stabilized with 5% (w/w) Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC) and added with different concentrations of andiroba oil (AO) emulsified with 2% (w/w) Tween 80: 0, 1, 3, and 5%, with percentages based on the solid content of Hf at 1%. The addition of andiroba oil increased the viscosity of the suspensions and altered the physical properties of the films. The use of andiroba oil resulted in the formation of films with less degradation in aqueous media, a higher contact angle, and a lower wetting capacity, although they exhibited considerable water vapor permeability. The An1 film exhibited hydrophobic character, with a contact angle greater than  $93.07^\circ$ , and higher puncture resistance of  $6.70 \text{ N mm}^{-1}$ . On the other hand, the An3 films showed greater transparency and biodegradability, while the An5 films resulted in more opaque films with a higher thermal degradation temperature and elevated antioxidant activity. Films derived from Hf fibers functionalized with andiroba oil demonstrated potential as packaging materials for lightweight and low moisture content products, due to their suitable thermal and barrier properties.

**Keywords:** Biopolymers. Biodegradation. Energy consumption. Nanotechnology. Andiroba oil. Cipó-titica.

## **INDICADORES DE IMPACTO**

A pesquisa sobre a funcionalização de micro/nanofibrilas de celulose (MFC/NFC) de *Heteropsis flexuosa* com óleo de andiroba para produzir filmes de embalagens tem impactos significativos em várias áreas. Socialmente, promove o uso sustentável de recursos da Amazônia, criando empregos e incentivando a conservação ambiental. Tecnicamente, desenvolve filmes biodegradáveis com propriedades melhoradas, como resistência e hidrofobicidade, que podem substituir plásticos convencionais e reduzir o impacto ambiental. Economicamente, pode criar uma nova cadeia de valor, diminuir custos de produção e estimular a economia local. Culturalmente, valoriza o conhecimento tradicional e fortalece a identidade cultural da região, promovendo a colaboração entre cientistas e comunidades locais. Em resumo, a pesquisa promove um futuro mais sustentável e integrado, com desenvolvimento social, avanços tecnológicos, crescimento econômico e valorização cultural.

## **IMPACT INDICATORS**

The research on the functionalization of micro/nanofibrils of cellulose (MFC/NFC) from *Heteropsis flexuosa* with andiroba oil to produce packaging films has significant impacts in various areas. Socially, it promotes the sustainable use of Amazonian resources, creating jobs and encouraging environmental conservation. Technologically, it develops biodegradable films with improved properties, such as strength and hydrophobicity, which can replace conventional plastics and reduce environmental impact. Economically, it can create a new value chain, lower production costs, and stimulate the local economy. Culturally, it values traditional knowledge and strengthens the cultural identity of the region, promoting collaboration between scientists and local communities. In summary, the research promotes a more sustainable and integrated future, with social development, technological advancements, economic growth, and cultural appreciation.

## LISTA DE FIGURAS

### SEGUNDA PARTE

#### MANUSCRITO

Figure 1. Flowchart of the production stages of MFC/NFC films with andiroba oil.....	50
Figure 2. Chemical and physical composition of <i>H. flexuosa</i> fibers. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.....	56
Figure 3. Energy consumption with the increasing number of passes through mechanical fibrillation. The arrow indicates the passage in which the MFC/NFC presented a gel appearance.....	57
Figure 4. Particles homogeneity of MFC/NFC from <i>H. flexuosa</i> .....	58
Figure 5. Typical SEM image and diameter distribution of MFC/NFC.....	59
Figure 6. Dispersion of MFC/NFC suspensions (0.1% wt) at 0 – 8 h and 24 h.....	60
Figure 7. Viscosity of MFC/NFC from <i>Heteropsis flexuosa</i> with andiroba oil. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.....	61
Figure 8. SEM micrographs of the films: (a and b) Control; (c and d) <i>An1</i> ; (e and f) <i>An3</i> ; (g and h) <i>An5</i> . The Left side corresponds to the surface and the right to the transversal region (magnification 25k).....	62
Figure 9. Typical FTIR spectra of the films from MFC/NFC and andiroba oil.....	63
Figure 10. Typical X-ray diffraction spectra of MFC/NFC of <i>H. flexuosa</i> and andiroba oil.....	64
Figure 11. Transmittance and transparency of the films from MFC/NFC and andiroba oil.....	65
Figure 12. Thermal degradation of the films. a) mass loss with increasing temperature; and b) first derivative of TGA (DTG).....	66
Figure 13. Degradation in water of films. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.....	67
Figure 14. Average values and standard deviation of: (a) contact angle and (b) film wettability. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.....	69

Figure 15. Average values and standard deviation of: (a) tensile strength; (b) Young's Modulus; (c) elongation at break; and (d) puncture force. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.....	70
Figure 16. Antioxidant activity of the films. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.....	71
Figure 17. Biodegradation of films in the soil for 28 days.....	72

## LISTA DE TABELAS

### SEGUNDA PARTE

#### MANUSCRITO

Table 1. Treatments evaluated with different concentrations of andiroba oil added to MFC/NFC of <i>H. flexuosa</i> .....	49
Table 2. Average values and standard deviation of film thickness, grammage, bulk density and porosity.....	61
Table 3. Crystalline fraction (CF) and crystallite size (CS) for MFC/NFC of <i>H. flexuosa</i> with andiroba oil.....	64
Table 4. Opacity and color of the films.....	65
Table 5. Average values and standard deviation for water vapor transmission rate (WVTR), water vapor permeability (WVP) and grease resistance.....	68

## SUMÁRIO

<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	<b>13</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
3.1 Cipó-titica .....	17
3.2 Óleo de andiroba.....	17
3.3 Pré-tratamentos químicos das fibras celulósicas .....	20
3.4 Fibrilação mecânica da celulose: aspectos gerais e desafios .....	22
3.5 Nanofibrilas celulósicas e embalagens .....	24
3.6 Filmes funcionalizados .....	28
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>30</b>
<b>SEGUNDA PARTE</b> .....	<b>45</b>
<b>MANUSCRITO - Andiroba oil (<i>Carapa guianensis</i> Aubletet) as functionalizing agent for titica vine (<i>Heteropsis flexuosa</i>) nanofibril films: biodegradable products from species native to the Amazon region</b> .....	<b>45</b>
<b>1. Introduction</b> .....	<b>46</b>
<b>2. Material and Methods</b> .....	<b>47</b>
2.1. Obtainment of materials .....	47
2.2. Alkaline treatment of fibers .....	47
2.3. Characterization of the fibers .....	47
2.4. Production of cellulose micro/nanofibrils (MFC/NFC) .....	47
2.5. Energy consumption of MFC/NFC production .....	48
2.6. Microstructural analysis of suspensions .....	48
2.7. Stability of MFC/NFC suspension .....	49
2.8. Viscosity of the suspensions .....	49
2.9. Production of the MFC/NFC films .....	49
2.10. Physical and morphological properties of the films .....	50
2.11. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) .....	51

2.12. X-ray diffraction (XRD) .....	51
2.13. Light transmission and transparency of the films .....	51
2.14. Coloration and opacity of the films .....	52
2.15. Thermal degradation of the films.....	52
2.16. Degradation in water of the films .....	53
2.17. Barrier to water vapor and grease.....	53
2.18. Contact angle and wettability of the films .....	54
2.19. Mechanical properties of the films.....	54
2.20. Antioxidant activity .....	54
2.21. Biodegradation of films .....	55
2.22. Data analysis .....	55
<b>3. Results and Discussion .....</b>	<b>55</b>
3.1. Chemical and physical characterization of the fibers .....	55
3.2. Energy consumption .....	57
3.3. Microstructure of the suspensions .....	58
3.4. Stability of the suspensions .....	59
3.5. Viscosity of the suspensions .....	60
3.6. Physical and morphological properties of the films .....	61
3.7. Fourier transformed infrared spectrometry (FTIR) .....	62
3.8. X-Ray Diffraction (XRD) .....	63
3.9. Transmittance and transparency of the films .....	65
3.10. Opacity and color of the films .....	65
3.11. Thermal degradation of films.....	66
3.12. Degradation in water of the films .....	67
3.13. Barrier to water vapor and grease resistance .....	68
3.14. Contact angle and wettability of the films .....	68
3.15. Mechanical properties of the films.....	69
3.16. Antioxidant activity of films .....	70
3.17. Biodegradability of films .....	71
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>72</b>
<b>Acknowledgments.....</b>	<b>73</b>
<b>Funding.....</b>	<b>73</b>
<b>References.....</b>	<b>73</b>

## PRIMEIRA PARTE

### 1. INTRODUÇÃO

A Floresta Amazônica apresenta grande variedade de matérias-primas que podem ser exploradas para a produção de materiais de valor agregado, de acordo com os princípios da gestão sustentável, obtendo melhores alternativas ambientais e sociais. Destarte, a Floresta oferece uma ampla gama de espécies de madeira, fonte de biopolímeros, como a celulose e biodegradáveis, como o cipó-titica, e outros produtos florestais não madeireiros como óleos (PENA et al., 2021). Entre os óleos extraíveis, destaca-se o de andiroba (*Carapa guianensis* Aubletet).

O cipó-titica [*Heteropsis flexuosa* (Kunth) G.S. Bunting)] é uma matéria prima utilizada para produção de utensílios para diversas aplicações, entre elas as domésticas, de forma artesanal (COSTA, BEITUM, 2020). Material este que impulsiona a economia do estado do Amapá, onde se estima uma produção de até 60 toneladas por ano de fibras advindas das raízes aéreas da *Heteropsis flexuosa* (Kunth) G.S. Bunting) - (Hf).

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), em parceria com outras instituições públicas do Amapá, vem desenvolvendo estudos na busca de um método adequado, que preserve as plantas-mães de Hf, possibilitando ciclos de coleta da mesma área a cada 5 anos, garantindo a longevidade e a preservação das florestas (SANTOS, 2018).

O óleo de *Carapa Guianensis* Aubletet (ao) não exige a queda da sua espécie para extração, mantendo as árvores em estado constante de produção. Este óleo desperta interesse devido seu potencial de desenvolvimento fitoterápico para produção de cosméticos (UITTERHAEGEN; EVON, 2017), repelentes de insetos (BRITO et al., 2020), alimentícia e farmacêutica (LIRA et al., 2021), para tratamento de ectoparasitas, potencializador de atividade respiratória dos microrganismos do solo, facilitando sua degradação (COSTA-SILVA et al., 2008), podendo ser utilizado para funcionalizar filmes de nanofibrilas de celulose (NFC) para serem aplicados como embalagens ativas.

As NFC, são unidades fibrilares que resultam da desconstrução da parede celular e de cadeias de celulose, lineares, com dimensões nanométricas entre 1 e 100 nm e baixa densidade (1,566 g/cm<sup>3</sup>) (ARIFFIN et al., 2018). Devido à sua alta resistência mecânica, grande superfície específica, baixa toxicidade e alta biodegradabilidade a NFC têm sido exploradas para a produção de filmes nanoestruturados e nanocompósitos, como o caso da utilização do açaí (SCATOLINO et al., 2022), a fibra de pseudocaule de banana (GUIMARÃES et al. 2021), a

de juta (FONSECA et al. 2021), a de palmeira de dendezeiro (OKAHISA et al. 2018), a de sisal (SANTANA et al. 2017), a de bambu (GUIMARÃES Jr et al. 2015), entre outros. Esse material pode ser utilizado em vários tipos de aplicações, entre elas: encapsulação de fármacos (KUPNIK et al., 2020); produção de embalagens e filmes (AHANKARI et al., 2021); fabricação de filmes magnéticos (ARANTES et al., 2019); na indústria têxtil (SAREMI et al., 2020); e como reforço para matrizes poliméricas (MÜLLER et al., 2020).

É possível obter NFC, pela desconstrução da parede celular, de origem vegetal por meio de processos químicos, como a hidrólise ácida (NCC) ou por meio de processos mecânicos, que incluem a microfluidização (PERRIN et al., 2020), a sonicação (WU et al., 2021), a homogeneização de alta pressão (KARINA et al., 2020) e a fibrilação mecânica (ZENG et al., 2020). Processos estes, como os mecânicos, que são mais acessíveis devido a maior existência desses equipamentos em universidades, que ainda necessitam de mais pesquisas para redução de custos (ESPINOSA et al., 2019) e novas tecnologias para estabilização das NFC durante o processo de obtenção dos filmes por casting; (SCATOLINO et al., 2022).

A flexibilidade da celulose durante processamento, abre caminho para sua personalização em variadas aplicações, expandindo suas possibilidades no avanço de produtos inovadores. Um exemplo é a hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e as nanofibrilas celulósicas (NFC), que demonstram promissor potencial. A HPMC, por exemplo, desempenha um papel crucial na indústria alimentícia como emulsificante, estabilizante, suspensor (permitindo que as partículas sejam distribuídas de uma forma mais homogênea, dificultando sua decantação) e formador de filme (TUDOROIU et al., 2021). Os filmes produzidos a partir de HPMC apresentam notável resistência a óleos e gorduras, além de serem flexíveis, transparentes, sem odor e sabor. No entanto, é importante ressaltar que eles podem exibir uma resistência mecânica moderada (LARSSON et al., 2017).

A literatura mostra claramente o potencial do OA para oferecer propriedades antibacterianas (BRAGA et al, 2020), antiparasitárias, podendo ser utilizado como repelente (HENRIQUES; PENIDO, 2014) e inseticida (LIN et al., 2021) se adicionado ao filme de NFC, entre muitos pesquisadores como Mendonça et al. (2022) e Melo et al. (2021) têm se comprometido a estudar a composição química deste óleo. No entanto, há uma falta de evidências científicas claras sobre seu papel nas propriedades mecânicas, colorimétricas e barreiras dos filmes, o que é extremamente importante nas aplicações de embalagens. Caracterizações em suspensões, como estabilidade, e em filmes funcionalizados com óleos,

como propriedades mecânicas, aparecem como novidade, uma vez que essas condições não são amplamente encontradas na literatura.

A incorporação de óleos naturais em filmes e compósitos nanoestruturados se mostra possível pela utilização de surfactante e emulsificante, encontrado também como (*Tween 80*), também denominado como polisorbato 80, é uma substância química líquida a condições normais de temperatura e pressão comercialmente utilizado pela indústria de alimentos (YING et al, 2013), que é anfipático (AIZAWA, 2009), promovendo a ligação entre moléculas que possuem uma extremidade polar (hidrofílica) e uma extremidade apolar (hidrofóbica) (SCATOLINO et al., 2022).

Por isso, este estudo propôs o uso de nanofibrilas de celulose do cipó-titica funcionalizados com óleo de andiroba para a produção de filmes com potencial em embalagens funcionais, sendo avaliadas suas características físicas, propriedades mecânicas e de barreira, biodegradabilidade e atividade antioxidante.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar filmes de nanofibrilas celulósicas a base de cipó-titica funcionalizados com óleo de andiroba, visando a obtenção de embalagens ativas biodegradáveis e a valorização de espécies nativas.

### 2.2 Objetivos específicos

1. Levantar a densidade, teores de extrativos, lignina, holocelulose, celulose e hemicelulose das fibras de cipó-titica.
2. Verificar o consumo energético da produção das nanofibrilas celulósicas.
3. Avaliar a microestrutura, estabilidade e viscosidade de suspensões de nanofibrilas celulósicas de *Heteropsis flexuosa* (Kunth) G.S. Bunting, adicionadas de HPMC e *Tween 80* com diferentes concentrações de óleo de *Carapa guianensis* Aubletet.
4. Avaliar as propriedades físicas como porosidade, densidade, gramatura e espessura, a microestrutura e morfológicas, bem como os grupos funcionais, a cristalinidade, as propriedades óticas de transmitância, transparência, opacidade e colorimetria, propriedades térmicas, sua degradação em água, propriedade de barreira ao vapor de água, barreira ao oxigênio e a gorduras, além da propriedade de superfície: hidrofobicidade/hidrofilicidade (ângulo de contato), molhabilidade, e propriedades mecânicas: tração e punctura, capacidade antioxidante e biodegradação dos filmes de NFC produzidos a partir das polpas de *Heteropsis flexuosa*.

### **3. REFERENCIAL TEÓRICO**

Esta seção busca explorar e discutir os principais conceitos, teorias e estudos relevantes que informam e sustentam a investigação em curso.

#### **3.1 Cipó-titica**

O cipó-titica pertence à família *Araceae*, enraizada na Amazônia. De suas raízes aéreas são extraídas fibras naturais que são empregadas na confecção de móveis artesanais, utensílios, cestos e outros objetos domésticos. Esse cipó apresenta uma particularidade interessante, pois emite raízes aéreas extensas que se estendem desde a parte superior das plantas hospedeiras até o solo, alcançando um comprimento impressionante de até 30 metros (CARVALHO et al., 2015).

A remoção da casca do cipó-titica resulta em um rendimento de aproximadamente 30% das fibras, o que possui significativa relevância econômica para o estado do Amapá, atualmente o maior produtor. Estima-se que a produção anual de cipó-titica sem casca por hectare varie entre 0,5 e 3,0 quilogramas (SANTOS, 2018). No interior do estado do Pará, no município do Xingú, a Hf é comercializada por R\$ 1,00/kg para o setor atacadista, que o revende em outras regiões do estado por R\$ 5,94/kg. O consumidor final local pode adquiri-lo por R\$ 6,39/kg, resultando em um preço aproximado de R\$ 350,00 por uma cadeira (IDEFLORBIO, 2011).

Os intermediários transportam de forma clandestina as fibras para o centro-sul do país, onde são utilizadas por indústrias de móveis de luxo, resultando em produtos de alto valor agregado, como cadeiras que chegam a custar R\$ 4.500,00 quando produzidas em série pelas indústrias do centro-sul brasileiro. De acordo com a literatura, há falta de incentivo e estudos que valorizem o cipó-titica, o que evidencia a necessidade de políticas públicas que visem manter os ganhos provenientes da extração dessa planta no estado do Amapá. Atualmente, os intermediários, que geralmente residem no sul e sudeste do Brasil, obtêm lucros em torno de 500% em relação à população que extrai e processa o cipó (CARVALHO et al., 2015).

#### **3.2 Óleo de andiroba**

Muitas plantas medicinais desempenham papel importante, em países que predominam a medicina tradicional, como em países subdesenvolvidos (SILVA et al, 2023). Muitos compostos produzidos pelo metabolismo das plantas ainda são desconhecidos (AMORIM et

al., 2020). Logo, estudos sobre as plantas medicinais se fazem necessários (MALHOTRA et al., 2021).

Com essa diversidade, o Brasil se destaca por apresentar um rico acervo de espécies vegetais da Terra. Assim, a busca de compostos bioativos alternativos, como fármacos naturais é interesse de empresas farmacêuticas e de pesquisadores e, também pode contribuir com melhores resultados de desenvolvimento para as regiões que os tiverem (VEIGA JUNIOR; YAMAGUCHI, 2022).

Dentre a vasta diversidade de espécies nativas com potencial para uso como agentes funcionalizadores, a família do gênero *Carapa*, se destaca. Suas sementes possuem triacilgliceróis, com elevada concentração de ácidos graxos insaturados, como: ácidos oleico, palmítico, esteárico e linoleico, e uma fração insaponificável composta principalmente por limonóides, que são marcadores quimiotaxonômicos da Família Meliaceae (CABRAL et al., 2013). A riqueza metabólica apresentada por essas espécies tem impulsionado a ampliação das pesquisas químicas em várias variedades desse gênero, destacando-se especialmente a *Carapa guianensis* Aubletet, conhecida como “Andiroba” na região Norte do Brasil (SANTOS et al., 2021).

A andiroba é uma árvore amplamente distribuída na floresta amazônica e em regiões de solo rico e pântanos de vários países da América do Sul e Caribe. É encontrada principalmente em várzeas sazonais e áreas úmidas ao longo dos igapós na Amazônia brasileira. A andiroba é facilmente cultivada e tem potencial para auxiliar na recuperação de áreas degradadas (FERRAZ et al., 2002).

Segundo Hammer e Johns (1993) o óleo de andiroba (OA), amplamente utilizado no Brasil, é conhecido por suas propriedades medicinais na cura de doenças de pele e também como repelente natural de insetos. As comunidades indígenas da floresta amazônica têm utilizado diversas partes da planta *Carapa guianensis*, como cascas, flores, folhas e sementes, para tratar uma variedade de doenças.

O óleo de semente de andiroba é amplamente utilizado na medicina tradicional da Amazônia e na América do Sul, devido aos seus efeitos curativos (SILVA, 2018). É reconhecido por seu alto potencial anti-inflamatório e analgésico (SILVA et al., 2010). O óleo contém derivados de ácidos graxos saponificáveis, como ácido oleico, palmítico, esteárico e linoleico, além de vitaminas, minerais, bem como 5% de material insaponificável, metabólitos tetranortriterpenóides conhecidos como limonóides, como 17  $\beta$ -hidroxiazadiradiona, xiloccesin k, gedunin, 6-  $\alpha$ -acetoxigedunina, 7-desacetoxi-7-oxogedunina, 1,2-di-hidro-3 $\beta$ -hidroxi-7-

desacetoxi-7-oxogedunina e angolensato de metila. A análise química do óleo de andiroba atribuiu as propriedades antiinflamatórias, antiparasitárias e repelentes de insetos à presença de limonóides (HENRIQUES, PENIDO; 2014).

O óleo de andiroba é amplamente disponível em drogarias, farmácias de manipulação, lojas de produtos naturais e cosméticos no Brasil (NONATO et al., 2018). Além disso, é bastante comercializado em mercados da região no Amapá e utilizado como insumo para indústrias farmacêuticas e cosméticas na Europa e nos Estados Unidos (MENDONÇA, FERRAZ; 2006). Todos os componentes da andiroba são aproveitados, onde boa parte que é utilizada na fabricação de sabão, velas e sabão (MORAES et al., 2019). O óleo de andiroba tem propriedades repelentes de insetos (LOURENÇO et al., 2017) e pode ser utilizado na indústria cosmética, alimentícia e têxtil (AMARAL, FIERRO; 2013). Na área de cuidados com a pele, o óleo de andiroba possui propriedades hidratantes e auxilia na regeneração da pele (MELO et al., 2021). Pode ser aplicado topicamente várias vezes ao dia para tratar erupções cutâneas, dores, lesões musculares/articulares, feridas, picadas de insetos, furúnculos e úlceras (NAYAK et al., 2011).

Também é utilizado na produção de xampus, óleos corporais, perfumes, produtos de higiene pessoal e beleza (DJENONTIN et al., 2012), e pode ser empregado como alimento funcional ou corante na indústria têxtil (SOUSA et al., 2019).

A extração do óleo de andiroba pode ser feita de duas maneiras: o método artesanal, realizado por extrativistas em comunidades da região Norte que não têm acesso à energia elétrica, e o método industrial, que envolve a utilização de prensagem mecânica (SOUSA et al., 2019).

