



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**COMPARAÇÃO AMBIENTAL E TECNOLÓGICA DE NANOESTRUTURAS DE
CELULOSE OBTIDAS DA FIBRA DE COCO**

Fortaleza

2014

DIEGO MAGALHÃES DO NASCIMENTO

**COMPARAÇÃO AMBIENTAL E TECNOLÓGICA DE NANOESTRUTURAS DE
CELULOSE OBTIDAS DA FIBRA DE COCO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado
em Química da Universidade Federal do Ceará
como requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Morsyleide de Freitas Rosa.

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Maria Clea de Figueiredo Brito.

Fortaleza

2014

Página reservada para inserção de ficha catalográfica!

DIEGO MAGALHÃES DO NASCIMENTO

**COMPARAÇÃO AMBIENTAL E TÉCNICA DE NANOESTRUTURAS OBTIDAS DA
FIBRA DE COCO**

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo Curso de Mestrado Química da Universidade Federal do Ceará.

Fortaleza, 18 de Julho de 2014.

Dr.^a Morsyleide de Freitas Rosa (Orientadora)
EMBRAPA Agroindústria Tropical

Dr.^a Maria Clea de Figueiredo Brito (Coorientadora)
EMBRAPA Agroindústria Tropical

Prof.^a Dr.^a Selma Elaine Mazzeto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

À Dra. Morsyleide de Freitas Rosa pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, assim como pela orientação científica, incentivo, disponibilidade, amizade e exemplo profissional.

À Dra. Maria Clea de Figueiredo Brito pela orientação, dedicação, amizade, liberdade na forma de condução do trabalho e, especialmente pelo apoio em cada uma das decisões tomadas no decorrer do projeto.

À Dra. Selma Elaine Mazzetto, por me ter introduzido no mundo da pesquisa científica e acreditado em mim desde o início.

Ao Prof. Dr. Men de Sá, pelas boas risadas e exemplo profissional.

A EMBRAPA pela disponibilidade do espaço, equipamentos e reagentes, fundamentais para a realização do presente trabalho.

Ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (DQOI-UFC), em particular ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT) pela realização dos ensaios termogravimétricos, em especial ao Dr. Diego Lomonaco, MSc. Jonas Maia e MSc. Antônio Eufázio na ajuda da caracterização térmica dos materiais.

Ao Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará pelas análises de difração de raios-x.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB) por mostrar que pesquisa pode ser algo leve e gostoso de fazer. A Lílian Chain e Ana Cassales pelo sorriso sempre estampado no rosto e sempre prontas a ajudar. E como eu dei trabalho Hein? Lilian!

Aos meus colegas e amigos do curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Ceará, do qual tenho orgulho em fazer parte, em particular ao Onassis, Moacir e Rafael por quem estive mais próximo.

Aos meus Pais, por tornarem possível a minha entrada na universidade, amor incondicional e exemplo.

A todos os Professores que contribuíram diretamente e indiretamente com a minha formação.

A Luciene, pelos anos de cumplicidade, compreensão, amor, cuidado, apoio e bom humor durante a execução deste trabalho, que envolveu muitas noites e finais de semana “sacrificados”.

“Estamos conectados entre nós biologicamente, à Terra quimicamente e ao universo atômicamente. Não somos melhores que o universo, somos parte dele. Estamos no universo e ele está em nós”

(Neil Tyson deGrasse).

RESUMO

A água de coco é obtida do coco verde e é bastante comercializada no litoral do Brasil, principalmente no Norte e Nordeste do país. Entretanto, seu consumo acarreta no descarte de quantidades expressivas de casca, que inadequadamente recolhida, acaba contribuindo para o aumento da poluição e diminuição do tempo de vida dos aterros sanitários. Quando devidamente processadas, as cascas podem ser usadas para a obtenção de produtos de alto valor agregado, tais como a nanocelulose. O objetivo deste trabalho foi propor uma nova abordagem e avaliar os impactos ambientais da obtenção da nanocelulose da fibra de coco verde (*Cocos nucifera*), em escala de bancada. Neste estudo, a fibra de coco foi submetida a sete processos totalmente livres de cloro elementar para a extração da nanocelulose [moagem, polpação acetosolv, branqueamento, hidrólise com ácido sulfúrico 30 (v/v) e 60 (m/m)%, hidrólise oxidativa com persulfato de amônio e ultrassom de alta intensidade]. Considerando o conceito de biorrefinaria, parte da lignina removida da fibra de coco foi isolada como um coproduto do processo e os efluentes avaliados quanto ao potencial de produção de metano via digestão anaeróbia. A avaliação do ciclo de vida (ACV) seguiu as normas NBR-ISO 14040 e NBR ISO 14044. Foram consideradas as seguintes categorias de impacto: mudança climática, acidificação do solo, toxicidade humana, eutrofização e depleção hídrica. A nanocelulose obtida via ultrassom de alta intensidade apresentou um elevado rendimento, maior estabilidade térmica e índice de cristalinidade em relação aos métodos de hidrólise química. Na análise do inventário foi possível observar que, de um modo geral, o uso do ultrassom de alta potência apresenta também um melhor desempenho ambiental. Também, foi observado com auxílio da ACV, que o uso da lignina como fonte de energia não apresenta diferenças ambientais significativas em relação ao seu uso como coproduto. A extração da nanocelulose desenvolvida neste trabalho apresenta um melhor desempenho ambiental e propriedades superiores ao de outros trabalhos com a fibra de coco, além de oferecer uma alternativa inovadora para a extração da lignina e aproveitamento dos efluentes, ou seja, considerando o seu uso como potencial matéria-prima e não somente a sua destruição durante o processo.

Palavras-chave: fibra de coco, lignina, nanocelulose, biorrefinaria, avaliação do ciclo de vida.

ABSTRACT

Coconut water is obtained from coconut and is fairly traded along the coast of Brazil, principally in the North and Northeast. However, their consumption entails the disposal of large quantities of bark, which inadequately collected, therefore contributes to increased pollution and decreased lifespan of landfills. When properly processed, the bark can be used to obtain products with high added value, such as nanocelulose. The aim of this study is to propose a new approach and evaluate the environmental impacts of obtaining nanocelulose of green coconut fiber (*Cocos nucifera*) on a laboratory scale. In this study, coconut fiber was subjected to seven fully elemental chlorine-free processes for the extraction of nanocelulose [grinding, pulping acetosolv, bleaching, hydrolysis with sulfuric acid 30 (v/v) and 60 % wt oxidative hydrolysis with ammonium persulfate and high intensity ultrasound]. Whereas the concept of biorefinery, part of the lignin removed from the coconut fiber was isolated as a coproduct of the process and effluent evaluated for potential production of methane via anaerobic digestion. A review of life cycle assessment (LCA) followed the NBR ISO-14040 and ISO 14044 the following impact categories were considered: Climate change, soil acidification, human toxicity, eutrophication and water depletion. The nanocelulose obtained via high intensity ultrasound showed a high yield, higher thermal stability and crystallinity index in relation to methods of chemical hydrolysis. In this analysis it was observed that, in general, the use of high power ultrasound has also improved environmental performance. Was also observed with the aid of LCA that use lignin as a source of energy presents no significant environmental differences in relation to its use as a coproduct. The extraction of nanocelulose developed in this paper presents an improved environmental performance and superior to the other works with the coconut fiber properties, while offering an innovative alternative for lignin extraction and utilization of wastewater, ie, considering its use as a potential raw materials and not only its destruction during the process.

Keywords: coconut fiber, lignin, nanocelulose, biorefinery, life cycle assessment

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
ACV	Avaliação do ciclo de vida
AICV	Avaliação de impactos do ciclo de vida
AGU	Unidade de anidroglicose
APS	Persulfato de amônio
C _{PA}	Teor de celulose da polpa acetosolv
CH ₄	Metano
CNC	Nanocristais de celulose
CNC-30	Nanocristais de celulose extraídos pelo método i
CNC-60	Nanocristais de celulose extraídos pelo método ii
CNC-APS	Nanocristais de celulose extraídos pelo método iii
CNC-U _s	Nanocristais de celulose extraídos pelo método iv
CO ₂	Dióxido de carbono
CO ₂ -eq	Dióxido de carbono equivalente
DCB	1,4-diclorobenzeno
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DRX	Difração de raios-x
Embrapa	Empresa brasileira de pesquisa agropecuária
EUC	Extraction process using unripe coconut fiber
FAO	<i>Food and agriculture organization</i>
FCM	Fibra de coco moída

FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier
G	Álcool coniferílico
H	Álcool <i>p</i> -cumarílico
H _{FCM}	Teor de hemiceluloses da fibra de coco moída
H _{PA}	Teor de hemiceluloses da polpa acetosolv
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HNO ₃	Ácido nítrico
IC	Índice de cristalinidade
ICV	Análise inventário do ciclo de vida
IPCC	<i>Intergovernmental panel on climate change</i>
ISO	<i>International organization for standardization</i>
LA	Lignina acetosolv
LCK	Lignina comercial klason
LK _{FCM}	Teor de lignina klason da fibra de coco moída
LK _{PA}	Teor de lignina klason da polpa acetosolv
KOH	Hidróxido de potássio
MFC	Celulose microfibrilada
N ₂	Nitrogênio
N-eq	Nitrogênio equivalente
NaClO ₂	Clorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma brasileira registrada
NFC	Celulose nanofibrilada
P-eq	Fósforo equivalente

P _{LA}	Pureza da lignina acetosolv
PA	Polpa acetosolv
PAG	Potencial de aquecimento global
PC	Polpa de celulose
PPM	Potencial de produção de metano
PTH	Potencial de toxicidade humana
S	Álcool sinapílico
SO ₂	Dióxido de enxofre
R _{PA}	Rendimento da polpação acetosolv
R _{PC}	Rendimento do branqueamento da celulose
R _{LA}	Rendimento da recuperação da lignina acetosolv
R _{RH}	Rendimento de remoção das hemiceluloses
R _{RL}	Rendimento da remoção da lignina
R _{CNC-30}	Rendimento da obtenção dos nanocristais de celulose extraídos pelo método I
R _{CNC-60}	Rendimento da obtenção dos nanocristais de celulose extraídos pelo método II
R _{CNC-APS} ¹	Rendimento da obtenção dos nanocristais de celulose extraídos pelo método III em relação a polpa acetosolv
R _{CNC-APS} ²	Rendimento da obtenção dos nanocristais de celulose extraídos pelo método III em relação a celulose da polpa acetosolv
R _{CNC-US}	Rendimento da obtenção dos nanocristais de celulose extraídos pelo método IV
TAPPI	<i>Technical association of the pulp and paper industry</i>
TGA	Análise termogravimétrica
Tg	Transição vítrea

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	3
2.1.1	Estrutura da parede celular	3
2.1.2	Celulose	4
2.1.3	Hemiceluloses.....	4
2.1.4	Ligninas.....	5
2.2	FIBRAS VEGETAIS	6
2.3	BIORREFINARIA.....	7
2.4	AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA	8
2.4.1	Objetivo e escopo.....	9
2.4.2	Análise do inventário (ICV)	10
2.4.3	Análise de impactos de ciclo de vida (AICV).....	11
2.4.4	Interpretação	13
2.5	NANOTECNOLOGIA E O AGRONEGÓCIO	13
2.5.1	Nanocelulose	13
2.6	O AGRONEGÓCIO DO COCO	15
2.6.1	Resíduos do consumo da água de coco e suas aplicações.....	16
2.6.2	Nanocelulose da fibra de coco	18
3	OBJETIVOS	23
3.1	GERAL	23
3.2	ESPECÍFICOS	23
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
4.1	MOAGEM	24
4.2	PROCESSO DE FRACIONAMENTO DA FIBRA DE COCO	24
4.2.1	Polpação acetosolv.....	24
4.2.2	Recuperação da lignina.....	25
4.3	BRANQUEAMENTO DA CELULOSE	26
4.4	OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE	27
4.4.1	Hidrólise com ácido sulfúrico 30 % (v/v) ou 43,2 % (m/m) (método I)	27
4.4.2	Hidrólise com ácido sulfúrico 60 % (m/m) ou 46,2 % (v/v) (método II).....	28
4.4.3	Hidrólise com persulfato de amônio 1 mol L⁻¹ (método III).....	28

4.4.4	Ultrassom de alta intensidade (método IV)	29
4.5	CARACTERIZAÇÃO	30
4.5.1	Composição química	30
4.5.2	Microscopia eletrônica	30
4.5.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	30
4.5.4	Difração de raios-X	30
4.5.5	Análise termogravimétrica	31
4.5.6	Calorimetria exploratória diferencial	31
4.5.7	Potencial zeta e tamanho de partícula	31
4.6	BIODEGRADABILIDADE E POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE METANO.....	32
4.7	AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA	33
4.7.1	Objetivo e escopo do estudo.....	33
4.7.2	Inventário de ciclo de vida.....	35
4.7.3	Avaliação de impactos.....	35
4.7.4	Interpretação	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	PRÉ-TRATAMENTO DA FIBRA DE COCO	37
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
5.1.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	40
5.1.3	Difração de raios-X	42
5.1.4	Análise termogravimétrica	43
5.2	OBTENÇÃO DA LIGNINA	45
5.2.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	46
5.2.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	48
5.2.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	49
5.3	BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA E POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE METANO	50
5.4	OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE	51
5.4.1	Potencial zeta	52
5.4.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	52
5.4.3	Difração de raios-X	53
5.4.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	55
5.4.5	Análise termogravimétrica (TGA).....	56
5.5	AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA	58

5.5.1	Avaliação comparativa de inventário dos cenários de extração de nanocristais...	59
5.5.2	Avaliação comparativa de impactos dos cenários de extração de nanocristais.....	63
5.5.3	Avaliação do efeito de diferentes alternativas de uso da lignina e efluentes no impacto dos nanocristais de celulose.....	65
6	CONCLUSÃO.....	68
7	REFERÊNCIAS.....	69

1 INTRODUÇÃO

A nanocelulose é um nanomaterial obtido de fontes renováveis, com uma gama de aplicações em diferentes áreas. Alguns exemplos são: agente redutor para síntese de nanopartículas metálicas (XIONG *et al.*, 2013), imobilização enzimática (EDWARDS *et al.*, 2013), catálise heterogênea (REZAYAT *et al.*, 2014), liberação controlada de agentes quimioterápicos (DONG *et al.*, 2014), embalagens ativas e inteligentes (AZEREDO *et al.*, 2012), filmes biodegradáveis (ARRIETA *et al.*, 2014) e bionanocompósitos (MEDEIROS *et al.*, 2014; SARALEGI *et al.*, 2013).

A nanocelulose é ainda uma alternativa para substituir os nanotubos de carbono como agentes de reforço na elaboração de nanocompósitos, devido a sua disponibilidade, natureza não abrasiva, baixo custo, biocompatibilidade e biodegradabilidade (MOON; MARTINI; NAIRN, 2011). Além disso, em contraste aos nanotubos, que ainda geram discussões no meio acadêmico devido aos seus efeitos na saúde humana e ao meio ambiente (LIU *et al.*, 2013), a nanocelulose não apresenta tais preocupações (HUA *et al.*, 2014; KLEMM *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2013a).

A nanocelulose pode ser obtida, por exemplo, da madeira, fibras (não madeira), algas, tunicados, algodão, celulose bacteriana e também de resíduos da agroindústria (ISOGAI, 2013). Dentre estas fontes, os resíduos agroindustriais se destacam, como as fibras do bagaço de cana-de-açúcar (LI *et al.*, 2012; MANDAL; CHAKRABARTY, 2014), fibras da palha de milho (REHMAN *et al.*, 2013), fibras de bambu (HU *et al.*, 2014), fibras de sisal (TEODORO *et al.*, 2011), fibras de línter do algodão (MORAIS *et al.*, 2013), fibras do pseudocaule da bananeira (PEREIRA *et al.*, 2014), fibras da prensagem do mesocarpo do dendê (HAAFIZ *et al.*, 2014) e fibras de coco (ROSA *et al.*, 2010; FAHMA *et al.*, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014;), devido ao seu baixo custo e disponibilidade.

A fibra de coco, um resíduo do consumo da água de coco verde, foi primeiramente estudada como fonte de nanocelulose por Rosa *et al.* (2010). Foi observado pelos autores que o alto teor de lignina residual (impurezas) na nanocelulose induziu a uma maior estabilidade térmica e melhor compatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas. Entretanto, este mesmo componente pode limitar a aplicação da nanocelulose em filmes e embalagens devido ao escurecimento dos produtos, incompatibilidade com matrizes hidrofílicas e toxicidade ao nanocompósito final. Outro aspecto negativo foi o uso de substâncias formadoras de cloro elementar, cada vez menos usadas devido à formação de organoclorados persistentes e impactantes em relação ao meio ambiente e à saúde humana (BAJPAI, 2013).

Uma alternativa para melhorar o processo de obtenção da nanocelulose da fibra de coco é desenvolver processos que levem em consideração projetos integrados com uma produção limpa (conceito de química verde), aproveitamento integral (conceito de biorrefinaria) e uma análise do ciclo de vida (ACV) favorável. Na ACV são investigados os impactos ambientais durante todas as fases de vida do produto (sistema de produto). Figueirêdo *et al.* (2012), estudando o ciclo de vida da nanocelulose da fibra de coco, observaram que os efeitos associados a mudanças climáticas e toxicidade humana são próximos aos das nanofibras de carbono. Os autores sugerem que antes do processo ser escalonado para a indústria é necessário reduzir o seu consumo de água e energia, aumentar o rendimento da nanocelulose, e inserir a lignina e as hemiceluloses como coprodutos.

O objetivo deste trabalho foi propor uma abordagem para a obtenção da nanocelulose pura da fibra de coco sem o uso de substâncias formadoras de cloro elementar. Também foram considerados o aproveitamento da lignina, o potencial de produção de metano dos efluentes e o desempenho ambiental da nanocelulose obtida por diferentes métodos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

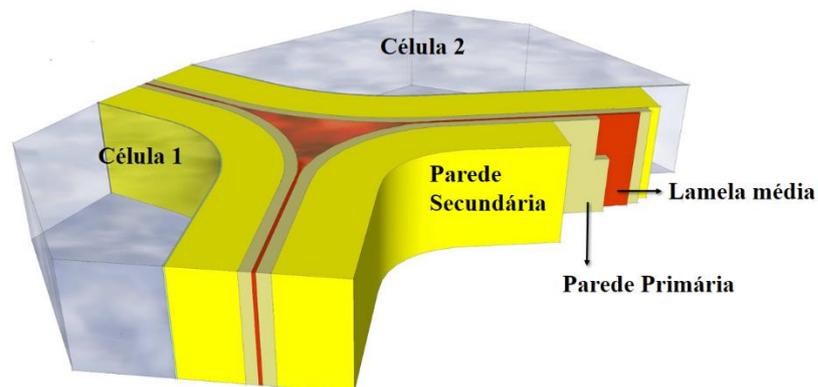
Os materiais de composição lignocelulósica são definidos como ~~materiais~~ de origem vegetal, que apresentam em sua composição celulose, hemiceluloses e lignina. O uso do termo materiais lignocelulósicos ou materiais não-madeira, em detrimento do usual termo madeira, é adotado para permitir a inclusão de outros materiais de origem vegetal que não se incluem na categoria de madeira, como cascas, resíduos florestais em geral, palhas, e outros materiais que apresentem composição lignocelulósica.

Os materiais lignocelulósicos são a fonte mais abundante de carboidratos da natureza, se destacando também como matérias-primas de grande interesse industrial (ANWAR; GULFRAZ; IRSHAD, 2014). Somente no Brasil foram produzidos cerca de 208 milhões de toneladas de bagaço de cana (ROCHA *et al.*, 2012). Considerando outros resíduos de colheita, ou de processamento de culturas, como o arroz, milho, trigo, soja, dendê, coco e etc., pode-se concluir que o Brasil se encontra em uma posição privilegiada para o desenvolvimento de produtos renováveis inovadores e de alto valor agregado.

