

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 03/08/2016.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

**HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE FIBRA DE CAROÁ (*NEOGLAZIOVIA
VARIEGATA*) VISANDO À PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE E
ETANOL**

DANIELE FERNANDA CHIARELLI GONÇALVES

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP – Câmpus de
Botucatu, para obtenção do título de
Doutor em Agronomia (Energia na
Agricultura).

BOTUCATU – SP

Fevereiro – 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

**HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE FIBRA DE CAROÁ (*NEOGLAZIOVIA
VARIEGATA*) VISANDO À PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE E
ETANOL**

DANIELE FERNANDA CHIARELLI GONÇALVES

Orientador: Prof. Dr. Alcides Lopes Leão

Coorientador: Prof. Dr. Mario de Oliveira Neto

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU – SP

Fevereiro – 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - DIRETORIA TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

G635h Gonçalves, Daniele Fernanda Chiarelli, 1981-
Hidrólise enzimática de fibra de caroá (*Neoglaziovia variegata*) visando à produção de nanocelulose e etanol / Daniele Fernanda Chiarelli Gonçalves. - Botucatu : [s.n.], 2016
xi, 68 f. : fots. color.; grafs. color., ils. color., tabs.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2016
Orientador: Alcides Lopes Leão
Coorientador: Mario de Oliveira Neto
Inclui bibliografia

1. Bioetanol. 2. Bromeliaceae. 3. Celulase. 4. Hidrólise. 5. Nanoestrutura. I. Leão, Alcides Lopes. II. Oliveira Neto, Mario de. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Câmpus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. IV. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

**TÍTULO: "HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE FIBRA DE CAROÁ (Neoglaziovia variegata)
VISANDO À PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE E ETANOL"**

AUTORA: DANIELE FERNANDA CHIARELLI GONÇALVES

ORIENTADOR: ALCIDES LOPES LEÃO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em AGRONOMIA (ENERGIA NA AGRICULTURA), pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ALCIDES LOPES LEÃO
Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agrônomicas - UNESP

Prof. Dr. FÁBIO DE LIMA LEITE
Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos / Campus de Sorocaba

Prof. Dr. WALTER RUGGERI WALDMAN
Campus de Sorocaba / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Prof. Dr. GERMANO ANDRADE SIQUEIRA
Depto de Biotecnologia / ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO
Dep de Ciencia Florestal / Faculdade de Ciências Agrônomicas - UNESP

Botucatu, 03 de fevereiro de 2016.

"Reescreva-se, republique-se, reinvente-se e transforme-se na melhor edição feita de você".

(Fernanda Mello)

Ao meu amado pai (in memoriam), deixo registrado meu amor e gratidão por não ter medido esforços para que meus sonhos pudessem se tornar realidade.

OFERECÇO

À minha amada mãe, aos meus irmãos e a todos os meus familiares, agradeço por todo apoio, incentivo e amor.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar e conduzir os meus caminhos.

Ao curso de Pós-graduação em Agronomia "Energia na Agricultura" da Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, Câmpus de Botucatu-SP, pela oportunidade da realização do curso de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Prof. Dr. Alcides Lopes Leão, pela confiança, incentivo e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Mario de Oliveira Neto, pela coorientação, parceria, dedicação, confiança e, em especial, pela nossa amizade.

A todos os meus familiares, pelo carinho, amor e participação na minha vida.

Ao Thiago, por ser um presente em minha vida, pelo amor, incentivo, compreensão e exemplo profissional.

Aos amigos Lessa e Roberto, por tornarem essa caminhada mais prazerosa e divertida.

A minha querida amiga Djanira, pela amizade, convívio e pelo suporte ao longo do doutorado.

Ao Alex Basseto, pelo apoio nas atividades laboratoriais e por sua amizade e paciência.

Aos amigos, colegas e técnicos do grupo Residual e do departamento de Física e Biofísica do IBB, pelo auxílio, cooperação e por proporcionarem um bom convívio.

Aos técnicos José Augusto da Rocha (IFSC) e Ricardo Figueira (FCA) pela ajuda na realização de determinadas análises.

Ao Prof. Dr. George Jackson M. Rocha pela cooperação e atenção à nossa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Cláudio A. Sansígolo pelo apoio em algumas etapas deste trabalho e confiança.

Ao pesquisador Dr. Germano Andrade Siqueira, pela atenção e apoio em nossa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman, pelo valioso apoio ao longo do doutorado.

Ao Prof. Dr. Fábio de Lima Leite e a doutoranda Ariana de S. Moraes, pela colaboração e apoio na realização de algumas etapas deste estudo.

Em especial, aos meus pais (Soeli Aparecida Chiarelli Gonçalves e Sergio Gonçalves), por todo amor, dedicação e incentivo para o meu crescimento profissional e pessoal.

A todos aqueles que contribuíram para a realização desta pesquisa.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
RESUMO	1
SUMMARY	2
1. INTRODUÇÃO	3
1.1. OBJETIVO	4
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1. Biomassa vegetal (Caroá)	5
2.2. Estrutura da parede celular vegetal	6
2.3. Componentes da parede vegetal	8
2.3.1. Celulose	8
2.3.2. Hemicelulose	10
2.3.3. Lignina	11
2.4. Desconstrução da biomassa vegetal	12
2.4.1. Tratamento hidrotérmico	14
2.4.2. Hidrólise ácida	15
2.4.3. Tratamento alcalino	15
2.4.4. Organossolve	16
2.4.5. Hidrólise enzimática da polpa de celulose.....	16
2.4.6. Glicosilhidrolase	18
2.5. Nanocelulose	19
2.6. Etanol de celulose	23
3. MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1. Obtenção da polpa de celulose	26
3.2. Caracterização química	27
3.3. Difração de raios-X (DRX)	27
3.4. Termogravimetria (TGA/DTG)	28
3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
3.6. Preparação da nanocelulose	28
3.6.1. Hidrólise enzimática	28
3.6.2. Inativação das enzimas	29