O processo artesanal possui as etapas de: coleta e seleção das sementes, preparo da massa e extração do óleo. Em seguida as sementes são lavadas e cozidas a cerca de 90 °C (MENDONÇA, FERRAZ; 2007). Depois, colocados à sombra para descansar por dias. Assim, o óleo começa a sair, então as sementes são separadas das cascas e socadas no pilão (SILVA et al., 2023). Eles são moldados em massas esféricas e colocados ao sol para liberar gradualmente o óleo por gotejamento (SOUSA et al., 2019). Por não existir padronização nos procedimentos de extração, os relatos de rendimento da produção de óleo variam muito, podendo ser necessário usar de 2 a 30 Kg de sementes para obter um litro de óleo (SILVA et al., 2010).

O processo de extração em grande escala é realizado de forma contínua e ambientalmente sustentável, sem a necessidade de adição de solventes orgânicos (MENDONÇA; ALMEIDA, 2020). Inicia-se picando as sementes, que são colocados em estufa

de 60–70 °C até atingirem 8% de umidade. Na sequência, é prensado na prensa hidráulica a uma temperatura de 90 °C (SOUZA et al., 2006). Porém, segundo Mendonça e Almeida (2020), a prensagem é fria. Este último processo resulta em uma quantidade de óleo raramente superior a 30% do peso da semente com 8% de umidade (SOUZA et al., 2006).

Estudo de Baldissera et al. (2013) examinou como os óleos essenciais de andiroba (*Carapa guaianensis*) e aroeira (*Schinus molle*), tanto em sua forma convencional quanto nanoestruturada, afetam a suscetibilidade *in vitro* do *Trypanosoma evansi*. Concentrações de 0,5%, 1,0% e 2,0% dos óleos puros foram utilizadas. Um grupo de controle negativo (sem tratamento) e um grupo de controle positivo (diminazem aceturato 0,5%) foram empregados como parâmetros comparativos. Posteriormente, os mesmos testes foram realizados utilizando óleos nanoemulsionados em concentrações de 0,5% e 1,0%. Os testes foram conduzidos em triplicata, e o número de parasitas foi quantificado em 1, 3 e 6 horas após o início do estudo. Verificou-se uma redução dependente da dose no número de parasitas para as formas dos dois óleos testados após 1 hora. A concentração de parasitas foi significativamente reduzida em concentrações baixas após 3 horas, e nenhum parasita vivo foi observado após 6 horas de exposição aos óleos essenciais testados.

Já a pesquisa de Sarquis et al. (2020) analisou o uso de *Carapa guianensis* e seus derivados associados à matriz biopolimérica de fibroína da seda contra larvas do mosquito *Aedes aegypti*. As emulsões contendo ácidos graxos insaturados apresentaram melhores resultados após 48 horas, causando alterações nas larvas. A fibroína da seda pode aumentar a biodisponibilidade do composto ativo em meio aquoso, mostrando a atividade larvicida do ácido graxo livre contra o *Aedes aegypti*.

Entretanto, segundo Vaucher et al. (2015) mas o uso de óleos essenciais, como o de andiroba e o de copaíba, no ambiente ainda representa um desafio, pois apresentam diversos elementos voláteis em sua composição, sendo essa alta volatilidade a causa de um declínio acentuado na atividade antimicrobiana corroborando a necessidade de estudos como o de encapsulação de óleos como os de jojoba e andiroba (CARDOSO et al., 2013).

### **3.3 Pré-tratamentos químicos das fibras celulósicas**

A estrutura molecular da celulose dificulta o processo de desconstrução mecânica da parede celular. Para superar esse desafio e obter microfibrilas de alta qualidade com menor consumo de energia, têm sido explorados pré-tratamentos discutidos em estudos publicados em periódicos renomados (TRACHE et al., 2020).

Por exemplo, Rol et al. (2019) apresentaram estudos que abordam os principais pré-tratamentos para modificar a superfície das fibras e produzir NFC com propriedades diversas. Esses pré-tratamentos incluem sulfoetilação (NADERI et al., 2017), carboximetilação (ARVIDSSON et al., 2015), fosforilação (NOGUCHI et al., 2017) e oxidação mediada por TEMPO - N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (SAITO et al., 2007).

Entre esses pré-tratamentos, a oxidação mediada por TEMPO merece destaque. Saito et al. (2007) constataram que ao utilizar esse pré-tratamento na celulose nativa, foram obtidas microfibrilas/nanofibrilas com diâmetro entre 2 e 5 nm. Além disso, observou-se um aumento no valor de retenção de água (WRV) devido à maior superfície específica das microfibrilas/nanofibrilas, melhoria na estabilidade da suspensão, aumento da transmitância de luz através da suspensão, aumento da resistência ao cisalhamento e aumento da viscosidade da suspensão. Estudos também indicaram que o uso de TEMPO reduz o consumo de energia e acelera o processo de fibrilação mecânica (LEVANIČ et al., 2020). Isogai et al. (2011) e Filipova et al. (2020) relataram que o uso de TEMPO na produção de NFC resultou em um consumo de energia entre 13.000 e 19.000 kWh/t. Comparando esses valores com os relatados por Osong et al. (2016) e Espinosa et al. (2019), que variam entre 30.000 e 50.000 kWh/t, o uso de TEMPO proporciona uma economia média de energia de 50%. Do ponto de vista industrial, esses resultados têm um impacto significativo nos custos de produção em escala de NFC.

Seguindo o protocolo apresentado por Saito et al. (2007) e considerando o custo médio do reagente TEMPO - US\$122,00/g (SIGMA-ALDRICH, 2021), seriam necessários 16 kg desse reagente por tonelada seca de polpa celulósica, totalizando um custo de US\$1.952.000,00/t. Além disso, tanto o pré-tratamento com TEMPO quanto os outros mencionados neste estudo têm potencial para gerar resíduos quimicamente ativos, exigindo neutralização antes do descarte ambiental, o que adiciona mais custos e implicações ambientais (BIAN et al., 2020). Outra preocupação relacionada a isso é que os riscos para a saúde devido às modificações químicas das NFC não podem ser completamente descartados (AIMONEN et al., 2021), o que pode limitar a aplicação desses materiais em alimentos e embalagens, por exemplo.

Logo, fica evidente que a questão dos pré-tratamentos da polpa celulósica ainda não está totalmente resolvida, e é necessário realizar pesquisas para explorar novas soluções. Existem iniciativas de pesquisa que buscam utilizar reagentes mais econômicos para a fibrilação mecânica da celulose. Por exemplo, Dias et al. (2019) aplicaram diferentes concentrações de NaOH no pré-tratamento da polpa de eucalipto e pinus, obtendo uma redução no consumo

energético para valores entre 4050 e 10.300 (kWh/t), além de uma diminuição no número de ciclos no moinho de pedras e um alto grau de fibrilação, utilizando uma concentração de NaOH de 5%, temperatura de 80 °C e duração de 2 horas. No entanto, outros estudos apresentaram resultados contraditórios, indicando que o uso de NaOH não resultou em redução do consumo energético e tornou as NFC quebradiças, diminuindo sua qualidade e estabilidade (TRACHE et al., 2020).

Outra pesquisa relevante é a de Xu et al. (2020), que aborda o mesmo contexto. Nesse estudo, os pesquisadores utilizaram o pré-tratamento hidrotérmico (180 °C/30 minutos) sem adição de aditivos na polpa celulósica e, após o processamento no moinho de pedras, obtiveram um consumo energético em torno de 8150 kWh/t e um diâmetro médio das NFC de 8,4 nm. Embora seja um processo livre de reagentes, para aplicações da NFC, como reforço em compósitos poliméricos ou como meio de adsorção ou liberação de substâncias, é necessário realizar uma modificação na superfície da celulose, o que requer uma etapa adicional após o processo de fibrilação. Além disso, o pré-tratamento hidrotérmico em escala industrial pode se tornar dispendioso devido à necessidade de aquecer grandes volumes de água e polpa, exigindo o uso de fontes de energia (biomassa, elétrica, fóssil) para executar o processo.

Por conseguinte, enfrentamos o desafio de encontrar soluções que equilibrem a redução do consumo energético e a manutenção da qualidade das NFC, tornando-as adequadas para aplicações que não prejudiquem a saúde e o meio ambiente. Algumas pesquisas já indicaram uma afinidade entre os grupos hidroxílicos da celulose e fontes de sílica (LI et al., 2018). No entanto, o potencial de usar essas fontes de sílica como pré-tratamentos da celulose para facilitar a fibrilação mecânica ainda não fora explorado. Portanto, no próximo tópico, abordaremos as características dos silicatos mencionados e como sua interação com as fibras e NFC pode modificar suas superfícies.

### **3.4 Fibrilação mecânica da celulose: aspectos gerais e desafios**

A celulose é o biopolímero mais abundantes no planeta Terra e possui uma vasta utilização (KIM et al., 2020). E a celulose nanofibrilada (NFC) é um material renovável obtido a partir de fibras de plantas por meio de processos químicos ou mecânicos, que têm como objetivo desconstruir a estrutura da parede celular, alterando sua forma, propriedades de superfície e tamanho, que podem variar de 25 a 100 nm de diâmetro (MIRI et al, 2021). No que se refere aos métodos mecânicos, podemos mencionar a microfluidização (PERRIN et al.,

2020), a sonicação (WU et al., 2021), a homogeneização em alta pressão (KARINA et al., 2020) e a fibrilação mecânica (LEAL et al., 2021).

A fibrilação mecânica é comumente realizada utilizando um moinho, que provoca a separação da parede celular, expondo suas camadas internas (SHARMA et al., 2015). Quando adicionada as fibras celulósicas, estas são forçadas em alta velocidade para uma abertura entre um disco de pedra rotativo e outro estático em ciclos consecutivos de estresse. A abrasão gera forças de cisalhamento que rompem as ligações de hidrogênio da parede celular. Estes discos em contato com as fibras com auxílio dos sulcos e da pressão emitidos pelo moinho geram a desintegração do material em subcomponentes estruturais (HE et al., 2017).

Após vários ciclos de estresse, obtém-se suspensões aquosas constituídas de redes entrelaçadas e desarranjadas de NFC, sendo visualizadas, por exemplo, com um microscópio eletrônico de transmissão (MET). Heterogeneidade dos produtos e a dificuldade para degradar a estrutura cristalina da celulose são desafios no processo de fibrilação mecânica (SÁNCHEZ-GUETIÉRREZ et al., 2020). Segundo problema relaciona-se ao elevado consumo energético para desconstrução das paredes celulares das fibras sem uso de tratamento químico. Estudos apontam que utilizando-se o moinho de pedras na fibrilação mecânica, o consumo energético pode atingir valores entre 30.000 e 50.000 kWh/t (ESPINOSA et al., 2019).

Dependendo da origem da matéria-prima, da duração e condução do processo de fibrilação, do número de ciclos (passagens) no moinho e da forma de pré-tratamento da polpa, há uma heterogeneidade de produtos e variação do consumo energético (THOMAS et al., 2020). No trabalho de Wang e Zhu (2016), por exemplo, verificaram que o tempo e distância entre os discos utilizados no moinho afetaram as características da microfibrilas celulósicas. Os autores observaram que a densidade e a resistência do material foram aumentadas ao passo com que se prolongou o tempo de fibrilação.

Estudos conduzidos por Mihranyan et al. (2012) e Stanislas et al. (2020), usando o método de fibrilação mecânica, que mostraram que diferentes tipos de matéria-prima afetam a cristalinidade, porosidade e resistência mecânica das NFC. Além disso, Dias et al. (2019) e Durães et al. (2020) descobriram que o número de ciclos de moagem no moedor e os tratamentos alcalinos prévios têm um impacto significativo no deslocamento das paredes das fibras, nas propriedades morfológicas das NFC e no consumo de energia durante a produção. Existem diversos mecanismos que explicam a fibrilação mecânica da parede celular, sendo os mais comuns a fibrilação interna e externa, o que resulta em variações esperadas. A fibrilação interna envolve o desempacotamento da estrutura helicoidal das microfibrilas de celulose na

camada S2 da parede celular (CHEN et al., 2014). Esse processo ocorre devido à ação abrasiva das pedras do moinho, que afrouxam as microfibrilas e formam feixes de NFC (NAKAGAITO; YANO, 2005).

Quando se trata da fibrilação externa da parede celular, o processo de fricção das fibras com as pedras do moinho resulta no rompimento individual das microfibrilas, mas elas ainda permanecem parcialmente ligadas à parede celular (AFRA et al., 2013). Isso leva ao aumento da superfície específica e maior reatividade do material com o meio, o que é uma característica desejável para várias aplicações (KUMAR et al., 2020).

Estudos indicaram que, em relação aos outros mecanismos, o processo mecânico está mais relacionados à fibrilação excessiva da polpa celulósica (ARÉVALO et al., 2019). Nesse caso, ocorre a formação de partículas finas dispersas devido à quebra das NFC ao longo do seu comprimento, resultando na redução da sua razão de aspecto. Esse fenômeno leva a um maior consumo de energia, redução do índice de cristalinidade, massa molar e resistência mecânica das microfibrilas (SERRA-PARAREDA et al., 2021).

Lengowski et al. (2020) descobriram que o uso de diferentes níveis de fibrilação das fibras pode afetar as propriedades físico-químicas dos filmes produzidos com NFC. Esses pesquisadores observaram que quanto menor o nível de fibrilação, maior foi a estabilidade térmica e a impermeabilidade ao ar e à água.

Portanto, é evidente que ainda há lacunas no conhecimento sobre os fatores que influenciam a fibrilação mecânica e as propriedades das microfibrilas obtidas por esse processo. Vários estudos indicaram que a aplicação de pré-tratamentos nas fibras celulósicas não apenas reduz o consumo de energia, mas também possibilita a funcionalização das microfibrilas, ampliando suas possíveis aplicações e reduzindo os custos de produção (ZAMBRANO et al., 2020). No próximo tópico, abordaremos os principais tipos de pré-tratamentos químicos utilizados nas polpas celulósicas para facilitar o processo de fibrilação mecânica.

### **3.5 Nanofibrilas celulósicas e embalagens**

O uso extensivo de polímeros derivados do petróleo causa um processo de degradação prolongado, o que impacta negativamente os ecossistemas aquáticos e terrestres, comprometendo a saúde dos organismos e as dinâmicas dos ecossistemas (SEELEY et al., 2020). Por essa razão, tem havido um crescente interesse em encontrar maneiras de mitigar esses efeitos por meio do uso de biopolímeros, especialmente em embalagens (SONAR et al., 2020).

Todavia, enfrenta-se um grande desafio ao buscar o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis que não apenas protejam o conteúdo, mas também ofereçam resistência mecânica e sejam capazes de criar uma barreira eficaz contra oxigênio, umidade, luz e outros fatores que possam comprometer as propriedades físico-químicas do produto (ANUKIRUTHIKA et al., 2020). Dentre os principais biopolímeros utilizados na criação de alternativas de embalagens, merecem destaque o amido, a quitosana, as hemiceluloses e a celulose (NECHITA et al., 2020).

Inovações nas embalagens de alimentos são impulsionadas por fatores como o contexto social, globalização e necessidade de segurança rigorosa. A crescente demanda por produtos pré-embalados destaca desafios como contaminação e oxidação. A aplicação de nanomateriais funcionalizados, destacada por Saadat et al. (2020) e Pandey et al. (2016), é crucial para mitigar riscos de contaminação, desidratação superficial, deterioração, incrustação, oxidação e perda de umidade. Esses nanomateriais funcionalizados, modificados com molécula ou composto exógeno para melhorar propriedades extrínsecas, desempenham papel essencial em embalagens antimicrobianas, controlando características intrínsecas (BHATT et al., 2020). A funcionalização de diferentes regiões na superfície de nanomateriais contribui para reduzir características prejudiciais ao produto (RAWTANI et al., 2019).

Essas inovações incorporam nanocompósitos diversos, como metais e óxidos, nanomateriais argilosos e híbridos orgânicos-inorgânicos, visando segurança, durabilidade e prevenção de contaminação em alimentos, com ampla substituição de materiais convencionais (PANDEY; MUNGUAMBE, et al., 2017). Materiais tradicionais, como papel, plástico e cartão rígido, também são empregados nas embalagens, mas embalagens convencionais enfrentam desafios na extensão do período de retenção da frescura e na prevenção do crescimento microbiano (KHEDKAR & KHEDKAR, 2020).

A ênfase global na segurança alimentar destaca a importância dos materiais de embalagem para evitar danos ao consumidor, permanecendo como foco central nas práticas globais (PAL, 2017). Ao longo das fases de processamento, manipulação, comercialização e distribuição, a proteção contra contaminações físicas, químicas e biológicas é crucial (MEI & WANG, 2020). Os nanomateriais funcionalizados têm papel importante no desenvolvimento de biossensores para detecção de patógenos, utilizando diversos tipos em uma plataforma integrada (ZAREI et al., 2018). Esses nanomateriais também são empregados na detecção de pesticidas, na proteção contra metais pesados e na prevenção de biofilmes em alimentos (LUNA-SANGUINO et al., 2020).

Nanomateriais funcionalizados à base de óxido metálico reduziram metais pesados em água potável engarrafada e também vem sendo utilizados para prevenir o crescimento de biofilme em produtos alimentícios. O sistema de comunicação depende da densidade conhecida como quorum sensing (QS), variável de deterioração da bactéria nesses produtos. O Biofilme QS Control que se forma em superfícies de alimentos funciona como transporte de contaminação por bactéria, levando sua deterioração do alimento podendo gerar problemas à saúde de quem consome o produto (AL-SHABIB et al., 2016).

Nanoestruturas de zinco e nanopartículas de ouro funcionalizadas apresentam eficácia na inibição de biofilmes bacterianos, sendo potenciais para embalagens alimentares. O encapsulamento nano-habilitado contribui para a preservação de alimentos, oferecendo benefícios como entrega simultânea de ingredientes ativos, extensão do prazo de validade e maior estabilidade química (SAMPATHKUMAR et al., 2020).

As preocupações cruciais sobre migração, relocação e permeabilidade em embalagens de alimentos demandam atenção (ZABIHZADEH KHAJAVI et al., 2020). Nenhum material é totalmente impermeável a vapores e gases presentes em alimentos embalados, sendo a restrição de características migratórias indesejável em embalagens para frutas e vegetais frescos (ZABIHZADEH KHAJAVI et al., 2020). Embalagens para bebidas carbonatadas requerem impermeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono para evitar a oxidação e descarbonatação (STOICA, 2020). Soluções de embalagem inteligentes, incorporando nanomateriais funcionalizados, destacam-se por suas notáveis atividades antimicrobianas e aplicações essenciais na indústria alimentícia (STOICA, 2020).

Quando se trata da celulose, são encontradas várias pesquisas e patentes que evidenciam sua utilização em diferentes áreas, como embalagens, filmes comestíveis, encapsulamento de medicamentos e revestimentos em escalas micro e nano (AHANKARI et al., 2021).

Além disso, de acordo com Ferrer et al. (2017), há evidências de que os nanocristais de celulose (CNC), a celulose nanofibrilada (NFC) e a nanocelulose bacteriana (BC) possuem um grande potencial para serem adotados no mercado de embalagens. Além de serem provenientes de uma fonte renovável e não tóxicos, a nanocelulose tem a capacidade de melhorar de forma sustentável as propriedades de barreira ao oxigênio e vapor de água quando aplicada como revestimento, preenchimento em compósitos e na forma de filmes finos autossustentáveis (FERRER et al, 2017). Isso se deve à sua alta superfície específica, cristalinidade elevada e a possibilidade de modificação química da superfície, conforme destacado por (AZEREDO et al., 2017).

Spieser et al. (2020) realizaram um estudo sobre a utilização de nanofibrilas de celulose com prata para o desenvolvimento de embalagens antibacterianas com matriz de ácido polilático (PLA). Os resultados obtidos mostraram uma homogeneidade na espessura das camadas e uma transparência superior a 65%. Além disso, os autores constataram que o uso das nanofibrilas como revestimento do PLA na embalagem resultou em uma redução significativa na permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água.

A título de exemplo, Vilarinho et al. (2018) observou que a incorporação de NFC no revestimento de embalagens ou na forma de filmes pode resultar em uma notável redução na permeabilidade ao oxigênio e à água, superando os resultados alcançados por polímeros à base de petróleo. Essa característica é explicada pela formação de uma densa rede de nanofibrilas com dimensões reduzidas e uniformes. Da mesma forma, em estudos sobre embalagens utilizando amido e PLA como matrizes, Nazrin et al. (2020) obtiveram resultados semelhantes aos mencionados anteriormente. No entanto, eles constataram que nem sempre há uma interface perfeita entre as NFC e a matriz polimérica, sendo necessária a modificação das cargas do material para garantir a compatibilidade entre os componentes.

Em determinados casos, é possível aprimorar essas características por meio da modificação química da superfície das NFC (SPIESER et al., 2020). Estudo como de Assaf et al. (2019) demonstraram que modificações químicas na superfície da celulose levam a uma maior exposição de grupos hidroxílicos (ASSAF et al., 2019).

De maneira semelhante, Yu et al. (2018) incorporaram sílica em filmes biodegradáveis de PVA/quitosana para embalagens de alimentos, resultando em um aumento na resistência mecânica e na redução da permeabilidade à água e ao oxigênio. Isso evidencia que a adição de sílica pode aprimorar as propriedades de biopolímeros, como a celulose, para o revestimento de embalagens.

Outro material que também é utilizado como filme é o hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), que é um dos éteres de celulose mais utilizados na indústria alimentícia, como emulsificante, colóide protetor, estabilizador, agente de suspensão e promove a formação de filme (TUDOROIU et al. 2021). Filmes de HPMC são bastante resistentes a óleos e graxas, flexíveis, transparentes, inodoros e insípidos, mas tendem a ter resistência mecânica moderada (LARSSON et al. 2017).

Segundo pesquisa realizada por Krishnadev et al. (2021), foi constatado que o filme de HPMC, quando reforçado com 1% (m/v) de NFC, apresentou um aumento de aproximadamente 30% na resistência à tração e no módulo de Young. No entanto, essa melhoria na resistência

veio acompanhada de uma redução na transparência, que caiu de 74% para 32%, além de uma diminuição na permeabilidade ao vapor de água, que foi reduzida em cerca de 40%. De forma semelhante, Hassan et al. (2018) realizaram estudos em que adicionaram diferentes proporções de nanofibrilas celulósicas, variando de 10% a 75%, em matrizes de HPMC. Como resultado, eles constataram um aumento proporcional na resistência mecânica dos filmes produzidos. Além disso, os autores mencionados também observaram uma redução significativa, aproximadamente 30%, na permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Esses resultados evidenciam que o NFC representa uma categoria de material capaz de aprimorar consideravelmente as propriedades de barreira, mecânicas e térmicas dos bionanocompósitos, em comparação com os compósitos convencionais e materiais feitos apenas de polímeros. Essa descoberta torna o NFC uma opção altamente promissora para ser empregado no desenvolvimento de materiais de embalagem à base de biopolímeros (NAIDU; JOHN, 2021). A diversidade de combinações e proporções entre HPMC e NFC, juntamente com a variação das condições experimentais em diferentes estudos, desafiam a busca por uma padronização dos resultados obtidos (GHADERMAZI et al., 2019).