2.1.1 Estrutura da parede celular

As macromoléculas dos materiais lignocelulósicos se encontram organizadas na parede celular, formada por várias camadas, nomeadamente lamela média, parede primária e parede secundária interior, média e externa (figura 1). Estas camadas diferem entre si no que diz respeito à sua estrutura bem como na sua composição química (SJÖSTRÖM, 1981).

Figura 1 Esquema representativo da parede celular das plantas.

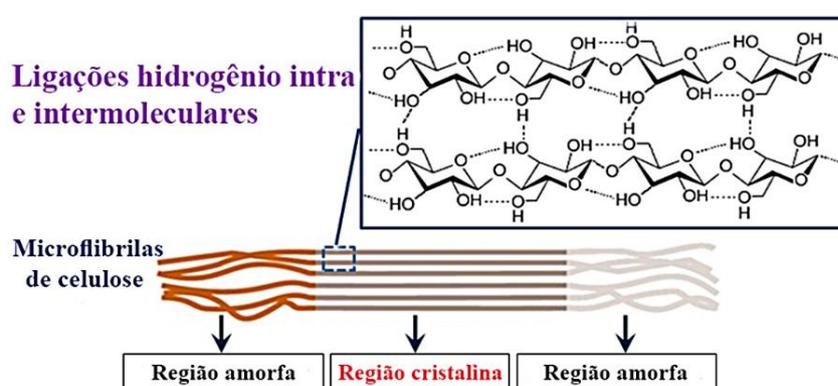


Fonte: adaptado de <latch-on.blogspot.com.br>.

2.1.2 Celulose

A celulose é constituída por unidades de β -D-glicopiranosose ($C_6H_{10}O_5$)_n, em conformação de cadeia 4C_1 e unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4). A presença de grupos hidroxila (-OH) livres nas unidades de anidroglicose (AGU) apresenta uma forte tendência para formar ligações hidrogênio intra e intermoleculares. Esse arranjo é responsável pela rigidez de cada cadeia e formação das microfibrilas (ou fibrilas) de celulose, que apresentam regiões cristalinas alternadas com regiões amorfas (figura 2) (KLEMM *et al.*, 1998).

Figura 2 Representação das ligações hidrogênio intra e intermoleculares das cadeias de celulose.



Fonte: adaptado de WU *et al.* (2012).

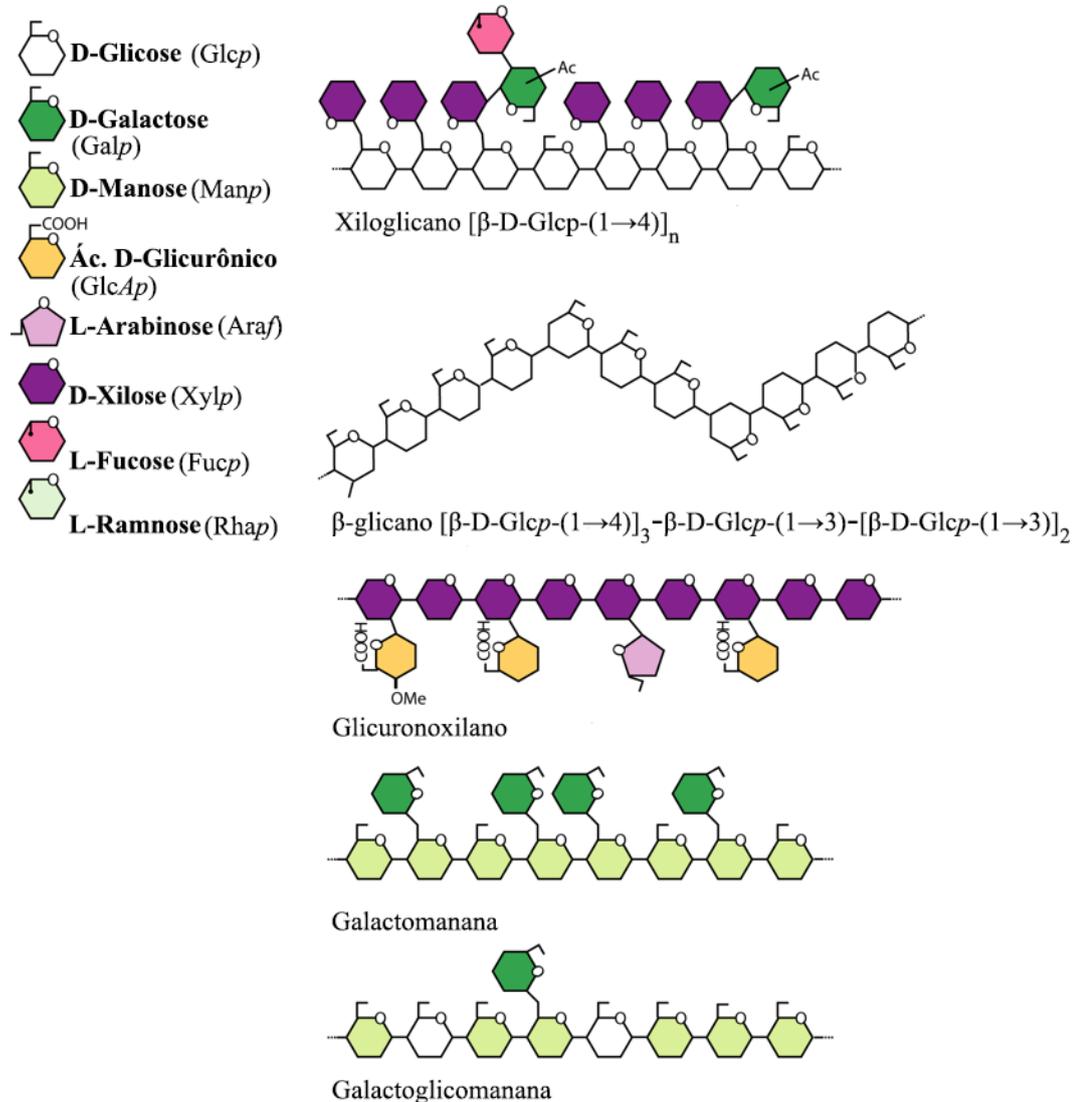
A forma cristalina mais comum da celulose é denominada de celulose natural ou celulose I, que apresenta uma célula unitária monocínica formada por cadeias de celulose paralelas. A celulose pode existir em outras formas cristalinas (polimorfismos), nomeadamente celulose II, III e IV, que se diferenciam da celulose I por apresentarem alterações das dimensões dos eixos a e b e dos ângulos entre eles (γ), preservando apenas o valor do eixo c (1,03 nm) ao longo de dois resíduos de AGU (KLEMM *et al.*, 1998).

2.1.3 Hemiceluloses

O termo hemiceluloses é usado para designar heteropolissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose na parede celular; ou seja, este termo não designa um composto químico definido, mas uma variedade de componentes poliméricos formados pela combinação de diferentes constituintes. Estes estão associadas em misturas complexas unidas por diferentes tipos de ligações glicosídicas [α ou β ligações (1 \rightarrow 3), (1 \rightarrow 4) e (1 \rightarrow 6)],

resultando em cadeias poliméricas menores que a celulose, de estrutura ramificada e amorfa (figura 3).

Figura 3 Representação esquemática das hemiceluloses.



Fonte: adaptado de Scheller e Ulvskov (2010).

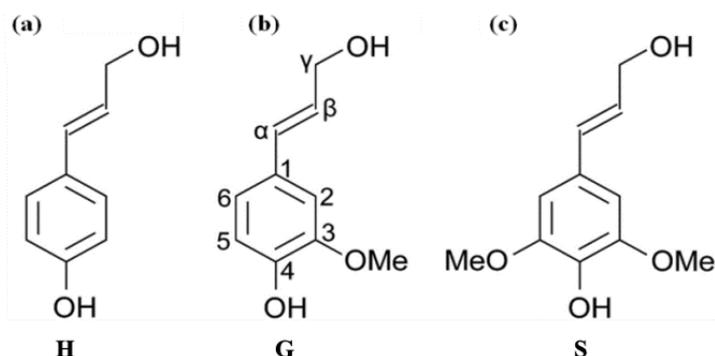
2.1.4 Ligninas

A lignina é o segundo polímero mais abundante no reino vegetal, desempenhando na parede vegetal a função de transporte interno de água e nutrientes através do sistema vascular e proteção contra a invasão de micro-organismos (SJÖSTRÖM, 1981).

Sua estrutura química depende da espécie vegetal, localização, idade da planta, estação do ano, etc. Devido à complexidade estrutural das ligninas, sua arquitetura molecular não é

conhecida. Entretanto, sabe-se que as mesmas são formadas pela polimerização do álcool *p*-cumarílico (4-(3-Hidroxi-prop-1-enil) fenol, **H**), álcool coniferílico (4-(3-Hidroxi-prop-1-enil)-2-metoxifenol, **G**) e álcool sinapílico (4-(3-Hidroxi-prop-1-enil)-2,6-dimetoxifenol, **S**). Estas unidades monoméricas estão organizadas em uma estrutura tridimensional reticulada e unidas por ligações o tipo éter (SJÖSTRÖM, 1981) (figura 4).

Figura 4 Unidades básicas da lignina. (a) álcool *p*-cumarílico H (b) álcool coniferílico G (c) álcool sinapílico S.



Fonte: Van parijs et al. (2010).

A abundância relativa de unidades **S**, **G**, e **H** depende significativamente da fonte da lignina. A madeira de resinosas é constituída principalmente por unidades **G** (denominada lignina tipo **G**), enquanto que a madeira de folhosas é constituída por unidades **G** e **S** (denominada lignina tipo **G-S**). A principal diferença entre essas duas estruturas da lignina é a sua reatividade, a do tipo **S** é mais reativa do que as estruturas do tipo **G** (FENGEL; WEGENER, 1989).

2.2 FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais são materiais de composição lignocelulósica, ou seja, constituídas de celulose, hemiceluloses e lignina (FENGEL; WEGENER, 1989). As fibras vegetais podem ser classificadas como: fibras de semente (algodão), fibras de caule (juta, bagaço de cana-de-açúcar, bambu), fibras de folhas (sisal, bananeira, curauá), fibras de fruto (coco) e fibras de raiz (mandioca).

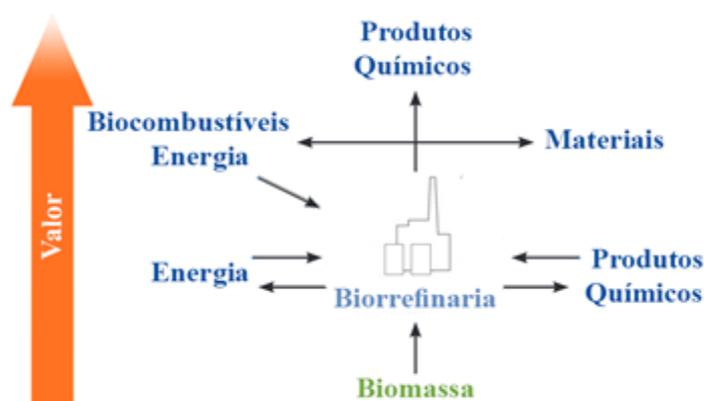
Devido às exigências e normas ambientais, bem como a preocupação com o meio ambiente, as fibras vegetais, têm sido cada vez mais usadas industrialmente para a obtenção de

novos produtos. Como principais vantagens do uso das fibras vegetais, destacam-se: fonte abundante e de rápida renovação, baixa densidade, baixo custo, não-tóxicas e biodegradáveis.

2.3 BIORREFINARIA

O termo “Biorrefinaria” descreve todo processo que fraciona a biomassa em diferentes produtos (combustíveis, químicos e energia) objetivando o aproveitamento integral da matéria-prima (KOUTINAS et al., 2014) (figura 5).

Figura 5 Representação do conceito de biorrefinaria.



Fonte: o autor.

Os materiais lignocelulósicos têm sido o foco de intensivas pesquisas voltadas para a produção de inúmeros produtos e energia (KOUTINAS *et al.*, 2014). Entretanto, o principal obstáculo do aproveitamento destes materiais é a escolha do método de fracionamento adequado e seletivo para a obtenção, tanto quanto possível, de produtos e energia. Os métodos de fracionamento, conhecidos como pré-tratamento, podem ser classificados como físicos, químicos e físico-químicos. Apesar dos pré-tratamentos biológicos também serem utilizados, em geral, estes métodos são menos eficazes do que os anteriormente citados, sendo, portanto, pouco utilizados.

Os pré-tratamentos físicos incluem processos de moagem, trituração, ultrassom e irradiação. Estes pré-tratamentos permitem aumentar o tamanho dos poros, a área superficial disponível e o grau de polimerização da celulose (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Os pré-tratamentos químicos incluem o uso de uma gama de reagentes e condições. Esses pré-tratamentos podem ser classificados como ácidos, básicos e organosolv. O pré-

tratamento ácido é o mais utilizado e envolve basicamente duas considerações importantes: ácidos concentrados e temperaturas baixas para a hidrólise da celulose e hemiceluloses e ácidos diluídos e temperaturas elevadas para a hidrólise seletiva das hemiceluloses (SINGH *et al.*, 2014).

Os processos básicos ou alcalinos removem a lignina e, em menor quantidade, as hemiceluloses, podendo também remover parte da celulose. A lignina removida neste processo pode ser recuperada, sendo caracterizada por apresentar um alto grau de impurezas (açúcares) e a necessidade de etapas posteriores de purificação com solução dioxano/metanol (SINGH *et al.*, 2014).

Os processos organosolv incluem uma gama de combinações de reagentes orgânicos misturados com a água e um catalisador ácido ou básico. Estes processos são bastante eficientes na remoção da lignina e de parte das hemiceluloses. Outra vantagem destes processos é a recuperação da lignina removida com alto grau de pureza (SINGH *et al.*, 2014).

Os processos físico-químicos são processos hidrotérmicos, onde se destacam a auto-hidrólise e a explosão a vapor. A auto-hidrólise é realizada em altas temperaturas usando somente água. A explosão a vapor ocorre na presença de vapor de água a elevadas temperaturas e pressões. Durante o processo de explosão a vapor a descompressão rápida dentro do reator faz com que a parede celular sofra uma explosão, provocando a separação dos seus macrocomponentes. Ambos os processos físico-químicos levam a separação das hemiceluloses no hidrolisado com uma baixa formação de inibidores aos processos enzimáticos de produção de etanol (SINGH *et al.*, 2014).

2.4 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA

A avaliação do ciclo de vida (ACV) é uma metodologia usada para avaliar impactos ambientais associados a um produto, usando o conceito de ciclo de vida, ou seja, considerando os impactos de todas as etapas da vida do produto, desde a extração das matérias-primas, produção, transporte, uso, reciclagem e deposição final (figura 6).

Dentre as inúmeras vantagens da aplicação da metodologia de ACV, destacam-se: identificar e comparar o desempenho ambiental de diferentes produtos com função similares, identificar ineficiências no processo, propor melhorias e contribuir para subsidiar estratégias de marketing. De acordo com a norma ABNT NBR ISO 14040:2009 e a ABNT NBR ISO 14044:2009, a ACV apresenta quatro fases distintas: definição do objetivo e do escopo, inventário, avaliação de impactos e interpretação.

Figura 6 Ciclo de vida de um produto.



Fonte: adaptado de <<http://www.hydroquebec.com/>>.

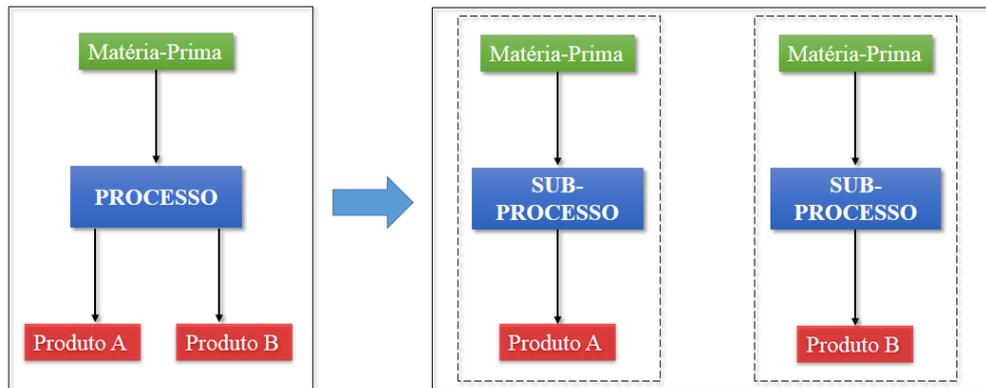
2.4.1 Objetivo e escopo

A primeira fase da ACV corresponde à definição do objetivo e escopo do estudo. Nesta fase são estabelecidas a finalidade e abrangência do estudo, unidade funcional (quantificação da função do produto para utilização como unidade de referência para a normalização dos dados de entrada e saída), o fluxo de referência (medida da quantidade do produto necessário para cumprir com a função expressa pela unidade funcional), as fronteiras do sistema (conjunto de critérios que especificam quais processos elementares fazem parte do sistema de produto), os critérios de alocação e os parâmetros de avaliação ou categorias de impactos (KLÖPFFER, 2006).

A alocação é usada quando o sistema de produto apresenta mais de uma saída principal (produto e coprodutos), ou seja, quando a multifuncionalidade de um sistema de produto é observada (GUINÉE; HEIJUNGS, 2006). Por exemplo, a gasolina é obtida nas refinarias de petróleo pelo processo de fracionamento, de onde também é obtido o óleo lubrificante, querosene, gás, etc. O impacto ambiental associado ao processo de fracionamento não pode ser atribuído somente a gasolina (produto principal), pois outros produtos (coprodutos) também contribuem para a carga ambiental. Para contornar este problema a alocação é realizada.

A alocação é um conjunto de procedimentos matemáticos com o objetivo de distribuir, proporcionalmente, os fluxos de entrada e saída de um processo com mais de um produto (HENRIKKE; TILLMAN, 2004) (figura 7). Na prática, a alocação busca compartilhar os impactos ambientais do sistema entre os coprodutos utilizando um critério físico ou econômico.

Figura 7 Ilustração esquemática da abordagem de alocação para um sistema multifuncional.



Fonte: adaptado de Ekvall e Finnveden (2001).

Embora a ACV considere todos os processos do ciclo de vida do produto (estudos *cradle-to-grave*), muitos estudos, em especial de materiais, que possuem diferentes usos, contemplam processos relacionados apenas às etapas de extração de materiais e energia até o processamento ou produção do produto (estudos *cradle-to-gate*).

2.4.2 Análise do inventário (ICV)

Na etapa de análise do inventário do ciclo de vida (ICV) é realizada a coleta de dados e os procedimentos de cálculo, de forma a quantificar entradas e saídas do sistema em estudo (balanço de massa e energia). As entradas incluem a mensuração do consumo de materiais e energia, e as saídas, os produtos e coprodutos, emissões gasosas, efluentes líquidos, resíduos sólidos, entre outros (KLÖPPFER, 2006).

A coleta dos dados deve ser criteriosa e documentada. Todas as considerações feitas relacionadas a produtividade, métodos utilizados no cálculo de insumos e uso de bases de dados externas de consumos e emissões de processos unitários devem ser apresentadas.

2.4.3 Análise de impactos de ciclo de vida (AICV)

Nesta etapa, os dados do inventário são correlacionados com categorias e indicadores de impactos potenciais do sistema sobre o meio ambiental, a saúde humana e sobre a disponibilidade dos recursos naturais. A seleção das categorias de impacto deve considerar as principais questões ambientais vinculadas ao sistema estudado e estar de acordo com o objetivo e escopo do estudo.