3.6.3. Sonicação (tratamento ultrasônico).....	29
3.7. Microscopia de força atômica (AFM).....	30
3.8. Aproveitamento do resíduo da hidrólise	30
3.8.1. Fermentação alcoólica	30
3.9. Rendimento de etanol.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. Caracterização química	32
4.1.1 Material in natura.....	32
4.1.2 Materiais pré-tratados	32
4.2. Difração de raios-X (DRX)	35
4.3. Termogravimetria (TGA)	39
4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
4.5. Hidrólise enzimática com endoglucanase	45
4.5.1 Efeitos da inativação enzimática.....	45
4.6. Microscopia de força atômica (AFM).....	45
4.7. Hidrólise enzimática com complexo enzimático	50
4.7.1 Medida de açúcares redutores totais (ART).....	50
4.8. Obtenção de etanol	51
4.8.1. Cálculo do rendimento teórico de etanol	51
4.8.2. Cálculo do rendimento real de etanol	52
5. CONCLUSÕES.....	53
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aspectos dos principais métodos de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica ..	14
Tabela 2. Características dos modelos de nanocelulose.	21
Tabela 3. Metodologias de obtenção de nanocelulose via hidrólise enzimática.	22
Tabela 4. Condições de hidrólise enzimática.	29
Tabela 5. Comparação da composição química das fibras de caroá com curauá e bagaço.....	34
Tabela 6. Caracterização química das amostras lignocelulósicas de caroá.	34
Tabela 7. Avaliação da difração de raios-X nas amostras de fibras de caroá in natura e pré-tratadas.	37
Tabela 8. Temperaturas (°C) dos picos do gráfico da termogravimetria derivada (DTG).	42
Tabela 9. Percentual da perda de massa cumulativa das fibras lignocelulósicas analisadas.	43

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Aspectos visuais das plantas e floração de caroá. Fonte: onordeste.com. 5
- Figura 2. Estrutura da parede celular das plantas. Fonte: Adaptado de Gibson et al. (2012).... 7
- Figura 3. Parede celular. A) Modelo da parede celular primária. Presença de microfibrilas curtas e finas; hemicelulose composta de xiloglucano e pectina em abundância. B) Modelo da parede celular secundária, depositada entre a parede celular primária e a membrana plasmática. Contém microfibrilas de celulose longas e espessas, xilano e lignina. Fonte: Adaptado de Nakano et al. (2015). 7
- Figura 4. Representação esquemática da estrutura química da celulose, formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Fonte: Lin e Dufresne (2014). 9
- Figura 5. Estrutura da celulose. a) Moléculas de glicose: ligações covalentes (linha contínua) e ligações de hidrogênio (linha tracejada); (b) Fibrilas de celulose, com as regiões cristalina e amorfa, formando agregados em microfibrila. Fonte: Adaptado de Gibson et al. (2012).... 10
- Figura 6. Esquema das moléculas de celulose e hemicelulose da parede vegetal. Fonte: U.S. Department of Energy (2008). 11
- Figura 7. Monolignóis e as subunidades de lignina. Fonte: Adaptado de Brandt et al. (2013) e Rahimi et al. (2014). 12
- Figura 8. Efeito do pré-tratamento em materiais lignocelulósicos. Fonte: Adaptado de Mosier et al. (2005). 13
- Figura 9. Modo de ação das enzimas do complexo celulolítico (EG - endoglucanase; CBH - celobiohidrolase; BG - β -glicosidase). Fonte: Adaptado de Lynd et al. (2002).. 17
- Figura 10. Estrutura da endoglucanase *Tm_Cel5A* (*Tm* – *Thermotoga marítima*; Cel5A - celulase da família GH5). Presença de um único domínio catalítico em forma de barril (β/α) 8. O núcleo da enzima possui uma estrutura de β -barril formada por oito unidades de folhas β (roxo) cercadas por oito α -hélices (verde). A *Tm_Cel5A* também mostra quatro α -hélices

curtas adicionais (azul). As esferas (laranja) representam os íons de cádmio ligados à enzima. Fonte: Adaptado de Pereira et al. (2010).	19
Figura 11. Estrutura hierárquica da celulose. Fonte: Adaptado de Lin e Dufresne (2014).	20
Figura 12. Amostras de fibras de plantas de caroá in natura e após alguns pré-tratamentos. ...	35
Figura 13. Perfil de difração de raios-X dos pré-tratamentos hidrotérmicos das fibras de caroá. – as intensidades máximas foram normalizadas a 1. PT = Pré-tratamento de banho hidrotérmico.	36
Figura 14. Perfil de difração de raios-X dos processos de deslignificação das fibras de caroá – as intensidades máximas foram normalizadas a 1. DL = Pré-tratamento de banho hidrotérmico a 160 °C e deslignificação com NaOH 1%. ORG = Organossolve.	36
Figura 15. Efeitos da temperatura e dos tratamentos no índice de cristalinidade.	38
Figura 16. Análises termogravimétricas das amostras de caroá. Termogravimetria - TG (a) e Derivada das curvas termogravimétricas - DTG (b).	40
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura de amostras de caroá in natura (A e B); pré-tratadas em banho hidrotérmico à 160 °C - PT (C e D) e deslignificadas DL (E e F). As imagens à esquerda possuem resolução de 250 x e à direita 500 x.	44
Figura 18. Microscopia de força atômica de nanocristais de celulose após a hidrólise com a enzima E-CELTM durante 2 h de reação.	46
Figura 19. Microscopia de força atômica de nanopartículas de celulose após a hidrólise com a enzima E-CELTM durante 10 h de reação.	47
Figura 20. Microscopia de força atômica das nanoceluloses cristalinas do caroá, com destaque para as medidas de comprimento e diâmetro.	49
Figura 21. Histogramas dos valores de comprimento (a), diâmetro (b) e razão de aspecto (c) das nanofibrilas obtidas após a hidrólise com E-CELTM por 2 h.	49

Figura 22. Curva de liberação de glicose na presença do complexo celulolítico Accellerase 1.500, do resíduo de fibras de caroá após a hidrólise com a endoglucanase E-CELTM por 2 h (R-TM) e fibra de caroá deslignificada (DL). 51

HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE FIBRA DE CAROÁ (*NEOGLAZIOVIA VARIEGATA*) VISANDO À PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE E ETANOL.

