

Materiais Obtidos a Partir de Celulose: Origem, Síntese e Aplicações

Materials from Cellulose: Origin, Synthesis and Applications

Rafael B. W. Evaristo,^a  Romulo C. Dutra,^b Paulo A. Z. Suarez,^b Grace F. Ghesti^{a,*} 

^aUniversidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Instituto de Química, Laboratório de Bioprocessos Cervejeiros e Catálise em Energias Renováveis, CEP 70910-900, Brasília-DF, Brasil.

^bUniversidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Instituto de Química, Laboratório de Materiais e Combustíveis, CEP 70910-900, Brasília-DF, Brasil.

*E-mail: ghesti.grace@gmail.com

Recebido em: 22 de Junho de 2022

Aceito em: 15 de Maio de 2023

Publicado online: 1 de Agosto de 2023

Cellulose is an important natural polymer, produced from a variety of sources, in particular by plants, which are major components of agro-industrial residues. The comprehension of the celluloses structural composition is of critical importance for the understanding of conversion synthetic routes on the produced materials, such as cellulose acetate, carboxymethylcellulose and cellulose dialdehyde. In this work, a general survey of works related to cellulose conversion is shown, along with structural aspects, transformations and application for derived materials. The derived material applications were focused on residual biomass, enhancing the presented processes sustainability and exemplifying applications related to circular economy.

Keywords: Cellulose; transformations; products; applicability; residues.

1. Introdução

A celulose é um componente essencial em paredes de células vegetais e é também o biopolímero mais abundante no planeta Terra, com produção estimada em torno de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas por ano.¹ Este polissacarídeo tem como principal função integrar a estrutura vegetal fornecendo rigidez e estabilidade para sua formação, estando também associada a outros componentes como as hemiceluloses, lignina (denominando assim os materiais lignocelulósicos), proteínas e outros.¹⁻³ A extração e o beneficiamento da celulose já são amplamente conhecidos e resultam nos diversos produtos derivados presentes no dia-a-dia. Ainda assim, a pesquisa, o desenvolvimento e a inovação relacionados ao material bruto e/ou transformações relacionadas não param de crescer.⁴⁻⁶

Além disso, a celulose é um recurso renovável, cujo aproveitamento está diretamente alinhado às questões ambientais na busca por processos de transformação mais sustentáveis, com menor dependência de fontes não renováveis, como os materiais e produtos derivados de petróleo.^{7,8} Um exemplo de questão ambiental relevante se configura na implementação de preceitos relacionados à economia circular. Na economia circular, o fim de vida de um produto, como um resíduo agroindustrial, é substituído por uma nova aplicação, reciclo ou reaproveitamento, agregando valor a componentes outrora considerados rejeitos.^{9,10} Resíduos agroindustriais são obtidos de qualquer atividade industrial ou agrícola, em qualquer uma de suas etapas, e apresentam por definição pouco ou nenhum valor agregado.¹¹ Se utilizados para a extração de celulose, por sua vez, podem ser categorizados em termos de sustentabilidade, disponibilidade e conteúdo de celulose, como apresentado por Araújo *et al.* (2019).¹²

Realizando uma busca simples pela plataforma *Web of Science*, que reúne em sua base de dados mais de 20.000 periódicos acadêmicos,¹³ é possível identificar a importância do tema para a comunidade científica. Utilizando o termo *cellulos** (o símbolo “*” é utilizado como elemento de truncamento, os termos foram utilizados em inglês para adequar-se ao idioma da plataforma) é possível ter uma perspectiva desse cenário. Além disso, quando combinado com os termos *material** e *conversion* é possível restringir o nível de busca para trabalhos que correlacionam a celulose com o tema dos materiais e processos de conversão (aos quais a celulose é matéria-prima para a síntese de novos materiais, insumos químicos, biocombustíveis, entre outros).

Como observado na Figura 1, entre os anos 2002 e 2021 a quantidade de publicações aumentou de forma exponencial, o que pode ser verificado pelas curvas de tendência com R^2 de 0,9937 para *cellulos**, 0,9945 para *cellulos* and material**, ambos ajustes excelentes, e um bom ajuste com R^2 de 0,9432 para *cellulos* and conversion*. Para os artigos que envolvem o tema genérico da celulose, somaram um total de 143.927 artigos nesse período (representado

pela busca do termo *cellulos**), enquanto artigos envolvendo celulose e materiais somaram 38.966 artigos (busca com os termos *cellulos* e material**) e celulose e conversão retornaram 12.842 resultados de artigos publicados no período (busca com os termos *cellulos* e conversion*). Com este prognóstico é possível entender que o nicho que envolve tecnologias utilizando a celulose tende a continuar crescendo, uma vez que o processo de inovação em produtos e processos utilizando essa matéria-prima cresce à medida que novas rotas de conversão e produção de materiais diversificados surgem.

Para compreender um pouco melhor do porquê ainda haver grande interesse na pesquisa com esse biopolímero, em especial, seus derivados, é necessário entender sua composição e estruturas básicas. A glicose (ou anidroglicose) quando ligada a uma segunda unidade de glicose por ligações β -1,4-glicosídicas (β devido a posição equatorial das hidroxilas e 1,4 devido a ligação dos carbonos C1 e C4) formam a celobiose, unidade de repetição na cadeia polimérica da celulose (as unidades de glicose ficam rotacionadas em 180° em relação a molécula adjacente).^{14,15} Nas extremidades da cadeia podem ser encontradas duas terminações, uma chamada de “não redutora”, cuja conformação é o anel fechado da glicose, e na outra chamada de “redutora” cuja terminação acontece com um grupo alifático com uma hidroxila e um grupo carbonila, como é apresentado na Figura 2. Uma característica importante é seu grau de polimerização, que pode variar de 500 a 15.000 unidades de glicose,³ podendo diminuir consideravelmente após o processo de extração da matriz vegetal, atingindo de 300 a 1700 unidades de glicose (para celulose extraída de madeiras).¹⁶