A abordagem *endpoint* na AICV contempla impacto de emissões no final da cadeia de causa e efeito ambiental, ou seja, os impactos na saúde humana, qualidade dos ecossistemas e disponibilidade de recursos naturais. Já métodos *midpoint* avaliam o impactos intermediários que ocorrem ao longo da cadeia de causa e efeito ambiental e os seus resultados são usualmente expressos em termos de uma substância de referência (kg-equivalente). As incertezas dos métodos AICV com essa abordagem é menor e por isso muitos estudos ACV têm foco *midpoint*.

O método ReCiPe (GOEDKOOPE *et al.*, 2009) de AICV apresenta modelos para avaliação de diversas categorias de impacto com abordagens *midpoint*. Esse método é um dos mais recentes e toma como base e atualiza os métodos anteriores amplamente utilizados CML e Eco-indicator99. As seguintes categorias são contempladas nesse método: aquecimento global, acidificação terrestre, eutrofização de água doce e marinha, toxicidade humana, depleção da camada de ozônio, formação de oxidantes fotoquímicos, depleção de recursos minerais, depleção de combustíveis fósseis e ocupação de terras agrícolas.

A descrição simplificada das categorias avaliadas nesse estudo, de acordo com o método ReCiPe (GOEDKOOPE *et al.*, 2009), é realizada a seguir:

- Mudanças climáticas: está relacionado com as emissões de gases causadores do efeito estufa, dentre estes o dióxido de carbono (CO₂), o óxido nitroso (N₂O) e o metano (CH₄), causando o aumento da temperatura na biosfera ou aquecimento global. Para esta categoria são utilizados fatores de conversão, definidos pelo potencial de aquecimento global (PAG) do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) e expresso em kg CO₂-eq./kg de emissão. O PAG dos gases causadores do efeito estufa são determinados pela taxa de absorção do calor irradiado resultante da emissão instantânea de 1 kg de gás por uma emissão igual de 1 kg de CO₂ em um dado tempo.
- Acidificação: leva em consideração a deposição no solo de substâncias ácidas como os óxidos de nitrogênio (NO_x) e de enxofre (SO_x) emitidos para

a atmosfera (chuva ácida). Os resultados desta categoria são calculados por um modelo de dispersão expressos em dióxido de enxofre (SO₂) equivalente (kg SO₂-eq./kg de emissão).

- Eutrofização: pode ser definida como o enriquecimento rápido e excessivo de nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo) na água devido às emissões de substâncias limitantes ao crescimento do fitoplâncton em ambientes de águas doces ou marinha. Essas substâncias contêm os elementos nitrogênio (ex: NO_x, NO₃, NH₄) e fosforo (ex: PO₄, P₂O) que emitidos em efluentes atmosféricos e líquidos levam à depleção de oxigênio dissolvido, afetando a biodiversidade de ecossistemas aquáticos como lagos e reservatórios. O indicador ambiental utilizado é a quantidade emitida de fosforo e nitrogênio. Os fatores de caracterização para cada substância são calculados considerando a capacidade da substância de aumentar a produção de biomassa aquática considerando a composição molecular do fitoplanton (C₁₀₆H₂₆₃O₁₁₀N₁₆P). Os resultados são expressos em kg P-eq./kg de emissão para águas doces e kg N-eq./kg de emissão para águas marinhas.
- Toxicidade humana: são considerados os efeitos tóxicos em decorrência de exposição de seres vivos à substâncias tóxicas. Dessa forma, atribui-se a cada substância um potencial de toxicidade humana (PTH), considerando seu transporte no ambiente e resultados de testes toxicológicos. A toxicidade humana é expressa em kg de 1,4-diclorobenzeno equivalente (DCB-eq./kg de emissão). A toxicidade potencial das nanopartículas não foi considerada devido às bases de dados não possuírem informações destes nanomateriais.
- Depleção hídrica: A categoria de impacto depleção hídrica avalia a quantidade do consumo de água fresca de lagos, rios e do solo. A água é um recurso abundante em determinadas partes do mundo, mas em outras ocorre sua escassez, como por exemplo no semi-árido nordestino. O uso incorreto dos recursos hídricos aumenta a escassez de água, ocasionando o aumento do processo de desertificação, interferindo negativamente em processos produtivos, na saúde e na qualidade de vida da população que vive nessas regiões. A depleção hídrica é expressa em m³ de água fresca usada.

2.4.4 Interpretação

Nesta fase, os resultados obtidos são analisados e as conclusões e recomendações são propostas. As principais contribuições de cada processo e fluxo elementar no valor final dos impactos são identificadas e as recomendações definidas visando à redução dos impactos (ISO 14044, 2006).

2.5 NANOTECNOLOGIA E O AGRONEGÓCIO

A nanotecnologia avança em todas as áreas da ciência e da engenharia; por isso, é considerada por muitos como uma área de convergência. Seus avanços podem impactar tanto áreas de tecnologia de ponta como setores considerados mais tradicionais, como a indústria têxtil, de tintas, de cosméticos, de alimentos, e agroindústria.

Alguns exemplos de produtos nanotecnológicos com impacto na agricultura são: nanossensores e nanobiossensores (CORREA *et al.*, 2014), embalagens inteligentes (SANTOS *et al.*, 2014), hidrogéis para liberação controlada de nutrientes e pesticidas (BORTOLIN *et al.*, 2013) e nanocompósitos elaborados com resíduos agroindustriais para aplicações na engenharia (PEREIRA *et al.*, 2014).

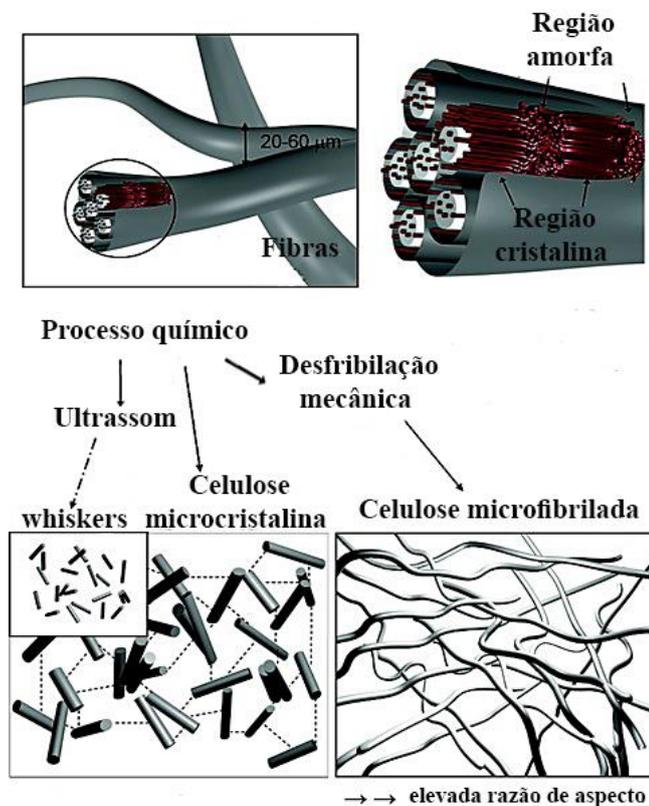
2.5.1 Nanocelulose

A nanocelulose é um nanomaterial obtido da celulose e que apresenta novas propriedades e comportamentos em relação às fibras de celulose convencionais. Vários métodos de obtenção de nanoestruturas de celulose têm sido reportados na literatura (CHIRAYIL; MATHEW; THOMAS, 2014; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010), como hidrólise ácida (ROSA *et al.*, 2010), hidrólise oxidativa com persulfato de amônio (LEUNG *et al.*, 2011), refinamento mecânico (UETANI; YANO, 2011), oxidação com Tempol (2,2,6,6-Tetrametil-4-hidroxi-1-oxil-piperidina) seguido de homogeneização a alta pressão (ALILA *et al.*, 2013; ISOGAI, 2013), ultrassom de alta intensidade (LI *et al.*, 2013b). De um modo geral, os principais processos de obtenção da nanocelulose são químicos e/ou mecânicos (figura 8).

A nomenclatura das nanoceluloses é bastante complicada e muitos termos são utilizados na literatura. A nanocelulose obtida pelo uso de ácidos inorgânicos, persulfato de amônio e ultrassom de alta intensidade é denominada nanocristais de celulose (CNC) ou whiskers de celulose. Os CNC são domínios cristalinos isolados da celulose sob a forma de

fragmentos agulhados. A nanocelulose mecanicamente desintegrada é denominada celulose microfibrilada (MFC). A MFC é formada por nanofibrilas e microfibrilas expostas pela desaglomeração das macrofibrilas de celulose. Outro termo bastante usado é nanofibras de celulose (NFC) ou nanofibrilas de celulose. Apesar da etapa de obtenção das NFC ainda ser mecânica, estas são submetidos a um tratamento químico antes do mecânico, como por exemplo, as nanofibras de celulose oxidadas-TEMPO (TOCN) (ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011).

Figura 8 Esquema resumido dos métodos de obtenção da nanocelulose de fibras vegetais.



Fonte: adaptado de PÄÄKKÖ *et al.* (2007).

Devido à alta área superficial, elevado módulo de elasticidade (aproximadamente 150 GPa), e elevada razão de aspecto (ou seja, alta relação entre a maior e a menor dimensão) a nanocelulose, mesmo em baixas concentrações, influencia fortemente as propriedades macroscópicas de diversas matrizes poliméricas. Outro atrativo é a facilidade da modificação química de sua superfície, rica em grupos -OH, ocasionando uma maior compatibilidade entre carga/matriz, transparência e outras propriedades (LAVOINE *et al.*, 2012).

A nanocelulose pode ser usada como um aditivo para alterar a reologia de vários sistemas (líquidos e polímeros fundidos) usados em diferentes aplicações, como por exemplo,

tintas, adesivos, cosméticos, alimentos e cimento (CHARREAU; L. FORESTI; VAZQUEZ, 2013); agente de reforço em matrizes poliméricas resultando em embalagens e/ou compósitos estruturais mais flexíveis, duráveis, leves e transparentes (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014); em filmes de alta barreira com potenciais usos em sistemas de filtração seletiva, baterias e embalagens (KOGA *et al.*, 2013); revestimento óptico para padronização de superfícies (BECK; BOUCHARD; BERRY, 2011); agente redutor e suporte para a síntese de nanopartículas metálicas com potencial uso em biossensores, catálise, células fotovoltaicas e aplicações antimicrobianas (MOON; MARTINI; NAIRN, 2011; REZAYAT *et al.*, 2014) e aerogéis com elevada porosidade (densidade $\sim 0,01$ g/mL e área superficial=30-600 m²/g) para uso como isolante térmico/acústico e embalagens (PÄÄKKÖ *et al.*, 2008).

A abundância de matérias-primas combinada com aplicações de alto valor agregado tem encorajado o surgimento de iniciativas que buscam produzir a nanocelulose em escala industrial, dos quais se destacam: FPInnovations, Cellulforce Inc., Alberta Innovates – Technology Futures, US Forest Service’s Forest Products Laboratory (REBOUILLAT; PLA, 2013). Como consequência, observam-se estudos focados em novas fontes, novos processos, e novos pré- e pós- tratamentos, objetivando a redução do alto consumo de energia envolvido na obtenção da nanocelulose de fontes vegetais. Dentre as diversas fibras vegetais, as cascas do coco verde têm ganhado atenção nas últimas décadas devido ao seu baixo custo e disponibilidade, essenciais para viabilizar seu uso em larga escala.

2.6 O AGRONEGÓCIO DO COCO

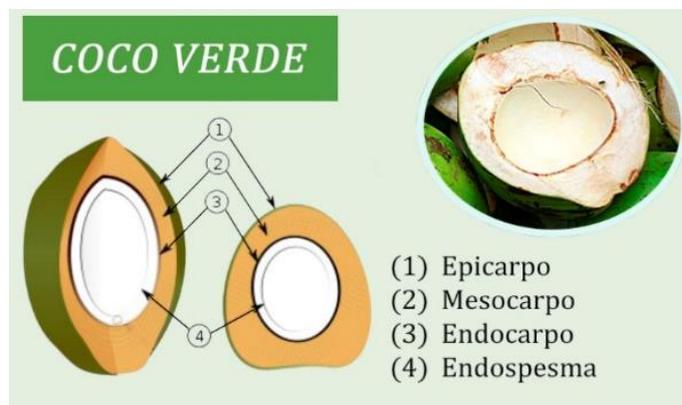
O Brasil é o quarto maior produtor mundial de coco, com uma produção aproximada de $2,8 \cdot 10^6$ t, em uma área colhida de aproximadamente $2,9 \cdot 10^5$ ha de coqueiros (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 2011). Apesar do cultivo do coqueiro ter crescido em todo país, as maiores plantações e produções ainda se concentram na faixa litorânea do Nordeste e parte da região Norte do Brasil, favorecidas por suas condições climáticas (MARTINS; JESUS JUNIOR, 2011).

O coqueiro é uma planta que pertence à divisão *Angiospermae*, classe *Monocotyledonae*, ordem *Arecales* e família *Arecaceae* (*Palmae*). Também é a única espécie classificada no gênero *Cocos* (*Cocos nucifera* L.). O coqueiro apresenta algumas variedades, onde as mais relevantes do ponto de vista agrônomo, socioeconômico e agroindustrial são a *Typica* (Variedade Gigante) e *Nana* (Variedade Anã) (REIS *et al.*, 2002).

O fruto do coqueiro é o coco, constituído pelo exocarpo ou epicarpo (região mais externa), mesocarpo (região espessa e fibrosa), endocarpo (região mais interna e rígida) e endosperma (tecido nutritivo) (figura 9).

A agroindústria do coco no Brasil é representada majoritariamente por dois grandes segmentos: extração e envasamento da água de coco (endosperma líquido), utilizando principalmente o coco imaturo (coco verde), e produção de leite de coco, óleo de coco e coco ralado, utilizando o coco maduro (coco seco). Outras aplicações incluem o aproveitamento de partes da planta como matéria-prima para o artesanato.

Figura 9 Partes constituintes da fibra de coco.



Fonte: adaptado de <<http://e-rastrillo.blogspot.com.br/>>

2.6.1 Resíduos do consumo da água de coco e suas aplicações

O crescimento do consumo da água de coco tem motivado cada vez mais a sua industrialização. Entretanto, estima-se que a água de coco vendida de maneira informal, corresponda ainda por 80% do volume consumido no país (CUNHA, 2011). De modo geral, ambos os segmentos acabam contribuindo para a disposição das cascas de coco verde (responsáveis por 80-85% do peso total do fruto), sobrecarregando os aterros sanitários.

Segundo Soares (2010), somente em fortaleza o consumo do coco verde é de aproximadamente 700 mil e 1 milhão de unidades mensais, ocasionando a geração de aproximadamente 150 toneladas de cascas por dia. As cascas quando destinadas para aterros e vazadouros, contribuem para a redução do tempo de vida útil destes, e quando incorretamente depositadas são focos de vetores transmissores de doenças, mau cheiro, e poluição visual, prejudicando a saúde da população e o turismo em fortaleza.

Para tentar contornar este problema a **EMBRAPA** desenvolveu uma máquina para o processamento industrial das cascas de coco verde (MATTOS *et al.*, 2011). O beneficiamento das cascas do coco verde tem despertado o interesse para diversas aplicações, diversificando ainda mais o seu aproveitamento e reduzindo a sua disposição em aterros sanitários.

Na literatura são encontrados diferentes resultados para a composição química da fibra de coco (tabela 1). Conforme os dados da tabela 1, a fibra de coco apresenta uma variação de aproximadamente 21-46% para o teor de celulose, 27-60% para o teor de lignina e de 13-22% para as hemiceluloses. Segundo Jayaprabha, Brahmakumar e Manilal (2011) a composição química das fibras vegetais pode variar com a localização geográfica, idade, variedade, condições climáticas, dentre outros fatores.

As aplicações da fibra de coco incluem: substrato agrícola para o cultivo de plantas envasadas, manta geotêxtil para recuperação de superfícies sujeitas à erosão, cobertura morta para revitalização do solo, briquetes tipo “carvão ecológico” para substituição do carvão da madeira e agente de reforço em materiais compósitos (MATTOS *et al.*, 2011; MORANDIM-GIANNETTI *et al.*, 2012). Estudos abordam outras potenciais aplicações como suporte para imobilização de enzimas lactase para tratamento de efluentes da indústria têxtil (CRISTÓVÃO *et al.*, 2011), adsorvente na remoção de metais tóxicos (SOUSA *et al.*, 2010) e obtenção de nanopartículas para reforço mecânico e de barreira em matrizes poliméricas (FAHMA *et al.*, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014; ROSA *et al.*, 2010).

Tabela 1 Composição química da fibra de coco por diferentes autores.

Referências	Composição química (%)		
	Celulose	Lignina	Hemiceluloses
(MUENSRI <i>et al.</i> , 2011)	32,7	42,1	22,6
(JÚSTIZ-SMITH; VIRGO; BUCHANAN, 2008)	32,6	59,4	7,9
(BLEDZKI; MAMUN; VOLK, 2010)	34	27	21
(BRÍGIDA <i>et al.</i> , 2010)	45,9	43,1	nd
(ROSA <i>et al.</i> , 2008)	32	38	nd
(VAN DAM <i>et al.</i> , 2006)	35	35	17
(BILBA; ARSENE; OUENSANGA, 2007)	21,2	46,5	12,7

nd – não determinado pelos autores

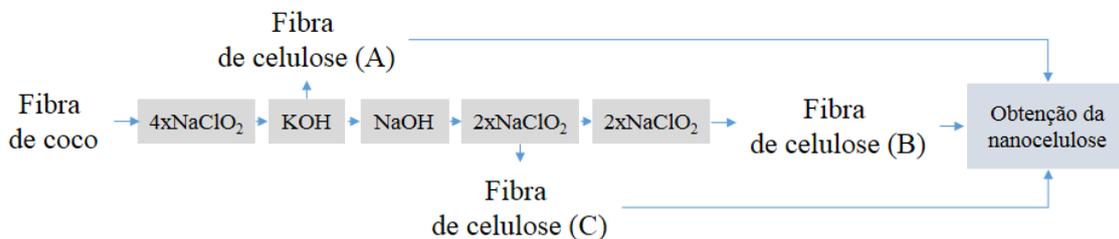
Fonte: o autor.

2.6.2 Nanocelulose da fibra de coco

A grande disponibilidade e o baixo custo da fibra de coco justificam sua utilização como fonte de nanocelulose para reforço mecânico em nanoproductos inovadores (ROSA *et al.*, 2010). Na literatura a nanocelulose da fibra de coco tem sido obtida predominantemente pelo método da hidrólise ácida (FAHMA *et al.*, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014; ROSA *et al.*, 2010).

Fahma *et al.* (2011) investigaram a influência de três condições de pré-tratamento nas propriedades dos CNC da fibra de coco via hidrólise ácida (64% de H_2SO_4 ; $45^\circ C$; 30 minutos de reação e 20 minutos de ultrassonicação) A figura 10 mostra um esquema simplificado do processo descrito por Fahma *et al.* (2011). Foi observado que os CNC obtidos com etapas adicionais de tratamento alcalino e branqueamento com $NaClO_2$ levaram a formação de nanoestruturas com baixo índice de cristalinidade, baixa estabilidade térmica e baixo grau de polimerização (DP).

Figura 10 Processo de obtenção de nanocristais de celulose desenvolvido por Fahma *et al.* (2011).



Fonte: o autor.

Rosa *et al.* (2010) avaliaram a influência do tempo de reação da hidrólise ácida e do branqueamento com $NaClO_2$ sobre as propriedades dos CNC da fibra de coco. O processo desenvolvido por Rosa *et al.*, (2010) para extração dos CNC da fibra de coco envolve as seguintes etapas: moagem das fibras *in natura*, cozimento, tratamento alcalino, branqueamento com $NaClO_2$, pré-tratamento ácido e hidrólise ácida com H_2SO_4 concentrado. A seguir é descrito cada etapa citada com base na bibliografia consultada.