### **3.6 Filmes funcionalizados**

Nanofilmes funcionalizados com aditivos naturais foram desenvolvidos no trabalho de Scatolino et al. (2022). Estes autores adicionaram óleo de copaíba e tanino vegetal em nanofibrila celulósica de açaí, para aplicações em embalagens para produtos com baixo teor de umidade, como farinhas e pães. Furtado et al. (2021) mostraram potencial promissor de nanocompósitos poliméricos à base de silicato que contêm óleo de babaçu e óleo-resina de copaíba para reduzir o processo patológico da hiperplasia prostática benigna, podendo servir como uma alternativa natural para o tratamento. Debone et al. (2019) realizou uma pesquisa sobre os efeitos do uso da copaíba óleo resina e quitosana na modificação das propriedades de filmes destinados à utilização em tratamentos de feridas e queimaduras cutâneas. Morelli et al. (2015) conduziram extensivas pesquisas sobre as propriedades antimicrobianas do óleo de copaíba no contexto de embalagens bioativas. De Moraes et al (2018) estudaram os efeitos de nanoemulsões preparadas com óleos essenciais de copaíba e andiroba contra infecções por *Leishmania infantum* e *Leishmania amazonensis*.

Cano et al. (2021) empregaram taninos vegetais em combinação com compostos de celulose com o objetivo de desenvolver filmes com menor solubilidade em água, maior rigidez mecânica e menor elasticidade. Já Zhou et al. (2019) utilizaram taninos em conjunto com

nanocelulose para criar estruturas poliméricas com características antioxidantes.

Trabalho de Sganzerla et al. (2023) investigou filmes nanocompósitos utilizando nanopartículas de prata (AgNPs) biorreduzidas com alecrim e funcionalizadas em diferentes concentrações. Os resultados mostraram que o óleo essencial de alecrim continha compostos bioativos, como  $\alpha$ -pineno, acetato de bornila e 1,8-cineol. As AgNPs tinham tamanho de partícula inferior a 50 nm e demonstraram atividade antimicrobiana contra microrganismos patogênicos. Os filmes nanocompósitos com AgNPs apresentaram melhorias na opacidade e propriedades mecânicas. Conclui-se que esses nanocompósitos ecológicos têm potencial para aplicações biológicas sustentáveis.

Já Singla et al. (2017) desenvolveu curativos nanocompósitos impregnados com nanopartículas de prata (AgNPs) em uma matriz de nanocristais de celulose (CNCs) isolados de folhas de *Syzygium cumini*. A aplicação desses curativos em feridas agudas e diabéticas de camundongos resultou em uma rápida cicatrização, redução da inflamação e formação de pele saudável. A ação sinérgica dos CNCs e AgNPs acelerou o processo de cicatrização, aumentando a expressão de fatores de crescimento e colágeno, e diminuindo os fatores pró-inflamatórios. Os resultados sugerem que esses curativos nanocompósitos são promissores para o tratamento eficaz dessas feridas.

Ainda não existem pesquisas incorporando óleo de andiroba em nanofibrilas celulósicas para a produção de filmes funcionalizados.

## REFERÊNCIAS

- AFRA, E.; YOUSEFI, H.; HADILAM, M.M.; NISHINO, T. Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from bagasse and softwood pulps. **Carbohydrate Polymers**, v.97, n.2, p.725-730, 2013.
- AHANKARI, S.S.; SGHEDAR, A.R.; BHADOURIA, S.S.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in food packaging: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.255, 117479, 2021.
- AIMONEN, K.; SUHONEN, S.; HARTIKAINEN, M.; LOPES, V.R.; NORPPA, H.; FERRAZ, N.; CATALÁN, J. Role of surface chemistry in the in vitro lung response to nanofibrillated cellulose. **Nanomaterials**, v.11, 389, 2021.
- AIZAWA, H. **Morphology of polysorbate 80 (Tween80) micelles in aqueous 1,4-dioxane solutions**. Applied Crystallography. 2009. ISSN0021-8898. [doi:10.1107/S002188980902295X](https://doi.org/10.1107/S002188980902295X)
- AL-SHABIB, N. A., HUSAIN, F. M., AHMED, F., KHAN, R. A., AHMAD, I., ALSHARAEH, E., KHAN, M. S., HUSSAIN, A., REHMAN, M. T., YUSUF, M., HASSAN, I., KHAN, J. M., ASHRAF, G. M., ALSALME, A. M., AL-AJMI, M. F., TARASOV, V. V., & ALIEV, G. (2016). Biogenic synthesis of Zinc oxide nanostructures from Nigella sativa seed: Prospective role as food packaging material inhibiting broad-spectrum quorum sensing and biofilm. *Scientific Reports*, 6(July), 1–15. <https://doi.org/10.1038/srep36761>
- AMARAL, L.F.G.; FIERRO, I.M. **Profile of medicinal plants utilization through patent documents: the andiroba example**. Rev. Bras. Farmacogn., 23 (4) (2013), <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2013005000046>
- ANUKIRUTHIKA, T.; SETHUPATHY, P.; WILSON, A.; KASHAMPUR, K.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.19, p.1156-1186, 2020.
- ARANTES, A. C. C.; SILVA, L. E.; WOOD, D. F.; ALMEIDA, C. G.; TONOLI, G. H. D.; OLIVEIRA, J. E.; SILVA, J. P.; WILIAMS, T. G.; ORTS, W. J.; BIANCHI, M. L. Bio-based thin films of cellulose nanofibrils and magnetite for potential application in green electronics. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p.100-107, 2019.
- ARÉVALO, R.; SOYKEABKAEW, N.; PEJIS, T. Turning low-cost recycled paper into high-value binder-free all-cellulose panel products. **Green Materials**, v.8, n.2, p.51-59, 2019.
- ARIFFIN, M. N. F. N.; YASIM-ANUAR, T. A. T.; GHAEMI, F.; HASSAN, M. A.; IBRAHIM, N. A.; NGEE, J. L. H.; YUNUS, W. M. Z. Superheated steam pretreatment of

cellulose affects its electrospinnability for microfibrillated cellulose production. **Cellulose**, v.25, p.3853-3859, 2018.

ARVIDSSON, R.; NGUYEN, D.; SVANSTRÖM, M. Life cycle assessment of cellulose nanofibrils production by mechanical treatment and two different pretreatment processes. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p.6881-6890, 2015.

ASSAF, S. M.; KHANFAR, M. S.; FARHAN, A. B.; RASHID, I.S.; BADWAN, A. A. Preparation and Characterization of Co-processed Starch/MCC/Chitin Hydrophilic Polymers onto Magnesium Silicate. **Pharmaceutical development and technology**, v 24., p.761-774, 2019.

AZEREDO, H.M.C.; ROSA, M.F.; MATTOSO, L.H.C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p.664-671, 2017.

BALDISSERA, M. D.; DA SILVA, A. S.; OLIVEIRA, A. B.; ZIMMERMANN, C. E. P.; VAUCHER, R. A.; SANTOS, R. C. V.; RECH, V. C.; TONIN, A. A.; GIONGO, J. L.; MATTOS, C. B.; KOESTER, L.; SANTURIO, J. M.; MONTEIRO, S. G. Trypanocidal activity of the essential oils in their conventional and nanoemulsion forms: In vitro tests, *Experimental Parasitology*, Volume 134, Issue 3, 2013, Pages 356-361, ISSN 0014-4894, <https://doi.org/10.1016/j.exppara.2013.03.035>

BIAN, H.; CHEN, L.; DONG, M.; FU, Y.; WANG, R.; ZHOU, X.; WANG, X.; XU, J.; DAI, H. Cleaner production of lignocellulosic nanofibrils: potential of mixed enzymatic treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 270, 122506, 2020.

BHATT, P. V., PANDEY, G., THARMAVARAM, M., RAWTANI, D., & MUSTANSAR HUSSAIN, C. (2020). Nanotechnology and taggant technology in forensic science. In D. Rawtani, & C. M. Hussain (Eds.), *Technology in forensic science* (1st ed., pp. 279–301). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527827688.ch14>.

BRAGA, T.M.; ROCHA, L.; CHUNG, T.Y.; OLIVEIRA, R.F.; PINHO, C.; OLIVEIRA, A.I.; MORGADO, J.; CRUZ, A. Biological Activities of Gedunin—A Limonoid from the Meliaceae Family. *Molecules* 2020, 25, 493. <https://doi.org/10.3390/molecules25030493>

BRITO, A. F.; SILVA, T. F. A.; COELHO, F. R. F.; ROSAL, L. F. SABERES E PRÁTICAS TRADICIONAIS DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE CARAPA GUIANENSES ABUL. (ANDIROBA) EM ÁREA DE VÁRZEA DO MUNICÍPIO DE IGARAPÉ-MIRI, PA. *Revista Brasileira De Agroecologia*, 15(3), 13. 2020. <https://doi.org/10.33240/rba.v15i3.23165>

CABRAL, E. C.; CRUZ, G. F.; SIMAS, R.C.; SANVIDO, G. B.; GONÇALVES, L. V.; LEAL, R. V. P.; SILVA, R. C. F.; SILVA, J. C. T.; BARATA, L. E. S.; CUNHA, V. S.; FRANÇA, L.

- F.; DARODA, R. J.; SÁ, G. F.; EBERLIN, M. N. **Typification and quality control of the Andiroba (*Carapa guianensis*) oil via mass spectrometry fingerprinting**. *Anal. Methods.*, 5 (6) (2013), pp. 1385-1391, <https://doi.org/10.1039/c3ay25743f>
- CANO, A.; CONTRERAS, C.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Using tannins as active compounds to develop antioxidant and antimicrobial chitosan and cellulose based films, **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, Volume 2, 2021, 100156, ISSN 2666-8939, <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100156>
- CARDOSO, P. B.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Encapsulation of Jojoba and Andiroba Oils by Miniemulsion Polymerization. Effect on Molar Mass Distribution First published: 04 March 2013. <https://doi-org.ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1002/masy.201200075>
- CARVALHO, A. C. A.; EULER, A. C.; PINTO, E. R.; COSTA, J. B. P.; LIRA-GUEDES, A. **C. Cipó-titica: recurso florestal não madeireiro importante para a economia do estado do Amapá**. In: Encontro Latino-Americano de Universidades Sustentáveis, 2, Escola de Administração – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 12 p., 2015.
- CHEN, W.; ABE, K.; UETANI, K.; YU, H.; LIU, Y.; YANO, H. Individual cotton cellulose nanofibers- pretreatment and fibrillation technique. **Cellulose**, v. 21, p.1517-1528, 2014.
- COSTA-SILVA, J. H.; LIMA, C. R.; SILVA, E. J. R.; ARAÚJO, A. V.; FRAGA, M. C. C. A.; RIBEIRO E RIBEIRO, A.; ARRUDA, A. C.; LAFAYETTE, S. S. L.; WANDERLEY, A. G. Acute and subacute toxicity of the *Carapa guianensis* Aubletet (Meliaceae) seed oil. *Journal of Ethnopharmacology*. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2007.12.016>
- COX, K.D.; CONVERNTON, G.A.; DAVIES, H.L.; DOWER, J.F.; JUANES, F.; DUDAS, S.E. Human consumption of microplastics. **Environmental Science & Technology**, v.53, 12, 2019.
- DEBONE, H. S.; LOPES, P. S.; SEVERINO, P.; YOSHIDA, C. M. P.; SOUTO, E. B. S.; DA SILVA, C. F. Chitosan/Copaiba oleoresin films for wound dressing application, *International Journal of Pharmaceutics*, Volume 555, 2019, Pages 146-152, ISSN 0378-5173, <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.11.054>
- DIAS, M.C.; MENDONÇA, M.C.; DAMÁSIO, R.A.P.; ZIDANES, U.L. MORI, F.A.; FERREIRA, S.R.; TONOLI, G.H.D. Influence of hemicellulose content of *Eucalyptus* and *Pinus* fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v. 73, n. 11, p. 1035-1046, 2019. <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0230>
- DJENONTIN, T.S.; WOTTO, V.D.; AVLESSI, F.; LOZANO, P.; SOHOUNHLOUE, D.C.K.; PIOCH, D. **Composition of *Azadirachta indica* and *Carapa procera* (Meliaceae) seed oils**

**and cakes obtained after oil extraction.** Ind. Crops. Prod., 38 (2012), pp. 39-45, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.01.005>

DURÃES, A.F.S.; MOULIN, J.C.; DIAS, M.C.; MENDONÇA, M.C.; DAMÁSIO, R.A.P.; THYGESES, L.G.; TONOLI, G.H.D. Influence of chemical pretreatments on plant fiber cell wall and their implications on the appearance of fiber dislocations. **Holzforschung**, v.74, n. 10, p. 949-955, 2020.

ESPINOSA, E.; ROL, F.; BRAS, J.; RODRÍGUEZ, A. Production of lignocellulose nanofibers from wheat straw by different fibrillation methods. Comparison of its viability in cardboard recycling process. **Journal of Cleaner Production**, v.239, 118083, 2019.

FERRAZ, I.D.K., CAMARGO, J.L.C., SAMPAIO, P.T.B., 2002. **Sementes e plântulas de andiroba (*Carapa guianensis Aubl. e Carapa procera D.C.*):** Aspectos botânicos, ecológicos e tecnológicos. Acta. Amazon. 32(4), 647-661. <https://doi.org/1809-43922002324661>

FILIPOVA, I.; SERRA, F.; TARRÉS, Q.; MUTJÉ, P.; DELGADO-AGUILAR, M. Oxidative treatments for cellulose nanofibers production: a comparative study between TEMPO-mediated and ammonium persulfate oxidation. **Cellulose**, v.27, p.10671-10688, 2020.

FURTADO, P. S.; MELO, J. R. S.; MEIRELES, P. W.; HONORIO, T. S.; MIGUEL, N. C. O.; SIMON, A.; SATHLER, P. C.; DE ABREU, L. C. L.; DO CARMO, F. A.; RODRIGUES, C. R.; DE SOUSA, V. P.; CABRAL, L. M. Benign prostatic hyperplasia therapy through liquid technology composed of polymer-layered nanocomposites based on silicate that contain babassu oil and copaiba oil-resin. J Droga Deliv Sci Technol. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102586>

GHADERMAZI R, HAMDIPOUR S, SADEGHI K, GHADERMAZI R, ASL AK (2019) **Effect of various additives on the properties of the films and coatings derived from hydroxypropyl methylcellulose – A review.** Food Science & Nutrition, 7:3363-3377. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1206>

GUIMARÃES JÚNIOR, M.; BOTARO, V.R.; NOVACK, K.M.; TEIXEIRA, F.G.; TONOLI, G.H.D. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v.70, p. 72-83, 2015.

GUIMARÃES, B. M. R.; SCATOLINO, M. V.; MARTINS, M. A. et al (2021) Filmes/nanopapere biofissíveis de resíduos lulosicos lignocel para produção de micro-/nanomateriais de valor agregado. Environ Sci Polui Res. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16203-4>

- HAMMER, M.L.; JOHNS, E.A. **TAPPIng an Amazônian plethora: four medicinal plants of Marajó Island**, Pará (Brazil). *J. Ethnopharmacol.*, 40 (1) (1993), pp. 53-75, [https://doi.org/10.1016/0378-8741\(93\)90089-n](https://doi.org/10.1016/0378-8741(93)90089-n)
- HASSAN EA, FADEL SM, HASSAN ML (2018) **Influence of TEMPO-oxidized NFC on the mechanical, barrier properties and nisin release of hydroxypropyl methylcellulose bioactive films**. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113:616-622. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.140>
- HENRIQUES, M.G.; PENIDO, C. **The therapeutic properties of Carapa guianensis**. *Curr. Pharm. Des.*, 20 (6) (2014), pp. 850-856, <https://doi.org/10.2174/13816128113199990048>
- HE, M.; YANG, G.; CHO, B.U.; LEE, Y.K.; WON, J.M. **Effects of addition method and fibrillation degree of cellulose nanofibrils on furnish drainability and paper properties**. *Cellulose*, v.24, p.5657-5669, 2017.
- IDEFLORBio - Instituto de Desenvolvimento Florestal do Estado do Pará. **Cadeias de comercialização de produtos florestais não madeireiros na região de integração Xingu**, Estado do Pará, Relatório Técnico, 2011. 193 p.
- ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, v.3, n.71, 2011.
- JÂMS, I.B.; WINDSOR, F.M.; POUDEVIGNE-DURANCE, T.; ORMEROD, S.J.; DURANCE, I. Estimating the size distribution of plastics ingested by animals. *Nature Communications*, v.11, 1594, 2020.
- KARINA, M.; SATOTO, R.; ABDULLAH, A.D.; YUDIANTI, R. Properties of nanocellulose obtained from sugar palm (*Arenga pinnata*) fiber by acid hydrolysis in combination with high-pressure homogenization. *Cellulose Chemistry and Technology*, v. 54, n.2, p.33-38, 2020.
- KHEDKAR, D., & KHEDKAR, R. (2020). New innovations in food packaging in food industry. In *Emerging technologies in food science* (pp. 165–185). Springer Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-2556-8\\_15](https://doi.org/10.1007/978-981-15-2556-8_15).
- KIM, S.; SEO, A.Y.; LEE, T.G. Functionalized cellulose to remove surfactants from cosmetic products in wastewater. *Carbohydrate Polymers*, v.236, 116010, 2020.
- KRISHNADEV P, SUBRAMANIAN KS, LAKSHMANAN A, GANAPATHY S, RAJA K, RAJKISHORE SK (2021) **Hydroxypropyl Methylcellulose Nanocomposites Containing Nano Fibrillated Cellulose (NFC) from Agave americana L. for food packaging applications**. *BioResources* 16: 8125-8151.

- KUMAR, V.; PATHAK, P.; BHARDWAJ, N.K. Micro-nanofibrillated cellulose preparation from bleached softwood pulp using chemo-refining approach and its evaluation as strength enhancer for paper properties. **Applied Nanoscience**, v.11, n. 1, p.101-115, 2020.
- KUPNIK, K.; PRIMOZIC, M.; KOKOL, V.; LEITGEB, M. Nanocellulose in drug delivery and antimicrobially active materials. **Polymers**, v.12, 2825, 2020.
- LARSSON M, JOHNSON A, GARDEBJER S, BORDES R, LARSSON A (2017) **Swelling and mass transport properties of nanocellulose-HPMC composite films**. *Materials & Design*, 122: 414-421. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.011>
- LEAL, M.R.; FLORES-SAHAGUN, T.H.S.; FRANCO, T.S.; MUNIZ, I.B. *Ceiba speciosa* St. Hill fruit fiber as a potential source for nanocellulose production and reinforcement of polyvinyl acetate composites. **Polymer composites**, v.42, n. 1, p.397-411, 2021.
- LENGOWSKI, E.C.; BONFATTI JÚNIOR, E.A.; SIMON, L.; MUÑIZ, G.I.B.; ANDRADE, A.S.; NISGOSKI, S.; KLOCK, U. Different degree of fibrillation: strategy to reduce permeability in nanocellulose-starch films. **Cellulose**, v. 27, p.10855-10872, 2020.
- LEVANIČ, J.; ŠENK, V.P.; NADRAH, P.; POLJANŠEK, I.; OVEN, P.; HAAPALA, A. Analyzing TEMPO-Oxidized Cellulose Fiber Morphology: New Insights into Optimization of the Oxidation Process and Nanocellulose Dispersion Quality. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.8, p.17752-17762, 2020.
- LI, L.; ZHANG, M.; SONG, S.; YANG, B.; WU, Y.; YANG, Q. Preparation of core/shell structured silicate composite filler and its reinforcing property. **Powder Technology**, v. 322, p.27-32, 2018.
- LIN, M.; YANG, S.; HUANG, J.; ZHOU, L. Insecticidal Triterpenes in Meliaceae: Plant Species, Molecules and Activities: Part I (Aphanamixis-Chukrasia). *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 13262. <https://doi.org/10.3390/ijms222413262>
- LIRA, G. B.; LOPES, A. S. da C.; NASCIMENTO, F. C. de A.; CONCEIÇÃO, G. dos S.; BRASIL, D. do S. B. . **Extraction processes and industrial uses of andiroba and açai oils: a review**. *Research, Society and Development*, [S. l.], v. 10, n. 12, p. e229101220227, 2021. [DOI:10.33448/rsd-v10i12.20227](https://doi.org/10.33448/rsd-v10i12.20227).
- LIU, X.; JIANG, Y.; WANG, L.; SONG, X.; QIN, C.; WANG, S. **Tuning of size and properties of cellulose nanofibers isolated from sugarcane bagasse by endoglucanase-assisted mechanical grinding**. *Industrial Crops and Products*, v. 146, 112201, 2020.
- LOURENÇO, J.N.P., FERREIRA, L.M.M., MARTINS, G.C., NASCIMENTO, D.G., 2017. **Produção, biometria de frutos e sementes e extração do óleo de andiroba (Carapa**

*guianensis Aublet*) sob manejo comunitário em Parintins, AM. In: Embrapa Library - books and publications. <https://www.embrapa.br/en/library>.

LUNA-SANGUINO, G., RUÍZ-DELGADO, A., TOLOSANA-MORANCHEL, A., PASCUAL, L., MALATO, S., BAHAMONDE, A., & FARALDOS, M. (2020). Solar photocatalytic degradation of pesticides over TiO<sub>2</sub>-rGO nanocomposites at pilot plant scale. *The Science of the Total Environment*, 737, 140286. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140286>

MASCARENHAS, A. R. P.; SCATOLINO, A. V.; DIAS, M. C.; MARTINS, M. A.; MELO, R. R.; MENDONÇA, M. C.; TONOLI, G. H. D. **Association of cellulose micro/nanofibrils and silicates for cardboard coating: Technological aspects for packaging.** *Industrial Crops and Products*, Volume 188, Part A, 2022, 115667, ISSN 0926-6690, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115667>

MALHOTRA, B.; KULKARNI, G.T.; DHIMAN, N; JOSHI, D.D.; CHANDER, S.; KHARKWAL, A.; SHARMA, A.K.; KHARKWAL, H. **Recent advances on *Berberis aristata* emphasizing berberine alkaloid including phytochemistry, pharmacology and drug delivery system.** *J. Herb. Med.*, 27 (2021), Article 100433, <https://doi.org/110.1016/j.hermed.2021.100433>

MEI, L., & WANG, Q. (2020). Advances in using nanotechnology structuring approaches for improving food packaging. *Annual Review of Food Science and Technology*, 11(1), 339–364. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-032519-051804>

MELO, K.M.; OLIVEIRA, L.F.S.; ROCHA, R.M.; FERREIRA, M.A.P. ; FASCINELI, M.L.; MILHOMEM-PAIXÃO, S.S.R. ; GRISOLIA, C.K.; SANTOS, A.S. ; SALGADO, H.L.C.; MUEHLMANN, L.A. ; AZEVEDO, R.B.; PIECZARKA, J.C. ; NAGAMACHI, C.Y. **Andiroba oil and nanoemulsion (*Carapa guianensis Aublet*) reduce lesion severity caused by the antineoplastic agent doxorubicin in mice.** *Biomed. Pharmacother.*, 138 (2021), Article 111505, <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.111505>

MENDONÇA, A.P., ALMEIDA, F.A.C., OLIVEIRA, A.D.S., ROSA, J.C., ARAÚJO, M.E.R., SAMPAIO, P.T.B., 2020. **Extração de óleo de andiroba por prensa: rendimento e qualidade de óleo de sementes submetidas a diferentes teores de água e temperaturas de secagem.** 48(125).