A formação da cadeia polimérica da celulose, com a presença de três grupos hidroxilas por unidade de glicose juntamente com a ligação glicosídica (grupo acetal), proporciona o surgimento de ligações de hidrogênio do tipo

inter- e intra-molecular entre esses grupos, dentre outros modelos de interação. Tal conformação confere ao conjunto uma estrutura linear rígida, que quando alinhadas dá origem às microfibrilas, unidades que compõem as fibras vegetais (podendo ter até 36 cadeias de glicose por microfibrila), atribuindo alta resistência mecânica à estrutura.^{15,17}

Um fator importante que envolve não só a natureza da formação da celulose na estrutura vegetal, mas também seu processo de separação e/ou transformação, é a cristalinidade. Já são conhecidos 4 polimorfos cristalinos principais de celulose, denominados como I, II, III, e IV, e podendo estar subdivididos em I_α e I_β , III_I , III_{II} , IV_I e IV_{II} . Na fibra vegetal é possível encontrar também celulose amorfa, dada a não uniformidade ao longo de toda a composição da planta. Os polimorfos de celulose I e II são estruturas encontradas na natureza, também chamadas de celulose nativa e celulose regenerada (originado do tratamento também chamado de maceração), respectivamente. Os polimorfos III e IV são sintéticos, formados pela reação da celulose I com amônia ou compostos aminados. Já no caso do polimorfo de celulose III, ou com líquidos a alta temperatura (glicerol ou água) no caso da celulose IV.^{15,18,19}

Fazendo uma breve comparação entre o arranjo tridimensional da celulose I e II, e como isso afeta a estabilidade da sua estrutura, a celulose I é dita paralela, onde todas as cadeias de glicose estão alinhadas na mesma direção, já na celulose II diz-se antiparalela, onde conjuntos formados por 3 a 4 monômeros alinhados são seguidos de uma mudança de direção da cadeia. A celulose II é a mais estável termodinamicamente, podendo ser produzida a partir da celulose I, no entanto, o processo inverso não é possível. Tal estabilidade advém da natureza das ligações de hidrogênio entre as camadas das cadeias (pensando do ponto de vista de um empacotamento tridimensional) da celulose II, enquanto na celulose I predominam interações do tipo van der Waals.^{3,20}

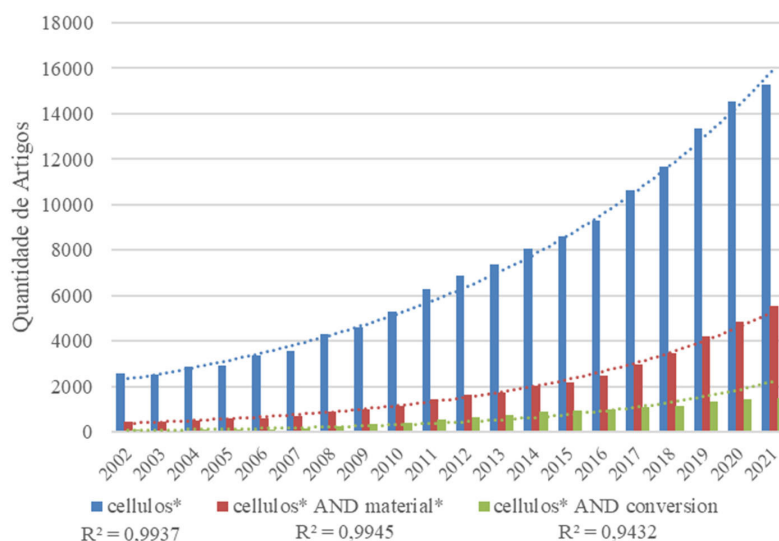


Figura 1. Gráfico da quantidade de artigos publicados entre 2002 e 2021 com os termos *cellulos** e combinado com *material** e *conversion**

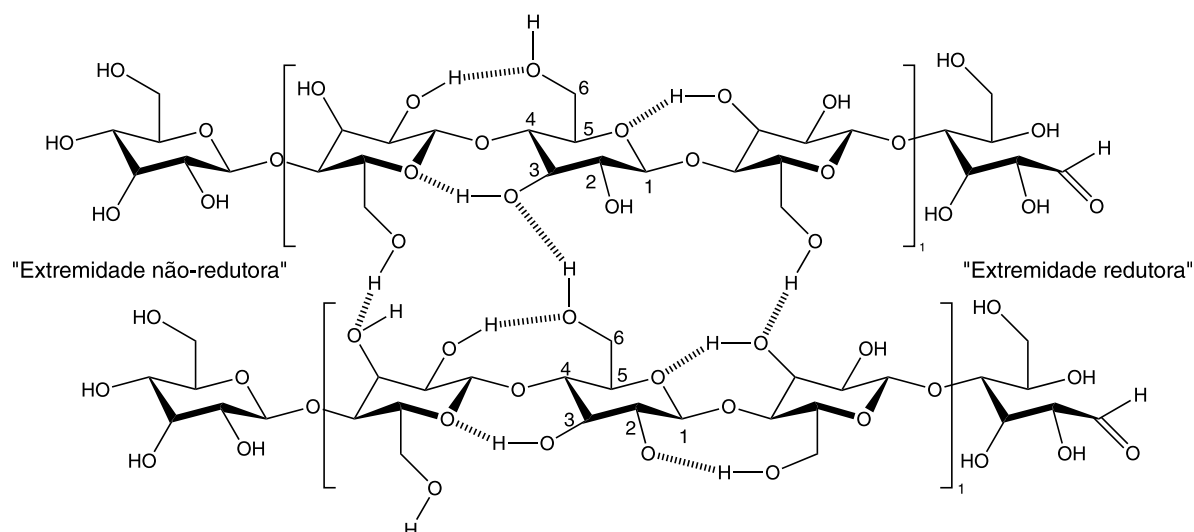


Figura 2. Esquema do arranjo molecular para a cadeia polimérica da celulose apresentando suas interações inter- e intra-moleculares, bem como as possíveis terminações na cadeia. Adaptado de Trache, D. *et. al.* 2017¹⁴