Moagem

As fibras extraídas das cascas são submetidas à moagem em um moinho de facas e em seguida separadas em uma peneira de 40 *mesh*. Somente a fração de fibras que passa pela peneira é usada na etapa de cozimento.

Cozimento

Esta etapa tem como objetivo tirar impurezas mais grosseiras presentes na fibra. A fibra moída é imersa em água destilada e dispersada em um liquidificador por 10 minutos. Em seguida, a mistura resultante é transferida para um béquer e aquecida por duas horas a 50°C sob agitação constante. A mistura resultante é filtrada e lavada exaustivamente com água destilada. Essa etapa é repetida mais uma vez.

Tratamento alcalino

O tratamento alcalino promove um intumescimento das fibras e remoção parcial de hemiceluloses, ácidos graxos e outras impurezas. A fibra cozida é imersa em NaOH 2% e aquecida por duas horas a 80°C sob agitação constante. A mistura resultante é filtrada e lavada exaustivamente com água destilada até remoção completa da solução básica. Essa etapa é repetida mais uma vez.

Branqueamento com NaClO₂

A etapa de deslignificação é realizada em duas condições de branqueamento com NaClO₂: etapa branda (somente 1 branqueamento) e etapa severa (4 branqueamentos). A etapa de branqueamento branda é realizada com NaClO₂ 1% em pH 4-5 durante 1 hora, para o branqueamento severo a cada 1 hora era realizado uma nova adição de NaClO₂ totalizando 4 horas de reação sob agitação constante e aquecimento entre 60-70°C. A mistura resultante é filtrada e lavada exaustivamente com água destilada.

Pré-tratamento ácido

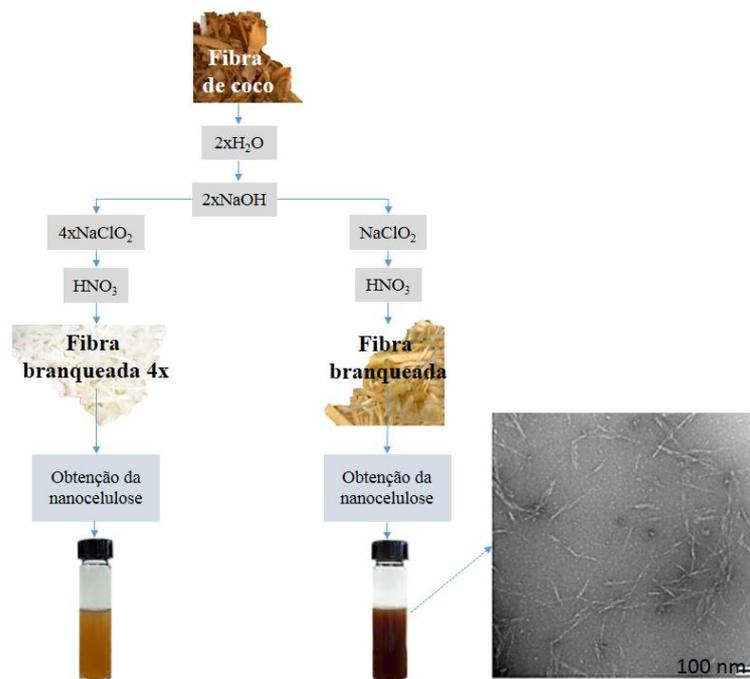
A fibra branqueada (branqueamento brando ou branqueamento severo) é então submetida a um pré-tratamento ácido com HNO₃ 0,05 mol L⁻¹ durante 1 hora a 70°C sob agitação constante. A mistura resultante é filtrada e lavada exaustivamente com água destilada até remoção completa da solução ácida.

Hidrólise ácida com H₂SO₄ concentrado

Nesta etapa ocorre a separação entre os domínios cristalinos e amorfos da celulose. Os fragmentos cristalinos, denominados de nanocristais de celulose, são mantidos em suspensão, enquanto que a celulose amorfa é hidrolizada e removida após a centrifugação. A fibra braqueada é imersa em H₂SO₄ 64% (m/m) a 45°C com uma relação 1:10 (m/v), sob vigorosa agitação em três tempos reacionais (60, 120, 180 minutos). O hidrolisado é diluído em 5x o seu volume e centrifugado (centrífuga CR 22GIII da Hitachi) com água deionizada durante 10 minutos a 10.000 rpm quatro vezes. Em seguida, a suspensão coloidal dos nanocristais de celulose é dialisada em água e ultrassonicada.

A figura 11 mostra um esquema reduzido do processo descrito por Rosa *et al.* (2010).

Figura 11 Processo de obtenção de nanocristais de celulose desenvolvido por Rosa *et al.* (2010).



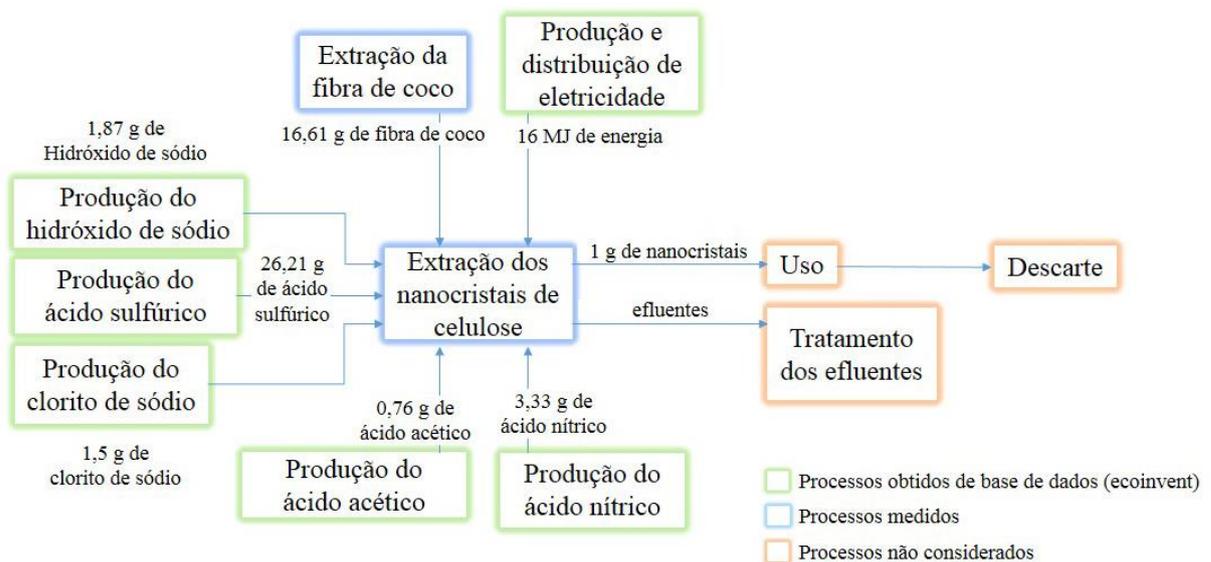
Fonte: o autor.

Os autores observaram que a maior estabilidade térmica dos CNC ocorreu devido à presença da lignina nas nanopartículas. Ainda foi observado que o aumento do tempo de reação e da severidade do branqueamento não apresentou efeitos significativos nas propriedades dos CNC.

Comparando o desempenho ambiental do processo de obtenção dos CNC da fibra de algodão (TEIXEIRA *et al.*, 2010) com a fibra de coco (ROSA *et al.*, 2010), Figueirêdo *et al.*

(2012) observaram que, apesar do melhor desempenho ambiental dos CNC do algodão, ambos necessitam de melhorias antes da etapa de escalonamento industrial. Figueirêdo *et al.* (2012) assumiram o estudo na abrangência *cradle-to-gate* da produção dos CNC da fibra de coco. A fibra utilizada na produção dos CNC foi assumida como resíduo do beneficiamento da casca de coco verde, e os impactos associados ao cultivo da coqueiro não foram inventariados. O ICV foi organizado em uma etapa, denominada de processo de extração para a fibra da casca do coco (EUC) (figura 12). Foi observado que o processo desenvolvido por Rosa et al (2010) apresenta uma elevada perda de massa, sendo somente 6% da fibra de coco moída convertida em CNC. O elevado consumo de energia, aproximadamente $16 \cdot 10^3$ kJ para produção de 1 g de CNC, foi atribuído ao uso dos equipamentos e aquecimento das soluções, sendo a energia gasta para preparar industrialmente os reagentes desprezível (dados do ecoinvent99). A produção e distribuição de energia foi o principal responsável pelos impactos de mudanças climáticas, toxicidade humana e eutrofização.

Figura 12 Sistema de produção de nanocristais da fibra de coco (EUC) inventariado por Figueirêdo et al. (2012).



Fonte: adaptado de FIGUEIRÊDO et al., 2012.

Segundo Figueirêdo *et al.* (2012), o desempenho ambiental dos CNC da fibra de coco em relação aos de fibras com alto teor de celulose (como o algodão) pode ser otimizada com o desenvolvimento de rotas tecnológicas que promovam a reutilização da água, redução do consumo de energia, maior rendimento da nanocelulose, e recuperação da lignina e das hemiceluloses como coprodutos.

A abordagem de aproveitamento integral do processo de extração de nanocelulose está intimamente relacionada com a viabilidade e competitividade do uso da fibra de coco. Diferente de outras fibras com alto teor de celulose, como o algodão e a celulose micro cristalina (MCC), a escolha da fibra de coco só será competitiva se o balanço de massa do seu uso for favorável. Ou seja, se além do seu uso como fonte de nanocelulose, a lignina e a produção de metano dos efluentes de polpação forem inseridos na abordagem de obtenção da nanocelulose.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

- Propor um processo de obtenção da nanocelulose da fibra de coco usando a avaliação do ciclo de vida para acompanhar o desempenho ambiental da nanocelulose obtida.

3.2 ESPECÍFICOS

- Obter a polpa de celulose da fibra de coco, por meio de pré-tratamento químico, sem o uso de substâncias formadoras de cloro elementar;
- Caracterizar e comparar a fibra de coco com a polpa resultante do pré-tratamento químico;
- Recuperar a lignina removida do pré-tratamento acetosolv da fibra de coco;
- Caracterizar e comparar a lignina obtida com uma lignina comercial;
- Determinar a biodegradabilidade e o Potencial de Produção de Metano (PPM) dos efluentes resultantes do pré-tratamento químico;
- Obter a nanocelulose por hidrólise ácida (método I e método II), hidrólise oxidativa com persulfato de amônio (método III) e ultrassom de alta intensidade (método IV).
- Caracterizar a nanocelulose obtidos por diferentes metodos;
- Investigar o ciclo de vida da nanocelulose obtida por diferentes métodos de extração, considerando a queima ou não da lignina e a produção de metano pelos efluentes.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MOAGEM

A fibra de coco, coletada como resíduo municipal, foi processada em uma unidade piloto de beneficiamento da casca do coco verde e cedida pela Embrapa Agroindústria Tropical (CNPAT), situada em Fortaleza/CE. As fibras de coco foram submetidas a um ajuste granulométrico em moinho de facas tipo willye (FORTINOX – STAR FT 80) com peneira de 1,0 mm. A fração de fibras com diâmetro menor que 1,0 mm foi utilizada para as etapas seguintes, sendo denominada de fibra de coco moída (FCM).

4.2 PROCESSO DE FRACIONAMENTO DA FIBRA DE COCO

4.2.1 Polpação acetosolv

A FCM foi submetida ao processo de polpação organosolv acetosolv (ou polpação acetosolv), com uma solução contendo 93% (m/m) de ácido acético e 0,3% (m/m) de ácido clorídrico (HCl) (solução acetosolv) na proporção de 1:20 (m/v) e mantida sob refluxo durante 3 horas. Ao término da reação, a fração sólida, denominada como polpa acetosolv (PA), foi filtrada com uma nova porção da solução a 80°C, lavada com água destilada até pH neutro e seca em estufa com circulação de ar a 50 °C até peso constante. A fração líquida, denominada como licor negro, foi armazenada para posterior recuperação da lignina e da solução acetosolv (item 4.2.2) (adaptado de MORANDIM-GIANNETTI et al., 2012).

O rendimento da polpação acetosolv (%R_{PA}), ou seja, o percentual da FCM (base seca) que foi convertida em PA (base seca), foi calculado usando a equação (1):

$$\%R_{PA} = \frac{m_{PA}}{m_{FCM}} \times 100 \quad (1)$$

tal que:

%R_{PA} = rendimento da polpação acetosolv;

m_{FCM} = a massa da fibra de coco moída e

m_{PA} = a massa da polpa acetosolv.

O rendimento de remoção da lignina (%R_{RL}) representa o percentual de lignina Klason (item 4.51) da FCM (base seca) que foi removida durante a polpação acetosolv. O procedimento de cálculo é descrito na equação (2):

$$\%R_{RL} = 100 - \frac{m_{PA} \times \%LK_{PA}}{m_{FCM} \times \%LK_{FCM}} \times 100 \quad (2)$$

tal que:

$\%R_{RL}$ = rendimento da remoção da lignina;

$\%LK_{FCM}$ = o teor de lignina Klason (item 4.5.1) da fibra de coco moída;

$\%LK_{PA}$ = o teor de lignina Klason (item 4.5.1) da polpa acetosolv;

m_{FCM} = a massa da fibra de coco moída e

m_{PA} = a massa da polpa acetosolv.

O rendimento de remoção das hemiceluloses ($\%R_{RH}$) representa o percentual das hemiceluloses (item 4.5.1) da FCM (base seca) que foi removida durante a polpação acetosolv, o procedimento de cálculo é descrito na equação (3):

$$\%R_{RH} = 100 - \frac{m_{PA} \times \%H_{PA}}{m_{FCM} \times \%H_{FCM}} \times 100 \quad (3)$$

tal que:

$\%R_{RH}$ = rendimento da remoção das hemiceluloses;

$\%H_{FCM}$ = o teor de hemiceluloses (item 4.5.1) da fibra de coco moída;

$\%H_{PA}$ = o teor de hemiceluloses (item 4.5.1) da polpa acetosolv;

m_{FCM} = a massa da fibra de coco moída e

m_{PA} = a massa da polpa acetosolv.

4.2.2 Recuperação da lignina

O licor negro foi concentrado em evaporador rotativo (Rotavapor R-210/215 da Buchi) para concentração e recuperação da solução acetosolv. Após concentrado, o licor negro foi diluído em 10x o seu volume em água a 80°C para a precipitação da lignina, denominada de lignina acetosolv (LA). A LA foi filtrada e lavada até pH neutro, sendo então mantida em dessecador de gel de sílica (adaptado de MORANDIM-GIANNETTI et al., 2012).

O rendimento de recuperação da lignina ($\%R_{LA}$), ou seja, o percentual de lignina Klason (item 4.5.1) da FCM (base seca) que foi convertida em LA (base seca), foi calculado usando a equação (4):

$$\%R_{LA} = \frac{m_{LA}}{m_{\text{lignina Klason}}} \times 100 \quad (4)$$

tal que:

$\%R_{LA}$ = rendimento da obtenção da lignina;

$m_{\text{lignina Klason}}$ = a massa da lignina Klason (item 4.5.1) da fibra de coco moída e
 m_{LA} = a massa da lignina acetosolv.

A pureza da lignina acetosolv ($\%P_{\text{LA}}$), ou seja, o percentual de lignina Klason (item 4.5.1) da lignina acetosolv (base seca), foi calculado usando a equação (5):

$$\%P_{\text{LA}} = \frac{m_{\text{LA}} \times \%LK_{\text{LA}}}{m_{\text{LA}}} \quad (5)$$

tal que:

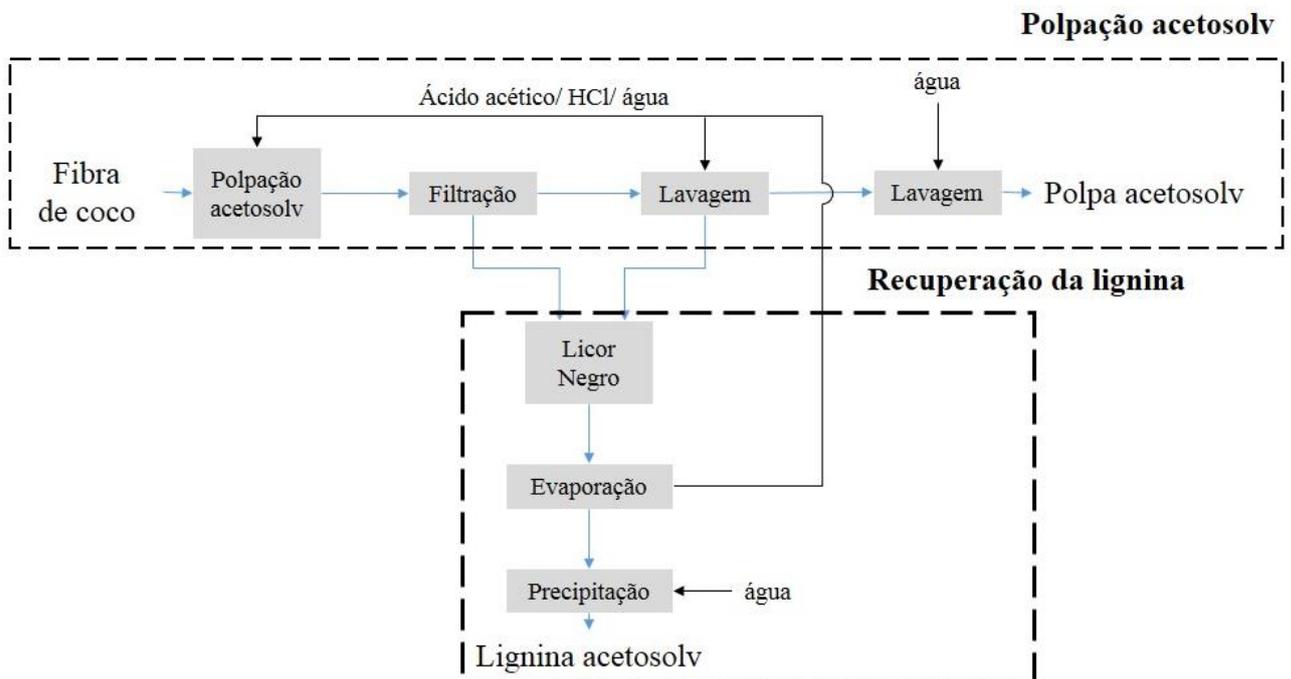
$\%P_{\text{LA}}$ = pureza da lignina;

$\%LK_{\text{LA}}$ = o teor de lignina Klason (item 4.5.1) da lignina acetosolv;

m_{LA} = a massa da lignina acetosolv.

A figura 14 apresenta um esquema representativo do processo de polpação acetosolv e recuperação da lignina do licor negro.

Figura 13 esquema representativo do processo de fracionamento acetosolv da fibra de coco



Fonte: o autor.

4.3 BRANQUEAMENTO DA CELULOSE

A celulose da PA foi branqueada com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 5% (m/m) e hidróxido de sódio (NaOH) 4% (m/v) durante 90 minutos a 50°C sob agitação constante. Ao

final da reação, a polpa foi filtrada sob vácuo e lavada com água destilada até que se atingisse pH neutro (adaptado de TEIXEIRA et al., 2011). Esta última etapa foi repetida mais uma vez. Em seguida a polpa foi adicionada à solução de hidróxido de potássio (KOH) 6% (m/v) a 90°C durante 2 horas (adaptado de FAHMA et al., 2011). Ao término da reação, a fração sólida, denominada como polpa de celulose (PC), foi filtrada e seca em estufa com circulação de ar a 50 °C até peso constante. Todos os passos foram realizados na proporção fibra/solução de 1:20 (m/V).