MENDONÇA, A.P., FERRAZ, I.D.K., 2006. **Procedimento para exportação do óleo de andiroba no Estado do Amazonas.** *Rev. Fitos.* 2, 42–45. Available at:

<https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/handle/icict/18399/7.pdf?sequence=2&isAllowed=y>.

(Accessed on April 22, 2022).

MENDONÇA, A.P.; FERRAZ, I.D.K. **Óleo de andiroba: Processo tradicional de extração, uso e aspectos sociais no Estado do Amazonas**. Brasil. Acta Amaz., 37 (3) (2007), pp. 353-364, <https://doi.org/10.1590/S0044-59672007000300006>

MORAES, L.L., FREITAS, J.L., FILHO, J.R., SILVA, R.B., BORGES, C.H., SANTOS, A.C., 2019. **Ethno-knowledge of medicinal plants in a community in the eastern Amazon**. Rev. de Ciênc. Agron. 42(2): [565-573](https://doi.org/10.19084/rca.15625). <https://doi.org/10.19084/rca.15625>.

MORAES, A. R. D. P.; TAVARES, G. D.; ROCHA, F. J. S.; PAULA, E.; GIORGIO, S. **Effects of nanoemulsions prepared with essential oils of copaíba and andiroba against Leishmania infantum and Leishmania amazonenses infections**. Pubmed Disclaimer. 2018. DOI: 10.1016/j.exppara.2018.03.005

MIHRANYAN, A.; ESMAEILI, M.; RAZAQ, A.; ALEXEICHIK, D.; LINDSTRÖM, T. Influence of the nanocellulose raw material characteristics on the electrochemical and mechanical properties of conductive paper electrodes. **Journal of Materials Science**, v.47, p.4463-4472, 2012.

MIRI, S.; RAGHUWANSHI, V.S.; ANDREWS, P.C.; BATCHELOR, W. Composites of mesoporous silica precipitated on nanofibrillated cellulose and microfibrillated cellulose: Effect of fibre diameter and reaction conditions on particle size and mesopore diameter. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.311, 110701, 2021.

MORELLI, C. L.; MAHROUS, M.; BELGACEM, M. N.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S.; BRAS, J. Natural copaiba oil as antibacterial agent for bio-based active packaging, Industrial Crops and Products, Volume 70, 2015, Pages 134-141, ISSN 0926-6690, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.036>

MÜLLER, L.A.E.; ZIMMERMAN, T.; NYSTRÖM, G.; BURGET, I.; SIQUEIRA, G. Mechanical Properties Tailoring of 3D Printed Photoresponsive Nanocellulose Composites. **Advanced Functional Materials**, v.30, 2002914, 2020.

NADERI, A.; KOSCHELLA, A.; HEINZE, T.; SHIH, K.C.; NIEH, M.P; PFEIFER, A.; CHANG, C.C.; ERLANDSSON, J. Sulfoethylated nanofibrillated cellulose: Production and properties. **Carbohydrate Polymers**, v.169, n.1, p.515-523, 2017.

NAIDU DS, JOHN MJ (2021) **Cellulose nanofibrils reinforced xylan-alginate composites: Mechanical, thermal and barrier properties**. International Journal of Biological Macromolecules 179: 448-456. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.035>

- NAZRIN, A.; SAPUAN, S.M.; ZUHRI, M.Y.M.; IYAS, R.A.; SYAFIQ, R.; SHERWANI, F.K. Nanocellulose reinforced thermoplastic starch (TPS), polylactic acid (PLA), and polybutylene succinate (PBS) for food packaging applications. **Frontiers in Chemistry**, v.8, 213, 2020.
- NAYAK, B.S., KANHAI, J., MILNE, D.M., PEREIRA, L.P., WANSTON, W.H., 2011. **Experimental Evaluation of Ethanolic Extract of *Carapa guianensis* L. Leaf for its wound healing activity using three wound models.** Evid.-based Complement. Altern. Med. 6. <http://dx.doi.org/10.1093/ecam/nep160>.
- NECHITA, P.; ROMAN, M. Review on polysaccharides used in coatings for food packaging papers. **Coatings**, v.10, 566, 2020.
- NOGUCHI, Y.; HOMMA, I.; MATSUBARA, Y. Complete nanofibrillation of cellulose prepared by phosphorylation. **Cellulose**, v. 24, p.1295-1305, 2017.
- NONATO, O.C., DOMINGOS, S.C., SOUZA, S.F., AMORIM, S.L., MEDEIROS, L.S., 2018. **Identificando os usos terapêuticos da *Carapa guianensis*.** **Encicl. Biosfera**. 15(28). [10.18677/EnciBio\\_2018B86](http://dx.doi.org/10.18677/EnciBio_2018B86).
- OKAHISA, Y.; FURUKAWA, Y.; ISHIMOTO, K.; NARITA, C.; INTHARAPICHAJ, K.; OHARA, H. (2018) Comparação das propriedades de nanofibra de celulose produzida de diferentes partes do the palmeira de óleo. **Carbohydr Polym** 198:313-319. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.089>
- OSONG, S.H.; NORGREN, S.; ENGSTRAND, P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. **Cellulose**, v.23, p.23-123, 2016.
- PAL, M. (2017). Nanotechnology: A new approach in food packaging. **Journal of Foodservice: Microbiology, Safety & Hygiene**. <https://doi.org/10.4172/2476-2059.1000121>, 02(02).
- PANDEY, G., RAWTANI, D., & AGRAWAL, Y. K. (2016). Aspects of nanoelectronics in materials development. **Nanoelectronics and Materials Development**. <https://doi.org/10.5772/64414>
- PANDEY, G., MUNGUAMBE, D. M., THARMAVARAM, M., RAWTANI, D., & AGRAWAL, Y. K. (2017). Manuscript title: Halloysite nanotubes—an efficient ‘nano-support’ for the immobilization of  $\alpha$ -amylase. **Applied Clay Science**, 136, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.034>
- PENA, D. W. P.; TONOLI, G. H. D.; DE PAULA, P. T. Agentes esfoliantes para sabonetes de skincare obtidos a partir do bagaço de resíduos de madeira de caranguejo, um abrasivo

- natural da Amazônia. *Valor de Biomassa de Resíduos* 12:4441 - 4461. 2021. [HTTPS://DOI.ORG/10.1007/S12649-020-01336-3](https://doi.org/10.1007/S12649-020-01336-3)
- PERRIN, L.; GILLET, G.; GRESSIN, L.; DESOBRY, S. Interest of pickering emulsions for sustainable micro/nanocellulose in food and cosmetic applications. *Polymers*, v.12, n.10, 2385, 2020.
- RAWTANI, D., THARMAVARAM, M., PANDEY, G., & HUSSAIN, C. M. (2019). Functionalized nanomaterial for forensic sample analysis. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 120, 115661. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115661>
- ROL, F.; BELGACEM, M.N.; GANDINI, A.; BRAS, J. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science*, v.88, p.241-264, 2019.
- SAADAT, S., PANDEY, G., THARMAVARAM, M., BRAGANZA, V., & RAWTANI, D. (2020). Nanointerfacial decoration of Halloysite Nanotubes for the development of antimicrobial nanocomposites. *Advances in Colloid and Interface Science*, 275, 102063. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102063>
- SAITO, T.; KIMURA, S.; NISHIYAMA, Y.; ISOGAI, A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, v. 8, p.2485-2491, 2007.
- SÁNCHEZ-GUETIÉRREZ, M.; ESPINOSA, E.; BASCÓN-VILLEGAS, I.; PÉREZ-RODRIGUES, F.; CARRASCO, E.; RODRÍGUEZ, A. Production of cellulose nanofibers from olive tree harvest – A residue with wide applications. *Agronomy*, v. 10, n.5, 2020.
- SANTANA, J. S.; DO ROSÁRIO, J. M.; POLA, C. C.; OTONI, C. G.; SOARES, N. F. F.; CAMIL-LOTO, G. P.; CRUZ, R. S. (2017) Nanocompósitos à base de amido de mandioca reforçados com nanofibrilas de celulose extraídas do sisal. *J Appl Polym Sci* 134:44637. <https://doi.org/10.1002/app.44637>
- SAMPATHKUMAR, K., TAN, K. X., & LOO, S. C. J. (2020). Developing nano-delivery systems for agriculture and food applications with nature-derived polymers. *IScience*, 23(5), 101055. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101055>
- SANTOS, L. E. dos. **População de Heteropsis Spp. Kunth (Cipó-titica) na Floresta Nacional do Tapajós**. 2018. 45p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA, 2018.
- SANTOS, K.I.P.; BENJAMIM, J.K.F.; COSTA, K.A.D.; REIS, A.S.; PINHEIRO, W.B.S.; SANTOS, A.S. **Metabolomics techniques applied in the investigation of phenolic acids**

from the agro-industrial by-product of *Carapa guianensis* Aubl. *Arab. J. Chem.* (2021), <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103421>

SAREMI, R.; BARODINOV, N.; LARADJI, A.M.; SHARMA, S.; LUZINOV, I.; MINKO, S. Adhesion and Stability of Nanocellulose Coatings on Flat Polymer Films and Textiles. *Molecules*, v.25, 3238, 2020.

SARQUIS, I. R.; SARQUIS, R. S. F. R.; MARINHO, V. H. S.; NEVES, F. B.; ARAÚJO, I. F.; DAMASCENO, L. F.; FERREIRA, R. M. A.; SOUTO, R. N. P.; CARVALHO, J. C. T.; FERREIRA, I. M. *Carapa guianensis* Aubl. (Meliaceae) oil associated with silk fibroin, as alternative to traditional surfactants, and active against larvae of the vector *Aedes aegypti*, *Industrial Crops and Products*, Volume 157, 2020, 112931, ISSN 0926-6690, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112931>.

SCATOLINO, M.V.; SILVA, D.W.; BUFALINO, L.; TONOLI, G.H.D.; MENDES, L.M. Influence of cellulose viscosity and residual lignin on water absorption of nanofibrils films. *Procedia Engineering*, v. 200, p.155-161, 2017.

SCATOLINO, M. V.; BUFALINO, L.; DIAS, M. C.; MENDES, L. M.; SILVA, M. S.; TONOLI, G. H. D.; SOUZA, T. M.; JUNIOR, F. T. A. Copaiba oil and vegetal tannin as functionalizing agents for açai nanofibril films: valorization of forest wastes from Amazonia. 29, pages 66422–66437. (2022). <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20520-7>

SEELEY, M.; SONG, B.; PASSIE, R.; HALE, R.C. Microplastics affect sedimentary microbial communities and nitrogen cycling. *Nature Communications*, v. 11, 2372, 2020.

SERRA-PARAREDA, F.; TARRÉS, Q.; PÈLACH, M.A.; MUTJÉ, P.; BALEA, A.; MONTE, M.C.; NEGRO, C.; DELGADO-AGUILLAR, M. Monitoring fibrillation in the mechanical production of lignocellulosic micro/nanofibers from bleached spruce thermomechanical pulp. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.178, p.354-362, 2021.

SGANZERLA, W. G.; CASTRO, L. E. N.; DA ROSA, C. G.; ALMEIDA, A. R.; MACIEL-SILVA, F. W.; KEMPE, P. R. G. K.; DE OLIVEIRA, A. L. R.; FORSTER-CARNEIRO, T.; BERTOLDI, F. C.; BARRETO, P. L. M.; VEECK, A. P. L.; NUNES, M. R. Production of nanocomposite films functionalized with silver nanoparticles bioreduced with rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) essential oil. *Journal of Agriculture and Food Research*, Volume 11, 2023, 100479, ISSN 2666-1543. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100479>

SHARMA, S.; NAIR, S.S.; ZHANG, Z.; RAGAUSKAS, A.J.; DENG, Y. Characterization of micro fibrillation process of cellulose and mercerized cellulose pulp. *RSC Advances*, v.5, 63111, 2015.

SIGMA-ALDRICH. **2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy, free radical, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl, TEMPO.** Disponível em: [≤  
https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=tempo&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=pt&region=BR&focus=product](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=tempo&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=pt&region=BR&focus=product)>. Acesso em: 23 março 2021.

SINGH, D.B.; PATHAK, R. K.; RAI, D. From Traditional Herbal Medicine to Rational Drug Discovery: Strategies, Challenges, and Future Perspectives. *Rev. Bras. Farmacogn.*, 32 (2022), pp. 147-159, <https://doi.org/10.1007/s43450-022-00235-z>

SILVA, E. N.; SANTANA, A. C.; SILVA, I. M.; OLIVEIRA, C. M. Aspectos socioeconômicos da produção extrativista de óleos de andiroba e de copaíba na floresta nacional do Tapajós, Estado do Pará. *Rev. Bras. Cienc. Agrar.*, 53 (1) (2010), pp. 12-23, <https://doi.org/110.4322/rca.2011.002>

SILVA, L.R. Propriedades físico-químicas e perfil dos ácidos graxos do óleo da andiroba. *Nativa Sinop.*, 6 (2) (2018), pp. 147-152, <https://doi.org/10.31413/nativa.v6i2.4729>

SILVA, V. P.; BRITO, L. C.; MARQUES, A. M.; CAMILLO, F. C.; FIGUEIREDO, M. R.; Bioactive limonoids from *Carapa guianensis* seeds oil and the sustainable use of its by-products, *Current Research in Toxicology*, Volume 4, 2023, 100104, ISSN 2666-027X, <https://doi.org/10.1016/j.crttox.2023.100104>.

SINGLA, R., SONI, S., PATIAL, V. et al. Cytocompatible Anti-microbial Dressings of *Syzygium cumini* Cellulose Nanocrystals Decorated with Silver Nanoparticles Accelerate Acute and Diabetic Wound Healing. *Sci Rep* 7, 10457 (2017). [https://doi-  
org.ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1038/s41598-017-08897-9](https://doi.org.ez26.periodicos.capes.gov.br/10.1038/s41598-017-08897-9)

TUDOROIU EE, DINU-PÎRVU CE, KAYA MGA, POPA L, ANUTA V, PRISADA RM, GHICA MV (2021) **An overview of cellulose derivatives-based dressings for wound-healing management.** *Pharmaceuticals* 14: 1215. <https://doi.org/10.3390/ph14121215>

SONAR, C. R.; AL-GHAMDI, S.; MARTI, F.; TANG, J.; SABLANI, S. S. Performance evaluation of biobased/biodegradable films for in-package thermal pasteurization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.66, 102485, 2020.

SOUSA, R. L.; MIRANDA, A. U. S.; CORDEIRO, Y. E. M.; PEREIRA, M. G. 2019. Extração e comercialização do óleo de andiroba (*Carapa guianensis* Aublet.) na comunidade da Ilha das Onças, no município de Barcarena, Pará, Brasil. *Interações*. 20(3), 879-889. <http://dx.doi.org/10.20435/inter.v0i0.1826>.

- SOUZA, C. R.; LIMA, R.M.B.; AZAVEDO, C.P.; ROSSI, L.M.B. 2006. Andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.). In: Embrapa Library - books and publications. <https://www.embrapa.br/en/library>.
- SPIESER, H.; DENNEULIN, A.; DEGANELLO, D.; GETHIN, D.; KOPPOLU, R.; BRAS, J. Cellulose nanofibrils and silver nanowires active coatings for the development of antibacterial packaging surfaces. **Carbohydrate Polymers**, v.240, 116305, 2020.
- STANISLAS, T.T.; TENDO, J.F.; OJO, E.B.; NGASOH, O.F.; ONWUALU, P.A.; NJEUGNA, E.; SAVASTANO JUNIOR, H. Production and characterization of pulp and nanofibrillated cellulose from selected tropical plants. **Journal of Natural Fibers**, p.1-17, 2020.
- STOICA, M. (2020). Biodegradable nanomaterials for drink packaging. In *Nanotechnology in the beverage industry* (pp. 609–632). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819941-1.00021-3>
- THOMAS, P.; DUOLIKUN, T.; RUMJIT, N.P.; MOOSAVI, S.; LAI, C.W.; JOHAN, M.R.B.; FEN, L.B. Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.110, 103884, 2020.
- TRACHE, D.; TARCHOUN, A.F.; DERRADJI, M.; HAMIDON, T.S.; MASRUCHIN, N.; BROSE, N.; HUSSIN, M.H. Nanocellulose: From fundamentals to advanced applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 392, 2020.
- UITTERHAEGEN, E.; EVON, P. Twin-screw extrusion technology for vegetable oil extraction: A review. *Journal of Food Engineering*. Volume 212. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.06.006>
- VANITJINDA, G.; NIMCHUA, T.; SUKYAI, P. **Effect of xylanase-assisted pretreatment on the properties of cellulose and regenerated cellulose films from sugarcane bagasse**. *International Journal of Biological Macromolecules*. v. 122, p. 503-516, 2019.
- VAUCHER, R. A.; GIONGO, J. L.; BOLZAN, L. P.; CÔRREA, M. S.; FAUSTO, V. P.; ALVES, C. F. S.; LOPES, L. Q. S.; BOLIGON, A. A.; ATHAYDE, M. L.; MOREIRA, A. P.; BRANDELLI, A.; RAFFIN, R. P.; SANTOS, R. C. V. Antimicrobial activity of nanostructured Amazonian oils against *Paenibacillus* species and their toxicity on larvae and adult worker bees, *Journal of Asia-Pacific Entomology*, Volume 18, Issue 2, 2015, Pages 205-210, ISSN 1226-8615, <https://doi.org/10.1016/j.aspen.2015.01.004>

- VEIGA JUNIOR, V.F.; YAMAGUCHI, K.K.L. O “Des-envolvimento” insustentável e agricultura molecular na produção de bioativos. *Rev Fitos.*, 2 (2022), pp. 206-211, 10.32712/2446-4775.2022.1322
- VILARINHO, F.; SILVA, A.S.; VAZ, M.F.; FARINHA, J.P. Nanocellulose in green food packaging. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.58, p.1526-1537, 2018.
- WANG, Q.; ZHU, J.Y. Effects of mechanical fibrillation time by disk grinding on the properties of cellulose nanofibrils. **TAPPI Journal**, v.15, n.6, 2016.
- WU, C.; MCCLEMENTS, D.V.; HE, M.; ZHENG, L.; TIAN, T.; TENG, F.; LI, Y. Preparation and characterization of okara nanocellulose fabricated using sonication or high-pressure homogenization treatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, 117364, 2021.
- XU, K.; SHI, Z.; LYU, J.; ZHANG, Q.; ZHONG, T.; DU, G.; WANG, S. Effects of hydrothermal pretreatment on nano-mechanical property of switchgrass cell wall and on energy consumption of isolated lignin-coated cellulose nanofibrils by mechanical grinding. **Industrial Crops and Products**, v.149, 112317, 2020.
- YING YANG, MARTIN E. LESER, ALEXANDER A. SHER, DAVID JULIAN MCCLEMENTS. **Formation and stability of emulsions using a natural small molecule surfactant: Quillaja saponin (Q-Naturale®)**. *Food Hydrocolloids*, Volume 30, Issue 2, 2013, Pages 589-596, ISSN 0268-005X, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.08.008>.
- YU, Z.; LI, B.; CHU, J.; ZHANG, P. Silica *in situ*, enhanced PVA/chitosan biodegradable films for food packages. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p.214-220, 2018.
- ZABIHZADEH KHAJAVI, M., EBRAHIMI, A., YOUSEFI, M., AHMADI, S., FARHOODI, M., MIRZA ALIZADEH, A., & TASLIKH, M. (2020). Strategies for producing improved oxygen barrier materials appropriate for the food packaging sector. *Food Engineering Reviews*, 12(3), 346–363. <https://doi.org/10.1007/s12393-020-09235-y>
- ZAMBRANO, F.; STARKEY, H.; WANG, Y.; ASSIS, C.A.; VENDITTI, R.; PAL, L.; JAMEEL, H.; HUBBE, M.A.; ROJAS, O.J.; GONZALEZ, R. Using micro- and nanofibrillated cellulose as a means to reduce weight of paper products: a review. **BioResources**, v. 15, n. 2, p.4553-4590, 2020.
- ZAREI, S. S., SOLEIMANIAN-ZAD, S., & ENSAFI, A. A. (2018). An impedimetric aptasensor for *Shigella dysenteriae* using a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode. *Microchimica Acta*, 185(12). <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3075-0>

ZHOU, X.; LI, B.; XU, Y.; ESSAWY, H.; WU, Z.; DU, G. Tannin-furanic resin foam reinforced with cellulose nanofibers (CNF), *Industrial Crops and Products*, Volume 134, 2019, Pages 107-112, ISSN 0926-6690, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.052>

## SEGUNDA PARTE

### **MANUSCRITO - Andiroba oil (*Carapa guianensis* Aubletet) as functionalizing agent for titica vine (*Heteropsis flexuosa*) nanofibril films: biodegradable products from species native to the Amazon region**

#### **ABSTRACT**

The diversity of species in the Amazonia is exceptionally vast and unique, and it is of great interest to industry sectors to explore this potential in derivatives for packaging applications with functional properties. This study proposes the functionalization of cellulose micro/nanofibrils (MFC/NFC) from *Heteropsis flexuosa* with andiroba oil to produce films with potential for packaging. MFC/NFC was produced by mechanical fibrillation from suspensions of *H. flexuosa* fibers. Proportions of 1, 3, and 5% of andiroba oil were added to make films with concentrations of 1% (m/m). Suspensions with andiroba oil provided greater viscosity and crystallinity, with changes in the physical properties of the films. Funtionalization with andiroba oil provided films with lower degradation in water, greater contact angle, and lower wettability despite high permeability to water vapor. The films with 1% andiroba oil showed a hydrophobic characteristic (contact angle  $>90^\circ$ ) and greater puncture resistance ( $6.70 \text{ N mm}^{-1}$ ). Films with 3% oil showed a more transparent appearance and high biodegradation, while 5% oil generated more opaque films with a higher thermal degradation temperature and high antioxidant activity. It is concluded that films produced from *H. flexuosa* fibers functionalized with andiroba oil showed packaging potential for light, low-moisture products due to their adequate thermal and barrier characteristics. More studies should be carried out on the pretreatment of waste fibers to reduce energy consumption and improve their mechanical properties.