O contexto da cristalinidade e conformação estrutural das cadeias de celulose traz a discussão sobre a aplicação deste produto em vários aspectos. Mesmo sendo um produto com baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade e alta resistência, sua aplicação como produto puro se destina primariamente a indústria de papel e têxteis devido à baixa, ou nenhuma, solubilidade em diversos solventes.²⁰⁻²² Sendo assim, entender o processo de formação dos diferentes arranjos cristalinos da celulose pode ajudar na compreensão do processo de modificação e transformação, justamente porque o acesso às fibras vegetais por tratamento químico, ou biológico, é fortemente impactado pela acessibilidade aos grupos funcionais reativos.

2. Composição da Biomassa e Estrutura da Celulose

Vegetais superiores são os principais produtores de celulose, embora outros organismos possam produzi-la, como fungos, algas e bactérias. O teor de celulose varia dependendo da origem, sendo extraído em grande parte do algodão (90%), cânhamo (40-50%) e madeiras (60%).^{22,23} São nessas matérias-primas que o contexto da cristalinidade e conformação estrutural se torna essencial em um processo de aproveitamento da fibra vegetal. Tendo em vista que em sua formação, além da fase cristalina da celulose que estabiliza a estrutura, outros elementos como a lignina e as hemiceluloses encapsulam e dão suporte as microfibrilas, gerando um componente de ainda mais difícil acesso e separação.^{20,24} Os métodos clássicos de extração e purificação da celulose são descritos em grande parte para a indústria de papel, que emprega o tratamento químico como uma de suas principais rotas, caso do processo Kraft (tratamento à base de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio).^{16,25}

A estrutura da celulose, como apresentado na Figura 2, possui 3 grupos hidroxila por unidade de glicose (1 hidroxila

primária – posição C6; 2 hidroxilas secundárias – posições C2 e C3), sendo estes os principais alvos dos processos que envolvem a transformação desse material. Na Figura 3 são apresentadas as posições na estrutura da celulose onde podem acontecer as reações químicas, bem como os tipos de reação a elas associados.

As regiões entre as ligações de C1 e C4 (ligação glicosídica) são de interesse do processo de degradação que libera as unidades de glicose (atacadas em processos de hidrólise ácida). Os grupos hidroxilas em C2, C3 e C6, com importante relevância, podem estar envolvidos em reações clássicas de oxidação, esterificação, eterificação, acilação e desoxigenação.^{19,22}

Há uma hierarquia na reatividade das hidroxilas, sendo a posicionada em C6 a mais reativa, seguido de C2 e por último C3.²¹ Esta ordem tem uma correlação direta com o nível das interações inter- e intra-moleculares nas cadeias poliméricas. As hidroxilas em C6 e C2 podem participar de ligações de hidrogênio com múltiplas possibilidades (tanto inter-moleculares quanto intra-moleculares) e tal fator pode contribuir para sua maior reatividade, além das questões geométricas. Já em C3 a hidroxila participa fortemente da ligação de hidrogênio intra-molecular com o oxigênio do anel de glicose, estabilizando essa interação e tornando-a menos reativa.¹⁵

3. Materiais a partir de Celulose

Alguns fatores devem ser levados em conta na produção dos materiais derivados da celulose: estrutura e natureza química dos grupos introduzidos, o grau de substituição (GS – número de substituições por unidade de glicose – variando de 0 a 3), distribuição dos substituintes, grau de polimerização, distribuição, e por fim a presença de impurezas.^{19,22} A síntese de derivados pode ser realizada tanto em meio heterogêneo, quanto em meio homogêneo,

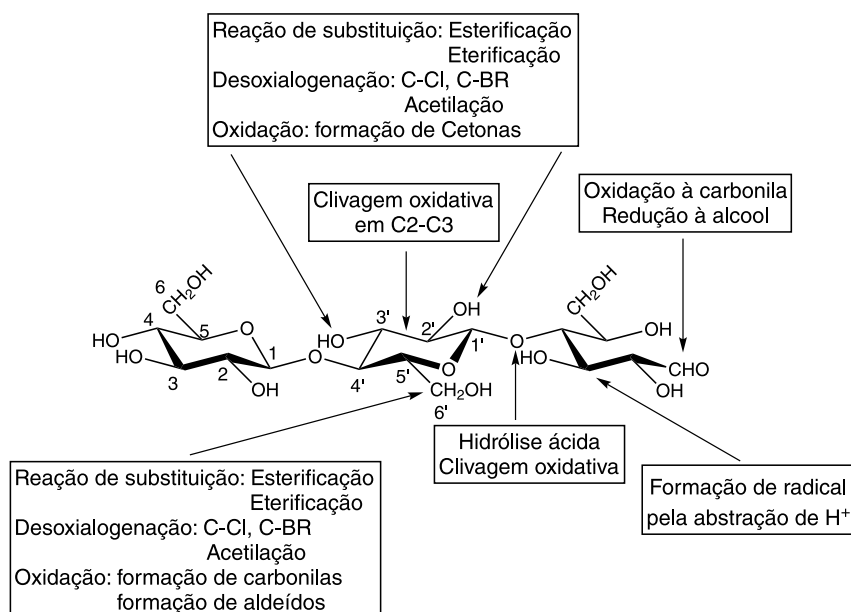


Figura 3. Esquema geral das possíveis transformações na estrutura da celulose.