O rendimento do branqueamento da celulose (%R_{PC}), ou seja, o percentual da PA (base seca) que foi convertida em PC (base seca), foi calculado usando a equação (6):

$$\%R_{PC} = \frac{m_{PC}}{m_{PA}} \times 100 \quad (6)$$

tal que:

%R_{PC} = rendimento do branqueamento da celulose;

m_{PA} = a massa da polpa acetosolv e

m_{PC} = a massa da polpa de celulose.

4.4 OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE

Com o objetivo de comparar o efeito dos procedimentos de obtenção nas propriedades e desempenho ambiental da nanocelulose, foram utilizados diferentes métodos de extração dos CNC.

4.4.1 Hidrólise com ácido sulfúrico 30 % (v/v) ou 43,2 % (m/m) (método I)

A PC foi adicionada à solução de H₂SO₄ 30% (v/v) a 60°C com uma relação 1:10 (m/v), sob vigorosa agitação durante 3 horas (adaptado de WANG; CAO; ZHANG, 2006). O hidrolisado foi diluído em 10x o seu volume e centrifugado (centrífuga CR 22GIII da Hitachi) com água deionizada durante 15 minutos a 13.000 rpm até o sobrenadante ficar turvo. Em seguida, a suspensão coloidal dos nanocristais de celulose (CNC-30) foi dialisada em água parada durante 72 horas, ultrassonicada (processador Ultrassônico UP400S da Hielscher) durante 5 minutos numa potência de 90% e liofilizada.

O rendimento da extração dos CNC-30 (%R_{CNC-30}) foi estimada pela razão da massa dos CNC com a massa da celulose presente na PC (base seca), conforme a equação (7):

$$\%R_{CNC-30} = \frac{m_{CNC-30}}{m_{PC} \times \frac{\%C_{PC}}{100}} \times 100 \quad (7)$$

tal que:

$\%R_{\text{CNC-30}}$ = rendimento da obtenção dos nanocristais de celulose extraídos pelo método I;

$\%C_{\text{PC}}$ = o teor de celulose (item 4.5.1) da polpa de celulose;

m_{PC} = a massa da polpa de celulose e

$m_{\text{CNC-30}}$ = a massa dos nanocristais de celulose extraídos pelo método I.

4.4.2 Hidrólise com ácido sulfúrico 60 % (m/m) ou 46,2 % (v/v) (método II)

A PC foi adicionada a solução de H_2SO_4 60% (m/m) a 45°C com uma relação 1:20 (m/v), sob vigorosa agitação durante 45 minutos (adaptado de PEREIRA et al., 2014). Em seguida, o hidrolisado foi submetido ao mesmo procedimento já descrito em 4.4.1.

O rendimento da extração dos CNC-60 ($\%R_{\text{CNC-60}}$) foi estimada pela razão da massa dos CNC com a massa da celulose presente na PC (base seca), conforme a equação (8):

$$\%R_{\text{CNC-60}} = \frac{m_{\text{CNC-60}}}{m_{\text{PC}} \times \frac{\%C_{\text{PC}}}{100}} \times 100 \quad (8)$$

tal que:

$\%R_{\text{CNC-60}}$ = rendimento da obtenção dos nanocristais de celulose extraídos pelo método II;

$\%C_{\text{PC}}$ = o teor de celulose (item 4.5.1) da polpa de celulose;

m_{FCM} = a massa da polpa de celulose e

$m_{\text{CNC-60}}$ = a massa dos nanocristais de celulose extraídos pelo método II.

4.4.3 Hidrólise com persulfato de amônio 1 mol L⁻¹ (método III)

A PA foi adicionada à solução de persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ (APS) 1 mol L⁻¹ a 60°C com uma relação 1:100 (m/v), sob vigorosa agitação durante 16 horas (LEUNG et al., 2011). A suspensão coloidal dos nanocristais de celulose (CNC-APS) foi centrifugada (HITACHI – CR 22GIII) com água deionizada durante 10 minutos a 13.000 rpm até pH próximo ao da água e liofilizada.

O rendimento da extração dos CNC-APS em relação a celulose presente na polpa acetosolv ($\%R_{\text{CNC-APS}^2}$) foi estimado pela razão da massa dos CNC-APS com a massa da celulose presente na PA (base seca), conforme a equação (9):

$$\%R_{\text{CNC-APS}} = \frac{m_{\text{CNC-APS}}}{m_{\text{PA}} \times \frac{\%C_{\text{PA}}}{100}} \times 100 \quad (9)$$

tal que:

$\%R_{\text{CNC-APS}}$ = rendimento da obtenção dos nanocristais de celulose extraídos pelo método III em relação a celulose presente na polpa acetosolv;

$\%C_{\text{PA}}$ = o teor de celulose (item 4.5.1) da polpa acetosolv;

m_{PA} = a massa da polpa acetosolv e

$m_{\text{CNC-APS}}$ = a massa dos nanocristais de celulose extraídos pelo método III.

4.4.4 Ultrassom de alta intensidade (método IV)

A PC foi imersa em água deionizada com uma relação 1:200 (m/v) e mantida em repouso durante 24 horas. A solução foi agitada em um Ultra-turrax (T-50 da IKA) durante 10 minutos e então colocada em um processador ultrassônico de alta intensidade (ultrassom industrial modelo UIP1500hd da Hielscher) com frequência de 20 kHz e equipado com uma sonda de titânio de 2,5 cm de diâmetro. A ultrassonicação foi realizada em reator encamisado de aço inoxidável com recirculação de água resfriada por 20 minutos com uma potência de 1200 W (adaptado de LI et al., 2013). A suspensão coloidal dos nanocristais de celulose (CNC-U_s) foi centrifugada durante 15 minutos a 13.000 rpm e liofilizada.

O rendimento da extração dos CNC-U_s ($\%R_{\text{CNC-U}_s}$) foi estimada pela razão da massa dos CNC com a massa da celulose presente na PC (base seca), conforme a equação (11):

$$\%R_{\text{CNC-U}_s} = \frac{m_{\text{CNC-U}_s}}{m_{\text{PC}} \times \frac{\%C_{\text{PC}}}{100}} \times 100 \quad (11)$$

tal que:

$\%R_{\text{CNC-U}_s}$ = rendimento da obtenção dos nanocristais de celulose extraídos pelo método IV;

$\%C_{\text{PC}}$ = o teor de celulose (item 4.5.1) da polpa de celulose;

m_{PC} = a massa da polpa de celulose e

$m_{\text{CNC-U}_s}$ = a massa dos nanocristais de celulose extraídos pelo método IV.

4.5 CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 Composição química

O conteúdo de hemiceluloses e α -celulose da FCM, PA e PC foi determinado de acordo com o trabalho feito por Yokoyama (2002). Para a determinação da lignina Klason da FCM, PA, LA e PC, a norma TAPPI T 222 om-22 (2002c) com pequenas modificações foi adotada.

4.5.2 Microscopia eletrônica

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da DSM 940 A da Carl Zeiss, operando a 15 kV. Previamente, as amostras foram metalizadas com ouro utilizando o metalizador Emitech K550.

4.5.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Todas as amostras foram analisadas sob a forma de pastilha, por prensagem das amostras em pó com KBr. Os espectros foram realizados num espectrofotômetro Cary 660 FTIR da agilent cary technologies com Transformada de Fourier.

4.5.4 Difração de raios-X

Para avaliar a cristalinidade, análises de difração de Raios-X (DRX) foram conduzidas em difratômetro modelo Xpert pro MPD da panalytical, com tubo de Cu em 40kV e 40mA na escala de 3° a 50° em 2 θ . O índice de cristalinidade (%IC) foi calculado pela razão entre a área integrada de todos os picos de estruturas cristalinas pela integral da área total (CIOLACU; CIOLACU; POPA, 2011). A deconvolução dos picos do difratograma foi realizada com uma função Gaussiana feita pelo software PeakFit® da Systat Software Inc (SigmaPlot®).

A equação usada para o cálculo do índice de cristalinidade é mostrada abaixo:

$$\%IC = \frac{I_C}{I_C + I_A} \times 100 \quad (12)$$

tal que:

%IC = índice de cristalinidade da celulose;

I_C = a área dos picos cristalinos e

I_A = a área do halo amorfo.

O tamanho do cristal perpendicular ao plano de rede 002 foi estimado pela equação de Scherrer (PATTERSON, 1939):

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta_{002} \times \cos\theta_{002}} \quad (13)$$

tal que:

L = tamanho do cristal de celulose;

λ = o comprimento de onda da fonte de raios-X

β_{002} = a largura a meia altura da difração no plano de rede 002 e

θ_{002} = o ângulo de difração máximo do plano 002.

Os experimentos foram realizados no **Laboratório de Raios-X (LRX) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC)**.

4.5.5 Análise termogravimétrica

A temperatura de degradação térmica foi avaliada com um equipamento STA 6000 da PERKIN ELMER. Todas as medidas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio e ar sintético com fluxo de gás de 40 mL/min., aquecidas na faixa de 50-800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. em porta amostra de alumina com aproximadamente 10 mg de massa de amostra.

4.5.6 Calorimetria exploratória diferencial

As medições de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas num calorímetro diferencial de varredura Q20 Universal V4.7A da TA instruments. A LA e a lignina comercial Klason (LCK) foram aquecidas a uma temperatura de -10 a 200°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C min.⁻¹, duas vezes, com resfriamento de -10°C min.⁻¹ entre as duas corridas. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de 50 mL min.⁻¹. em porta amostra de platina com aproximadamente 5 mg de massa de amostra. O poder calorífico da LA foi determinado através da área dos gráficos de DSC obtidos em ar sintético usando o STA 6000, conforme procedimento descrito por Santos (2011).

4.5.7 Potencial zeta e tamanho de partícula

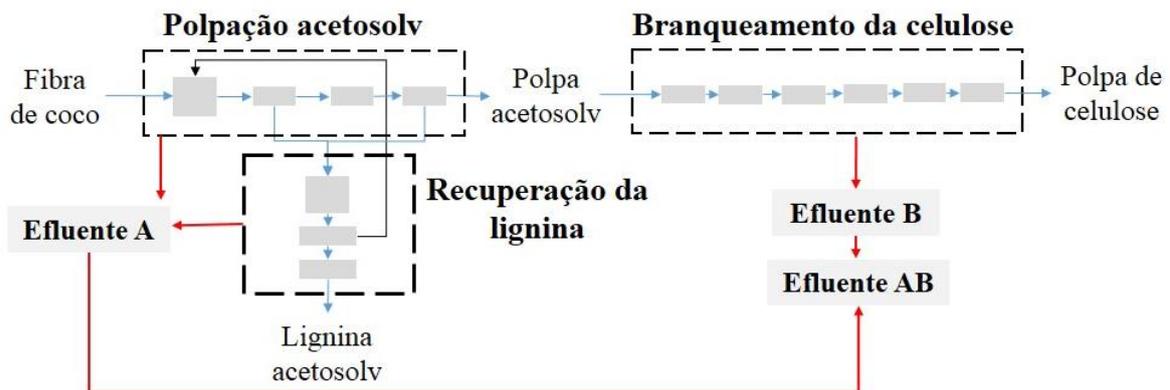
A presença de cargas superficiais e o tamanho de partícula (DLS) foi estimada via análise do potencial zeta a partir de alíquotas das suspensões aquosas das amostras de

nanocelulose diluídas (1:50). Estas foram medidas com um equipamento Malverne 3000 Zetasizer NanoZS da Malverne instruments. Três medidas de cada suspensão foram realizadas.

4.6 BIODEGRADABILIDADE E POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE METANO

Os efluentes dos processos de fracionamento da fibra de coco (**efluente A**) (item 4.2) e de branqueamento da celulose (**efluente B**) (item 4.3) foram avaliados em termos de biodegradabilidade e potencial de produção de metano (PPM). Foram submetidas duas amostras aos ensaios, uma formada somente pelos efluentes do processo de fracionamento (**efluente A**) e outra formada pela combinação dos efluentes do fracionamento da fibra de coco (**efluente A**) e branqueamento da celulose (**efluente B**), denominado **efluente AB** (figura 15).

Figura 14 Esquema representativo dos efluentes usados nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano.



Fonte: o autor.

A metodologia de avaliação da biodegradabilidade anaeróbia foi baseada em ensaios de atividade metanogênica específica (AME) (SOTO; MÉNDEZ; LEMA, 1993). O inóculo usado foi lodo de esgoto doméstico proveniente da CAGECE (Companhia de água e esgoto do ceará).

A produção de metano foi monitorada em um respirômetro anaeróbio Micro-Oximax da Columbus instruments e a biodegradabilidade e o PPM foram calculados conforme descrito por Costa (2013).

4.7 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA

Os resultados foram organizados conforme as recomendações internacionais das normas ISO 1404 e ISO 14044. Conforme estas normas, a estrutura usada para estudar o ciclo de vida de um produto é dividida em quatro fases distintas, como descrito no item 2.4, e relacionadas de acordo com as peculiaridades do estudo de ACV conduzido.

4.7.1 Objetivo e escopo do estudo

O objetivo estabelecido foi avaliar os impactos de ciclo de vida da produção de nanocelulose da fibra de coco em laboratório, utilizando diferentes métodos de extração, e identificar oportunidades de melhoria do desempenho no método com menor impacto ambiental. A aplicação esperada com este estudo é:

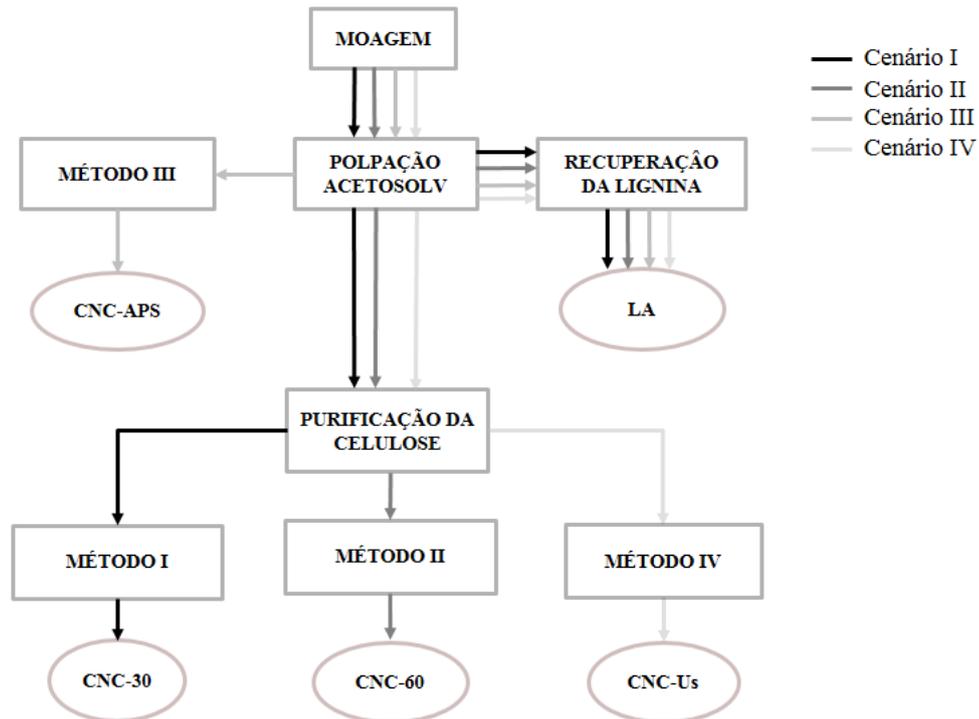
- Ser utilizado em estudos comparativos de ACV entre a nanocelulose da fibra de coco e outros materiais lignocelulósicos utilizados no Brasil e no exterior e
- Disponibilizar informações importantes para o desenvolvimento de nanocompósitos com maior integração ambiental (engenharia verde).

Na presente dissertação, o sistema de produto foi definido considerando o ciclo de vida da nanocelulose da fibra de coco, na abrangência *cradle to gate*, conforme os processos unitários descritos nas seções 4.1, 4.2.1, 4.2.2, 4.3, 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3 e 4.4.4, sendo definidos quatro cenários para a obtenção da nanocelulose. Os cenários foram usados para modelar qual rota de obtenção da nanocelulose apresenta melhor desempenho ambiental. A combinação dos processos unitários que descrevem cada cenário é mostrado na figura 16.

A unidade funcional é estabelecida com base na função a qual o produto se propõe a cumprir, e o fluxo de referência a quantidade necessária de cada insumo para a unidade funcional definida. Como a função da nanocelulose depende do tipo de aplicação (descritos no item 2.5.1) e o presente estudo contempla somente a produção da nanocelulose, a unidade funcional se mostrou equivalente ao fluxo de referência. A unidade funcional adotada foi a obtenção de 1 g de nanocelulose.

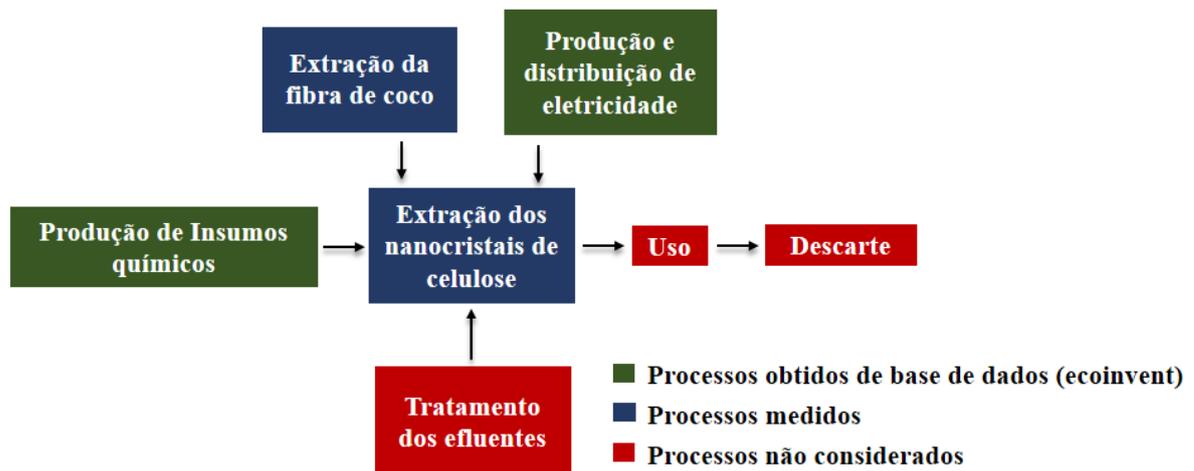
O presente estudo considerou todas as etapas que vão desde a extração da fibra de coco da casca do coco verde até a obtenção da nanocelulose, bem como a produção de energia elétrica e a produção de insumos químicos para os diferentes cenários. A figura 17 mostra de forma esquemática as fronteiras associadas ao estudo.

Figura 15 Fluxograma com todos os cenários considerados neste trabalho.



Fonte: o autor.

Figura 16 Fronteiras do ciclo de vida do sistema de biorrefinaria de nanocelulose da fibra de coco.



Fonte: o autor.

Com o objetivo de avaliar os impactos do uso da lignina como coproduto ou como fonte de energia, o melhor cenário (melhor desempenho ambiental e técnico) será desdobrado em dois na avaliação do impacto do ciclo de vida:

- **Cenário “a”** - lignina obtida como coproduto e comercializada como substituinte do fenol em resinas fenol-formaldeído, e efluente (A ou AB??) utilizado na produção de biogás e energia;

- **Cenário “b”** - lignina e efluentes (A ou AB?) utilizados no próprio sistema como fonte de energia.

Os resultados da combustão dos coprodutos será avaliada apenas em termos teóricos considerando o poder calorífico da lignina calculado em DSC e o PPM do **efluente** nas etapas de pré-tratamento. Para a conversão do volume de metano produzido em MJ foi usado o valor do potencial calorífico do metano puro de $34,45 \text{ kJ L}^{-1}$ (COSTA, 2013).