Botucatu, 2016. 68 p. Tese (Doutorado em Agronomia/ Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

Doutoranda: Daniele Fernanda Chiarelli Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Alcides Lopes Leão

Coorientador: Prof. Dr. Mario de Oliveira Neto

RESUMO

As fibras de caroá contêm elevado teor de celulose ($\approx 65\%$), podendo ser utilizada como fonte renovável de energia para a produção de nanocelulose e etanol de segunda geração (2G). Desse modo, objetivou-se com esta pesquisa obter nanocelulose e etanol a partir da fibra de caroá, por meio de uma metodologia capaz de gerar menor impacto negativo ao ambiente. Ensaios de pré-tratamento hidrotérmico (160, 170 e 180 °C) foram realizados visando à remoção da hemicelulose da fibra de caroá. Com base nos resultados, o material pré-tratado em banho hidrotérmico a 160 °C foi deslignificado com NaOH 1%, para obtenção da polpa de celulose. O método organossolve com o uso da relação de água/etanol (50/50) a 180 °C também foi testado. A eficiência desses processos foi avaliada por meio da caracterização química (teor de celulose, hemicelulose e lignina) e da difração de raios-X (DRX). Por ter fornecido o melhor rendimento de polpa de celulose, o pré-tratamento com banho a 160 °C e deslignificado com NaOH 1% foi o método selecionado. Esse material foi submetido a análises de termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por meio dessas técnicas, notou-se que houve a remoção da hemicelulose e da lignina da fibra de caroá. Em uma segunda etapa, a endoglucanase comercial E-CELTM foi utilizada para hidrolisar a polpa celulósica e gerar nanoestruturas de celuloses. A nanocelulose obtida foi caracterizada por microscopia de força atômica (AFM). Os dados de AFM evidenciaram a presença de nanocelulose cristalina com razão de aspecto de 16 ± 5 . O material residual desse processo foi usado em uma nova hidrólise com o coquetel enzimático “Accellerase 1500” para liberação dos açúcares fermentescíveis, que podem ser convertidos em etanol. A concentração de glicose obtida após 72 h de reação foi de $19,6 \text{ g L}^{-1}$ e de etanol após a fermentação foi de $7,5 \text{ g L}^{-1}$. Dessa forma, as fibras de caroá são potenciais fontes de nanocelulose e etanol 2G.

Palavras-chave: bioetanol; bromeliaceae; celulase; hidrólise enzimática; nanoestrutura.

ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CAROÁ (*NEOGLAZIOVIA VARIEGATA*) FIBER FOR NANOCELLULOSE AND ETHANOL PRODUCTION. Botucatu, 2016. 68 p. Thesis (Doctorate in Agronomy / Energy in Agriculture) – College of Agricultural Sciences, Sao Paulo State University.

Author: Daniele Fernanda Chiarelli Gonçalves

Advisor: Prof. Dr. Alcides Lopes Leão

Co-advisor: Prof. Dr. Mario de Oliveira Neto

SUMMARY

The fiber of caroa plants has a high quantity of cellulose ($\approx 65\%$) that can be used as a renewable energy source to produce nanocellulose and second-generation ethanol (2G). The aim of this research was to obtain nanocellulose and ethanol from caroa fiber using methods with minimal detrimental effects on the environment. Hydrothermal pretreatment trials (160, 170 and 180 °C) were carried out to remove the hemicellulose from caroa fiber. Based on the results, the pre-treated material at 160 °C in liquid hot water was delignified with 1% NaOH to obtain cellulose pulp. The organosolv method using water/ethanol ratio (50/50) at 180 °C was also studied. The efficiency of these processes was assessed by chemical characterization (content of cellulose, hemicellulose, and lignin) and by X-ray diffraction (XRD). The best yield of cellulose pulp was obtained from the pre-treated material using liquid hot water at 160 °C and delignified with 1% NaOH and was selected for further analysis. This material was submitted to thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). After the material was pre-treated a second process, commercial endoglucanase E-CEL™, was used to hydrolyze the cellulosic pulp and to produce cellulose nanostructures. The nanocellulose obtained was characterized by atomic force microscopy (AFM). The AFM data shows the presence of nanocellulose crystal with aspect ratio of 16 ± 5 . The residual of these materials was used for a new hydrolysis with the enzyme cocktail "Accellerase 1500" for release of fermentable sugars, which can be converted into ethanol. The concentration of glucose obtained after 72 h of reaction was $19,6 \text{ g L}^{-1}$ and the concentration of ethanol after fermentation was $7,5 \text{ g L}^{-1}$. Therefore, caroa fibers are potential sources of nanocellulose and ethanol 2G.

Keywords: bioethanol; bromeliaceae; cellulase; enzymatic hydrolysis; nanostructure.

1. INTRODUÇÃO

O caroá [*Neoglaziovia variegata* (Arruda) Mez] é uma planta da família Bromeliaceae muito importante para o ecossistema do semi-árido brasileiro. É uma espécie nativa do estrato baixo da caatinga e por ser considerada uma excelente fonte de fibra dura, vem sendo utilizada, principalmente, na indústria têxtil (RIBEIRO, 2007). As fibras de caroá contêm elevado teor de celulose, tornando-se uma biomassa de interesse para a produção de nanocelulose e de etanol celulósico.

O termo “nanocelulose” se refere a materiais celulósicos que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, são biodegradáveis e podem ser produzidas de qualquer fonte de biomassa lignocelulósica (KHALIL et al., 2014). As nanoceluloses têm sido estudadas como biopolímeros de alta tecnologia para aplicação em diversos materiais. Tal fato se deve a sua biocompatibilidade, estabilidade térmica, menor densidade, elevada relação de aspecto - definida como a razão entre o comprimento e o diâmetro, a sua contribuição como reforço mecânico e as suas propriedades ópticas (LEÃO et al., 2007; FUKUZUMI et al., 2009; NOGI et al., 2009; MOON et al., 2011; HONORATO et al., 2015).

Além dos materiais nanocompósitos, como baterias, biofilmes de embalagens de alimentos e sensores eletrônicos (ISOGAI et al., 2011; MOON et al., 2011; ZHENG et al., 2015), as nanoceluloses podem ser utilizadas como hidrogéis em formulações cosméticas (SPOLJARIC et al., 2014), aditivos para revestimentos e na forma de barreiras de gás como preenchimento da micro e nanoporosidade de filmes (BELBEKHOUCHE et al., 2011). Esse nanomaterial também pode ser utilizado para encapsulamento e controle da liberação de fármacos (MOON et al., 2011). Estudos têm sido intensificados na área biomédica com o emprego da nanocelulose na engenharia de tecidos como substituto dos vasos sanguíneos e tecidos moles, reparação de ossos e pele (LIN; DUFRESNE, 2014), além da confecção de membranas semelhantes aos filtros sintéticos antimicrobianos (METREVELI et al., 2014).