Adaptado de Pérez e Samain¹⁹

fruto da natureza e solubilidade da celulose. Em meio heterogêneo, a celulose não está solubilizada e sendo assim, a reação acontecerá majoritariamente na superfície do material. Já em meio homogêneo a celulose encontra-se dissolvida, ou ao menos completamente permeada pelo meio reacional (inchada), provocando modificações em toda estrutura macromolecular.²¹

Partindo de premissas relacionadas à economia circular e biorefinarias, o aproveitamento integral de biomassas, ou sub/coprodutos de processos já estabelecidos, se mostra como a melhor alternativa econômica e ambiental.^{9,10,26} Fontes de biomassa podem ser tratadas para a extração da celulose (normalmente por hidrólise alcalina) e aproveitadas em subsequentes modificações.^{27,28}

A hidrólise simples da celulose isolada, usando ácido sulfúrico, resulta na liberação de monômeros de glicose, os quais podem ser aproveitados como molécula plataforma em infinitas aplicações, como na obtenção de etanol de segunda geração, biocombustíveis como o levulinato de etila e outros.²⁹⁻³² Já por outro lado, dois materiais derivados da celulose por modificações mais elaboradas se destacam, o primeiro fruto de esterificação (exemplo dos acetatos de celulose) e outro de eterificação (a exemplo a carboximetilcelulose), cujos processos serão detalhados a seguir.²²

O acetato de celulose foi um dos primeiros derivados de celulose a ser investigado quanto à natureza química da substituição das hidroxilas, tendo em vista seu baixo custo e capacidade de formar filmes transparentes. Os acetatos de celulose foram muito utilizados durante o século 20 como forma de retardar a degradação de documentos antigos elaborados em papel, justamente pela formação de filmes relativamente estáveis.^{33,34} O acetato é amplamente empregado na indústria têxtil, em filtros de

cigarro, em revestimentos, em tintas, em filmes fotográficos e em membranas. As membranas, em especial, podem ser aplicadas para dessalinização de água, processo de hemodiálise e liberação controlada de fármacos.^{35,36}

Acetatos de celulose são comumente preparados com anidrido acético (agente acetilante), ácido acético (como solvente) e ácido sulfúrico (como catalisador), seguido de hidrólise para acertar o grau de substituição, que de preferência deve estar entre 2,45 e 2,5, garantindo sua solubilidade em uma gama maior de solventes.^{35,37} Na Figura 4 é apresentado o mecanismo de reação para a esterificação da celulose, resultando na formação do triacetato de celulose (totalmente substituído).

A produção clássica do acetato de celulose ainda é muito investigada, tanto do ponto de vista da síntese (outros precursores, catalisadores e matérias-primas), quanto da proposição de novas aplicações. Por exemplo, para a obtenção de acetato de celulose a partir de biomassas residuais, como o bagaço de cana-de-açúcar, a variação na composição da matéria-prima devido à presença de muitas impurezas, além de necessitar um processo de purificação rigoroso, dificulta a reprodutibilidade.³⁵

Outras pesquisas buscam uma forma de adaptar os processos de extração da celulose, diminuindo a utilização de reagentes clorados e a substituição dos catalisadores clássicos por outros mais ambientalmente amigáveis. Por exemplo, Maryana *et al.* (2021)³⁸ utilizaram galhos de melaleuca e bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima, meio alcalino com dióxido de cloro em detrimento de gás cloro para processo de extração e I₂ como catalisador. Já Araújo *et al.* (2020)³⁹ utilizaram sabugos de milho e metodologias de acetilação verdes, baseadas em acetilações de celulose isolada por tratamento básico padrão com anidrido acético, iodo, etanol e tiosulfato de sódio. O

produto obtido apresentou grau de substituição de 2,68 e rendimento de 60%.

Os éteres de celulose, por sua vez, podem ser preparados por diferentes rotas e métodos, mais comumente pela reação de Williamson com haletos de alquila na presença de uma base

forte. Como exemplos na produção de carboximetilcelulose (CMC) com a entrada de um grupo carboxilato, 3-hidroxiopropilcelulose (HPC) e 2-hidroxiethylcelulose (HEC).^{3,14-16,18,19,40,41} Na Figura 5 é apresentado um esquema geral da reação de síntese de éteres de celulose.