4.7.2 Inventário de ciclo de vida

Para a realização do inventário ambiental, os dados de entrada e saída dos processos unitários relacionados ao respectivo “cenário” foram coletados no **Laboratório de Tecnologia da Biomassa na Embrapa Agroindústria Tropical (LTB – CNPAT)** e inseridos no software *Simapro 8.0.3*.

Para os processos de produção de energia e de reagentes foi usada a base de dados Ecoinvent. O Ecoinvent é constituído pela contribuição de bancos de dados de diferentes instituições, possuindo mais de 4000 processos de diversas áreas, como energia, transporte, materiais renováveis, químicos, gestão de resíduos, agricultura, engenharia mecânica e eletrônica (GOEDKOOOP *et al.*, 2009).

As emissões em efluentes líquidos foram avaliadas com base nas seguintes análises: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), fósforo total, furfural e hidroximetilfurfural (HMF). As análises físico-químicas dos efluentes foram realizadas de acordo com Eaton *et al.* (2005), e Silva e Oliveira (2001). As análises de furfural e HMF foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência, técnica adaptada de Gouveia *et al.* (2009).

4.7.3 Avaliação de impactos

Foram selecionadas as seguintes categorias de impacto: mudança climática, acidificação, eutrofização de águas doce e marinha, toxicidade humana e depleção hídrica. O método de avaliação usado para geração dos fatores de caracterização foi o ReCiPe

(GOEDKOOOP *et al.*, 2009), na versão hierárquica, considerando a avaliação de impactos em nível intermediário (*midpoint*).

4.7.4 Interpretação

A interpretação adotada foi direcionada a comparar os macroprocessos de obtenção da nanocelulose (cenários), quantificando os impactos ambientais potenciais e identificando e propondo oportunidades de melhorias ambientais para o sistema de produto (processo de obtenção da nanocelulose da fibra de coco).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRÉ-TRATAMENTO DA FIBRA DE COCO

A figura 18 mostra o aspecto físico da fibra de coco, antes e após cada processo unitário, ou seja, polpação acetosolv e branqueamento da celulose. Foi observado que o método de polpação acetosolv levou ao escurecimento da fibra de coco. Este comportamento pode ser atribuído a precipitação da lignina dissolvida no licor negro sobre as fibras de celulose da polpa (XU; LI; ZHANG, 2007). Villaverde (2011) correlacionou o método acetosolv com a maior eficiência de diversos processos totalmente livres de cloro elementar (TCF) de branqueamento. Em geral, a lignina residual da polpação acetosolv apresenta baixa massa molecular e maior reatividade em comparação com a lignina residual do processo Kraft (processo comercial). Estes atributos conferem a lignina residual do processo acetosolv uma maior susceptibilidade para remoção na etapa de branqueamento (XU; LI; ZHANG, 2007). Após o branqueamento da PA a fibra de coco adquiriu aspectos qualitativos de cor e textura semelhantes ao da celulose comercial.

Os rendimentos da polpação acetosolv (%R_{PA}) e do branqueamento (%R_{PC}) foram $42,1 \pm 1,4\%$ e $59,9 \pm 0,5\%$, respectivamente.

Figura 17 Fibra de coco moída, polpa acetosolv e polpa de celulose.



Fonte: O autor.

A tabela 2 mostra os resultados da composição química da FCM, PA e PC.

O componente majoritário da FCM foi a lignina (35,1%); seu teor foi semelhante ao obtido por Van dam *et al.* (2006), porém ficou abaixo do reportado por Brígida *et al.* (2010) e acima do relatado por Bledzki *et al.* (2010) para a fibra de coco. Como dito anteriormente, a composição química da fibra pode variar de acordo com as características geográficas de onde é obtida, o que pode justificar a discrepância dos resultados. A celulose foi o segundo

componente mais abundante, com um teor de 31,6%, quantidade semelhante à relatada por Rosa *et al.* (2010). As quantidades de lignina e de celulose indicam o potencial da fibra de coco para a obtenção de produtos derivados de ambos os macrocomponentes.

Tabela 2 Resultados da composição química da fibra de coco moída (FCM), polpa acetosolv (PA) e polpa de celulose (PC).

Componentes*	Composição química (%)		
	FCM	PA	PC
α -Celulose	31,6 \pm 0,4	41,8 \pm 4,9	70,0 \pm 0,6
Hemiceluloses	25,5 \pm 0,4	42,2 \pm 5,3	28,0 \pm 0,5
Lignina Klason	35,1 \pm 2,2	19,1 \pm 2,1	0

*Valores são médias de pelo menos duas repetições.

Fonte: o autor.

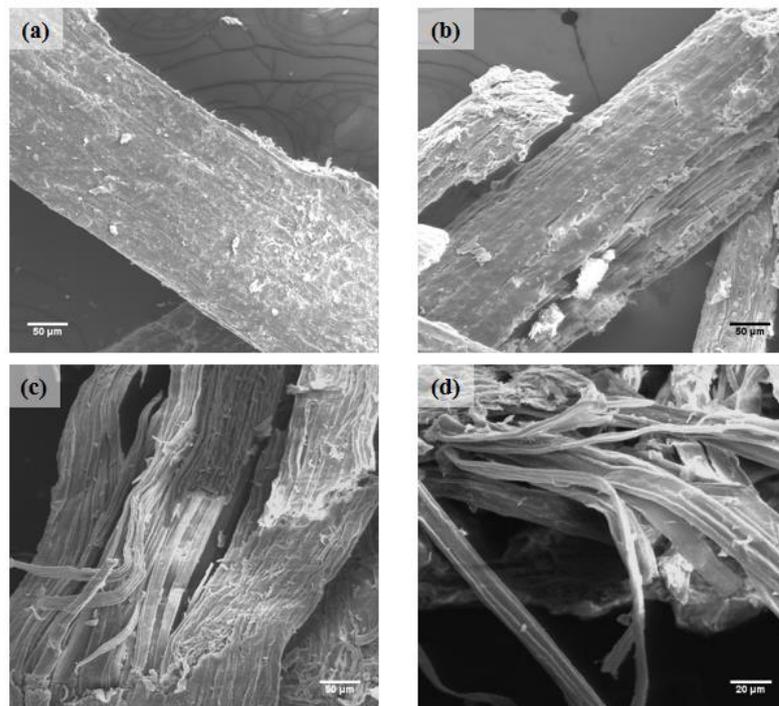
O resultado da composição química mostrou uma redução do teor de lignina Klason após os processos unitários de polpação acetosolv (item 4.2.1) e branqueamento da celulose (item 4.3). O rendimento de remoção da lignina (% R_{RL}) na polpação acetosolv foi de 77%. Esse rendimento foi superior ao obtido por Souza (2014) usando a fibra da prensagem do mesocarpo do dendê (63%) e inferior ao obtido por Soudham *et al.* (2011) para a madeira de marabou (*Dichrostachys cinera*) (84,7%). Após a polpação acetosolv, o teor de hemiceluloses sofreu um aumento de 25,52% para 42,2%. Apesar deste aumento, o rendimento de remoção das hemiceluloses (% R_{RH}) foi de 30,5%, valor semelhante ao encontrado para a palha de milho (29,6%) por Xu (2006) usando 90% de ácido acético com HCl 0,1% durante 4 horas.

Como dito anteriormente, a polpação acetosolv leva a formação de polpas de fácil branqueamento, tornando possível o uso de processos mais “verdes”, ou seja, sem a utilização de substâncias formadoras de cloro elementar durante o branqueamento. Foi observado que toda lignina residual foi removida e o teor de celulose teve um ganho de 41,83% para 70%. Brígida *et al.* (2010) estudando o branqueamento da fibra de coco (composição química presente na tabela 1 pág. 24) obteve 41,9% de celulose e 47,3% de lignina usando NaClO, 62,8% de celulose e 45,1% de lignina usando NaClO combinado com NaOH e 43,9 % de celulose e 42,7% de lignina usando H₂O₂ como agentes de branqueamento. Logo, foi possível obter uma polpa de celulose com alto teor de α -celulose da fibra de coco sem o uso de substâncias formadoras de organoclorados, como o NaClO e o NaClO₂, usualmente empregados em processos de obtenção da nanocelulose.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias evidenciaram que após cada processo de pré-tratamento a morfologia das amostras foi alterada como consequência da remoção dos componentes macromoleculares presentes (Figura 19).

Figura 18 Microscopia eletrônica de varredura para: (a) fibra de coco; (b) polpa acetosolv e (c-d) polpa de celulose. Escala de 50 μm para (a), (b) e (c) e 20 μm para (d).



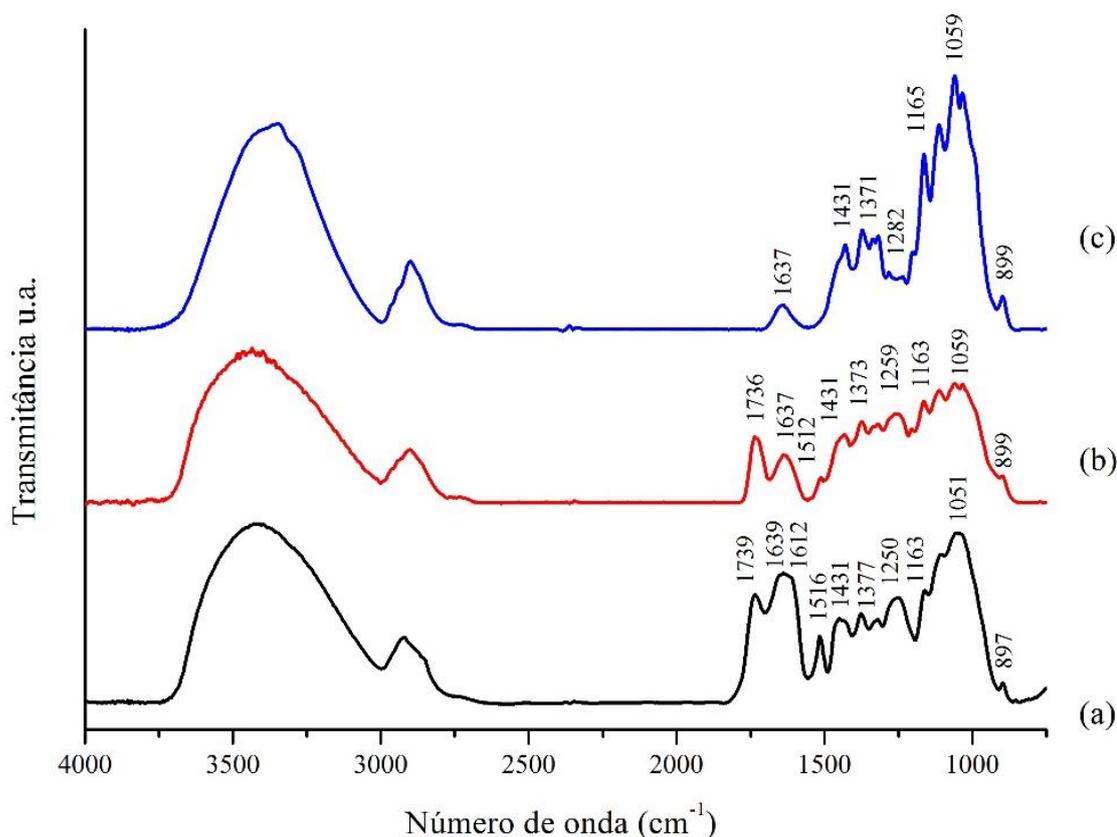
Fonte: O autor.

A FCM apresentou superfície irregular, heterogênea e compactada em relação às frações PA e PC. Segundo Johar; Ahmad e Dufresne (2012), as alterações observadas pelo MEV após cada tratamento químico indicam remoção de parte dos componentes macromoleculares presentes no material. Observa-se que tanto o processo acetosolv como o branqueamento alteraram a superfície da fibra, ou seja, aumentando sua rugosidade e descompactando os feixes de suas macrofibrilas. A descompactação da fibra foi mais pronunciada após o branqueamento, que pode ser justificado pela remoção da lignina e de parte das hemiceluloses que interconectavam as fibras de celulose (matriz lignina-hemiceluloses). A etapa de obtenção da nanocelulose é favorecida com o aumento da descompactação das macrofibrilas devido ao aumento da área superficial de contato com a solução (ROSA *et al.*, 2010).

5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A observação das bandas no espectro de FTIR obtido revelou alterações significativas nas intensidades e/ou ausência de modos vibracionais referentes a lignina na FCM com e sem os processos de pré-tratamento (figura 20 e tabela 3).

Figura 19 Espectro de infravermelho para (a) fibra de coco moída, (b) polpa acetosolv e (c) polpa de celulose.



Fonte: o autor.

A banda em torno de 3400 cm^{-1} é atribuída aos grupos hidroxila (-OH) da celulose, hemiceluloses e lignina. A banda em torno de 1735 cm^{-1} é atribuída a deformação C=O de hemiceluloses e lignina. A presença de água (deformação angular da água) e de lignina (deformação C=O) é confirmada pela banda em torno de 1639 cm^{-1} . As vibrações em torno de 1250 e 1047 cm^{-1} são atribuídas às deformações C-O de hemiceluloses e lignina. A banda em torno de 1163 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação éter de celulose, hemiceluloses e lignina. As bandas em torno de 1612 e 1516 indicam a presença da lignina (vibração C=O do esqueleto aromático da lignina). A presença da celulose é confirmada pelas bandas em torno de 1317 e

1205 cm^{-1} , atribuídas a vibração dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{OH}$ da celulose, respectivamente. E por fim, a banda em torno de 897 cm^{-1} está relacionada a vibração do anel glicosídico.

Tabela 3 Principais frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas para a fibra de coco moída com e sem pré-tratamento (GONÇALVES et al., 2014; REHMAN et al., 2013; ROSA et al., 2010).

Número de onda (cm^{-1})			Atribuições
Fibra de coco moída	Polpa acetosolv	Polpa de celulose	
3411	3437	3344	Deformação axial O-H
2920	2900	2900	Deformação axial C-H
1739	1736	-	Deformação axial C=O de hemiceluloses e lignina
1639	1637	1637	Deformação angular devido H_2O ; Deformação axial C=O da lignina
1612	-	-	Vibração C=C do esqueleto aromático da lignina
1516	1512	-	Vibração C=C do esqueleto aromático da lignina
1450	-	-	Vibração C=C do esqueleto aromático da lignina; deformação angular C-H de hemiceluloses e lignina
1431	1431	1431	Deformação angular C-H de celulose e lignina
1377	1373	1371	Deformação angular C-H de celulose, hemiceluloses e lignina
1319	1317	1319	Vibração “wagging” CH_2 de celulose
1250	1259	1282	Deformação axial C-O de hemiceluloses e lignina
-	1205	1203	Deformação axial O-H de celulose
1163	1163	1165	Deformação axial assimétrica C-O-C de celulose, hemicelulose e lignina.
1107	1111	1113	Vibração do anel glicosídico da celulose; Deformação C-H no plano da lignina
1047	1059 ¹	1059	Deformação axial C-O de hemiceluloses e lignina
-	1032	1034	Deformação axial C-O da celulose
897	899	899	Vibração do anel glicosídico; deformação axial $\text{C}_1\text{-H}$ de celulose e hemiceluloses

Fonte: o autor

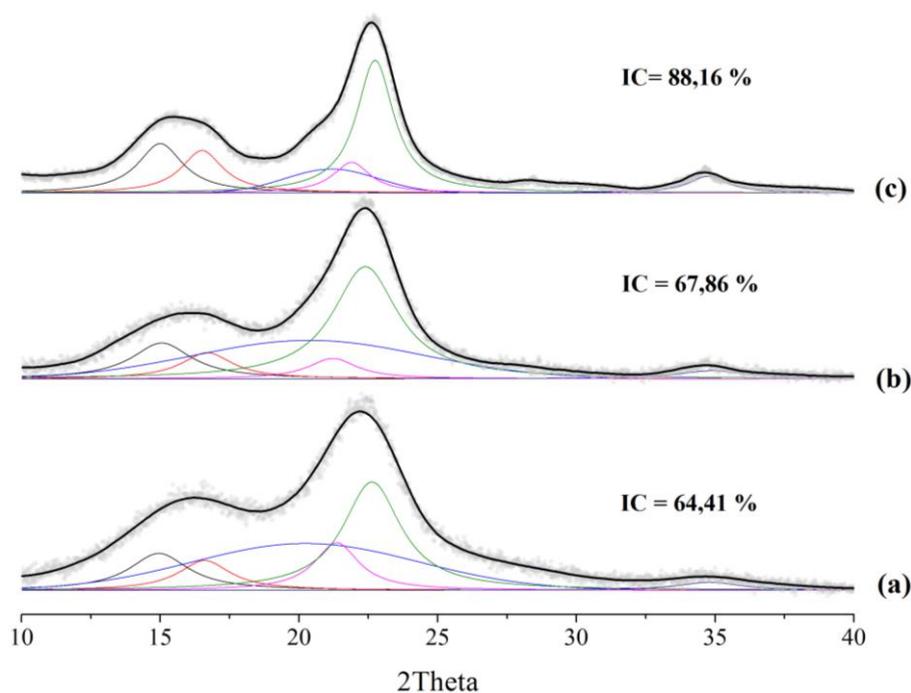
Foi observado o desaparecimento das bandas em torno de 1735 cm^{-1} e em torno de 1612, 1516 e 1450 cm^{-1} , assim como, uma redução significativa em torno de 1637 cm^{-1} , ambos atribuídos à remoção da lignina. De modo geral, a análise dos espectros mostrou uma redução progressiva das bandas características da lignina e das hemiceluloses, indicando a remoção de parte dessas macromoléculas.

5.1.3 Difração de raios-X

A DRX foi usada para confirmar a presença da estrutura cristalográfica da *Celulose I*, assim como as mudanças na cristalinidade da fibra de coco com e sem pré-tratamento. Todas as amostras apresentaram um padrão de difração característico da *Celulose I*, com difrações em torno de 15° (plano 101), 17° (plano $10\bar{1}$), 22° (plano 021), 23° (plano 002) e 35° (plano 040) (GARVEY; PARKER; SIMON, 2005) (Figura 18). Estes resultados indicam que apesar dos processos de pré-tratamento provocarem alterações no **IC**, estes não foram severos o suficiente para alterar a estrutura cristalográfica da celulose (*Celulose I*) presente em todas as amostras.

Foi observado que o **IC** aumentou com o avanço dos processos de pré-tratamento da fibra de coco (figura 21).

Figura 20 Difratoograma e índice de cristalinidade para (a) fibra de coco moída, (b) polpa acetosolv e (c) polpa de celulose.



Fonte: o autor.

A partir da análise dos espectros foi observado um aumento do **IC** de 64,41% para 88,16% após o processo de pré-tratamento. Este aumento ocorreu devido a remoção dos componentes amorfos não celulósicos da fibra de coco (lignina e hemiceluloses principalmente).

5.1.4 Análise termogravimétrica

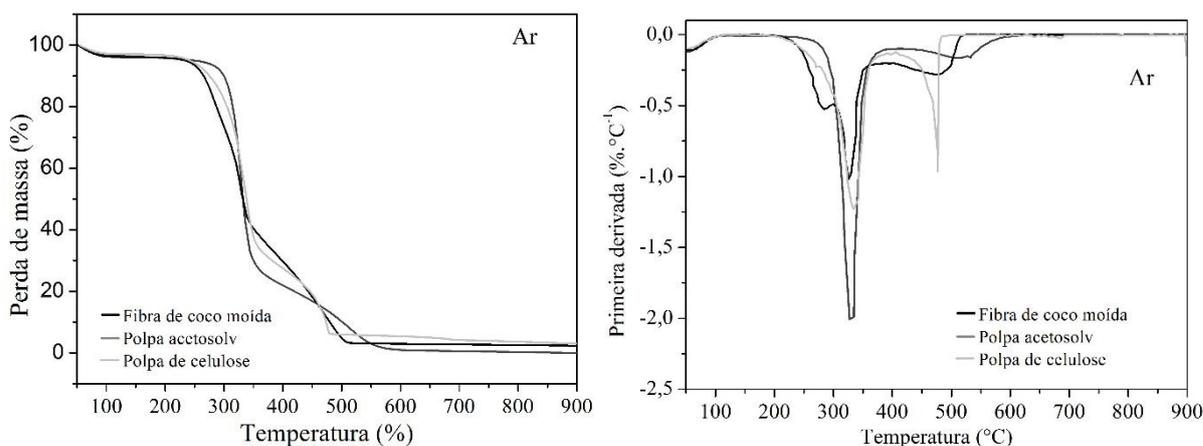
Foi observado, pela análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético, um aumento da estabilidade térmica da fibra de coco após os pré-tratamentos (tabela 4 e figura 22).