**Keywords:** biopolymers; mechanical fibrillation; essential oils; lignocellulosic waste.

## 1. Introduction

Materials from renewable and biodegradable sources have gained attention from the scientific and industrial communities. Conventional petroleum-based polymeric products are being replaced due to immense ecological disruption, such as global warming and plastic pollution [1]. Given the adaptability of cellulose and the number of plant sources available, many species still need to have their potential evaluated, especially in nanotechnology. Cellulose is the most abundant natural polymer in the world. Due to its interesting chemical, physical, mechanical, and microstructural properties, it has been one of the primary raw materials to solve these issues [2, 3].

In Amazonia, a wide variety of raw materials can be better explored to obtain products with sustainable management principles. *Heteropsis flexuosa* (Kunth) GS Bunting, popularly known as titica vine, is a species belonging to the Araceae family, typical of the Amazon region that occurs in non-flooded areas [4]. They are extracted from aerial roots thrown towards the ground and, when they reach the surface, are thick, woody, resistant, and durable [5].

Furthermore, in the Amazon there is also growing interest in natural oils, such as andiroba oil (*Carapa guianensis* Aubl.), due to its potential for the development of phytoproducts for application in the food and pharmaceutical industries [6], cosmetics [7], insect repellents [8], in addition to the treatment of ectoparasites, enhancing the respiratory activity of soil microorganisms, which facilitates their biodegradation [9] (Costa-Silva et al. 2008).

The literature strongly presents the potential of different essential oils in nanocellulose matrix, which offer antimicrobial properties in food packaging, as many researchers have been committed to studying this function [10]. Characterizations of suspensions and films of cellulose micro/nanofibrils (MFC/NFC) functionalized with essential oils appear to be novel since these conditions are not widely found in the literature [2]. There is a lack of clear scientific evidence about its role in the physical, mechanical, colorimetric, and barrier properties of films, in addition to its antioxidant activity and biodegradability, which is extremely important in packaging applications aimed at sustainability. In this context, this study proposes to promote the functionalization of MFC/NFC suspensions from *Heteropsis flexuosa* with andiroba oil, an important raw material from the Amazon region, and verify the action of the functionalizing agent on the quality properties of the suspensions and films potentially applied in ecological packaging.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Obtainment of materials

Titica vine (*Heteropsis flexuosa*) was obtained from local stores in Macapá, Amazon region, Brazil. The material was reduced in length by ~3 cm and subsequently, ground and sieved, collecting the portion that passed through the 2.00 mm sieve and was retained in the 0.595 mm sieve. Andiroba oil (*Carapa guianensis*), with a density of  $0.860 \text{ g cm}^{-3}$ , was supplied by a Macanese company specializing in Amazon flora products with medicinal value. Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) (Celotex K60) was obtained from Aditex Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA (São Paulo, Brazil) and used to improve the dimensional stability of the films during the casting drying process. Tween 80, used as a surfactant, was supplied by the manufacturer Labsynth (São Paulo, Brazil).

### 2.2. Alkaline treatment of fibers

The ground *H. flexuosa* fibers underwent alkaline treatment according to the procedures described by Dias et al. [3]. The treatment was carried out by preparing a 5% (m/m) NaOH solution containing 5% (m/v) fibers. The fibers were kept in a water bath at  $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  under constant stirring at 500 rpm for 2 h. After treatment, they were washed with deionized water until pH~7.

### 2.3. Characterization of the fibers

The basic density of the fibers was determined according to a methodology adapted from the NBR 11941 [11] standard. Regarding chemical analyses, they were characterized in terms of total extractive contents, according to the TAPPI T 204 om-97 standard [12]; Lignin: TAPPI T 222 om-02 [13]; Holocellulose (cellulose + hemicelluloses): Browning [14]; Cellulose: Kennedy et al. [15]; Hemicelluloses: (holocellulose – cellulose); and Ashes: TAPPI T 211 om-02 [16]. Average values for all analyses were obtained in triplicate.

### 2.4. Production of cellulose micro/nanofibrils (MFC/NFC)

The fibers were mechanically fibrillated using the SuperMassColloider Masuko Sangyo (Kawaguchi, Japan) with two stone discs. The material was processed by making 20 passes with the equipment set at 1500 rpm [17]. The initial distance between the stones was 10  $\mu\text{m}$  and gradually modulated as the viscosity of the suspension increased.

### 2.5. Energy consumption of MFC/NFC production

Energy consumption (EC) was recorded during the fibrillation process, considering the average amperage of each fibrillation cycle, the equipment voltage, and the fibrillation time per ton of *H. flexuosa* fibers processed [18]. The EC was calculated according to Equation (1).

$$EC \text{ (kWh/t)} = \frac{(P \times t)}{m} \quad (1)$$

where P (voltage × electric current) is the equipment power (kW); t is the time taken for fibrillation (h) and m is the mass of pulp subjected to fibrillation (t).

### 2.6. Microstructural analysis of suspensions

Microscope images were obtained to estimate the residual fraction and diameters of the CNFs after the mechanical fibrillation process. First, an Olympus BX41 light microscope (Tokyo, Japan) was used. The MFC/NFC were diluted in deionized water to a concentration of 0.1% (m/m). Using a Pasteur pipette, drops of the suspension were added to glass slides and stained with a 0.5% (m/m) aqueous solution of astra blue to increase the contrast with fiber fragments and aggregates, covering them with a coverslip for observation, under the microscope using the 10x objective at a range of 1280 x 1024 pixels.

The advanced Image J software [19] was utilized to analyze the images and obtain the average area of visible particles (macroscopic dimension). This procedure was performed using 5 images per sample. Homogeneity was calculated from the relative frequency observed for visible particles smaller than 5  $\mu\text{m}^2$ , between 5 and 10  $\mu\text{m}^2$  and >10  $\mu\text{m}^2$ . Thus, the greater the number of particles included in the same class of dimensions, the greater the homogeneity [20].

In addition, the MFC/NFC suspensions were observed using a Tescan-Clara ultra-high resolution (UHR) FEG scanning electron microscope (Kohutovice, Czech Republic) under conditions of 10 KeV, 90 pm, with a working distance of 10 mm. The material was placed on double-sided carbon tape adhered to an aluminum sample holder (stubs). After an overnight period in a container with silica gel for drying, the material was metalized with gold in a sputtering device (Balzers SCD 050) and then analyzed, and five images were obtained. The micrographs were used to measure the diameters of the MFC/NFC. The measurements were carried out using an average of 200 by the Image J software [19].

### 2.7. Stability of MFC/NFC suspension

Stability of suspensions (ES) was conducted according to the methodology presented by Silva et al. [21]. In test tubes, 10 mL of MFC/NFC suspensions were added with a concentration of 0.25% (w/w), previously homogenized on a magnetic stirrer at 500 rpm for 1 h. The test tubes with the suspensions were kept at rest and photographed every 1 h, for 8 h, and after 24 h. Image J software [19] was used to estimate the stability of MFC/NFC in suspensions from the images. The stability calculation was carried out according to Equation (2).

$$ES (\%) = \left( \frac{AP}{AT} \right) \times 100 \quad (2)$$

where AP corresponds to the height of the particles suspended in the test tube, and AT is the total height of the liquid in the tube.

### 2.8. Viscosity of the suspensions

The viscosity of the MFC/NFC suspensions was determined according to Brookfield DV-E viscometer with Spin: S62 in 100 rpm.

### 2.9. Production of the MFC/NFC films

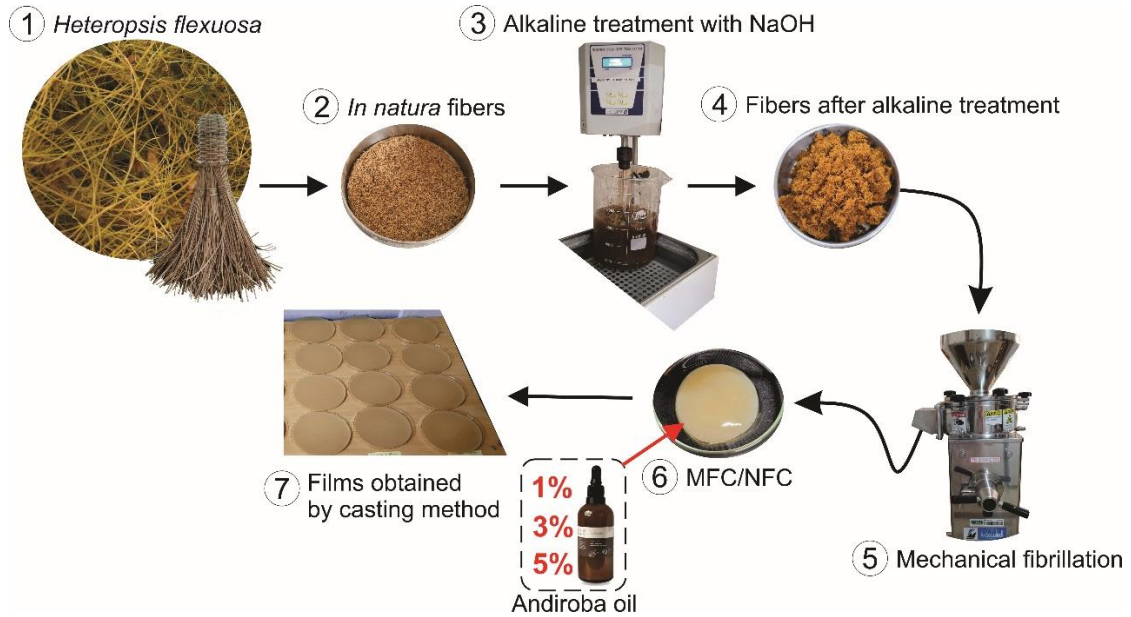
HPMC (5%) and Tween 80 (2%), both about the mass of MFC/NFC, were added to allow compatibility between the MFC/NFC and the andiroba oil suspensions. The treatments were developed according to the concentration of andiroba oil in the MFC/NFC (Table 1).

**Table 1.** Treatments evaluated with different concentrations of andiroba oil added to MFC/NFC of *H. flexuosa*.

Tratament	Andiroba oil (%)
Control	0
<i>An1</i>	1
<i>An3</i>	3
<i>An5</i>	5

The casting method was used to produce 10 films from each treatment using 50g of suspension with a concentration of 1% (m/m) in acrylic Petri dishes 15 cm in diameter (Figure

1). The samples were dried for 7 days in an air-conditioned environment ( $20 \pm 3^\circ\text{C}$  and humidity 65%).



**Figure 1.** Flowchart of the production stages of MFC/NFC films with andiroba oil

### 2.10. Physical and morphological properties of the films

Film thicknesses were measured using a Mitutoyo digital micrometer with an opening between 0 and 25 mm and a resolution of 0.001 mm following the TAPPI T 411 om-15 [23]. The grammages were obtained by the TAPPI T 410 om-08 standard [24], weighing the samples on an analytical balance (0.001g) and measuring their diameters with a digital caliper (0.001 mm) to calculate their areas. The bulk density ( $\rho_a$ ) in  $\text{g}/\text{cm}^3$  of the films was determined by the ratio between the grammage and thickness of each film. The porosity ( $\Phi$ ) was calculated using the value of the film's bulk density ( $\rho_a$ ) and the value of cellulose density ( $1.54 \text{ g}/\text{cm}^3$ ), according to Desmaisons et al. [20] (Equation 4).

$$\Phi (\%) = 1 - \left( \frac{\rho_a}{1.54} \right) \times 100 \quad (4)$$

The MFC/NFC film samples with dimensions of  $5 \times 5 \text{ mm}$  were submerged in liquid nitrogen for instant freezing, fractured, and fixed in sample holders (stubs) containing double-sided carbon tape and then kept in a desiccator with silica for drying. After drying, the stubs were taken for metallization with gold before obtaining micrographs in an ultra-high resolution (UHR) scanning electron microscope Tescan-Clara (Kohoutovice, Czech Republic), under

conditions of 10 KeV, 90 pA, with a distance of 10 mm working diameter. The microstructures of the films were analyzed using scanning electron micrographs of the surface and fracture section.

### 2.11. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Vibrational infrared spectroscopy analyses were carried out using a Varian 600-IR FTIR spectrometer with Fourier transform, coupled to a GladiATR accessory from Pike Technologies for measurements by attenuated total reflectance (ATR) at 45° with a selenide zinc crystal. The spectral range analyzed was 400 to 4,000 cm<sup>-1</sup>, with a resolution of 2 cm<sup>-1</sup> and 32 scans. Films from each treatment produced with MFC/NFC at 1% (m/m) were used for measurements.

### 2.12. X-ray diffraction (XRD)

The MFC/NFC diffractograms of *H. flexuosa* were carried out to verify possible changes in crystallinity in the cellulose due to the application of pre-treatments. XRD analyses were performed using an X-ray diffractometer Shimadzu Corporation XRD 6000 (Kyoto, Japan), adjusted with Cu K $\alpha$  radiation (0.15418 nm) at 30 kV and 30 mA. Scattered rays were collected in the range of  $2\theta = 5\text{-}40^\circ$  at a rate of 2°/min [25]. The patterns were deconvolved with the Magic Plot software (3.0.1), using the peak information presented by French [26]. The crystallite fraction (CF) was calculated by Equation (5), while the crystallite size (CS) was estimated by the Scherrer equation (Equation 6).

$$CF (\%) = \frac{Ac}{At} \times 100 \quad (5)$$

$$CS (nm) = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (6)$$

where CF is the crystalline fraction, Ac is the sum of the areas under the crystalline curves, and At is the total area under the XRD patterns. CS is the perpendicular size of the crystallites in the (200) plane; K is the Scherrer constant that varies according to the symmetry of the crystal (K = 0.89);  $\lambda$  is the incident X-ray wavelength used; and  $\beta$  is the full-width at half maximum of the diffraction peak (FWHM), in radians,  $\theta$  is the Bragg angle corresponding to the (200) plane peak.

### 2.13. Light transmission and transparency of the films

The films' light transmittances were obtained using a Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis Spectrophotometer (Massachusetts, USA) operated at 600 nm, according to ASTM

D1746 [27]. The samples were prepared in dimensions of 30 × 20 mm and positioned in the equipment to allow the light beam to pass through the sample. Transparency was calculated according to equation (7).

$$T (\%) = \left( \frac{\text{Log } Tr}{ft} \right) \times 100 \quad (7)$$

where T is the transparency (%), Tr is the transmittance at 600 nm (%), and ft is the film thickness (mm).

#### 2.14. Coloration and opacity of the films

The functionalized films were analyzed using a Konica Minolta CM-5 colorimeter (Osaka, Japan), adjusted to a viewing angle of 10° and illuminant D65 (daylight). Five measurements were taken for each treatment to determine the color parameters (L\*, a\*, b\*, C\*, hue). Following the procedures of Fakhouri et al. [28] and Lago et al. [29], the apparent opacity of the sample (Y) was calculated from the relationship between the opacity of the sample placed in the black standard (Yp) and the opacity in the white standard (Yb), where Y is equivalent to the value of L\* (Equation 8). The results were expressed on a scale from 0 to 100%.

$$Y (\%) = \frac{Yp}{Yb} \times 100 \quad (8)$$

#### 2.15. Thermal degradation of the films

For thermogravimetric analysis (TGA), film degradation was performed using a TGA Q500 TA Instruments thermal analyzer (Delaware, USA) set to a heating ramp of 10 °C/min. Samples containing 7 to 10 mg of film were cut and placed in the equipment's crucible heated from 25 to 600 °C under a nitrogen atmosphere and using a gas flow of 50 mL/min. The initial degradation temperature (T onset) was obtained by the intersection of the tangents to the constant mass region and the linear part of the curves after the deflection point, as Scatolino et al. [2] described. Likewise, the percentage of mass loss can be observed by the curve's end point, while the maximum degradation temperature (T max) can be seen from the peaks observed in the DrTGA curves.

### 2.16. Degradation in water of the films

Samples measuring 30 x 30 mm were dried in an oven at 105 °C, weighed, and immersed in a Becker with 100 mL of deionized water for 24 h. Subsequently, the water was removed, and the samples were dried again at 105 °C for 24 h and weighed. The disintegrated portion of the samples after degradation in water was calculated according to Equation (9). The values were obtained as an average of five samples per treatment.

$$WD (\%) = \left( \frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad (9)$$

where WD is the degradation in water;  $M_i$  is the initial mass of the sample (g) (before the immersion and drying);  $M_f$  is the final mass of the sample (g) (after drying).

### 2.17. Barrier to water vapor and grease

The water vapor permeability of the films was carried out following the permeability cell methodology described by Guimarães et al. [17], which was based on the ASTM e96-16 [30] standard. Samples with a diameter of 1.5 cm were sealed in a glass permeation cell partially filled with silica gel and placed in desiccators containing a saturated NaOH solution at 36°C and 90% relative humidity. The capsules with films and silica were weighed on an analytical balance (0.001g) for 8 days. The water vapor transmission rate (WVTR) and water vapor permeability (WVP) were calculated by equations (10) and (11), respectively.

$$WVTR = \left( \frac{M}{t \times A} \right) \quad (10)$$

$$WVP = \left( \frac{WVTR \times Th}{p \times (H_o - H_i)} \right) \quad (11)$$

where WVTR is the water vapor transmission rate (g/m<sup>2</sup> day); WVP is water vapor permeability (g mm/kPa<sup>-1</sup> day m<sup>2</sup>);  $M/t$  is the angular coefficient of the graph obtained by the linear regression of mass gain (g) versus conditioning time (days);  $A$  is the exposed area of the sample (m<sup>2</sup>);  $Th$  is the thickness of the samples (mm);  $p$  is the water vapor pressure (kPa); ( $H_o - H_i$ ) is the difference between the external and internal humidity of the glass capsules at 25°C.

The grease resistance test followed the TAPPI T559 pm-96 standard [31]. The film samples were cut with dimensions of 216 × 279 mm, in which drops of the solutions were applied under the surface of the films, with the excess liquid being slightly removed after 15 s. The films were ranked with the solution score (1 to 12) added. The solutions were classified

from 1, with low penetrating power and composed only of oil, to 12, with high penetrating power, composed of toluene and n-heptane.

### 2.18. Contact angle and wettability of the films

The contact angle and wettability were evaluated using the TAPPI T458 om-94 [32] standard in a Krüss DSA30 goniometer (Hamburg, Germany). The film samples, measuring 10 × 50 mm, were fixed on a glass slide and placed on the base of the equipment's image acquisition system. For evaluation, deionized water was applied to the films to calculate the average contact angle between the water droplet and the surface after 5 s. The wettability (W) of the films was calculated with the average values of the contact angles measured between 5 and 55 s, according to Equation (12).

$$W (\text{°/s}) = \frac{(A - a)}{55} \times 100 \quad (12)$$

where A is the average contact angle after 5 s (°); and a is the average contact angle after 60 s (°).

### 2.19. Mechanical properties of the films

Mechanical tests were carried out following ASTM D 882-18 [33], using a texturometer (Stable Micro Systems, TATX2i, England) equipped with a load cell with a capacity of 500 N. The thickness of each sample was obtained by the average of 10 measurements carried out with a digital micrometer (0.001 mm) along their length. Five samples from each treatment with dimensions of 100 × 100 mm were used to determine resistance, modulus of Young, and elongation at break (%) in the tensile test. The initial distance between the grips was 50 mm, and the test speed was 0.8 mm/s.

For the puncture resistance test, the specimens were cut with dimensions of 30 × 30 mm and adjusted to the sample support (p/S5), with 5 mm of contact with the film. The distance between the puncture rod and the sample was manually adjusted, and the test speed was 0.8 mm/s.

### 2.20. Antioxidant activity

The iron-reducing antioxidant activity was evaluated using the FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) method. Aliquots of 9 μL of antioxidant extracts from the samples were combined with 27 μL of distilled water and 264 μL of FRAP solution [TPTZ: 2,4,6-Tris(2-

pyridyl)-s-triazine) with (M.W. = 312.34 a.u.m.) from Sigma, code T1253 or equivalent], [ferric chloride hexahydrate (M.W. = 270.3 a.m.)] and [grade P.A. acetate buffer]). After incubation in a water bath at 37°C for 30 min, the absorbances of the film samples were read at 595 nm on a CM-5 spectrophotometer. The results were calculated based on an analytical curve for ferrous sulfate (FeSO<sub>4</sub>) (500 μM to 2000 μM) and expressed in μM ferrous sulfate (FeSO<sub>4</sub>) g<sup>-1</sup>.

### 2.21. Biodegradation of films

Soil samples (50 g) were collected in places close to trees, composed of microorganisms and insects that contributed to the simulation of biodegradation of MFC/NFC films. The soil samples were placed in transparent polypropylene plastic pots and moistened with approximately 10mL of water during all days of the test to ensure constant soil moisture. The films were cut with dimensions of 2 x 2 cm and ~0.025 mm thick and incubated in soil at 28°C ± 2 °C for 28 days, according to the study by Norcino et al. [34]. For the test, 3 replications per treatment were used. The mass of the samples was meticulously obtained using an analytical balance with a precision of 0.001g. This ensured the accuracy of the weighing process. Subsequently, images capturing the visual aspects of the films and their mass variation over the course of the experiment were recorded.

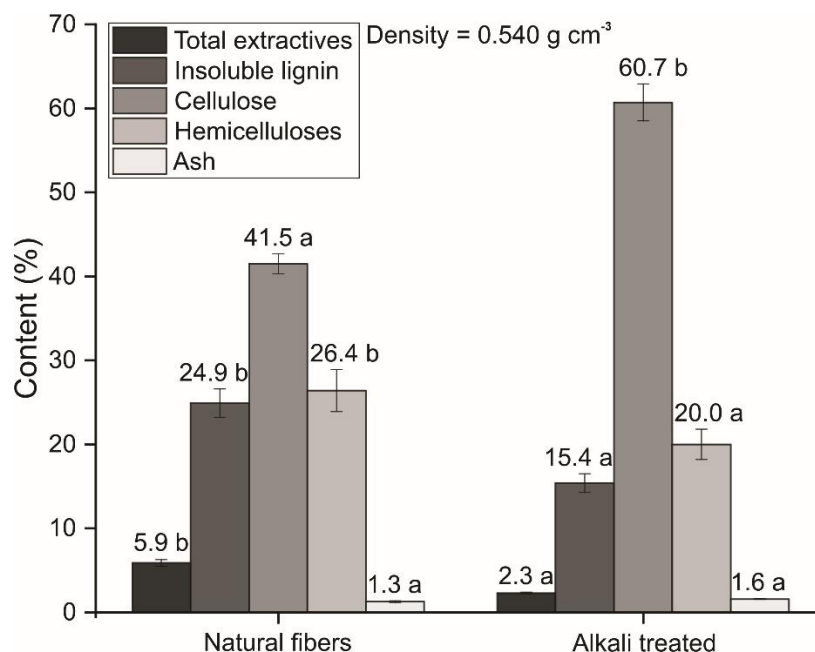
### 2.22. Data analysis

The data obtained for the evaluated parameters were subjected to the F test at a 5% probability level. When differences in at least one pair of means between treatments were indicated, the Scott-Knott test was applied at a 5% probability level. The tests were conducted using the SISVAR statistical package [35].