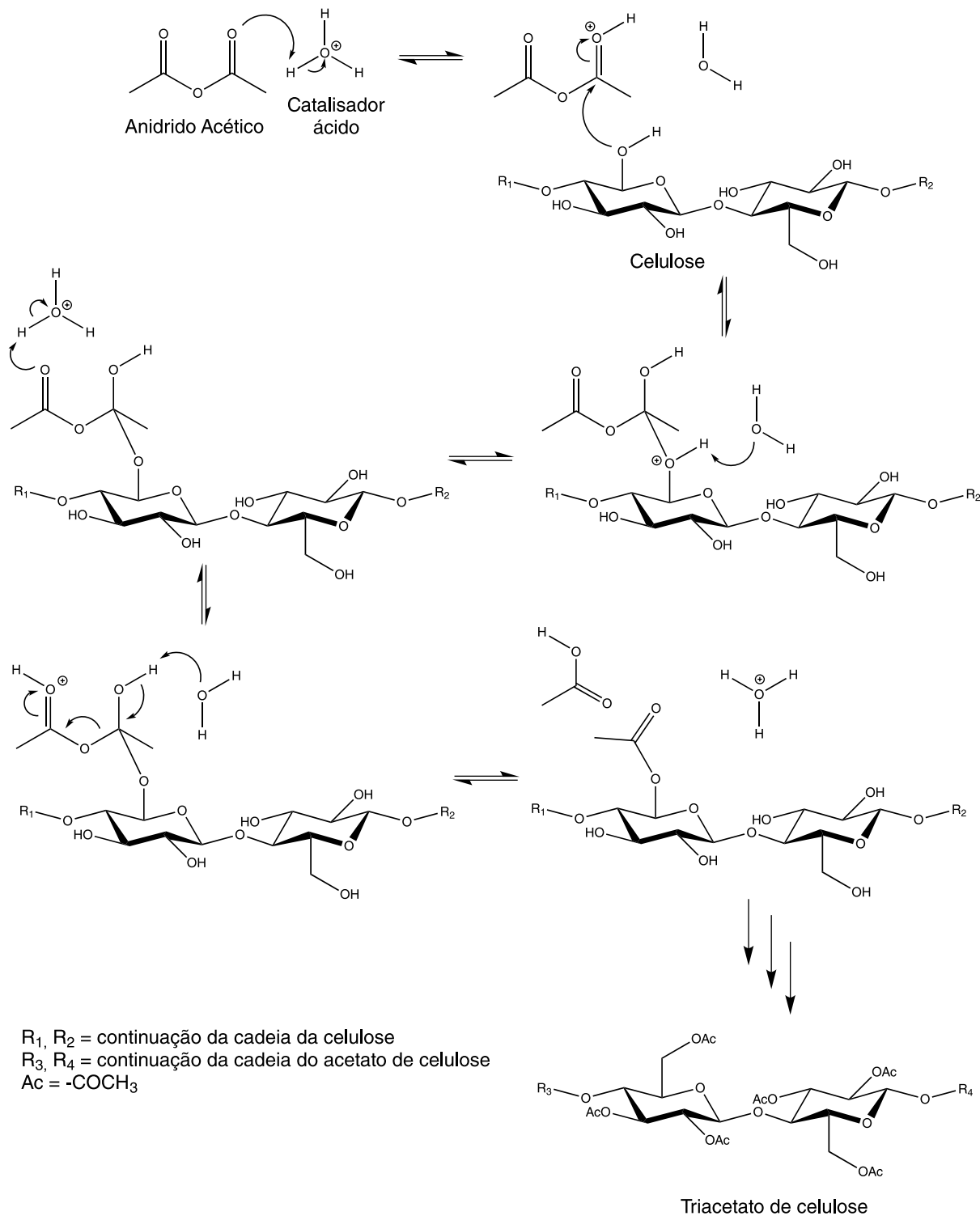


Figura 4. Mecanismo de reação da acetilação da celulose (esterificação) utilizando anidrido acético, ácido acético e um catalisador ácido.

Adaptado de McGath, M. *et. al.* 2015³³

A CMC é um dos éteres de celulose mais utilizados atualmente, estando presente nas indústrias de celulose e papel, têxteis, fármacos, alimentos, tintas, revestimentos e detergentes. É amplamente utilizada como aditivo em diversos produtos por características interessantes como não-toxicidade, boa solubilidade em meio aquoso e alta estabilidade térmica. Industrialmente são preparadas pela reação da celulose com uma base concentrada (NaOH) seguida da adição do ácido monocloroacético. Este processo requer temperaturas entre 40 e 80 °C em tempos de 1 – 6 h. A CMC produzida possui grau de substituição entre 0,38 e 1,4, sendo de 0,65 a 0,85 mais comum.^{3,40,42,43}

Resíduos da agroindústria vem sendo empregados como fonte de celulose para sua conversão em CMC. Santos *et al.* (2015)⁴² utilizaram o bagaço de malte (resíduo da indústria cervejeira) como fonte para produção de CMC, extraindo a celulose em meio alcalino (2% NaOH) e em seguida tratamento com NaClO₂ (2%, 4 h a 80 °C). Atingiram produtos com GS entre 0,58 e 1,46, em condições otimizadas utilizando 5 g de ácido monocloroacético por grama de celulose, com tempo reacional de 7,5 min e temperatura de 70 °C, sob irradiação de micro-ondas (fato determinante no tempo reacional), conseguiram materiais com GS entre 0,58 e 1,46.

Yimlamai *et al.* (2021)⁴⁴ utilizaram fibras dos cachos debulhados de palma como matéria prima para separação de celulose, onde foi aplicado um pré-tratamento com ácido peracético, peróxido alcalino, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio. A síntese de CMC foi realizada utilizando diferentes razões molares de NaOH, ácido monocloroacético e celulose. Bressa *et al.* (2022)⁴⁵ produziram CMC a partir de palha residual de milho utilizando dois pré-tratamentos distintos: com hidróxido de sódio ou com um líquido iônico de baixo custo (acetato de n-butilamônio). Segundo os autores, o líquido iônico mostrou-se um bom promotor para a ruptura do complexo celulose-hemicelulose-lignina do material base.

Landolsi *et al.* (2022)⁴⁶ produziram CMC a partir de restos de poda de oliveiras, totalmente livre de cloro. Para tal, utilizaram polpação básica, branqueamento com peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico e EDTA. A acetilação foi realizada em sistema homogêneo com ácido monocloroacético, N-dimetilacetamida, cloreto de lítio, hidróxido de sódio e micro-ondas durante 11 min a 80 °C. Os produtos obtidos apresentaram grau de substituição de 1,69 para as folhas e 1,89 para os troncos.

Além da importância dos produtos da esterificação e eterificação há uma infinidade de outros compostos que podem ser obtidos a partir da modificação da celulose, utilizando outras rotas, como a oxidação. No detalhamento da Figura 6, é possível observar quebra oxidativa entre o C2 e o C3 do anel da glicose, dando origem a aldeídos nas hidroxilas nestas posições, sendo obtido um dialdeído de celulose (DAC).