O etanol de celulose, também conhecido como etanol de 2ª geração, é produzido pela hidrólise da biomassa celulósica a partir da liberação de açúcares fermentescíveis (WYK, 2001; OGEDA; PETRI, 2010). Atualmente, tem sido bastante estudado por se tratar de uma alternativa para aumentar significativamente a produção mundial de etanol, além de ser considerado uma tecnologia mais limpa. Assim, materiais lignocelulósicos

ganham cada vez mais destaque como matéria-prima promissora para produção desses biocombustíveis (TILMAN et al., 2009; KARLRSSON et al., 2014).

Durante o processo de produção de nanocelulose e etanol celulósico é importante conhecer bem as matérias-primas e os métodos de pré-tratamento utilizados para o processamento da biomassa lignocelulósica. Nesse sentido, a hidrólise enzimática catalisada por enzimas denominadas celulases torna-se uma opção, principalmente por reduzir os danos ambientais devido ao uso de reagentes tóxicos.

5. CONCLUSÕES

- O pré-tratamento hidrotérmico a 160 °C seguido de deslignificação com NaOH 1% é indicado na remoção efetiva de lignina visando a obtenção da polpa de celulose de caroá, além de ser um métodos que proporciona menor efeito negativo ao ambiente.
- A hidrólise enzimática da polpa celulósica de caroá com a endoglucanase E-CELTM por 2 horas produz nanoceluloses no formato agulha com rendimento de aproximadamente 10%.
- As nanoceluloses cristalinas com razão de aspecto de 16 ± 5 nm podem ser utilizadas como potencial agente reforçante de materiais compósitos.
- A inativação da enzima E-CELTM com a adição de 20% de etanol mantém a sua solubilidade, além de facilitar a sua remoção.
- O resíduo da hidrólise na presença do coquetel celulolítico (Accellerase 1.500) libera açúcares fermentescíveis que podem ser utilizados para produção de etanol 2G.
- A fibra de caroá pode ser considerada uma potencial fonte de energia renovável em um sistema acoplado para a produção tanto de nanocelulose como de etanol 2G.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALDANA et al. Barrier properties of polylactic acid in cellulose based packages using montmorillonite as filler. **Polymers**, v. 6, p. 2386–2403, 2014.
- ALVIRA, P. et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4851–4861, 2010.
- ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibers: coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1770–1775, 2008.
- BALLESTEROS, I. et al. Ethanol production from steam-explosion pretreated wheat straw. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 129–132, p. 496–508, 2006.
- BHAT, M. K.; BHAT, S. Cellulose degrading enzymes and their potential industrial applications. **Biotechnology Advances**, v. 15, n. 3-4, p. 583–620, 1997.
- BELBEKHOUCHE, S. et al. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymer**, v. 83, n. 4, p. 1740–1748, 2011.
- BERLIN, A. et al. Weak lignin-binding enzymes. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121-124, p. 163–170, 2005.
- BRAGA, P. C.; RICCI, D. **Atomic force microscopy: biomedical methods and applications**. 1. ed. New Jersey: Humana Press, 2004.
- BRANDT, A. et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 550–583, 2013.
- BRINCHI, L. et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 154–169, 2013.
- CAMPOS, A. et al. Obtaining nanofibers from curaua and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Cellulose**, v. 20, n. 3, p. 1491–1500, 2013.
- CANTAREL B. L. et al. The Carbohydrate-Active Enzymes database (CAZy): an expert resource for glycomics. **Nucleic Acids Research**, v. 37, p. 233–238, 2009.
- CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ I. C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4754–4766, 2010.

CARVALHO, W. et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191–2195, 2009.

CHANDRA, R. P.; ARANTES, V.; SADDLER, J. Steam pretreatment of agricultural residues facilitates hemicellulose recovery while enhancing enzyme accessibility to cellulose. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 302–307, 2015.

CHAUVE, M. et al. Comparative kinetic analysis of two fungal beta-glucosidases. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, p. 1–8, 2010.

CHEN, H. **Biotechnology of lignocellulose: theory and practice**. 1. ed. Netherlands: Springer, 2014, 510 p.

CLOETE, T. E.; MALHERBE, S. Lignocellulose biodegradation: fundamentals and applications. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 1, n. 2, p. 105–114, 2002.

CORRALES, R. C. N. R. et al. Structural evaluation of sugar cane bagasse steam pretreated in the presence of CO₂ and SO₂. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 36, p. 1–8, 2012.

CORRÊA, A. N. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v. 17, p. 1183–1192, 2010.

COSGROVE, D. J.; JARVIS, M. C. Comparative structure and biomechanics of plant primary and secondary cell walls. **Frontiers in Plant Science**, v. 22, n. 3, p. 204, 2012.

DAS, S. et al. Effect of steam pre-treatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 1652–1661, 2000.

D'ALMEIDA, A. L. F. S. et al. Thermal analysis of less common lignocellulose fibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 2, p. 405–408, 2008.

DEMAIN, A. L. et al. Cellulase, clostridia, and ethanol. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 69, p. 124–154, 2005.

DEMIRBAS, M. F. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. **Applied Energy**, v. 86, p. S151–S161, 2009.

DINAND, E.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties. **Cellulose**, v. 3, n. 1, p. 183–188, 1996.

DING, S. Y.; ZHAO, S.; ZENG, Y. Size, shape, and arrangement of native cellulose fibrils in maize cell walls. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 1–9, 2014.

DONALDSON, L. Cellulose microfibril aggregates and their size variation with cell wall type. **Wood Science and Technology**, v. 41, n. 5, p. 443–460, 2007.

DONOHUE, B. S. et al. Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 101, n. 5, p. 913–925, 2008.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220–227, 2013.

DUTTA, S.; WU, K. C. W. Enzymatic breakdown of biomass: enzyme active sites, immobilization, and biofuel production. **Green Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 4615–4626, 2014.