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Chemical and physical characterization of the fibers

In the chemical constitution of *H. flexuosa* fibers, cellulose values were increased after alkaline treatment (NaOH). The content of lignin, hemicelluloses, and extractives showed a significant reduction, demonstrating the effectiveness of the treatment. As for ash, a slight increase in values was observed (Figure 2). This effect of alkalinity is reported in the literature for different lignocellulosic materials, corroborating that of the present study [2, 5, 17].



**Figure 2.** Chemical and physical composition of *H. flexuosa* fibers. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.

The reduction in the concentration of hemicelluloses strongly contributes to mechanical fibrillation, facilitating the deconstruction of the cell wall since these polysaccharides prevent the coalescence of MFC/NFC [3]. Despite the known effectiveness of alkaline treatment, lignin was not wholly removed. As an amorphous polymer, it is solubilized in an alkaline environment, releasing monomers. Once the system is cooled, the monomers can be redistributed and condensed under various chemical bonds, forming potentially different lignin-phenolate complexes [36].

Contrary to the role of hemicelluloses, the presence of lignin in fiber structures can contribute to the resistance of cell wall deconstruction, making the nanofibrillation process less costly. However, in the study by Rojo et al. [37], a systematic decrease in fibril diameter was observed with an increase in residual lignin after the mechanical fibrillation process. The same authors also reported that the plasticization of lignin during hot pressing of the nanopapers and its amorphous nature enabled a bonding effect, filling the voids between the nanofibrils, reducing porosity and making the surfaces of the nanopapers smoother.

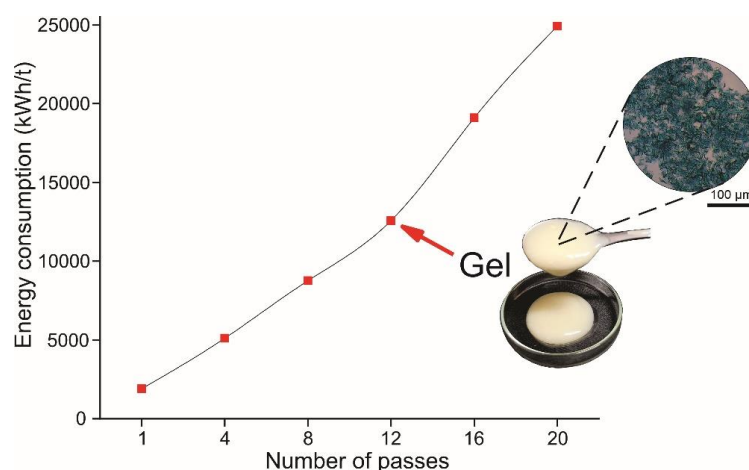
The low content of extractives, a non-cellulosic component, can favor the deconstruction of the cell wall and enhance the optical properties of the films/nanopapers of potential products generated with MFC/NFC, such as transparency. Conversely, an increase in cellulose content enhances the final yield of particles on a micro and nanometric scale. As for

ash content, this slight increase is associated with the presence of residues from the alkaline treatment, which is often not completely removed during the fiber washing step after the chemical procedure [38].

*H. flexuosa* fibers reached a basic density of  $0.540 \text{ g cm}^{-3}$ , which classifies it as medium density ( $0.500 - 0.720 \text{ g.cm}^{-3}$ ) according to the Forest Products Laboratory [39] classification. To further facilitate fibrillation, the raw material depends on the resistance offered by its cell wall. In other words, the greater the basic density of the fibers, the greater the thickness of the cell wall. Thus, there will be more bundles of microfibrils that will offer greater resistance to rupture by the discs of the mechanical ultra-refiner, which can hinder the production of MFC/NFC and provide greater energy consumption [5].

### 3.2. Energy consumption

In producing MFC/NFC from *H. flexuosa*, energy consumption was close to 25000 kWh/t for 20 passes in the fibrillator, in which the gel aspect was formed in the 12<sup>th</sup> pass (Figure 3). This result indicates that although alkaline treatment provided improvements in chemical properties (see Figure 2), it was not enough to reduce energy consumption, making it necessary to analyze other means of treatment to improve this parameter, as this is one of the biggest challenges for production of MFC/NFC on an industrial scale.



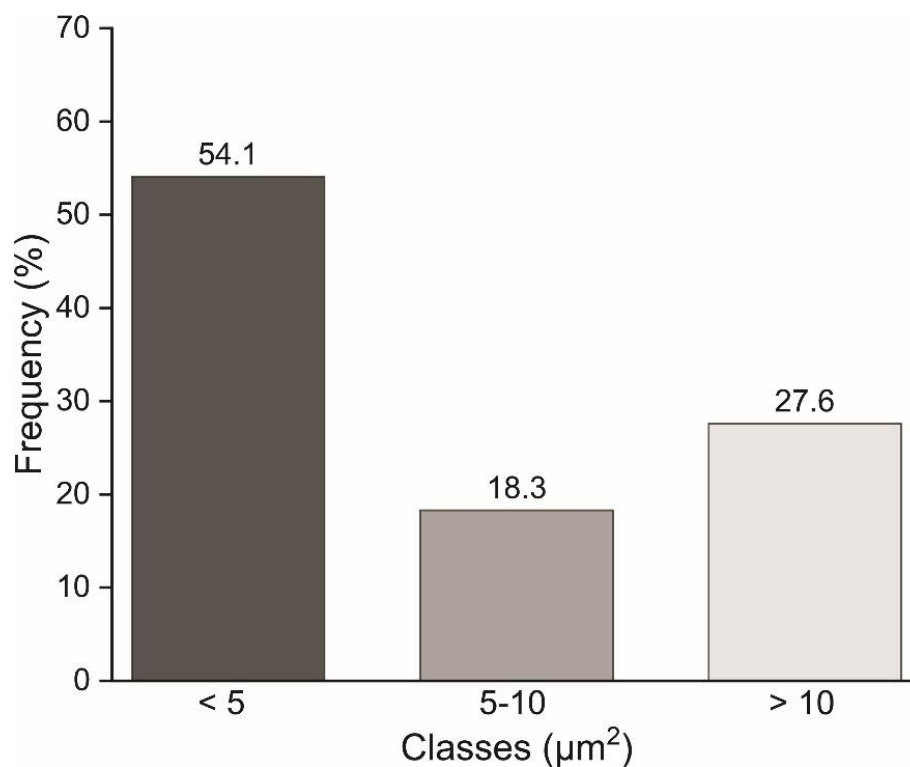
**Figure 3.** Energy consumption with the increasing number of passes through mechanical fibrillation. The arrow indicates the passage in which the MFC/NFC presented a gel appearance.

The high energy consumption for *H. flexuosa* may be associated with the slow delamination of the cell wall of the fibers, which reduces the individualization of microfibrils in each pass and minimizes water retention in the suspension, requiring a greater number of

passes in the fibrillator to achieve the gelatinous viscosity and the formation of NFC network in the cellulose suspension [40].

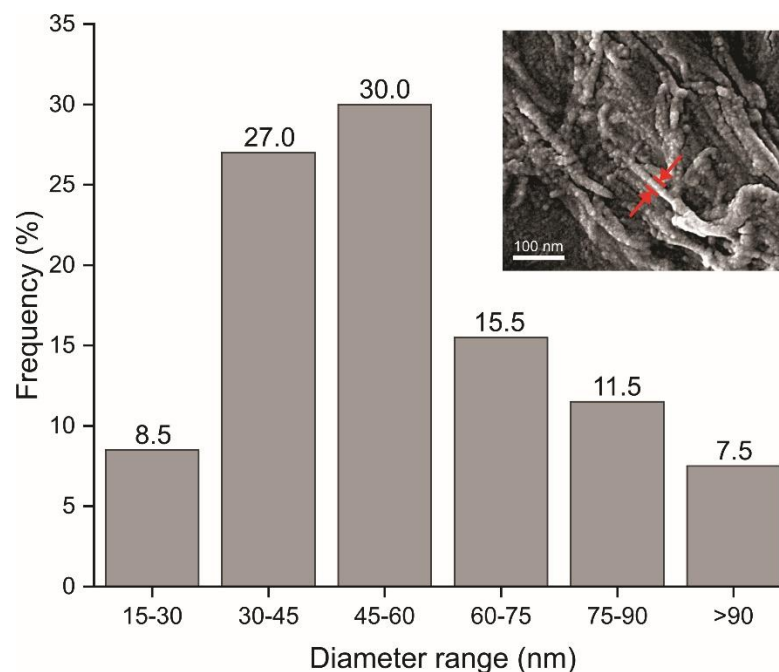
### 3.3. Microstructure of the suspensions

Particle homogeneity was high in the class with dimensions  $< 5 \mu\text{m}^2$ , totaling 54.1% (Figure 4). Therefore, the presence of nanometer-scale fibers was adequate to reduce the surface area of the MFC/NFC and increase the stability of the suspension through homogeneity, achieving the study's objective



**Figure 4.** Particles homogeneity of MFC/NFC from *H. flexuosa*.

The morphology of the MFC/NFC was investigated by SEM to measure the diameters (Figure 5). It was possible to observe a structure of fibril elements with the general appearance of a tightly woven MFC/NFC network with aggregations, a characteristic obtained by mechanical nanofibrillation, where shear forces delaminate the fibrils to free them and individualize them [41].

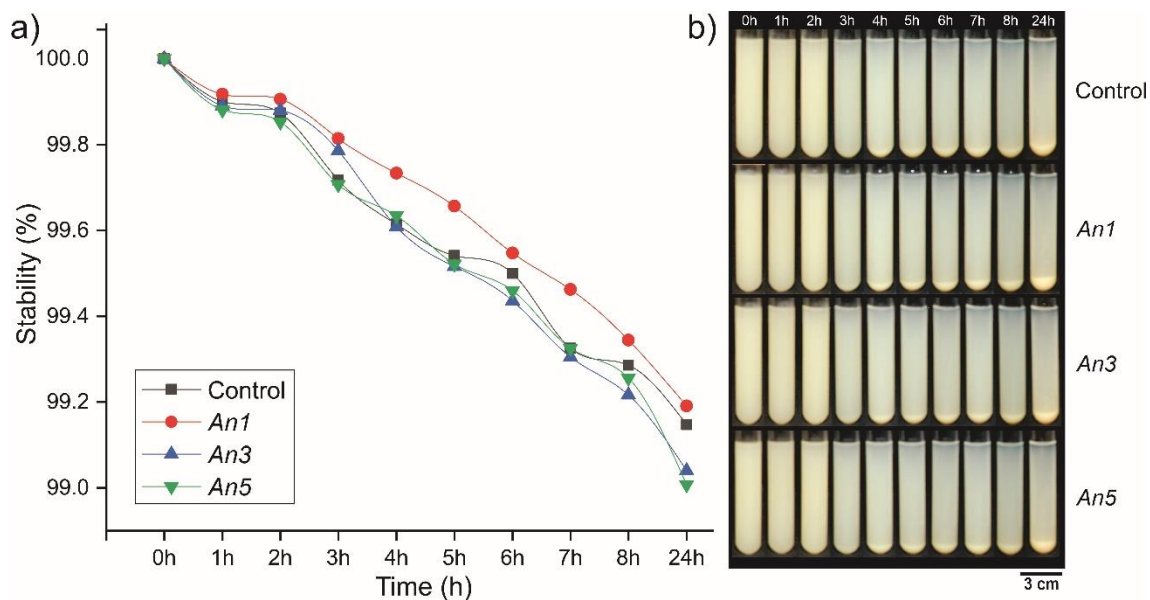


**Figure 5.** Typical SEM image and diameter distribution of MFC/NFC.

The highest proportions of more homogeneous MFC/NFC were in the diameter ranges of 45-60 nm (30%). According to Tonoli et al. [42], cellulose nanostructures with these dimensions (diameters) are potentially helpful as reinforcing agents. On the other hand, only 7.5% of all measured structures had diameters >90 nm, indicating that *H. flexuosa* has potential as a raw material for producing cellulose nanofibrils. According to Scatolino et al. [2], smaller diameters of MFC/NFC allow better intertwining of the structures due to the greater surface area, which can provide greater density and better physical, mechanical, and barrier properties of the films/nanopapers.

#### 3.4. Stability of the suspensions

The stability was analyzed from 0 to 8 h and after 24 h, showing decreasing behavior over time (Figure 6a). In the first hours (0-2 h), the state of dispersion remained constant. After 3 h, fragments of MFC sedimented, this behavior being visible at the bottom of the tubes from 4 h until 24 h (Figure 6b). Overall, the suspension resulted in ~99% stability, confirming high amounts of NFC.

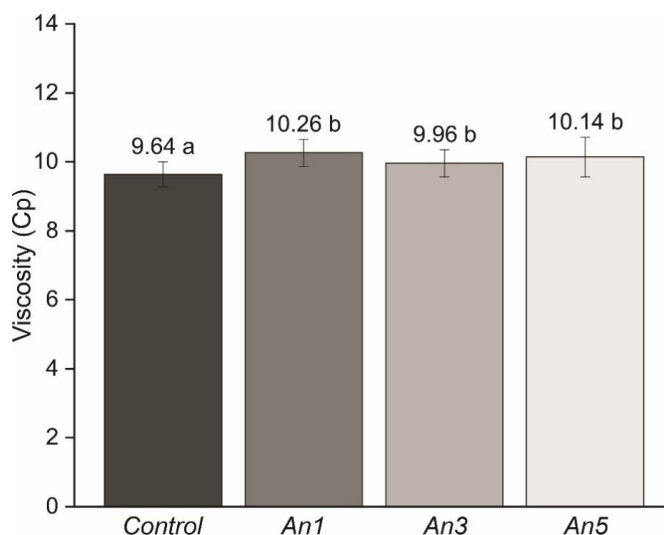


**Figure 6.** Dispersion of MFC/NFC suspensions (0.1% wt) at 0 – 8 h and 24 h.

The sedimentation after 3 h can be attributed to the presence of lignin and hemicelluloses in the suspension, which are high-molecular-weight constituents. This sedimentation reached a final proportion of approximately 9% after 24 h. This fact can also be explained by the large proportion of MFC over NFC in suspensions. The same behavior can be seen in Silva et al. [5] for the same lignocellulosic material.

### 3.5. Viscosity of the suspensions

When the oil was introduced in different proportions, the mixture exhibited an immediate increase in viscosity (Figure 7). However, with the addition of 3 and 5% oil, we noticed a slight reduction, resulting in a more homogeneous mixture with viscosity values between 9.96 and 10.14 cP, respectively. This change in viscosity is a direct result of the polarity differences of the components and non-immediate interactions between the andiroba oil and the hydrogen bonds of the MFC/NFC [43].



**Figure 7.** Viscosity of MFC/NFC from *Heteropsis flexuosa* with andiroba oil. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.

### 3.6. Physical and morphological properties of the films

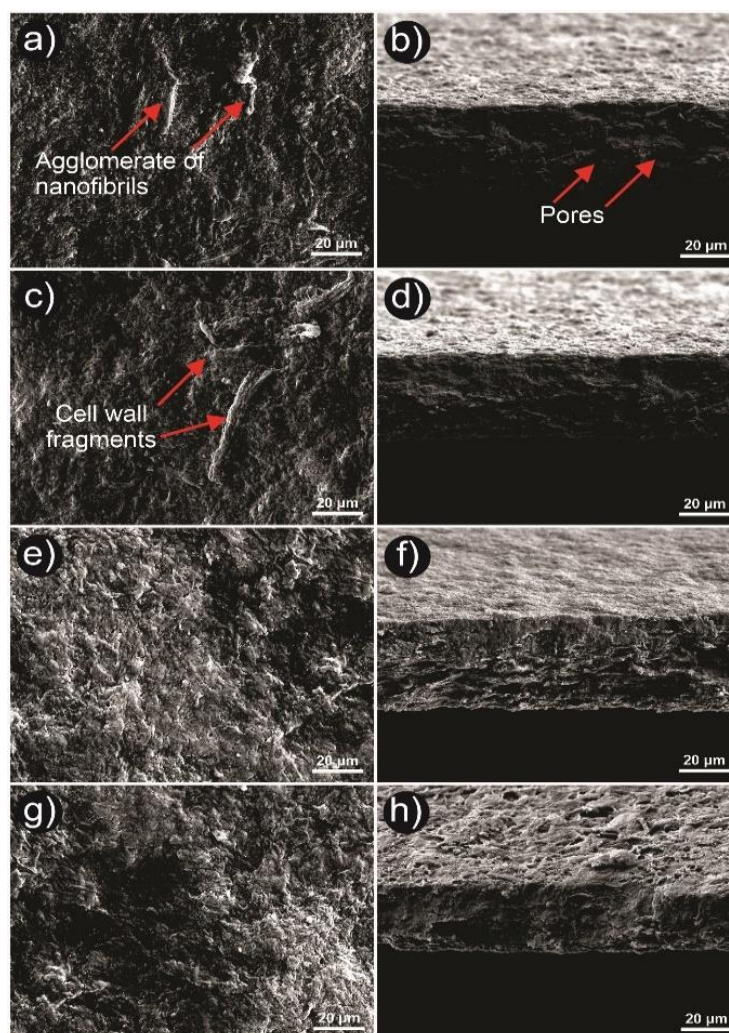
Andiroba oil improved the films' physical properties, according to the addition percentages (Table 2). The *An3* and *An5* treatments presented more significant values of grammage and density, with low porosity (40.1 and 39.3%, respectively). Consequently, these results are also related to the thickness of the films, which was increased from 43.0  $\mu\text{m}$  (Control) to 48.8 (*An1*), 46.0 (*An3*), and 49.6  $\mu\text{m}$  (*An5*). Thickness variations are explained by the casting method, which does not apply a vacuum in the film production. This increase in thickness with additives can also be seen in the study by Scatolino et al. [2] for NFC films from commercial eucalyptus and açai pulps with copaíba oil and vegetal tannins.

**Table 2.** Average values and standard deviation of film thickness, grammage, bulk density and porosity.

Treatments	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Grammage ( $\text{g m}^{-2}$ )	Bulk density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Porosity (%)
Control	43.0 $\pm$ 0.9* a	33.7 $\pm$ 1.9 a	0.82 $\pm$ 0.01 a	46.7 $\pm$ 2.0 a
<i>An1</i>	48.8 $\pm$ 1.3 c	41.8 $\pm$ 1.4 b	0.85 $\pm$ 0.02 b	44.6 $\pm$ 2.3 b
<i>An3</i>	46.0 $\pm$ 1.9 b	42.3 $\pm$ 1.3 b	0.92 $\pm$ 0.05 c	40.1 $\pm$ 3.4 a
<i>An5</i>	49.6 $\pm$ 0.7 d	45.5 $\pm$ 1.2 c	0.93 $\pm$ 0.02 c	39.3 $\pm$ 1.4 a

\*Standard deviation; averages followed by the same letter in the same column do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.

The highest bulk density for films produced is reflected in their surface characteristics. Optical microscopy images show that films with higher densities (*An3* and *An5*) had more regular surfaces and fewer imperfections (Figure 7). However, the control and *An1* treatments provided a more heterogeneous appearance due to the presence of MFC/NFC clusters and cell wall fragments.

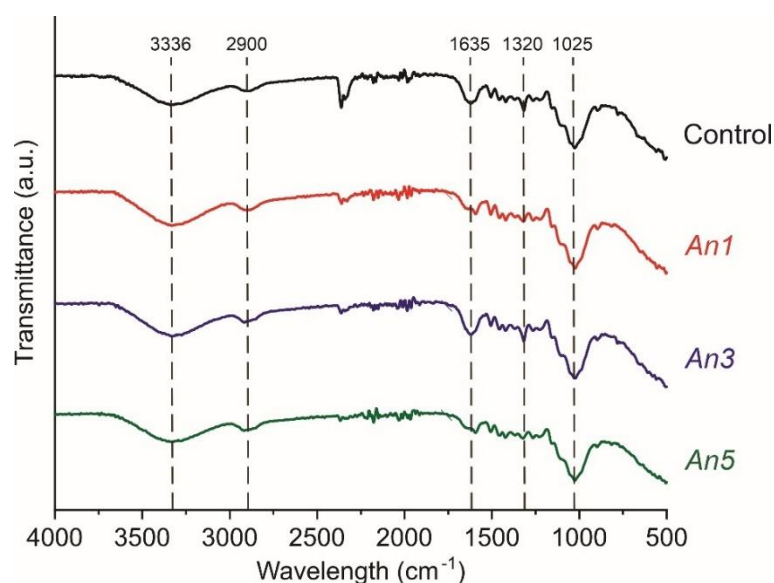


**Figure 8.** SEM micrographs of the films: (a and b) Control; (c and d) *An1*; (e and f) *An3*; (g and h) *An5*. The Left side corresponds to the surface and the right to the transversal region (magnification 25k).

### 3.7. Fourier transformed infrared spectrometry (FTIR)

The FTIR spectra showed a difference in transmittance between the film treatments. However, the peaks in the spectral profile were similar to each other (Figure 8). The adsorption at the wavelength close to  $3,336\text{ cm}^{-1}$  can originate from the O–H stretching vibrations of

cellulose hydroxyls, cellulose molecules, and intermolecular and intramolecular hydrogen bonds [44]. On the other hand, the low intensity of this band can be attributed to the formation of strong hydrogen bonds between the nanofibril bundles drying, which results in the loss of hydroxyl groups in the form of water, which in turn is evaporated in the process of the films, resulting in a decrease in the amount of accessible OH groups [45, 46]. The  $2,900\text{ cm}^{-1}$  band is related to the symmetric and asymmetric C-H stretching of cellulose, typical of lignocellulosic materials [17].



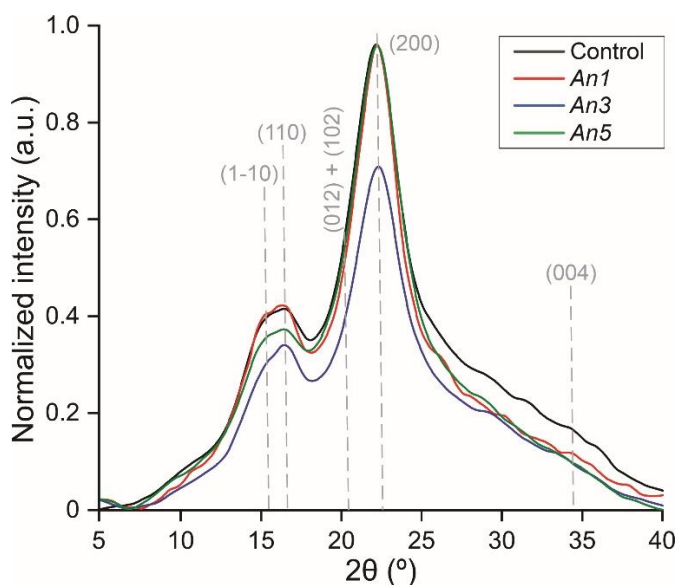
**Figure 9.** Typical FTIR spectra of the films from MFC/NFC and andiroba oil.