A clivagem oxidativa entre C2 e C3 resulta na formação de aldeídos, que por sua vez podem ser oxidados a grupos carboxilatos, formando diácidos, ou reduzidos para formação dos diálcoois. Os dialdeídos de celulose podem ser empregados como bio-adesivos (sem adição de resinas sintéticas) utilizados na junção de madeiras em substituição a produtos poliméricos a base de derivados do petróleo, como o melamina-formaldeído, o formol-formaldeído, o poliuretano MDI e o acetato de polivinila. Apesar da solubilidade em água quente, Zhang *et al.* (2019)⁴⁷ conseguiram obter DAC em diferentes graus de oxidação com ótima performance como adesivos para madeiras. Como um material versátil, os DACs podem ser utilizados como tintas, retardantes de chamas, estabilizadores para emulsões e nano-partículas, além de possuírem aplicações médicas que incluem a cicatrização de feridas, o carreamento de medicamentos, a engenharia de tecidos e muitos outros.⁴⁸

4. Conclusões e Perspectivas

A celulose é um biopolímero abundante e de extrema versatilidade, composto por unidades de glicose, que podem ser transformadas em uma vasta variedade de produtos. A hidrólise simples da celulose propicia para liberação das unidades de glicose, utilizáveis como molécula plataforma e aplicáveis em processos de fermentação para a obtenção de bioetanol e outros, em detrimento de materiais de origem fóssil. Já no caso de modificações estruturais (reações de esterificação, eterificação e oxidação) se obtém materiais com propriedades e aplicações distintas, como os acetatos de celulose, as carboximetilceluloses (CMCs) e os dialdeídos de celulose (DACs).

O aproveitamento de resíduos agroindustriais como bagaço de cana-de-açúcar, galhos de melaleuca, sabugos de milho, bagaço de malte, cachos debulhados de palma e restos de poda de oliveiras favorece a economia circular, atribui maior sustentabilidade e enquadra os processos dentro dos

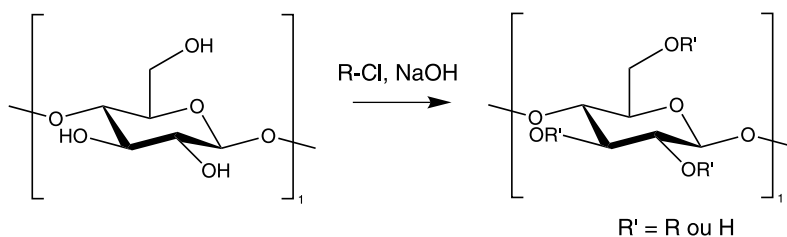


Figura 5. Reação para produção de éteres de celulose utilizado um cloreto de alquila e hidróxido de sódio¹⁹

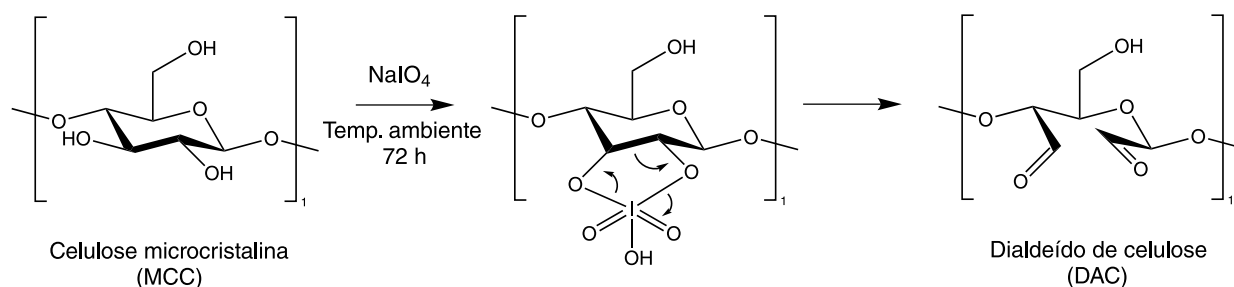


Figura 6. Reação de produção do dialdeído de celulose *via* oxidação com periodato de sódio⁴⁷

três Rs da química verde (Reciclar, Reduzir e Reutilizar). Em tal sentido, o entendimento de aspectos estruturais da celulose assim como os processos de isolamento das fontes de biomassa e possíveis transformações ajudam a definir rotas de obtenção para os mais diversos produtos e insumos.

A implementação da economia circular em processos agroindustriais já ocorre em potências produtoras, como em países membros da União Europeia. No Brasil, um dos maiores produtores de grãos e em suma um país agroindustrial, a implementação da economia circular ainda se encontra na etapa de desenvolvimento tecnológico. A extensa disponibilidade de fontes de biomassa, seja de fontes residuais, ou a partir do extrativismo, dão uma posição privilegiada ao Brasil. Já a implementação da economia circular pode ser o catalisador necessário para o desenvolvimento energético e tecnológico nacional, considerados chave no combate às mudanças climáticas, no desenvolvimento sustentável e como moeda de troca em relações diplomáticas.