ESCOBAR, J. C. et al. Biofuels: environment, technology and food security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6-7, p. 1275–1287, 2009.

EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1-33, 2010.

FANG, L.; CATCHMARK, J. M. Characterization of water-soluble exopolysaccharides from *Gluconacetobacter xylinus* and their impacts on bacterial cellulose crystallization and ribbon assembly. **Cellulose**, v. 21, p. 3965–3978, 2014.

FELTUS, F. A.; VANDENBRINK, J. P. Bioenergy grass feedstock: current options and prospects for trait improvement using emerging genetic, genomic, and systems biology toolkits. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, p. 80, 2012.

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

FENNER, M. The phenology of growth and reproduction in plants. **Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics**, v. 1, n. 1, p. 78–91, 1998.

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E.; SCHWEGLER-BERRY, D. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. **Green Chemistry**, v. 11, p. 1808–1814, 2009.

FLEMMING, K.; GRAY, D. G.; MATTHEWS, S. Cellulose crystallites. **Chemistry**, v. 4, n. 7-9, p. 1831–1835, 2001.

FLOROS, M. et al. Enhancement of thermal stability, strength and extensibility of lipid-based polyurethanes with cellulose-based nanofibers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1970–1978, 2012.

FUKUZUMI, H. et al. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 162–165, 2009.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, v. 108, p. 41–65, 2007.

GÁMEZ, S. et al. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. **Journal and Food Engineering**, v. 74, p. 78–88, 2006.

GEORGE, M.; MUSSONE, P. G.; BRESSLER, D. C. Modification of the cellulosic component of hemp fibers using sulfonic acid derivatives: surface and thermal characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 230–239, 2015.

GHAREHKHANI, S. et al. Basic effects of pulp refining on fiber properties - A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 785–803, 2015.

GIBSON, L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 9, p. 2749–2766, 2012.

GILBERT, H. J. The biochemistry and structural biology of plant cell wall desconstruction. **Plant Physiology**, v. 153, n. 2, p. 444–455, 2010.

GOUVEIA, E. R. et al. Validation of methodology for the chemical characterization of sugar cane bagasse. **Química Nova**, v. 32, p. 1500–1503, 2009.

GÜMÜSKAYA, E.; USTA, M.; BALABAN, M. Carbohydrate components and crystalline structure of organosolv hemp (*Cannabis sativa L.*) bast fibers pulp. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 491–497, 2007.

GUPTA, K. M. Hemp fibre - Reinforced Composites. In: **Engineering Materials: Research, Applications and Advances**. New York: CRC Press, 2015, p. 482.

GUSAKOV, A.V. et al. Design of highly efficient cellulase mixtures for enzymatic hydrolysis of cellulose. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 97, p. 1028–1038, 2007.

HABIBI, Y.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. Tempo-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. **Cellulose**, v. 13, p. 679–687, 2006.

HABIBI, Y.; LUCIA, A. L.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications, **Chemical Reviews**, v. 110, t. 6, p. 3479–3500, 2010.

HANLEY, S. J. Atomic force microscopy of cellulose microfibrils: comparison with transmission electron microscopy. **Polymer**, v. 33, n. 21, p. 4639–4642, 1992.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 10–18, 2009.

HENRISSAT, B. A classification of glycosyl hydrolases based on amino acid sequence similarities. **Biochemical Journal**, v. 280, p. 309–316, 1991.

HENRISSAT, B.; BAIROCH, A. New families in the classification of glycosyl hydrolases based on amino acid sequence similarities. **Biochemical Journal**, v. 293, p. 781–788, 1993.

HENRISSAT, B.; BAIROCH, A. Updating the sequence-based classification of glycosyl hydrolases. **Biochemical Journal**, v. 316, p. 695–696, 1996.

HERRICK, F. W. et al. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, p. 797–813, 1983.

HONORATO, C. et al. Transparent nanocellulose-pigment composite films. **Journal of Material Science**, v. 50, p. 7343–7352, 2015.

HU, J. et al. The addition of accessory enzymes enhances the hydrolytic performance of cellulase enzymes at high solid loadings. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 149–153, 2015.

IDREES, M. et al production of fermentable sugars by combined chemo-enzymatic hydrolysis of cellulosic material for bioethanol production. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 2, p. 355–363, 2014.

ILMÉN, M. et al. High level secretion of cellobiohydrolases by *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology for Biofuels**, v. 4, n. 30, p. 1–15, 2011.

INOUE, H. Combining hot-compressed water and ball milling pretreatments to improve the efficiency of the enzymatic hydrolysis of eucalyptus. **Biotechnology for Biofuels**, v. 1, n. 2, p. 1–9, 2008.

ISOGAI, A.; SAITO, T; FUKUZUMI, H. Review. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, p. 71–85, 2011.

JIANG, T. D. **Lignin**. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.

JONES, L.; ENNOS, A. R.; TURNER, S.R. Cloning and characterization of irregular xylem4 (irx4): a severely lignin-deficient mutant of Arabidopsis. **The Plant Journal**, v. 26, p. 205–216, 2001.

JONOOBI, M. et al. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResources**, v. 4, n. 2, p. 626-639, 2009.

KADLA, J. F.; GILBERT, R. D. Cellulose structure: a review. **Cellulose Chemical Technology**, v. 34, p. 197, 2000.

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A. KANGO, S. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 1, p. 5–31, 2014.

KAMM, B.; GRUBER, P.R.; KAMM, M. **Biorefineries, Industrial Processes and Products**. Ed. Wiley-VCH, Germany, 2006.

KARLSSON, H. et al. Ethanol production in biorefineries using lignocellulosic feedstock e GHG performance, energy balance and implications of life cycle calculation methodology. **Journal of Cleaner Production**, v. 83, p. 420–427, 2014.

KAUSHIK, V. K.; KUMAR, A.; KALIA, S. Effect of mercerization and benzoyl peroxide treatment on morphology, thermal stability and crystallinity of sisal fibers. **International Journal of Textile Science** v. 1, n. 6, p. 101-105, 2012.

KEEGSTRA, K. Plant cell walls in future perspectives in plant biology. **Plant Physiology**, v. 154, p. 483–486, 2010.