The intensity close to  $1,635\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the angular deformation of OH groups from the water absorbed in the MFC/NFC [47]. The bands at  $\sim 1,320\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the in-plane bending vibration mode of methyl and/or C–O stretching, which are characteristic signatures for the presence of the acetyl group [48], while the band  $\sim 1,025\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the C–O–C vibration of the cellulosic chain [49] and –C–O stretching of andiroba oil [50].

### 3.8. X-Ray Diffraction (XRD)

Treatments with andiroba oil altered the original structure of the MFC/NFC crystals, reducing their intensity (Figure 9). The peak at  $2\theta = 22.9^\circ$  is related to the (200) crystal plane [26]. The overlapping lowest diffraction peaks at  $15.3^\circ$  and  $16.5^\circ$  are assigned to the (1–10) and (110) lattice planes, respectively, corresponding to cellulose I and native cellulose [51]. The (012) and (102) planes were observed using the deconvolution technique, which demonstrated that there was no preferential orientation of the cellulose. Furthermore, we can observe the

absence of a peak defined at approximately  $35^\circ$  (004) in the diffractograms of the films, resulting in the overlap of several peaks, which occurs due to the deformation and/or destruction of the crystals during the fibrillation process [52, 53].



**Figure 10.** Typical X-ray diffraction spectra of MFC/NFC of *H. flexuosa* and andiroba oil.

The XRD patterns were used to calculate the crystalline fraction (CF) and crystallite size (CS) of the films (Table 3). The results show that the amount of andiroba oil applied to the MFC/NFC contributed to the small increase in crystallinity despite not showing a significant difference in the crystallites size.

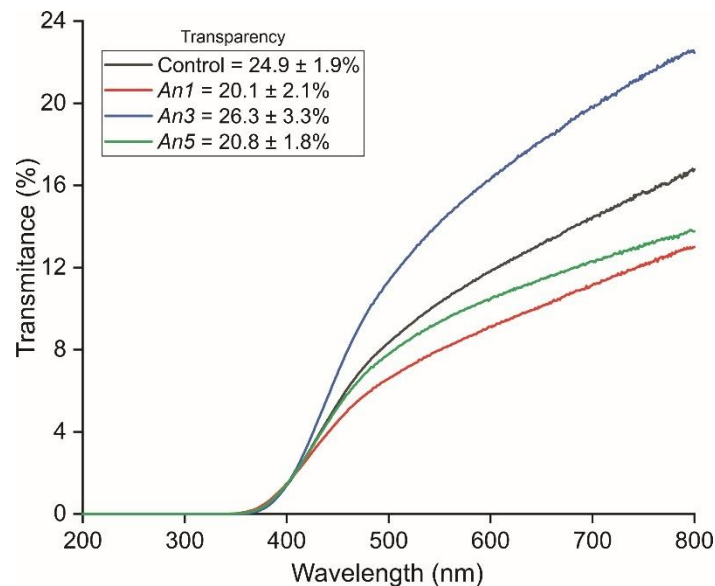
**Table 3.** Crystalline fraction (CF) and crystallite size (CS) for MFC/NFC of *H. flexuosa* with andiroba oil.

Treatments	CF (%)	CS (nm)
Control	66.6	2.7
<i>An1</i>	71.6	2.8
<i>An3</i>	72.0	2.7
<i>An5</i>	69.5	2.7

Silva et al. [50] also observed an increase in the crystallinity (28.5 to 44.9) as the oil content increases, which explains that more oil content decreases the amorphous domain. Oil dispersion in the MFC/NFC may have made drying using the casting technique difficult, reducing the evaporation rate. Thus, the polymer chains had more time to reorganize into a more crystalline conformation.

### 3.9. Transmittance and transparency of the films

In transmittance, the *An3* achieved the highest result (Figure 10), with greater transparency at the wavelength of 600 nm (26.3%). According to Qing et al. [54] and Okahisa et al. [55], light dispersion is directly related to transparency since MFC/NFC have fibrous fragments that scatter light. As the size of the fragments is reduced, the films tend towards transparency. This property is important in the application of films in industry, especially in the food sector, as it allows visualization of the conservation status of the packaged product. Furthermore, it helps with light dispersion, which gives the food a longer shelf life [56].



**Figure 11.** Transmittance and transparency of the films from MFC/NFC and andiroba oil

### 3.10. Opacity and color of the films

Table 4 presents the opacity and color values of MFC/NFC films with different percentages of andiroba oil added. Higher additive proportions generated more opaque films.

**Table 4.** Opacity and color of the films.

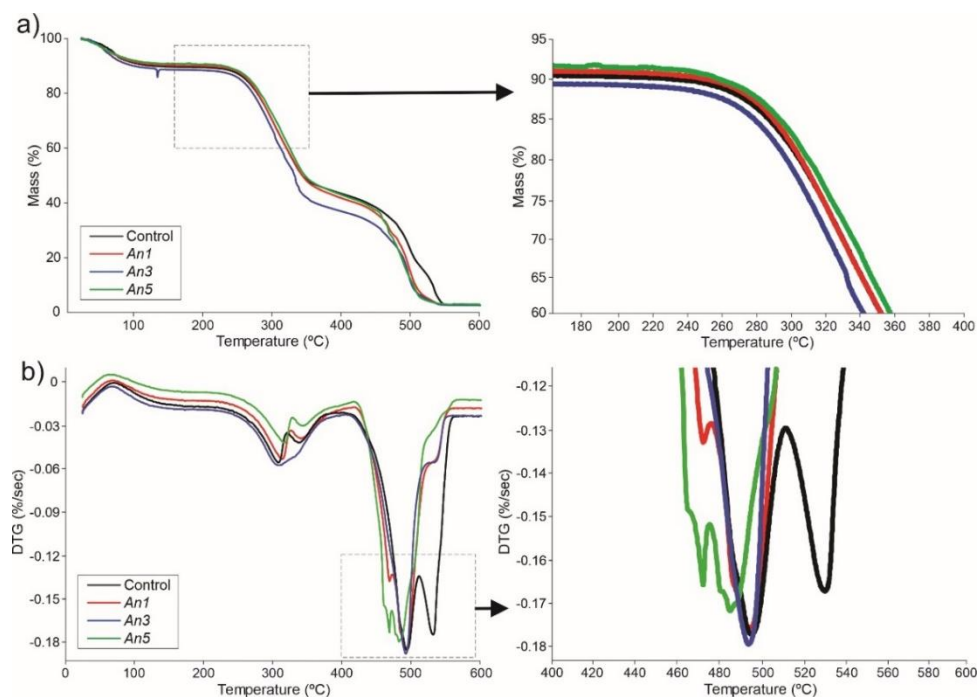
Treatments	Opacity (%m <sup>-1</sup> )	L*	C*	hue
Control	0.875 ± 0.03*a	40.78 ± 2.0 a	11.23 ± 2.64 a	91.34 ± 0.72 c
<i>An1</i>	0.987 ± 0.02 b	44.92 ± 1.1 c	15.11 ± 0.79 b	89.53 ± 1.50 b
<i>An3</i>	1.013 ± 0.01 c	40.46 ± 1.1 a	16.07 ± 0.98 c	86.49 ± 1.80 a
<i>An5</i>	1.220 ± 0.08 d	42.59 ± 0.7 b	16.69 ± 1.20 c	87.68 ± 1.53 a

\* Standard deviation; averages followed by the same letter in the same column do not differ by the Scott-Knott test at the 5% probability level.

The control films had the lowest opacity. In contrast, isolated agglomerates were observed in the control and *An1* treatments, culminating in voids on the surface of the films (see Figure 7). These voids allow light to pass more easily than spaces filled with MFC/NFC, which explains the smaller opacity values. It's worth noting that despite the increase in opacity after the addition of andiroba oil, these values remain within acceptable limits. This is particularly important for materials used as edible coatings, as high opacity can interfere with the original color of the coated product, potentially reducing its acceptance [46, 57]. Additionally, the darkening of the film surface and the increase in the intensity of the yellowish color may be attributed to the higher concentration of andiroba oil, as indicated by the values of  $L^*$ ,  $C^*$ , and hue.

### 3.11. Thermal degradation of films

The treatments showed thermal resistance up to 250 °C, with a rapid initial mass reduction due to the evaporation of surface moisture. Then, degradation occurred as the temperature increased, with a maximum peak at 500 °C (Figure 11). This trend is better visualized in Figure 8b with the data treated by the first derivative.

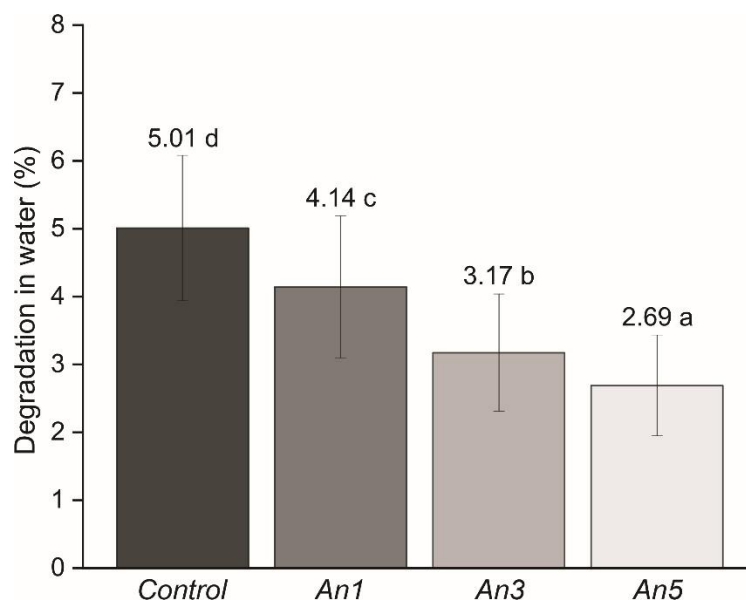


**Figure 12.** Thermal degradation of the films. a) mass loss with increasing temperature; and b) first derivative of TGA (DTG).

The degradation profile was similar for all treatments. Nonetheless, *An5* presented a higher thermal degradation temperature ( $T_{max}$ ), while *An3* films had a lower initial temperature ( $T_{onset}$ ). The composition of copaiba oil may be one of the factors that culminated in the increase in the thermal degradation temperature of *H. flexuosa* films. Andiroba oil is composed of stearic, oleic, linoleic, linolenic, and other fatty acids, and these elements may have decomposed between 460 and 500 °C [58]. According to Silva et al. [50], this increase in degradation temperatures may be related to the barrier effect caused by polymer chains to andiroba oil molecules, hindering the diffusion of volatile compounds and increasing the thermal stability of hybrid materials.

### 3.12. Degradation in water of the films

The *An5* treatment also presented the best degradation in water (2.69%), with the lowest values found for the control (5.01%). This confirms the effectiveness of the addition of andiroba oil, mainly because it is a non-polar substance (Figure 12). As a result, *An5* films are more durable in water-saturated conditions, allowing the material to be applied to high-value packaging.



**Figure 13.** Degradation in water of films. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.

The low degradation in water is related to the stability of the films in high humidity conditions. According to the present study, MFC/NFC films from *Heteropsis flexuosa* with

andiroba oil can mainly be indicated for contact with products that have high water activity, such as edible coatings for fruits and vegetables, for example, as well as coatings for packaging frozen foods, which will be subjected to storage under conditions of high humidity [59, 60].

### 3.13. Barrier to water vapor and grease resistance

In the water vapor transmission rate (WVTR) analysis, *An1* films presented the lowest result. In contrast, in water vapor permeability (WVP), the control obtained the most considerable value, although in physical properties (see Table 2), the treatments with andiroba oil have reached significant parameters (Table 5). The WVTR and WVP values must be minimal when applying films to packaging, enabling greater product longevity by reducing moisture transfer between the food and the atmosphere [29].

**Table 5.** Average values and standard deviation for water vapor transmission rate (WVTR), water vapor permeability (WVP) and grease resistance.

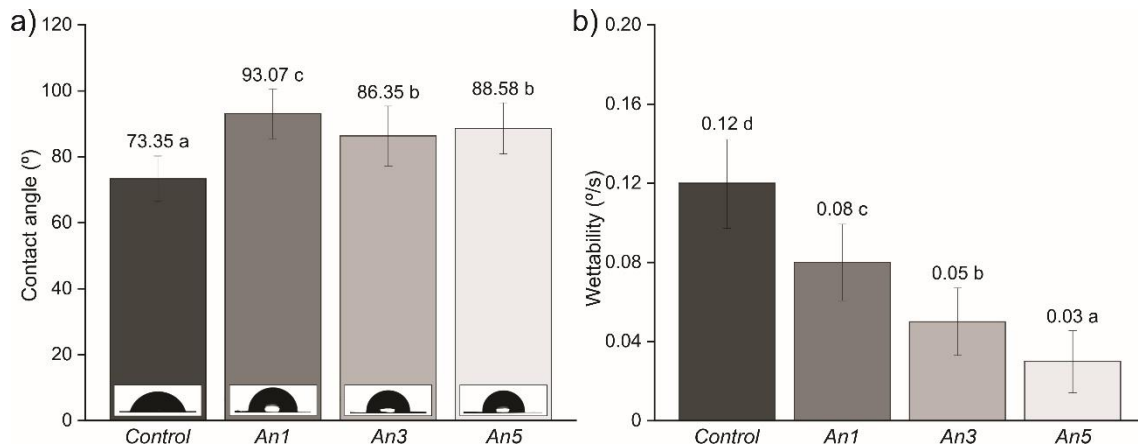
Treatments	WVTR (g/m <sup>2</sup> day)	WVP (g mm/day m <sup>2</sup> kPa)	Grease resistance score
Control	710.3 ± 7.7*b	2.84 ± 0.03 a	12
<i>An1</i>	686.9 ± 11.7 a	3.35 ± 0.07 c	12
<i>An3</i>	729.4 ± 20.9 b	3.17 ± 0.09 b	12
<i>An5</i>	754.5 ± 11.3 c	4.60 ± 0.16 d	12

\*Standard deviation; averages followed by the same letter in the same column do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.

In the grease resistance test, all the films with MFC/NFC from *H. flexuosa* showed resistance to 12 oil solutions due to the most “aggressive” solution with classification no. 12, composed of toluene and n-heptane. Similar results were found for different lignocellulosic fibers [2, 5], demonstrating the potential for use in packaging materials. This blocking of fats and water can be explained by the degree of fibrillation. The higher it is, the smaller the number of pores in the films will be [61, 62].

### 3.14. Contact angle and wettability of the films

Figure 13 shows the average values for contact angle and wettability of the films. The *An1* treatment obtained the highest angle (93.07°), while *An5* achieved lower wettability (~0.04 mN/m). This highlights that the treatment applied to the MFC/NFC suspension improved the films' surface parameters, adding a less hydrophilic character with the addition of andiroba oil.



**Figure 14.** Average values and standard deviation of: (a) contact angle and (b) film wettability. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.

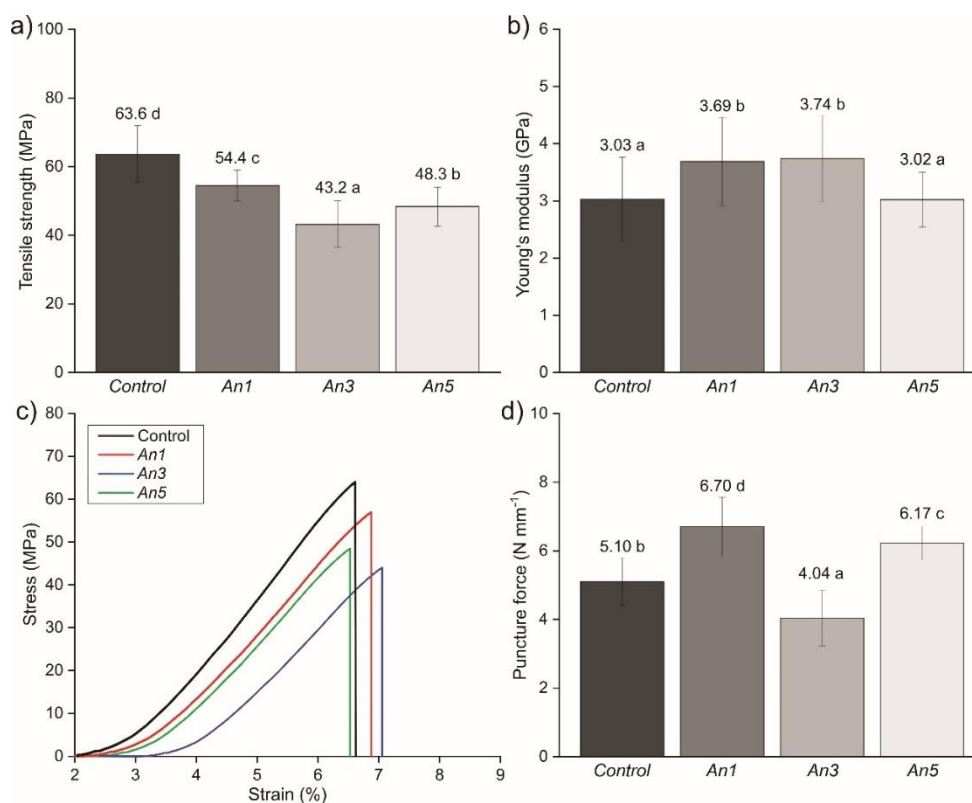
According to Sahraee et al. [63] and Abbasi et al. [64], a contact angle between 0-90° is designated for surfaces susceptible to wettability, while values greater than 90° indicate that the material is hydrophobic. Thus, *An1* films are hydrophobic, and the others are classified as hydrophilic. Despite this, the increase in the concentration of andiroba oil contributed to reducing the wettability of the surfaces, indicating greater stability in contact with water, as demonstrated in the water degradation test.

Applying these materials for packaging requires, in most cases, a more hydrophobic character for food conservation and protection purposes. Packaging produced with materials of a hydrophilic nature (<90°) can cause some difficulties in storing certain types of products, mainly food and perishables [65]. Furthermore, the films' hydrophilicity may result from the large number of hydroxyl groups present in the surface layer, which is why it presents a low proportion of free OH groups [66].

### 3.15. Mechanical properties of the films

Regarding the mechanical properties of the films, the control treatment showed higher tensile strength (63.59 MPa), although the *An3* treatment required a higher elasticity value (3.74 GPa) (Figure 14). A possible explanation for this reduction in tensile strength is that andiroba oil may have resulted in a discontinuous matrix with larger pores and/or cavities throughout the films than those presented by the control films. Another explanation is that the oil may have acted as a plasticizing agent, attenuating the bonds between the NFC molecules and making the

material more malleable, which could be attractive for industrial applications. This same behavior is corroborated by Scatolino et al. [2], using copaíba oil and tannin in açai films, with a 10 and 25% reduction, respectively.

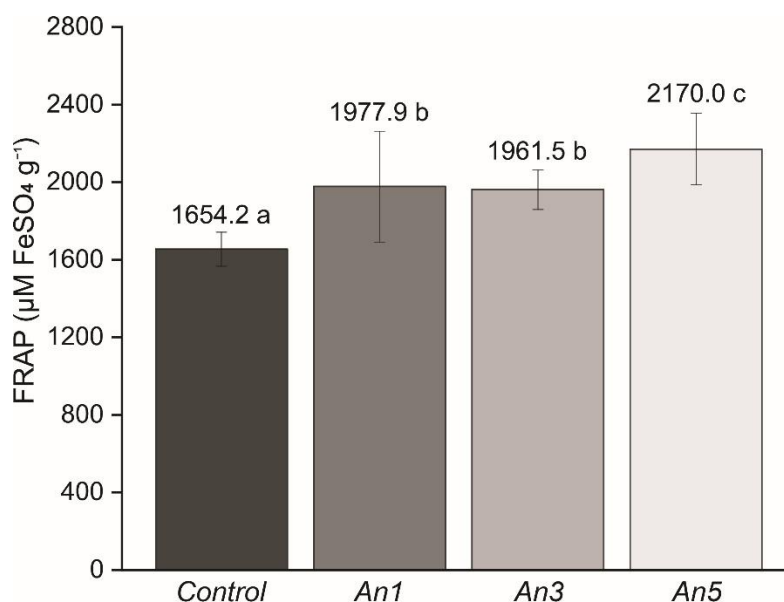


**Figure 15.** Average values and standard deviation of: (a) tensile strength; (b) Young's Modulus; (c) elongation at break; and (d) puncture force. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.

Another factor is that andiroba oil can stop MFC/NFC entanglement. The stress-strain curves highlighted that the films from the control treatment were superior in resistance among all treatments. The puncture force An1 obtained  $6.70 \text{ N mm}^{-1}$ , the most satisfactory value. On the other hand, the casting method presents limitations such as variation in thickness and weight of the films, humidity gradients, roughness, accumulation of more viscous suspensions in specific points of the sample-forming plates, which can provide low mechanical resistance [67].

### 3.16. Antioxidant activity of films

Figure 15 shows the antioxidant activity of MFC/NFC films with different percentages of andiroba oil, based on the FRAP procedure.

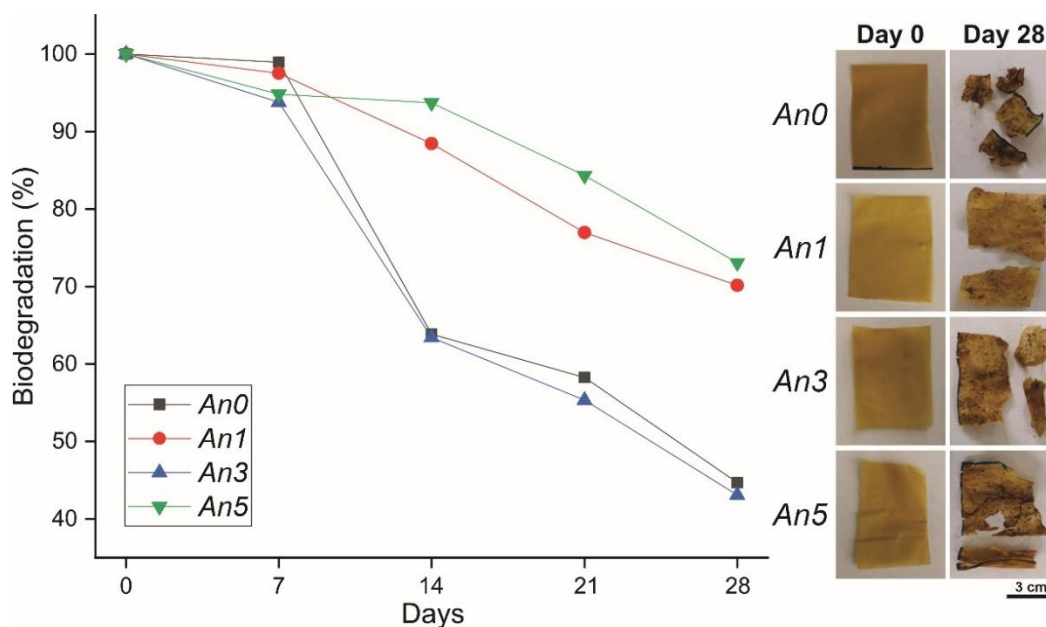


**Figure 16.** Antioxidant activity of the films. Averages followed by the same letter do not differ by the Scott-Knott test at a 5% probability level.