Tabela 4 Eventos térmicos da fibra de coco moída, polpa acetosolv e polpa de celulose obtidos a partir das curvas de TGA/dTG em ar sintético.

Amostras	1ª Evento			2ª Evento			3º Evento		
	m (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	m (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	m (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)
Fibra de coco moída	22,59	257,30	285,68	38,77	318,98	326,71	31,85	418,85	479,42
Polpa acetosolv	73,01	310,00	328,18	21,38	461,76	511,24	-	-	-
Polpa de celulose	68,68	300,78	334,81	27,13	438,01	476,66	-	-	-

Fonte: o autor.

Figura 21 Termograma da fibra de coco moída, polpa acetosolv e polpa de celulose em ar sintético.



Fonte: o autor.

Para todas as amostras foi observado uma pequena perda de massa em temperaturas menores que 100°C associado à evaporação de água.

A FCM apresentou três etapas de perda de massa, descritas abaixo:

- A primeira em torno de 257 °C, devido à degradação térmica oxidativa das hemiceluloses e lignina (MORÁN et al., 2007), com perda de massa de 22,59 % e temperatura máxima em torno de 286 °C;

- A segunda em torno de 319°C, atribuída à degradação da celulose e novamente da lignina que, devido à sua estabilidade térmica, apresenta um intervalo maior de degradação (MORÁN et al., 2007), com perda de massa de 28,77 % e temperatura máxima em torno de 327 °C e
- A terceira em torno de 419°C, devido à combustão do resíduo carbonáceo formado pela degradação dos macrocomponentes, com perda de massa de 31,85 % e temperatura máxima em torno de 479 °C (SOARES; CAMINO; LEVCHIK, 1995).

A PA e PC apresentaram somente dois eventos térmicos, em torno de 310 e 301°C com perda de massa de 73,01 e 68,68 %, e em torno de 465 e 438 °C com perda de massa de 21,38 e 27,13 %, respectivamente. O aumento da estabilidade térmica foi atribuído principalmente à remoção de parte das hemiceluloses e da lignina. Estes valores corroboram os resultados anteriores e confirmam que a PA e PC possuem uma maior resistência térmica em relação a FCM.

Para a estabilidade térmica em atmosfera inerte foi observado comportamento semelhante, ilustrado na tabela 5 e figura 23.

Tabela 5 Eventos térmicos para a fibra de coco com e sem pré-tratamento obtidos a partir das curvas de TGA/dTG em N₂.

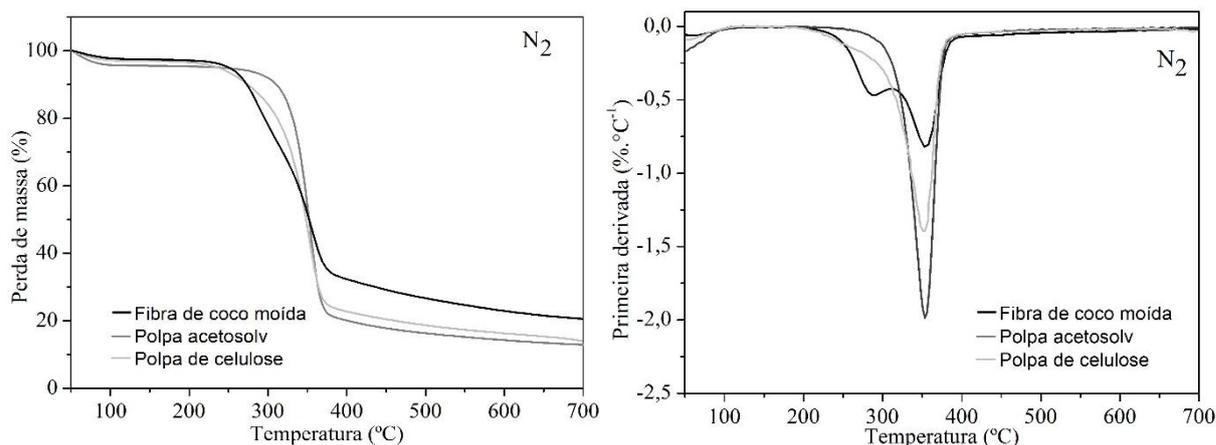
Amostras	1 ^a Evento			2 ^a Evento		
	m (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	m (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)
Fibra de coco moída	23,95	260,23	288,05	52,56	335,36	352,91
Polpa acetosolv	81,95	328,12	352,91	-	-	-
Polpa de celulose	82,24	314,48	351,93	-	-	-

Fonte: o autor.

Para todas as amostras foi observado uma pequena perda de massa em temperaturas menores que 100°C associado à evaporação de água. A curva termogravimétrica da FCM apresentou comportamento similar ao obtido por Rosa *et al.* (2010). Para a PA e PC foram observados somente um evento com perda de massa em torno de 328 e 314 °C, respectivamente. Este comportamento foi atribuído à diminuição do teor das hemiceluloses e da lignina durante os processos de pré-tratamentos, indicando que com o aumento da proporção de celulose

ocorreu um aumento da estabilidade térmica das polpas. Para a PA essa perda de massa foi de 81,95% com uma temperatura máxima em torno de 353°C enquanto que para a PC foi de 82,24% com uma temperatura máxima em torno de 352°C.

Figura 22 Termograma da fibra de coco para a fibra de coco com e sem pré-tratamento em atmosfera inerte.



Fonte: o autor.

5.2 OBTENÇÃO DA LIGNINA

A figura 24 mostra a aparência física do licor negro e LA obtida no processo de recuperação da lignina (item 4.2.2).

Figura 23 Licor negro e lignina acetosolv, da esquerda para a direita.



Fonte: o autor.

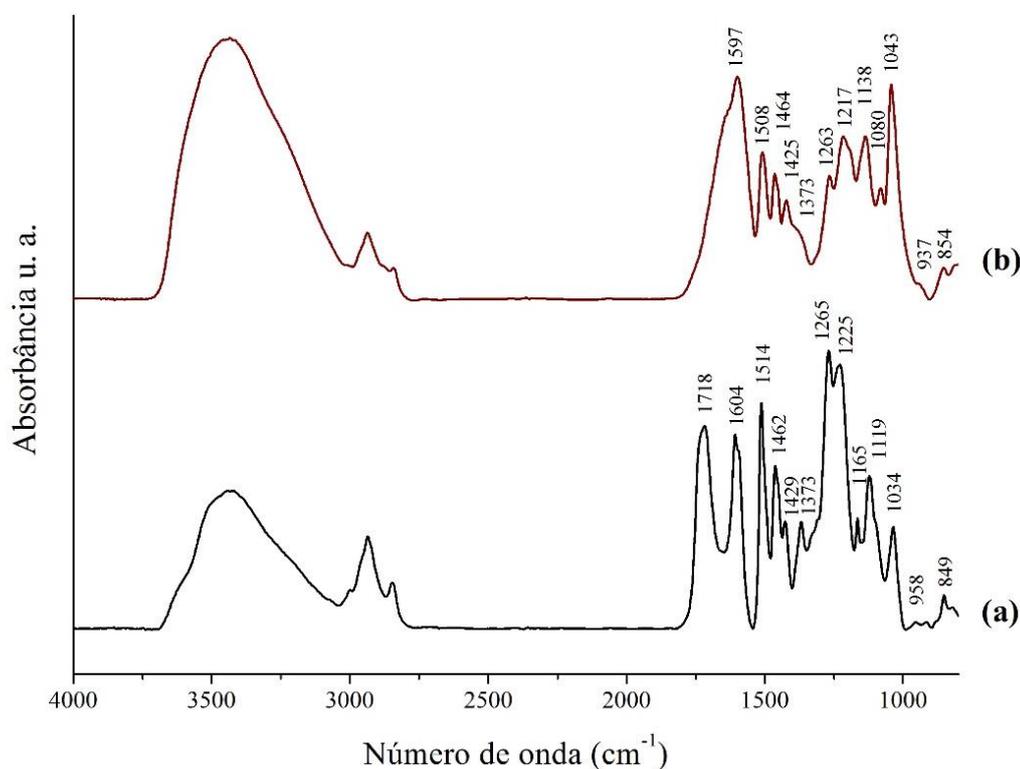
O rendimento da obtenção da LA (% R_{LA}) foi de $46,9 \pm 1,9$ % e o seu teor de pureza (determinado pela análise de lignina Klason) foi de $94,5 \pm 0,8$ %. O rendimento obtido foi bastante inferior ao encontrado por Ligeró *et al.* (2008) para a madeira de *Eucalyptus globulus*. Os autores por meio de um planejamento experimental encontraram como condição ótima o uso de 90% de ácido acético e 0,5% de HCl durante 3 horas, sendo possível recuperar 70-80 %

da lignina acetosolv da madeira e obter 46% de polpa acetosolv. No presente trabalho o %R_{RL} foi de 77%, sendo este o percentual teórico de recuperação da LA. Entretanto, o rendimento real foi de somente $46,9 \pm 1,9\%$, indicando que boa parte da lignina removida é solubilizada na etapa de filtração do licor negro devido seu grau de degradação. Esta observação pode ser explicada com base nas diferenças estruturais da lignina da fibra de coco, ou seja, uma lignina mais suscetível a hidrólise ácida e solubilização em meio aquoso. Apesar desse rendimento inferior, o uso da lignina como coproduto pode tornar o processo de obtenção da nanocelulose da fibra de coco competitiva, uma vez que a incorporação da lignina no processo contribui para aumentar o aproveitamento e a diversificação dos produtos obtidos desta biomassa.

5.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A figura 25 apresenta os espectros da LA e lignina comercial Kraft (LCK) e a tabela 6 um resumo das principais bandas observadas e suas respectivas atribuições.

Figura 24 Espectro de infravermelho para (a) lignina acetosolv e (b) lignina comercial.



Fonte: O autor.

A banda em torno de 1718 cm^{-1} é atribuída a deformação C=O de cetonas não conjugadas e ácidos carboxílicos. O fato deste sinal ser observado somente para a lignina acetosolv pode indicar a presença de fragmentos de hemiceluloses e a possível acetilação da

lignina durante sua solubilização na solução acetosolv. As ligninas acetiladas quando comparadas com as ligninas não acetiladas (lignina comercial) apresentam a vantagem de ter uma maior solubilidade em diferentes solventes orgânicos.

Tabela 6 Principais frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas para a lignina acetosolv e lignina comercial (ABREU, 1997; PANDEY; PITMAN, 2004).

Número de onda (cm^{-1})		Atribuições
Lignina acetosolv	Lignina Comercial	
3448	3437	Deformação axial O-H
2993	2939	Deformação axial C-H dos grupos metílicos e metilênicos
2846	2843	
1718	-	Deformação axial C=O em cetonas não conjugadas e ácidos carboxílicos
1604	1597	Vibração C=C do esqueleto aromático da lignina combinada com deformação axial C=O
1514	1508	Vibração C=C do esqueleto aromático da lignina
1462	1464	Deformação angular assimétrica em $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$
1429	1425	Vibração do esqueleto aromático
1373	1373	Deformação axial de C-H e CH_3 alifático
1265	1263	Vibração do anel aromático guaiacílico (G)
1225	1217	Deformação axial C-O e C-C ligado ao anel aromático guaiacílico (G)
1165	-	Deformação axial assimétrica C-O-C -
-	1138	Deformação angular no plano de C-H de anel aromático guaiacílico (G).
1119		Deformação angular no plano de C-H de anel aromático siringílico
-	1080	Deformação angular de C-O de álcool secundário e de éter alifático
1034	1043	Deformação angular no plano de C-H de anel aromático guaiacílico (G) combinado com deformação angular de C-O em álcool primário e éter; Deformação angular fora do plano de $-\text{HRC}=\text{CR}_1\text{H}$ trans
958	937	Deformação angular fora do plano de C-H aromático
849	854	Deformação angular fora do plano de C-H dos H do C-2, C-5 e C-6 do anel aromático guaiacílico(G)

Fonte: o autor

A presença das bandas em torno de 1265, 1225, 1138, 1034 e 849 cm^{-1} são atribuídas às unidades **G** da lignina. Em comparação com a lignina comercial kraft foi observado que a LA apresentou uma banda característica de unidades **S** em torno de 1119 cm^{-1} , ausente na lignina comercial kraft. Com base nos resultados pode-se inferir que a LA é semelhante a

lignina tipo **G-S**, ou seja, formada predominantemente por unidades aromáticas polimerizadas do álcool guaiacílico e álcool siringílico. Entretanto, a elucidação da estrutura da lignina só pode ser claramente determinada com análises complementares de ressonância magnética nuclear (RMN), análise elementar (CHNS) e pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM) (BARBOSA et al., 2008).

5.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

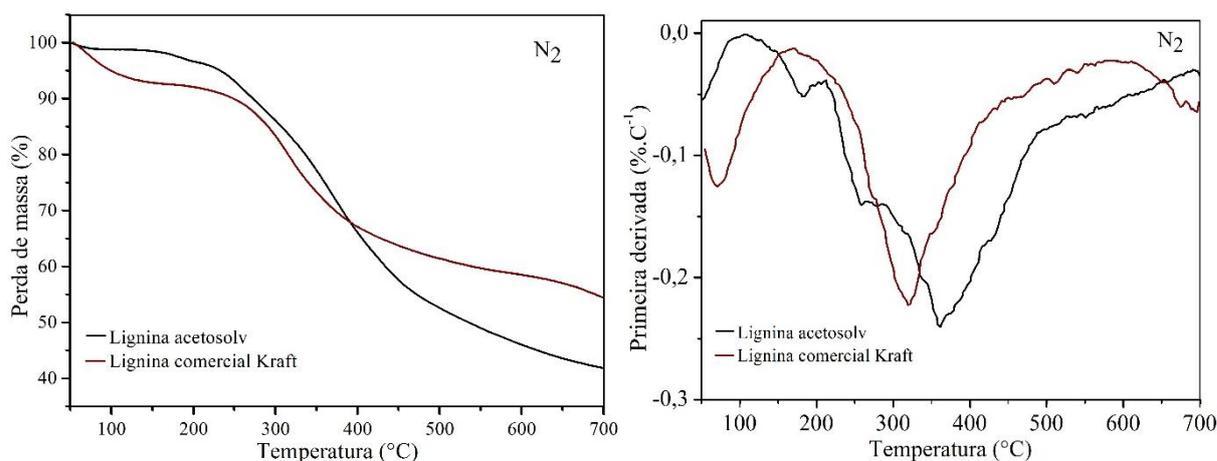
A figura 26 e a tabela 7 mostram uma comparação das curvas de TGA/dTG para a LA e LCK em N₂.

Tabela 7 Eventos térmicos da lignina acetosolv e lignina comercial Kraft a partir das curvas de TGA/dTG em N₂.

Amostras	1ª Evento			2ª Evento			3º Evento		
	m (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	m (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	m (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)
Lignina acetosolv.	2,12	159,20	180,98	8,43	231,62	258,01	46,76	328,00	360,51
Lignina comercial Kraft	37,747	263,90	318,86	-	-	-	-	-	-

Fonte: o autor.

Figura 25 Curva de TGA/dTG da lignina acetosolv e lignina comercial Kraft em N₂.



Fonte: o autor.

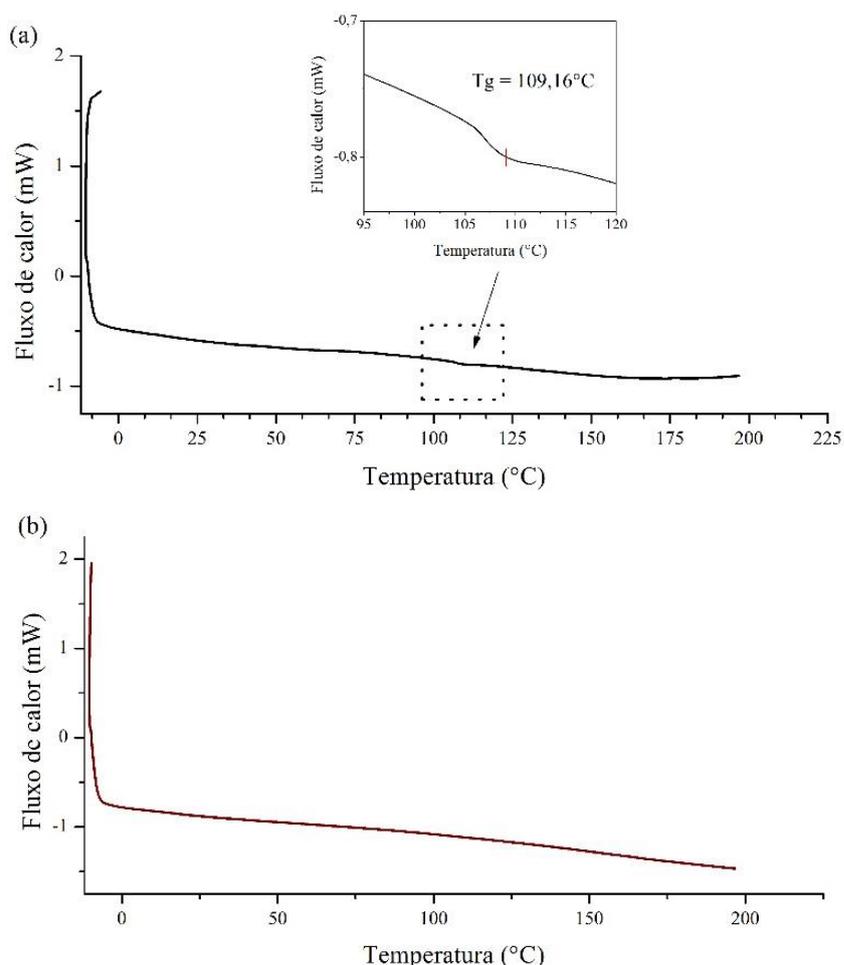
Para todas as amostras foi observado uma pequena perda de massa em temperaturas menores que 100°C associado à evaporação de água. Foi observado que a LA apresentou uma

menor estabilidade térmica em relação a LCK. Essa menor estabilidade foi atribuída à presença de impurezas na LA, principalmente fragmentos de hemiceluloses. Souza (2014), comparando a lignina acetosolv obtida da fibra da prensagem do mesocarpo do dendê com a lignina comercial Kraft, observou também uma menor estabilidade para a lignina acetosolv. Este resultado mostra que a estabilidade térmica LA é desfavorecida pela presença de fragmentos de hemiceluloses e que etapas posteriores de purificação da lignina devem ser realizadas.

5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de DSC da LA e LCK são mostradas na figura 27.

Figura 26 DSC da (a) lignina acetosolv e (b) lignina comercial Kraft em atmosfera de N₂.



Fonte: o autor.

A temperatura de transição entre a fase vítrea (estado ordenado rígido) e a fase elástica (estado desordenado com maior mobilidade das cadeias poliméricas) é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g).

Não foi observado T_g para a LCK, enquanto que para a LA a T_g foi de 109,16 °C. As ligninas organosolv, de um modo geral, apresentam uma baixa T_g . Segundo Lora e Glasser (2002) a T_g da lignina organosolv alcell da palha de milho, junco e kenaf é de 106, 97 e 66°C, respectivamente. Este resultado mostra que a LA apresenta uma T_g próxima a de ligninas organosolv, como esperado.