Referências

1. Souza, M. A.; Vilas-Boas, I. T.; Leite-da-Silva, J. M.; Abrahão, P. N.; Teixeira-Costa, B. E.; Veiga-Junior, V. F.; Polysaccharides in Agro-Industrial Biomass Residues. *Polysaccharides* **2022**, *3*, 95. [Crossref]
2. Valverde, J. L.; Lucas, A.; Carmona, M.; Pérez, J. P.; González, M.; Rodríguez, J. F.; Minimizing the environmental impact of the regeneration process of an ion exchange bed charged with transition metals. *Separation and Purification Technology* **2006**, *49*, 167. [Crossref]
3. Caballero, B.; Trugo, L. C.; Finglas, P. M. *Encyclopedia of food sciences and nutrition* Academic, 2003.
4. Muddasar, M.; Beaucamp, A.; Culebras, M.; Collins, M. N.; Cellulose: Characteristics and applications for rechargeable batteries. *International Journal of Biological Macromolecules* **2022**, *219*, 788. [Crossref]
5. Gopinath, V.; Kamath, S. M.; Priyadarshini, S.; Chik, Z.; Alarfaj, A. A.; Hirad, A. H.; Multifunctional applications of natural polysaccharide starch and cellulose: An update on recent advances. *Biomedicine & Pharmacotherapy* **2022**, *146*, 112492. [Crossref]
6. Liu, Y.; Ahmed, S.; Sameen, D. E.; Wang, Y.; Lu, R.; Dai, J.; Li, S.; Qin, W.; A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. *Trends in Food Science & Technology* **2021**, *112*, 532. [Crossref]
7. Clauser, N. M.; González, G.; Mendieta, C. M.; Kruseniski, J.; Area, M. C.; Vallejos, M. E.; Biomass Waste as Sustainable Raw Material for Energy and Fuels. *Sustainability* **2021**, *13*, 794. [Crossref]
8. Antar, M.; Lyu, D.; Nazari, M.; Shah, A.; Zhou, X.; Smith, D. L.; Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *139*, 110691. [Crossref]
9. Velvizhi, G.; Balakumar, K.; Shetti, N. P.; Ahmad, E.; Kishore Pant, K.; Aminabhavi, T. M.; Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic biomass to value added materials: Paving a path towards circular economy. *Bioresource Technology* **2022**, *343*, 126151. [Crossref]
10. Kumar, B.; Verma, P.; Biomass-based biorefineries: An important archetype towards a circular economy. *Fuel* **2021**, *288*, 119622. [Crossref]
11. Yaashikaa, P. R.; Senthil Kumar, P.; Varjani, S.; Valorization of agro-industrial wastes for biorefinery process and circular bioeconomy: A critical review. *Bioresource Technology* **2022**, *343*, 126126. [Crossref]
12. Araújo, D. J. C.; Machado, A. V.; Vilarinho, M. C. L. G.; Availability and Suitability of Agroindustrial Residues as Feedstock for Cellulose-Based Materials: Brazil Case Study. *Waste and Biomass Valorization* **2019**, *10*, 2863. [Crossref]
13. BCE/UnB; Conheça a Web of Science. **2022**. [Link]
14. Trache, D.; Hussin, M. H.; Haafiz, M. K. M.; Thakur, V. K.; Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. *Nanoscale* **2017**, *9*, 1763. [Crossref]
15. Festucci-Buselli, R. A.; Otoni, W. C.; Joshi, C. P.; Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* **2007**, *19*, 1. [Crossref]
16. Popescu, C. M.; *Wood as bio-based building material. Performance of Bio-based Building Materials* 2017.
17. Wohler, M.; Benselfelt, T.; Wägberg, L.; Furó, I.; Berglund, L. A.; Wohler, J.; Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything. *Cellulose* **2022**, *29*, 1. [Crossref]
18. Karimi, K.; Taherzadeh, M. J.; A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. *Bioresource Technology* **2016**, *200*, 1008. [Crossref]
19. Pérez, S.; Samain, D.; Em *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry* Elsevier, 2010.