A significant increase was observed in treatments with andiroba oil concerning the control. The explanation for this behavior is that the porous microstructure throughout the samples with andiroba oil allows greater release of antioxidant compounds trapped in the MFC/NFC. Although increased permeability leads to greater antioxidant activity, this also reflects greater exposure of the material, contributing to the protective action of food against external agents [68].

### 3.17. Biodegradability of films

The influence of incorporating andiroba oil on the biodegradation of films was investigated. Figure 16 shows the mass loss of samples in the soil.



**Figure 17.** Biodegradation of films in the soil for 28 days.

The results obtained over 28 days show that the four treatments analyzed underwent aerobic biodegradation in the soil. The control and *An3* treatments showed more pronounced degradation, especially after 14 days of testing, with 44.7 and 43.1%, respectively, of final mass. Microorganisms affected the surface and depth of the films. As a result of the biodegradation process, the control sample broke into small pieces after 28 days of exposure to the soil, suggesting that the andiroba oil treatments imparted antimicrobial properties to the films.

Biodegradation is the process of degradation of polymers or other materials by the action of microorganisms, which produces CO<sub>2</sub> and/or methane, water, cellular biomass and energy [69]. Furthermore, it is influenced by crystallinity, since enzymes prefer to attack amorphous domains in polymers. The amorphous regions of the MFC/NFC are poorly compacted, making them more susceptible to degradation [70].

#### 4. Conclusion

In this study, Titica vine MFC/NFC films were functionalized with andiroba oil to verify their barrier, thermal degradation, and biodegradation properties. Andiroba oil added to MFC/NFC generated films with less degradation in water, greater contact angle, and lower wettability despite the high permeability to water vapor. The *An1* films presented suitable characteristics of contact angle (>90°) and greater puncture resistance. The *An3* films exhibited a more transparent appearance concerning the other treatments and high biodegradation. At the

same time, *An5* generated more opaque films with a higher maximum thermal degradation temperature (Tmax) and high antioxidant activity. Adding andiroba oil reduced the tensile strength properties of the MFC/NFC films about the control. However, the films produced in this study from *H. flexuosa* fibers, functionalized with andiroba oil, showed packaging potential for lightweight, low-moisture products due to their adequate thermal and barrier characteristics. More studies should be carried out on the pretreatment of waste fibers to reduce energy consumption and improve their mechanical properties.

### Acknowledgments

The authors would like to thank the Post-graduate Program in Biomaterials Engineering (PPGBIOMAT) and Wood Science and Technology (PPGCTM). The authors thank Research Support Foundation of the State of Minas Gerais (FAPEMIG), the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES; Funding Code 001), the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq; finance code 141301/2021-0), Brazilian Research Network in Lignocellulosic Composites and Nanocomposites (RELIGAR), and the State University of Amapá (Edital N° 003/2022-PROPESP/UEAP and Edital 003/2021-PROPESP/UEAP) for the financial support and research grant and Federal University of Lavras (UFLA).

### Funding

This work was funded by FAPEMIG, CAPES, CNPq and PROPESP/UEAP.

### References

1. Kargarzadeh, H.; Mariano, M.; Huang, J.; Lin, N.; Ahmad, I.; Dufresne, A.; Thomas, S. (2017) Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. *Polymer*. 2017, 132, 368-393. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.043>
2. Scatolino, M.V.; Bufalino, L.; Dias, M.C.; Mendes, L.M.; Silva, M.S.; Tonoli, G.H.D. Copaiba oil and vegetal tannin as functionalizing agents for açai nanofibril films: valorization of forest wastes from Amazonia. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20520-7>
3. Dias, M.C.; Zidanes, U.L.; Mascarenhas, A.R.P.; Setter, C.; Scatolino, M.V.; Martins, M.A.; Mori, F.A.; Belgacem, M.N.; Tonoli, G.H.D.; Ferreira, S.R. Mandacaru cactus as a source of nanofibrillated cellulose for nanopaper production. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023, 123850. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123850>

4. Cunha, J.D.S.C.; Nascimento, L.F.C.; Luz, F.S.; Monteiro, S.N.; Lemos, M.F.; Silva, C.G.; Simonassi, N.T. Physical and Mechanical Characterization of Titica Vine (*Heteropsis flexuosa*) Incorporated Epoxy Matrix Composites. *Polymer*. 2021, 13, 4079. <https://doi.org/10.3390/polym13234079>
5. Silva, D.W.; Batista, F.G.; Scatolino, M.V.; Mascarenhas, A.R.P.; Medeiros, D.T.; Tonoli, G.H.D.; Lazo, T.A.A.; Caselli, F.T.R.; Souza, T.M.; Alves Junior, F.T. Developing a Biodegradable Film for Packaging with Lignocellulosic Materials from the Amazonian Biodiversity. *Polymer*. 2023, 15, 3646. <https://doi.org/10.3390/polym15173646>
6. Lira, G.B.; Lopes, A.; Nascimento, F.; Conceição, G.; Brasil, D. Extraction processes and industrial uses of andiroba and açai oils: a review. *Res., Soc. Dev.* 2021, 10, 12.
7. Uitterhaegen, E.; Evon, P. Twin-screw extrusion technology for vegetable oil extraction: A review. *J Food Eng* 2017, 212, 190-200. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.06.006>
8. Brito, A.D.; Coelho, R.F.R.; Rosal, L.F. Saberes e práticas tradicionais da extração do óleo de *Carapa guianenses* Abul. (Andiroba) em área de várzea do município de Igarapé-miri, PA. *Rev. Bras. Agroecol.* 2020, 15, 13-13. <https://doi.org/10.33240/rba.v15i3.23165>
9. Costa-Silva, J.H.; Lima, C.R.; Silva, E.J.R.; Araújo, A.V.; Fraga, M.C.C.A.; Ribeiro, A.R.; Arruda, A.C.; Lafayette, S.S.L.; Wanderley, A.G. Acute and subacute toxicity of the *Carapa guianensis* Aublet (Meliaceae) seed oil. *J. Ethnopharmacol.* 2008, 116, 495-500. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2007.12.016>
10. Syafiq, R.; Sapuan, S.M.; Zuhri, M.Y.M.; Ilyas, R.A.; Nazrin, A.; Sherwani, S.F.K.; Khalina, A. Antimicrobial activities of starch-based biopolymers and biocomposites incorporated with plant essential oils: A review. *Polymer*. 2020, 12, 2403. <https://doi.org/10.3390/polym12102403>
11. ABNT. Brazilian Association of Technical Standards (2003) NBR 11941: wood: determination of basic density. Rio de Janeiro, 2003, 6 p.
12. TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, T 204 om-97. Solvent extractives of wood and pulp. Press, Norcross, 2007.
13. TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood pulp. Press, Norcross, 2002a.
14. Browning, B.L. The chemistry of wood. Warrenville: Interscience, 1963, 689 p.
15. Kennedy, F.; Phillips, G.O.; Willians, P.A. Wood and cellulose, industrial utilization, biotechnology, structure and properties. Ellis Horwood, Chichester, 1987.
16. TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C. Press, Norcross, 2002b.
17. Guimarães, M.R.G.; Scatolino, M.V.; Martins, M.A.; Ferreira, S.R.; Mendes, L.M.; Lima, J.T.; Guimarães Junior, M.; Tonoli, G.H.D. Bio-based films/nanopapers from

- lignocellulosic wastes for production of added-value micro-/nanomaterials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021, 29:8665-8683. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16203-4>
18. Martins, C.C.N.; Dias, M.C.; Mendonça, M.C.; Durães, A.F.S.; Silva, L.E.; Felix, J.R.; Damásio, R.A.P.; Tonoli, G.H.D. Optimizing cellulose microfibrillation with NaOH pretreatments for unbleached Eucalyptus pulp. *Cellulose* 2021, 28, 11519-11531. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04221-x>
  19. Rueden, C.T.; Schindelin, J.; Hiner, M.C.; DeZonia, B.E.; Walter, A.E.; Arena, E.T.; Eliceiri, K.W. ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. *BMC Bioinformatics* 2017, 18, 1-26. <https://doi.org/10.1186/s12859-017-1934-z>
  20. Desmaisons, J.; Boutonnet, E.; Rueff, M.; Dufresne, A.; Bras, J. A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. *Carbohydr. Polym.* 2017, 174, 318-329. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.032>
  21. Silva, L.E.; Santos, A.A.; Torres, L.; McCaffrey, Z.; Klamczynski, A.; Glenn, G.; Sena Neto, A.R.; Wood, D.; Williams, T. Orts, W.; Damásio, R.A.P.; Tonoli, G.H.D. Redispersion and structural change evaluation of dried microfibrillated cellulose. *Carbohydr. Polym.* 2021b, 252, 117165. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117165>
  22. TAPPI. Technical association of the pulp and paper industry, T 230 om-19. Viscosity of pulp (capillary viscometer method). Press, Norcross, 2019.
  23. TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, T 411 om-15. Thickness (Caliper) of Paper, Paperboard and Combined Board, Phys. Prop. Comm. Process Prod. Qual. Div., 2015, 3–6.
  24. TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, (Revision of T 410 om-08). Grammage of paper and paperboard (weight per unit area), 2013.
  25. Tonoli, G.H.D.; Holtman, K.; Silva, L.E.; Wood, D.; Torres, L.; Williams, T.; Oliveira, J.E.; Fonseca, A.S.; Klamczynski, A.; Glenn, G.; ORTS, W. Changes on structural characteristics of cellulose pulp fiber incubated for different times in anaerobic digestate. *Cerne* 2021, 27, e102647. <https://doi.org/10.1590/01047760202127012647>
  26. French, A.D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* 2014, 21, 885-896. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>
  27. ASTM. American Society for Testing and Materials, D1746-15. Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting. West Conshohocken, 2015.
  28. Fakhouri, F.M.; Costa, D.; Yamashita, F.; Martelli, S.M.; Jesus, R.C.; Alganer, K.; Collares-Queiroz, F.P.; Innocentini-Mei, L.H. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. *Carbohydr. Polym.* 2013, 95, 681-689. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.027>
  29. Lago, R.C.; Oliveira, A.L.M.; Dias, M.C.; Carvalho, E.E.N.; Tonoli, G.H.D.; Vilas Boas, E.V.B. Obtaining cellulosic nanofibrils from oat straw for biocomposite reinforcement:

- Mechanical and barrier properties. *Ind. Crops Prod.* 2020, 148, 112264. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112264>
30. ASTM. American Society for Testing and Materials, E96. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM E96. West Conshohocken, 2016.
  31. TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, T 559 cm-12. Grease resistance test for paper and paperboard. Press, Norcross, 2012.
  32. TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, T 458 cm-14. Surface wettability of paper (angle of contact method). TAPPI Press, Norcross, 2014.
  33. ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, 2018.
  34. Norcino, L.B.; Mendes, J.F.; Natarelli, C.V.L.; Manrich, A.; Oliveira, J.E.; Mattoso, L.H.C. Pectin films loaded with copaiba oil nanoemulsions for potential use as bio-based active packaging. *Food Hydrocoll.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105862>
  35. Ferreira, D.F. SISVAR: A computer analysis system to fixed effects split plot type designs. *Braz. J. Biom.* 2019, 37, 529–535. <https://doi.org/10.28951/rbb.v37i4.45>
  36. Bufalino, L.; Sena Neto, A.R.; Tonoli, G.H.D.; Souza Fonseca, A.; Costa, T.G.; Marconcini, J.M.; Colodette, J.L.; Labory, C.R.G.; Mendes, L.M. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. *Cellulose* 2015, 22, 3657-3672. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0771-3>
  37. Rojo, E.; Peresin, M.S.; Sampson, W.W.; Hoeger, I.C.; Vartiainen, J.; Laine, J.; Rojas, O.J. Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. *Green Chem.* 2015, 17, 1853-1866. <https://doi.org/10.1039/C4GC02398F>
  38. Scatolino, M.V.; Fonseca, C.S.; Gomes, M.S.; Rompa, V.D.; Martins, M.A.; Tonoli, G.H.D.; Mendes, L.M. (2018) How the surface wettability and modulus of elasticity of the Amazonian paricá nanofibrils films are affected by the chemical changes of the natural fibers. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 2018, 76, 1581-1594. <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1343-7>
  39. LPF. Forest Products Laboratory, National Forest Information System. Brazilian Forest Service. Database of brazilian woods. Brasília, 2023. <https://snif.florestal.gov.br/>. 14 mai. 2023.
  40. Lahtinen, P.; Liukkonen, S.; Pere, J.; Sneck, A.; Kangas, H. A comparative study of fibrillated fibers from different mechanical and chemical pulps. *BioResources* 2014, 9, 2115-2127.
  41. Nechyporchuk, O.; Belgacem, M.N.; Bras, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Ind. Crops Prod.* 2016, 93, 2-25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>

42. Tonoli, G.H.D.; Holtman, K.M.; Glenn, G.; Fonseca, A.S.; Wood, D.; Williams, T.; Sa, V.A.; Torres, L.; Klamczynski, A.; Orts, W.J. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. *Cellulose* 2016, 23, 1239-1256. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0890-5>
43. Santos, A.D.A.; Matos, L.C.; Mendonça, M.C.; Lago, R.C.; Santos Muguet, M.C.; Damásio, R.A.P.; Ponzecchi, A.; Soares, J.R.; Sanadi, A.R.; Tonoli, G.H.D. Evaluation of paper coated with cationic starch and carnauba wax mixtures regarding barrier properties. *Ind. Crops Prod.* 2023, 203, 117177.
44. Lopes, T.A.; Bufalino, L.; Claro, P.I.C.; Martins, M.A.; Tonoli, G.H.D.; Mendes, L.M. The effect of surface modifications with corona discharge in *Pinus* and *Eucalyptus* nanofibril films. *Cellulose* 2018, 25, 50-17. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1948-3>
45. Jaramillo, C.M.; Gutiérrez, T.J.; Goyanes, S.; Bernal, C.; Famá, L. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. *Carbohydr Polym* 2016, 151, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.025>
46. Lago, R.C.; Oliveira, A.L.M.; Santos, A.D.A.; Zitha, E.Z.M.; Carvalho, E.E.N.; Tonoli, G.H.D.; Vilas Boas, E.V.D.B. Addition of wheat straw nanofibrils to improve the mechanical and barrier properties of cassava starch–based bionanocomposites. *Ind. Crops Prod.* 2021, 170, 113816. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113816>
47. Marwanto, M.; Maulana, M.I.; Febrianto, F.; Wistara, N.J.; Nikmatin, S.; Masruchin, N.; Zaini, L.H.; Lee, S.H.; Kim, N.H. Characteristics of nanocellulose crystals from balsa and kapok fibers at different ammonium persulfate concentrations. *Wood Sci. Technol.* 2021, 55, 1319–1335. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01319-0>.
48. Salem, K.S.; Starkey, R.H.; Pal, L.; Lucia, L.; Jameel, H. The topochemistry of cellulose nanofibrils as a function of mechanical generation energy. *ACS Sustain Chem Eng* 2019, 8, 1471-1478. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05806>
49. Qin, D.; Ma, X.; Zhang, B.; Luo, Q.; Na, H.; Chen, J.; Zhu, J. Ultra-high gas barrier and enhanced mechanical properties of corn cellulose nanocomposite films filled with graphene oxide nanosheets. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 2021, 2, 100066. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100066>.
50. Silva, D.F.; Lima, K.T.; Bastos, G.N.; Oliveira, J.A.R.; Nascimento, L.A.S.; Costa C.E.F.; Rocha Filho, G.N.; Concha, V.O.C.; Passos, M.F. PCL/andiroba oil (*Carapa guianensis* Aubl.) hybrid film for wound healing applications. *Polymer.* 2021a, 13, 1591. <https://doi.org/10.3390/polym13101591>
51. Azubuike, C.P.; Rodríguez, H.; Okhamafe, A.O.; Rogers, R.D. Physicochemical properties of maize cob cellulose powders reconstituted from ionic liquid solution. *Cellulose* 2012, 19, 425-433. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9631-y>
52. Nam, S.; French, A.D.; Condon, B.D.; Concha, M. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I $\beta$  and cellulose II. *Carbohydr Polym* 2016, 135, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.035>

53. Setter, C.; Mascarenhas, A.R.P.; Dias, M.C.; Oliveira Meira, A.C.F.; Silva Carvalho, N.T.; Lorenço, M.S.; Martins, M.A.; Tonoli, G.H.D.; Oliveira, T.J.P. Surface modification of cellulosic nanofibrils by spray drying: Drying yield and microstructural, thermal and chemical characterization. *Ind. Crops Prod.* 2023, 201: 116899. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116899>
54. Qing, Y.; Sabo, R.; Wu, Y.; Zhu, J.Y. Cai, Z. Self-assembled optically transparent cellulose nanofibril films: effect of nanofibril morphology and drying procedure. *Cellulose* 2015, 22, 1091–1102. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0563-9>
55. Okahisa, Y.; Furukawa, Y.; Ishimoto, K.; Narita, C.; Intharapichai, K.; Ohara, H. Comparison of cellulose nanofiber properties produced from different parts of the oil palm tree. *Carbohydr Polym* 2018, 198, 313–319. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.089>
56. Jeevahan, J.; Chandrasekaran, M. Nanoedible films for food packaging: A review. *J. Mater. Sci.* 2019, 54, 12290-12318. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03742-y>
57. Martins, M.P.; Dagostin, J.L.A.; Franco, T.S.; Muñoz, G.I.B.; Masson, M.L. Application of cellulose nanofibrils isolated from an agroindustrial residue of peach palm in cassava starch films. *Food Biophys.* 2020, 15, 323-334. <https://doi.org/10.1007/s11483-020-09626-y>
58. Costa, M.N.F.S.; Muniz, M.A.P.; Negrão, C.A.B.; Costa, C.E.F.; Lamarão, M.L.N.; Morais, L.; Silva Junior, J.O.C.; Costa, R.M.R. (2014). Characterization of Pentaclethra macroloba oil: Thermal stability, gas chromatography and Rancimat. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 115, 2269-2275. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2896-z>
59. Lago, R.C.; Zitha, E.Z.M.; Oliveira, A.L.M.; Abreu, D.J.M.; Carvalho, E.E.N.; Piccoli, R.H.; Tonoli, G.H.D.; Vilas Boas, E.V.B. Effect of coating with co-product-based bionanocomposites on the quality of strawberries under refrigerated storage. *Sci Hortic* 2023, 309, 111668. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scienta.2022.111668>
60. Silva, D.W.; Batista, F.G.; Scatolino, M.V.; Mascarenhas, A.R.P.; Medeiros, D.T.; Denzin Tonoli, G. H.; Mendes, L.M.; Souza, T.M.; Alves Junior, F.T. Nanofibrillated pulps from Amazonian species as a potential raw material for ecological packaging. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2024. <https://doi.org/doi:10.1515/npprj-2023-0089>
61. Wang, W.; Gu, F.; Deng, Z.; Zhu, Y.; Zhu, J.; Guo, T.; Song, J.; Xiao, H. Multilayer surface construction for enhancing barrier properties of cellulose-based packaging. *Carbohydr Polym* 2021, 255, 117431. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117431>
62. Dias, M.C.; Belgacem, M.N.; Resende, J.V.; Martins, M.A.; Damásio, R.A.P.; Tonoli, G.H.D.; Ferreira, S.R. Eco-friendly laccase and cellulase enzymes pretreatment for optimized production of high content lignin-cellulose nanofibrils. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, 209, 413-425. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.005>
63. Sahraee, S.; Milani, J.M.; Ghanbarzade, B.; Hamishekar, H. Effect of corn oil on physical, thermal, and antifungal properties of gelatin-based nanocomposite films containing nano chitin. *Food Sci Technol* 2017, 76, 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.10.028>

64. Abbasi, H.; Fahim, H.; Mahboubi, M. Fabrication and characterization of composite film based on gelatina and electrospun cellulose acetate fibers incorporating essential oil. *J. Food Meas. Charact.* 2021, 15, 2108-2118. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00799-1>
65. Oliveira, M.L.C.; Mirmehdi, S.; Scatolino, M.V.; Júnior, M.G.; Sanadi, A.R.; Damasio, R.A.P.; Tonoli, G.H.D. Effect of overlapping cellulose nanofibrils and nanoclay layers on mechanical and barrier properties of spray-coated papers. *Cellulose* 2022, 29, 1097–1113. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04350-3>
66. Oun, A.A.; Rhim, J.W. Effect of post-treatments and concentration of cotton linter cellulose nanocrystals on the properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydr Polym* 2015, 134, 20–29. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.07.053>
67. Mascarenhas, A.R.P.; Scatolino, M.V.; Santos, A.A.; Norcino, L.B.; Duarte, P.J.; Melo, R.R.; Dias, M.C.; Faria, C.E.T.; Mendonça, M.C.; Tonoli, G.H.D. Hydroxypropyl methylcellulose films reinforced with cellulose micro/nanofibrils: study of physical, optical, surface, barrier and mechanical properties. *N Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2022, 37, 366-384. <https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0006>
68. Altin, G.; Gültekin-Özgülven, M.; Ozcelik, B. Chitosan coated liposome dispersions loaded with cacao hull waste extract: Effect of spray drying on physico-chemical stability and in vitro bioaccessibility. *J. Food Eng.* 2018, 223, 91-98. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.12.005>
69. Kabir, E.; Kaur, R.; Lee, J.; Kim, K.H.; Kwon, E.E. Prospects of biopolymer technology as an alternative option for non-degradable plastics and sustainable management of plastic wastes. *J. Clean. Prod.* 2020, 258, 120536. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120536>
70. Malekzadeh, E.; Tatari, A.; Firouzabadi, M.D. Preparation, characteristics, and soil-biodegradable analysis of corn starch/nanofibrillated cellulose (CS/NFC) and corn starch/nanofibrillated lignocellulose (CS/NFLC) films. *Carbohydr Polym* 2023, 309, 120699. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120699>