KETUDAT CAIRNS, J. R.; ESEN, A. β -Glucosidases. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 67, n. 20, p. 3389–3405, 2010.

KHALIL, H. P. S. A. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649– 665, 2014.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. Review: Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 44, p. 3358–3393, 2005.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24. p. 5438–5466, 2011.

KO, J. K. Effect of liquid hot water pretreatment severity on properties of hardwood lignin and enzymatic hydrolysis of cellulose. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 112, p. 252–262, 2015.

KOSARIC, N. et al. Ethanol fermentation. In: CHEMIE, V. **Biotechnology**: a comprehensive treatise, Reed, G. ed., 1983, v. 3, p. 257–386.

KULKARNI, A. R. et al. Comparison of arabinoxylan structure in bioenergy and model grasses. **Industrial Biotechnology**, v. 8, p. 222–229, 2012.

KUMAR, R.; SINGH, S.; SINGH, O. V. Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, n. 5, p. 377–91, 2008.

KUMAR, P. et al. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 3713–3729, 2009.

- LAHIJI, R. R. et al. Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals. **Langmuir**, v. 26, n. 6, p. 4480–4488, 2010.
- LANGAN, P. et al. Synchrotron X-ray structures of cellulose I_β and regenerated cellulose II at ambient temperature and 100K. **Cellulose**, v. 12, n. 6, p. 551–562, 2005.
- LAST, J. A. The applications of atomic force microscopy to vision science. **Investigative ophthalmology & visual science**, v. 51, n. 12, p. 6083–6094, 2010.
- LAVASACK, B. P. Estimates of ethanol production from sugar cane feedstocks. **Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technology**, v. 25, p. 1–9, 2003.
- LEAL, F. C.; LOPES, A. V.; MACHADO, I. C. Polinização por beija-flores em uma área de caatinga no Município de Floresta, Pernambuco, Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 29, n. 3, p. 379–389, 2006.
- LEÃO, A. L. et al. Biopolymers applications on automotive industry. In: BERTOLINI, A. C. **Biopolymers Technology**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2007, p. 165–196.
- LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Review. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. **Scientific World Journal**, v. 2014, 20 p., 2014.
- LEITE, F. L. et al. The atomic force spectroscopy as a tool to investigate surface forces: basic principles and applications. In: MENDEZ-VILAS, A., DIAZ, J. **Modern research and educational topics in microscopy**, Formatex microscopy, 2007, 748 p.
- LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Lignin depolymerization/ repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 3061–3068, 2007.
- LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p.302–325, 2014.
- LIU, H. et al. Visualization of enzymatic hydrolysis of cellulose using AFM phase imaging. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 45, p. 274–281, 2009.
- LOMBARD, V. et al. The carbohydrate-active enzymes database (CAZy) in 2013. **Nucleic Acids Research**, v. 42, p. 490–495, 2014.
- LYND, L. R. et al. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 66, n. 3, p. 506–77, 2002.

MABEE, W. E. et al. Renewable-based fuels for transport. In: LARSEN, H., PETERSEN, L. S. **Renewable energy for power and transport**. Riso National Laboratory, 2006, p. 47–50.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1291–1299, 2011.

MANSFIELD, S. D.; MOONEY, C.; SADDLER, J. N. Substrate and enzyme characteristics that limit cellulose hydrolysis. **Biotechnology Progress**, v. 15, p. 804–816, 1999.

MARQUES, G.; GUTIÉRREZ, A.; DEL RÍO, J. C. Chemical characterization of lignin and lipophilic fractions from leaf fibers of curaua (*Ananas erectifolius*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 1327–1336, 2007.

MARTÍN, C. et al. Enzyme loading dependence of cellulose hydrolysis of sugarcane bagasse. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 1927–1930, 2012.

METREVELI, G. et al. A size-exclusion nanocellulose filter paper for virus removal. **Advanced Healthcare Materials**, v. 3, p. 1546–1550, 2014.

MEYER, G.; AMER, N. M. Novel optical approach to atomic force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 53, 1988.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426–428, 1959.

MOISER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673–686, 2005.

MONTEIRO, S. N. et al. Thermogravimetric stability behavior of less common lignocellulosic fibers – a review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, n. 3, p.189–199, 2012.

MOON, R. J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941–94, 2011.

MORRISON, I. M.; STEWART, D. Determination of lignin in the presence of ester-bound substituted cinnamic acids by a modified acetyl bromide procedure. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 69, p. 151–157, 1995.

MORTIMER, J. C. et al. Absence of branches from xylan in *Arabidopsis gux* mutants reveals potential for simplification of lignocellulosic biomass. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 107, p. 17409–17414, 2010.

MURTAGH, J. E. The alcohol textbook: a reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industry. In: Jacques, K., Lyons, T. P. and Kelsall, D. R. **Molasses as feedstock for ethanol production**. 3. ed. Nottingham: Nottingham University Press, 1999, p. 89–96.

NAKANO, Y. et al. NAC-MYB-based transcriptional regulation of secondary cell wall biosynthesis in land plants. **Frontiers in Plant Science**. v. 6, p. 1–18, 2015.

NIKLAS, K. J. **Plant biomechanics**. An engineering approach to plant form and function. Chicago, IL: University of Chicago Press. 1992. 622 p.

NOGI, M.; LWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Optically transparent nanofiber paper. **Advanced Materials**, v. 21, p. 1595–1598. 2009.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549–1558, 2010.

ORLOWSKI, A. et al. How endoglucanase enzymes act on cellulose nanofibrils: role of amorphous regions revealed by atomistic simulations. **Cellulose**, v. 22, p. 2911–2925, 2015.

OOSHIMA, H. et al. Enzyme activity of cellulase adsorbed on cellulose and its change during hydrolysis. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 31, p. 253–266, 1991.

O’SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173–207, 1997.

PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934–1941, 2007.

PARK, S et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n.10, p. 2–10, 2010.

PAIVA, A. T.; SEQUEIRA, S. M.; EVTUGUIN, D. V. Nanoscale structure of cellulosic materials: challenges and opportunities for AFM. In: MENDEZ-VILAS, A., DIAZ, J. **Modern research and educational topics in microscopy**, Formatex microscopy, 2007, p. 726.