20. Huang, L.; Chen, W.-Q.; Wang, S.-S.; Zhao, Q.; Li, H.-J.; Wu, Y.-C.; Starch, cellulose and plant extracts as green inhibitors of metal corrosion: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2022**, *20*, 3235. [\[Crossref\]](#)
21. Joubert, F.; Musa, O. M.; Hodgson, D. R. W.; Cameron, N. R.; The preparation of graft copolymers of cellulose and cellulose derivatives using ATRP under homogeneous reaction conditions. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 7217. [\[Crossref\]](#)
22. Aziz, T.; Farid, A.; Haq, F.; Kiran, M.; Ullah, A.; Zhang, K.; Li, C.; Ghazanfar, S.; Sun, H.; Ullah, R.; Ali, A.; Muzammal, M.; Shah, M.; Akhtar, N.; Selim, S.; Hagagy, N.; Samy, M.; Al Jaouni, S. K.; A Review on the Modification of Cellulose and Its Applications. *Polymers* **2022**, *14*, 3206. [\[Crossref\]](#)
23. Wang, J.; Tavakoli, J.; Tang, Y.; Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – A review. *Carbohydrate Polymers* **2019**, *219*, 63. [\[Crossref\]](#)
24. Foston, M.; Ragauskas, A. J.; Biomass Characterization: Recent Progress in Understanding Biomass Recalcitrance. *Industrial Biotechnology* **2012**, *8*, 191. [\[Crossref\]](#)
25. Ahmetović, E.; Kravanja, Z.; Ibrić, N.; Grossmann, I. E.; Savulescu, L. E.; State of the art methods for combined water and energy systems optimisation in Kraft pulp mills. *Optimization and Engineering* **2021**, *22*, 1831. [\[Crossref\]](#)
26. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Dumeignil, F.; *Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels: Towards Circular Economy* Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2021.
27. Kaur, R.; Kaur, P.; Chemical valorization of cellulose from lignocellulosic biomass: A step towards sustainable development. *Cellulose Chemistry and Technology* **2021**, *55*, 207.
28. Ashokkumar, V.; Venkatkarthick, R.; Jayashree, S.; Chuetor, S.; Dharmaraj, S.; Kumar, G.; Chen, W.-H.; Ngamcharussrivichai, C.; Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. *Bioresource Technology* **2022**, *344*, 126195. [\[Crossref\]](#)
29. Kim, J.; Han, J.; Bio-based process for the catalytic production of ethyl levulinate from cellulose. *Applied Energy* **2021**, *300*, 117430. [\[Crossref\]](#)
30. Wang, J.; Chae, M.; Beyene, D.; Sauvageau, D.; Bressler, D. C.; Co-production of ethanol and cellulose nanocrystals through self-cycling fermentation of wood pulp hydrolysate. *Bioresource Technology* **2021**, *330*, 124969. [\[Crossref\]](#)
31. Zhou, Z.; Liu, D.; Zhao, X.; Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: An updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *146*, 111169. [\[Crossref\]](#)
32. Beig, B.; Riaz, M.; Raza Naqvi, S.; Hassan, M.; Zheng, Z.; Karimi, K.; Pugazhendhi, A.; Atabani, A. E.; Thuy Lan Chi, N.; Current challenges and innovative developments in pretreatment of lignocellulosic residues for biofuel production: A review. *Fuel* **2021**, *287*, 119670. [\[Crossref\]](#)
33. McGath, M.; Jordan-Mowery, S.; Pollei, M.; Heslip, S.; Baty, J.; Cellulose Acetate Lamination: A Literature Review and Survey of Paper-Based Collections in the United States. *Restaurator: International Journal for the Preservation of Library and Archival Material* **2015**, *36*, 333. [\[Crossref\]](#)
34. Yadav, N.; Hakkarainen, M.; Degradable or not? Cellulose acetate as a model for complicated interplay between structure, environment and degradation. *Chemosphere* **2021**, *265*, 128731. [\[Crossref\]](#)
35. Candido, R. G.; Godoy, G. G.; Gonçalves, A. R.; Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers* **2017**, *167*, 280. [\[Crossref\]](#)
36. Ho, N. A. D.; Leo, C. P.; A review on the emerging applications of cellulose, cellulose derivatives and nanocellulose in carbon capture. *Environmental Research* **2021**, *197*, 111100. [\[Crossref\]](#)
37. Cindradewi, A. W.; Bandi, R.; Park, C.-W.; Park, J.-S.; Lee, E.-A.; Kim, J.-K.; Kwon, G.-J.; Han, S.-Y.; Lee, S.-H.; Preparation and Characterization of Cellulose Acetate Film Reinforced with Cellulose Nanofibril. *Polymers* **2021**, *13*, 2990. [\[Crossref\]](#)
38. Maryana, R.; Muryanto; Triwahyuni, E.; Oktaviani, O.; Prasetya, H.; Das, A. K.; Sudiyani, Y.; Extraction of Cellulose Acetate from Cajuput (*Melaleuca leucadendron*) Twigs and Sugarcane (*Saccharum officinarum*) Bagasse by Environmentally Friendly Approach. *Waste and Biomass Valorization* **2022**, *13*, 1535. [\[Crossref\]](#)
39. Araújo, D.; Castro, M. C. R.; Figueiredo, A.; Vilarinho, M.; Machado, A.; Green synthesis of cellulose acetate from corncob: Physicochemical properties and assessment of environmental impacts. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *260*, 120865. [\[Crossref\]](#)
40. Pinto, E.; Aggrey, W. N.; Boakye, P.; Amenuvor, G.; Sokama-Neuyam, Y. A.; Fokuo, M. K.; Karimaie, H.; Sarkodie, K.; Adenutsi, C. D.; Erzuah, S.; Rockson, M. A. D.; Cellulose processing from biomass and its derivatization into carboxymethylcellulose: A review. *Scientific African* **2022**, *15*, e01078. [\[Crossref\]](#)
41. Michael Ioelovich; Study of structural characteristics of cellulose esters. *Global Journal of Engineering and Technology Advances* **2022**, *11*, 024. [\[Crossref\]](#)
42. Santos, D. M.; Bukzem, A. L.; Ascheri, D. P. R.; Signini, R.; Aquino, G. L. B.; Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *131*, 125. [\[Crossref\]](#)
43. Shui, T.; Feng, S.; Chen, G.; Li, A.; Yuan, Z.; Shui, H.; Kuboki, T.; Xu, C.; Synthesis of sodium carboxymethyl cellulose using bleached crude cellulose fractionated from cornstalk. *Biomass and Bioenergy* **2017**, *105*, 51. [\[Crossref\]](#)
44. Yimlamai, B.; Choorit, W.; Chisti, Y.; Prasertsan, P.; Cellulose from oil palm empty fruit bunch fiber and its conversion to carboxymethylcellulose. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2021**, *96*, 1656. [\[Crossref\]](#)
45. Bessa, B. G.; Santos, H. P.; Murakami, V. T.; Fantim, W. M.; Carvalho Bergamo, Y.; Araújo Morandim-Giannetti, A.; Synthesis of carboxymethylcellulose from corn straw waste: comparison between pre-treatments with sodium hydroxide and low-cost ionic liquid. *Iranian Polymer Journal* **2022**, *31*, 357. [\[Crossref\]](#)
46. Landolsi, I.; Rjiba, N.; Hamdaoui, M.; Harzallah, O.; Boudokhane, C.; Homogeneous microwave-assisted carboxymethylation

- from totally chlorine free bleached olive tree pruning residues pulp. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2022**, 87, 247. [\[Crossref\]](#)
47. Zhang, H.; Liu, P.; Musa, S. M.; Mai, C.; Zhang, K.; Dialdehyde Cellulose as a Bio-Based Robust Adhesive for Wood Bonding. *ACS Sustainable Chemical Engineering* **2019**, 7, 10452. [\[Crossref\]](#)
 48. Dalei, G.; Das, S.; Pradhan, M.; Dialdehyde cellulose as a niche material for versatile applications: an overview. *Cellulose* **2022**, 29, 5429. [\[Crossref\]](#)