PERDESEN, M; MEYER, A. S. Lignocellulose pretreatment severity - relating pH to biomatrix opening. **New Biotechnology**, v. 27, n. 6, p. 739–750, 2010.

PENTTILÄ, P. A. et al. Effects of pressurized hot water extraction on the nanoscale structure of birch sawdust. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2335–2347, 2013.

PEREIRA, F. R. L., QUIRINO, G. Z. M. Fenologia e biologia floral de *Neoglaziovia variegata* (Bromeliaceae) na caatinga paraibana. **Rodriguésia**, v. 59, n. 4, p. 835–844, 2008.

PEREIRA, J. H. et al. Crystal structure of endoglucanase Cel9A from the thermoacidophilic *Alicyclobacillus acidocaldarius*. **Acta Crystallography**, v. D65, p. 744–750, 2009.

PEREIRA, J. H. et al. Biochemical characterization and crystal structure of endoglucanase Cel5A from the hyperthermophilic *Thermotoga maritima*. **Journal of Structural Biology**, v. 172, p. 372–379, 2010.

RAHIMI, A. et al. Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics. **Nature**, v. 515, p. 249–252, 2014.

RIBEIRO, M. B. Fibrocultura: o Semi-Árido é o paraíso das fibras vegetais. In: RIBEIRO, M.B. (ed.). A potencialidade do semi-árido brasileiro. Brasília: Revan. **Acta Crystallography**, v. 136, p.121, 2007.

ROCHA, G. J. M. et al. Mass balance of pilot-scale pretreatment of sugarcane bagasse by steam explosion followed by alkaline delignification. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 447–452, 2012.

RUBIN, E.M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, p. 841–845, 2008.

RUEL, K. et al. J.P. Impact of CCR1 silencing on the assembly of lignified secondary walls in *Arabidopsis thaliana*. **New Phytologist**, v. 184, p. 99–113, 2009.

SACUI, J. A. et al. Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 6127–6138, 2014.

SALAS, C. et al. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, p. 383–396, 2014.

SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 185–194, 2009.

SANTOS, P. A. et al. Polyamide-6/ vegetal fiber composites prepared by extrusion and injection molding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 2404–2411, 2007.

SHELLER, H.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual Review of Plant Physiology**, v. 61, p. 263–89, 2010.

SCHRÖDER, C.; BLANK, S.; ANTRANIKIAN, G. First glycoside hydrolase family 2 enzymes from *Thermus antranikianii* and *Thermus brockianus* with β -glucosidase activity. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 3, p. 1–10, 2015.

SCHUBOT, F. D. et al. 2004. Structural basis for the exocellulase activity of the cellobiohydrolase CBH A from *Clostridium thermocellum*. **Biochemistry**, v. 43, p. 1163–1170, 2004.

SEGAL, L. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786–794, 1962.

SERPA, V. I.; POLIKARPOV, I. Enzymes in bioenergy In: BUCKERIDGE, M. S. S.; GOLDMAN, G. H. H. (Org.). **Routes to Cellulosic Ethanol**. New York: Springer, 2011, cap. 7, p. 97–113.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, n. p. 661–671, 2009.

SILVA, V. F. N. et al. Fermentation of cellulosic hydrolysates obtained by enzymatic saccharification of sugarcane bagasse pretreated by hydrothermal processing. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 38, p. 809–817, 2011.

SILVEIRA, D. G. et al. Micropropagation and *in vitro* conservation of *Neoglaziovia variegata* (Arr. Cam.) Mez, a fiber producing bromeliad from Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, n. 4, p.923–932, 2009.

SILVEIRA, D. G. et al. Germinative response of *Neoglaziovia variegata* (Arruda) Mez seeds. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 5, p. 948–955, 2011.

SILVEIRA, R. L. et al. Plant biomass recalcitrance: effect of hemicellulose composition on nanoscale forces that control cell wall strength. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 19048–19051, 2013.

SIMS, R. E. H. et al. An overview of second generation biofuel technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1570–1580, 2010.

SIQUEIRA, G. et al. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, v. 1, p. 1147–1158, 2010.

SMITH, L. B.; DOWNS, R. J. Bromelioideae (Bromeliaceae). **Flora Neotropica Monograph**, v. 14, p. 1493–2141, 1979.

SONG, Q. Nanofibrillated Cellulose (NFC): A high-value co-product that improves the economics of cellulosic ethanol production. **Energies**, v. 7, p. 607–618, 2014.

SOUZA et al. Nanocellulose from Curava Fibers and their Nanocomposites. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 522, p. 342–352, 2010.

SPINACÉ, M. A. S. et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 47–53, 2009.

SPOLJARIC, S. et al. Stable, self-healing hydrogels from nanofibrillated cellulose, poly (vinyl alcohol) and borax via reversible crosslinking. **European Polymer Journal**, v. 56, p. 105–117, 2014.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 1–11, 2002.

TAGLIAFERRO, G. V.; SILVA, M. L. C. P.; SILVA, G. L. P. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 28, p. 250, 2005.

TANG, Y. et al. Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 360–366, 2015.

TANGNU, S. K.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. Enhanced production of cellulase, hemicellulase, and β -glucosidase by *Trichoderma reesei* (Rut C-30). **Biotechnology and Bioengineering**, v. 23, p. 1837–1849, 1981.

TAHERDANAK, M.; ZILOUEI, H. Improving biogas production from wheat plant using alkaline pretreatment. **Fuel**, v. 115, p. 714–719, 2014.

TALEBNIA, F.; KARAKASHEV, D.; ANGELIDAKI, I. Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4744–4475, 2010.

THAMSIRIROJ, T.; MURPHY, J.D. Is it better to import palm oil from Thailand to produce biodiesel in Ireland than to produce biodiesel from indigenous Irish rape seed? **Applied Energy**, v. 86, p. 595–604, 2009.

THRING, R. W.; CHORNET, E.; QVEREND, R. Recovery of a solvolytic lignin: effects of spent liquor/acid volume ratio, acid concentration and temperature. **Biomass**, v. 23, p. 289–305, 1990.

THUNDAT, T. et al. Role of relative humidity in atomic force microscopy imaging. **Surface Science Letters**, v. 294, n. 1-2, p. 939–943, 1993.

TILMAN, D., SOCOLOW, R., FOLEY, J.A., HILL, J., LARSON, E., LYND, L., PACALA, S., REILLY, J., SEARCHINGER, T., SOMERVILLE, C. Beneficial biofuels - the food, energy, and environment trilemma. **Science**, v. 325, p. 270–271, 2009.

TINGAUT, P., ZIMMERMANN, T., SÈBE, G. Cellulose nanocrystals and microfibrillated cellulose as building blocks for the design of hierarchical functional materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 20105–20111, 2012.

TIWARI, P.; MISRA, B. N.; SANGWAN, N. S. β -Glucosidases from the fungus *Trichoderma*: An efficient cellulase machinery in biotechnological applications. **BioMed Research International**, v. 2013, p. 1–10, 2013.

TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curaua fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 2227–2236, 2007.

TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. J. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **Journal of Applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium**, v. 37, p. 815 – 827, 1983.

UTO, T.; MAWATARI, S.; TOSHIFUMI, Y. Theoretical study of the structural stability of molecular chain sheet models of cellulose crystal allomorphs. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, p. 9313–9321, 2014.

VAN DEN BRINK, J. et al. Synergistic effect of *Aspergillus niger* and *Trichoderma reesei* enzyme sets on the saccharification of wheat straw and sugarcane bagasse. **Biotechnology Journal**, v. 9, n. 10, p. 1329-1338, 2014.

VASCONCELOS, R. F.; ARAÚJO, G. T.; ROCHA, A. P. T.; ROCHA, M. T. Cinética de deslignificação do caroá (*Neoglaziovia variegata* (Arr. Cam.) Mez.) por processo organossolve. **Revista Educação Agrícola Superior**, v. 24, n. 2, p.54–61, 2009.

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

VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. Celulose de fibra longa: uma oportunidade para a indústria brasileira? BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 39, p. 281–342, 2014.

VLASENKO, E. et al. Substrate specificity of family 5, 6, 7, 9, 12, and 45 endoglucanases. **Bioresource Technology**, v.101, p. 2405–2411, 2010.

WANDERLEY, M. C. A. et al. Increase in ethanol production from sugarcane bagasse based on combined pretreatments and fed-batch enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 448-453, 2013.

WANG, Y.; CHEN, X., “Carbon nanotubes: a promising standard for quantitative evaluation of AFM tip apex geometry”, **Ultramicroscopy**, v. 107, p. 293–298, 2007.

WEBB, A. D. Vinegar: Starch hydrolysis and alcoholic fermentation. In: Grayson, M., Eckroth, D. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3. ed. New York: John Wiley and son, , 1978, v. 23, 755 p.

WEI, J. H.; SONG, Y. R. Recent advances in study of lignin biosynthesis and manipulation. **Journal of Integrative Plant Biology**, v. 43, n. 8, p. 771–779, 2001.

WEIBEL, M. K.; MYERS, C. D. (SBP Inc.). Use of parenchymal cell cellulose to improve comestibles, US Patent, v. 4, p. 923–981, 1990.

WRIGHT, P. J.; WALLIS, A. F. A. Rapid determination of cellulose in plantation eucalypt woods to predict kraft pulp yields. **Tappi Journal**, v. 81, p.126–130, 1998.

WU, T. H. et al. Diverse substrate recognition mechanism revealed by *Thermotoga maritima* Cel5A structures in complex with cellotetraose, cellobiose and mannotriose. **Biochimica et Biophysica Acta**, n. 1814, p. 1832–1840, 2011.

WUESTENBERG, T. **Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications**. 2014, 440 p.

WYK, J. P. H. Biotechnology and the utilization of biowaste as a resource for bioproduct development. **Trends Biotechnology**, n. 5, v. 19, p. 172-177, 2001.

XAVIER, L. P. O. **Caroá**. EMPARN Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte. 2 ed., 1982, p. 20.

XIAO, L. P. et al. Impacto of hot compressed water pretreatment on the structural changes of woody biomass for bioethanol production. **BioResources**, v. 6, n. 2, p. 1576–1598, 2011.

YAMANOTO, H.; HORII, F.; ODANI, H. Structural changes of native cellulose crystals induced by annealing in aqueous alkaline and acidic solutions at high temperatures. **Macromolecules**, v. 22, p. 4130–4132, 1989.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. **Energy Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YINGHUAL, Z.; YUANTING, K. T.; HOSMANE, N. S. **Applications of Ionic Liquids. In Lignin Chemistry in Ionic Liquids - New Aspects for the Future**. Jun-ichi Kadokawa ed., 2013.

YUE, Y. et al. Comparative properties of cellulose nano-crystals from native and mercerized cotton fibers. **Cellulose**, v. 19, p. 1173–1187, 2012.

ZENHAUSERN, F. et al. DNA and RNA polymerase/DNA complex imaged by scanning force microscopy: influence of molecular-scale friction. **Scanning**, v. 14, n. 4, p. 212–217, 1992.

ZHAO, X.; WANG, L.; LIU, D. Technical note peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 950–956, 2008.

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Mini-review. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, p. 815–827, 2009.

ZHENG, Y.; ZHANG, S.; MIAO, S.; , SU, Z.; PING WANG, P. Temperature sensitivity of cellulase adsorption on lignin and its impact on enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Journal of Biotechnology**, v. 166, p. 135–143, 2013.

ZHENG, Y.; MONTY, J.; LINHARDT, R. J. Mini-review. Polysaccharide-based nanocomposites and their applications. **Carbohydrate Research**, v. 405, p. 23–32, 2015.

ZHONG, R.; YE, Z-H. Secondary cell walls: biosynthesis, patterned deposition and transcriptional regulation. **Plant and Cell Physiology**, v. 56, p. 195–214, 2015.

ZHONG, R. et al. Dual methylation pathways in lignin biosynthesis. **Plant Cell**, p. 10, v. 2033–2046, 1998.

ZHU, J. Y.; SABO, R.; LUO, X. L. Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers. **Green Chemistry**, v. 13, p. 1339–1344, 2011.

ZHENG, Y.; MONTY, J.; LINHARDT, R. J. Mini-review. Polysaccharide-based nanocomposites and their applications. **Carbohydrate Research**, v. 405, p. 23–32, 2015.