A capacidade calorífica da LA foi determinada pela área da curva de DSC, relativa aos fenômenos exotérmicos e correspondeu a aproximadamente 13,4 MJ/kg.

5.3 BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA E POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE METANO

Os resultados dos ensaios de biodegradabilidade e PPM dos efluentes dos processos de pré-tratamento da FCM são mostrados na tabela 8.

Tabela 8 Resultados dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia e PPM.

Amostra	Bio (%) _{Total}	PPM ($L_{CH_4}/kg_{\text{efluente}}$)
Efluente A	45,2 ± 3,3	2,71 ± 0,2
Efluente AB	43,4 ± 0,7	2,00 ± 0,02

Fonte: o autor.

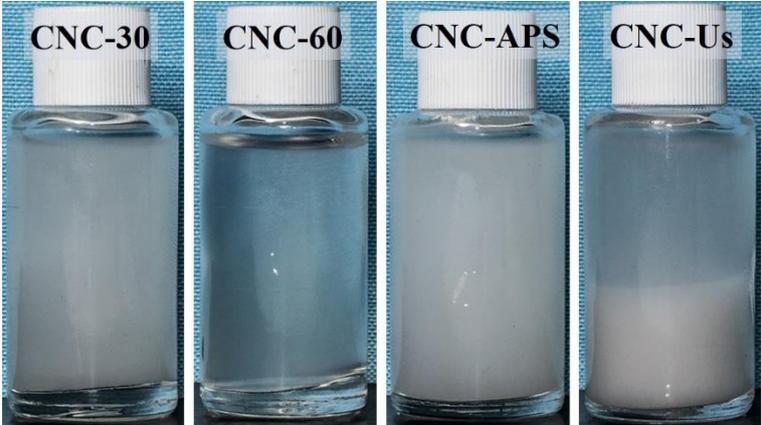
Em 30 dias não foi observado diferenças significativas entre as duas amostras em termo de biodegradabilidade anaeróbia e PPM. Entretanto, foi observado que o efluente AB demandou um maior tempo de adaptação das bactérias, provavelmente por conter um maior número de inibidores ao ataque microbiano (os mesmos do efluente A mais os do processo de branqueamento). O valor do PPM para ambos os efluentes foi bastante inferior ao obtido por Costa *et al.* (2014) trabalhando com o hidrolisado da auto-hidrólise do bagaço de cana (197,5 $L_{CH_4}/kg_{\text{efluente}}$). Essa diferença no PPM entre os efluentes em estudo e o obtido por Costa *et al.* (2014) pode ser justificada pela presença de inibidores, baixo teor de hemiceluloses e o fator da diluição (etapa de lavagem até pH neutro) dos efluentes do pré-tratamento da fibra de coco.

5.4 OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE

A figura 28 mostra o aspecto visual dos CNC obtidos e a tabela 9 o rendimento de cada método de extração. Foi observado que todas as amostras apresentaram uma coloração branca característica das suspensões de nanocelulose. Este resultado corrobora o observado no item 5.1, evidenciando que toda lignina foi removida e as suspensões coloidais são formadas apenas por nanocelulose.

Figura 27 e Tabela 9 Aspecto visual e rendimento das suspensões coloidais de nanocristais extraídos pelo método I, método II, método III e método IV.

Amostras	Rendimento (%)
CNC-30	59,8 ± 2,1
CNC-60	32,8 ± 0,2
CNC-APS	49,6 ± 0,3
CNC-Us	88,1 ± 1,5



Fonte: o autor.

Os rendimentos dos nanocristais para os métodos I, II, III e IV foram de aproximadamente 60, 33, 50 e 88%, respectivamente. Os métodos I e IV apresentaram rendimento superior aos obtidos para o algodão (52%) (TEIXEIRA *et al.*, 2010), madeira (42%) (MATHEW *et al.*, 2014) e para o bagaço de cana (58%) (TEIXEIRA *et al.*, 2011) com base no mesmo método de cálculo de rendimento.

O menor rendimento do método II em relação ao método I (ambos com ácido sulfúrico) pode ser justificado pela maior concentração do ácido e maior proporção massa/solução. O aumento da concentração do ácido pode promover a hidrólise dos domínios cristalinos da celulose, que são fragmentados em oligo- e monossacarídeos, reduzindo a concentração dos CNC (CHENAMPULLI *et al.*, 2012).

O rendimento dos CNC-Us foi superior ao obtido pela ultrassonicação de alta intensidade da madeira (65%) (OKSMAN *et al.*, 2011) e da polpa Kraft (85,4%) (LI *et al.*, 2014). Estes resultados indicam que dentre os métodos estudados o mais eficiente em relação ao rendimento foi o método de ultrassom de alta intensidade (método IV). Outra observação foi

que o processo de extração com ácido sulfúrico concentrado (método II), comumente utilizado na literatura, foi o que apresentou o menor rendimento dentre os métodos estudados nesta dissertação.

5.4.1 Potencial zeta

Os resultados de potencial zeta são mostrados tabela 10. Segundo Zhou *et al.* (2012) e Morais *et al.* (2013) suspensões coloidais com valores acima de $|25|$ mV apresentam grande estabilidade. Com exceção dos CNC-Us todas as amostras apresentaram potencial zeta acima desse valor. Este resultado pode ser justificado devido o processo de ultrassom de alta intensidade não promover modificações na superfície dos CNC-Us, resultando em um menor potencial zeta e uma maior tendência a decantar (como observado na figura 27).

Tabela 10 Potencial zeta e tamanho de partícula para os nanocristais de celulose da fibra de coco.

Amostra	Potencial Zeta (mV)
Método I (CNC-30)	$-49,6 \pm 0,12$
Método II (CNC-60)	$-55,1 \pm 1,42$
Método III (CNC-APS)	$-28,3 \pm 1,02$
Método IV (CNC-Us)	$-22,7 \pm 1,39$

Fonte: o autor.

Os CNC dos métodos ácidos (I e II) apresentaram potencial zeta superior ao obtido por Morais (2013) para o linter de algodão ($| -45 |$ mV) e por Tonoli (2012) para a polpa de celulose kraft de *Eucalyptus urograndis* ($| -34 |$ mV).

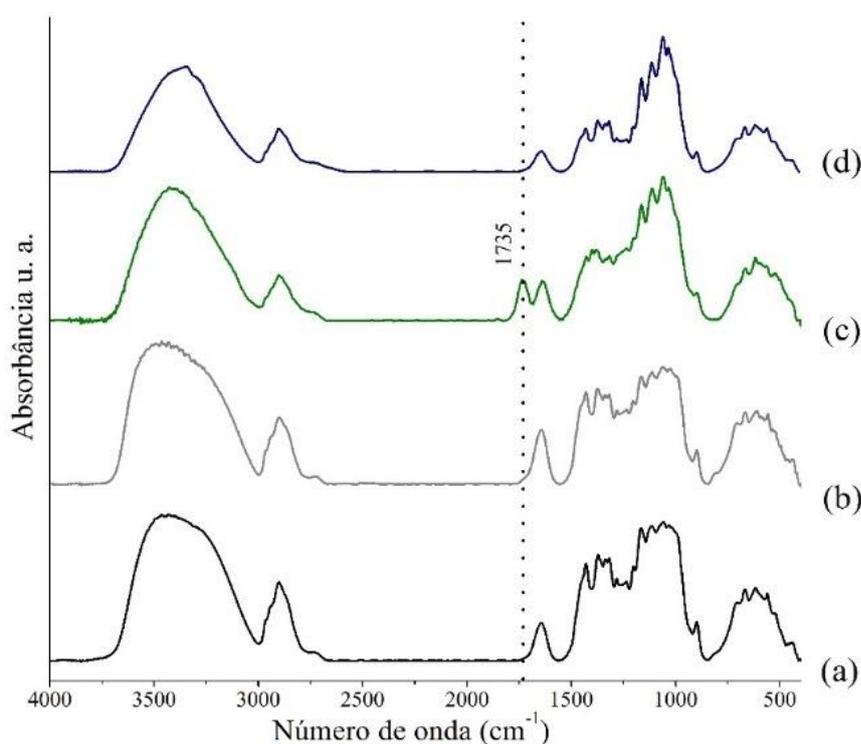
5.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR mostrou a presença de bandas características da celulose em todas as amostras de nanocelulose (item 5.1.2 pág. 49) (figura 28).

As bandas em torno de 1430, 1319, 1034 e 897 cm^{-1} confirmam a presença de celulose em todas as amostras, conforme observado na tabela 3 da seção 5.1.2 pág. 49. O surgimento da banda em torno de 1730 cm^{-1} para os CNC-APS indica a presença de grupos carbonila de ácidos

carboxílicos. Este resultado pode ser explicado devido ao caráter oxidante do APS ter modificado quimicamente a celulose, como relatado por Leung *et al.* (2011). Esta observação corrobora o resultado obtido pelo potencial zeta, uma vez que, a presença de grupos carregados negativamente (Cell-COO^-) tendem a estabilizar as suspensões coloidais.

Figura 28 Espectro de infravermelho para os nanocristais de celulose obtidas pelo (a) método I, (b) método II, (c) método III e (d) método IV.



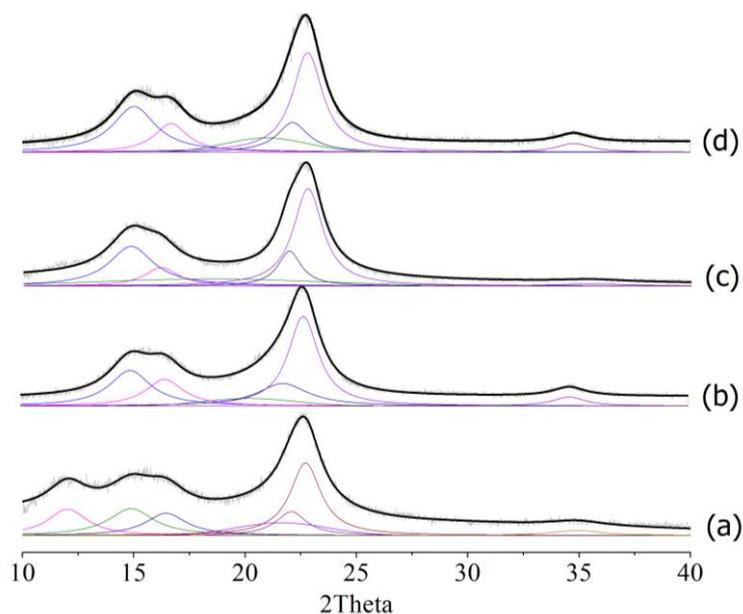
Fonte: O autor.

Com exceção dos CNC-APS todos os espectros mostraram a ausência da banda em torno de 1730 cm^{-1} atribuída a lignina e hemiceluloses. As bandas em torno de 1612 , 1516 e 1450 cm^{-1} atribuídas à lignina não foram observadas, indicando a ausência de impurezas nos nanocristais. Este resultado confirma que os nanocristais obtidos na presente dissertação apresentam uma maior pureza que os obtidos por Rosa (2010) para a fibra de coco, mostrando uma melhoria nas características visuais em relação ao processo anterior.

5.4.3 Difração de raios-X

Foi observado que o índice de cristalinidade de todas as amostras aumentou em relação ao material de partida, como esperado (figura 30 e tabela 11).

Figura 29 Difratomogramas para os nanocristais de celulose obtidas pelo (a) método I, (b) método II, (b) método III e (d) método IV.



Fonte: o autor.

Os CNC-60 apresentaram o maior índice de cristalinidade (93,66%), como esperado. Processos com ácido sulfúrico concentrado geram nanocristais de alto índice de cristalinidade (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014). Os CNC-30 apresentaram um pico em $12,5^\circ$, indicando que durante a hidrólise parte da celulose foi convertida em *Celulose II*. Os CNC-APS apresentam um maior IC do que a PA (material de partida), indicando que os componentes não celulósicos presentes na polpa foram removidos e que nanocristais isentos de impurezas (lignina) foram extraídos sem a necessidade do processo de branqueamento. O aumento do IC dos CNC-Us confirma que parte da celulose amorfa da celulose foi removida após o processo de ultrassom de alta intensidade. Este resultado está de acordo com o relatado na literatura, uma vez que o efeito da cavitação produzido pelo ultrassom tende a fragmentar preferencialmente a fração amorfa da celulose (LI; YUE; LIU, 2012).

Todos os cristais obtidos apresentaram tamanho médio de cristalito em torno de 5 nm, confirmando que as amostras apresentam pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica.

Os índices de cristalinidade encontrados para todas as amostras foram maiores do que os observados por Rosa (2010) (66%) e Fahma (2011) (57%) trabalhando com a fibra de coco. Estes resultados indicam que os processos de pré-tratamento foram eficientes na remoção de impurezas e consequentemente, aumentaram a acessibilidade da celulose para a extração dos

nanocristais. Todos os métodos de obtenção de nanocelulose estudados nesta dissertação reduziram consideravelmente o caráter amorfo dos nanocristais.

Tabela 11 Índice de cristalinidade e tamanho de cristalito para nanocelulose obtida pelo método I (CNC-30); II (CNC-60); III (CNC-APS) e IV (CNC-U_s).

Amostra	L₀₀₂ (d, nm)	%IC
CNC-30	4,81	89,26
CNC-60	4,94	93,66
CNC-APS	5,09	85,68
CNC-U _s	4,94	90,31

Fonte: o autor.

5.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

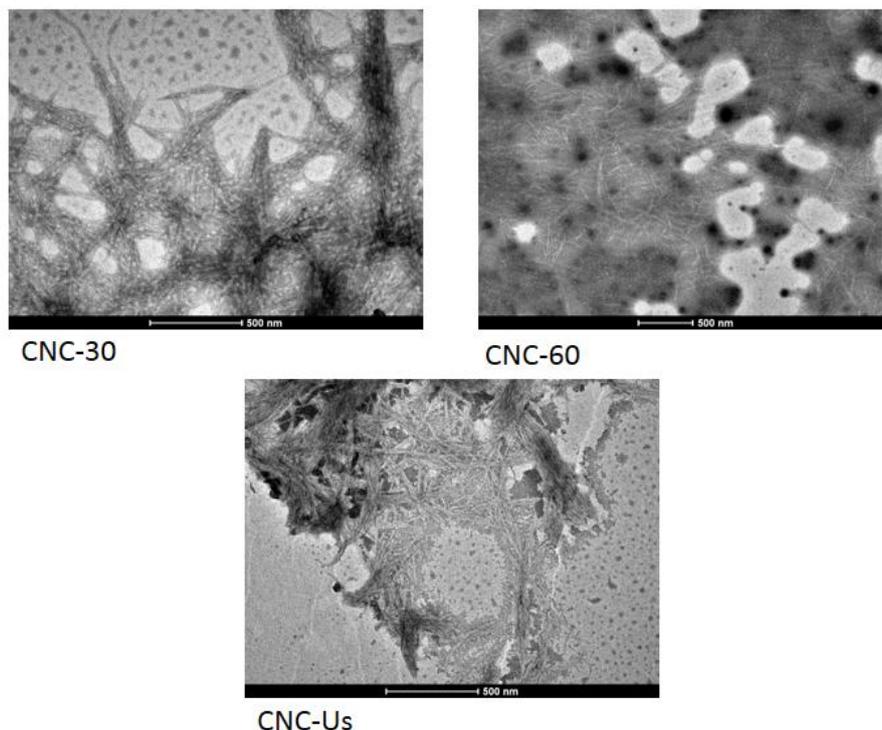
Devido a limitações operacionais só foi possível observar as nanoestruturas dos CNC-30, CNC-60 e CNC-U_s (figura 32). Os nanocristais apresentam estrutura agulhada e formação de agregados característicos da celulose cristalina. A tabela 12 mostra os dados de comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto dos nanocristais. Foi observado que os nanocristais CNC-60 apresentaram a maior razão de aspecto. Este resultado pode ser justificado devido as condições reacionais usadas. A alta concentração do ácido promoveu uma maior presença de cargas negativas na superfície dos CNC, minimizando a formação de agregados e consequentemente um menor diâmetro. Apesar da maior concentração de ácido em relação aos CNC-30, o tamanho dos cristais foi menos afetado, possivelmente devido ao menor tempo de reação e degradação dos cristais. Os CNC-U_s apresentaram uma forte tendência a forma agregados, este resultado pode ser justificado devido a ausência de cargas negativas da superfície dos nanocristais, como discutido na seção 5.4.1.

Tabela 12 Valores do comprimento (L), diâmetro (d) e razão de aspecto da nanocelulose.

Amostra	L (nm)	d (nm)	L/d
CNC-30	128±52	6,6±1,5	19
CNC-60	208±34	4,9±0,5	42
CNC-U _s	307±165	14,6±2,5	21

Fonte: o autor.

Figura 30 Microscopia eletrônica de transmissão para nanocelulose obtida pelo método I (CNC-30); II (CNC-60) e IV (CNC-U_s). Escala de 500 nm.



Fonte: o autor.

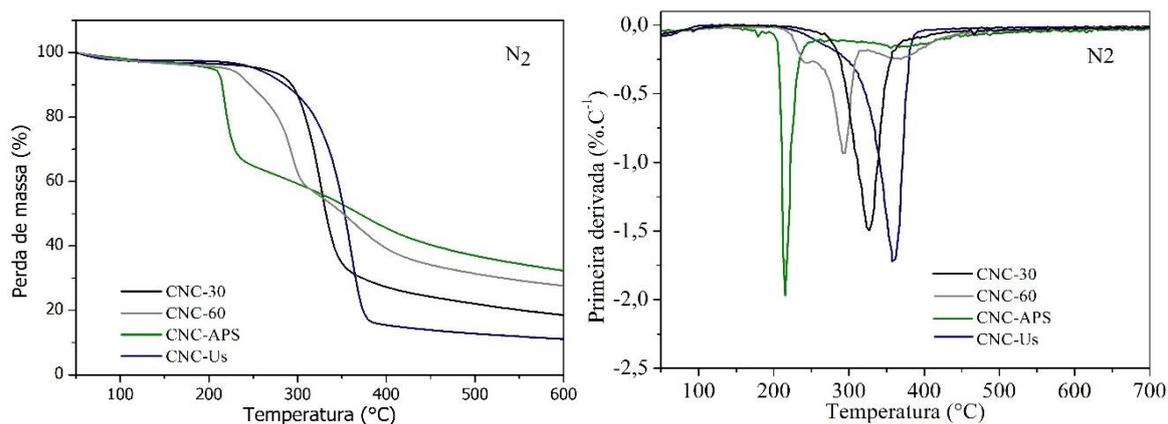
5.4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA/dTG em atmosfera inerte e oxidativa são mostradas na figura 31 e 32. Foi observado que com exceção dos CNC-U_s todos as outras amostras apresentaram uma menor estabilidade térmica que o material de partida em atmosfera inerte (tabela 13).

Para todas as amostras foi observado uma pequena perda de massa em temperaturas menores que 100°C associado à evaporação de água. Os CNC-30 apresentaram somente um evento de perda de massa em torno de 300°C correspondendo a 80,7% da massa original. Os CNC-60 apresentaram três eventos de perda de massa em torno de 227, 279 e 343°C correspondendo a 8,56, 31,03 e 31,62% da massa original, respectivamente. Foi observado que ambos apresentaram uma menor estabilidade térmica que a PC (tabela 5 pág. 48). A presença de grupos sulfatos devido a substituição de parte dos grupos hidroxila da celulose diminui a energia de ativação necessária para a degradação da celulose, deixando a amostra mais suscetível a reações de despolimerização, desidratação e decomposição térmica

(TEODORO *et al.*, 2011). A menor estabilidade e o maior número de eventos térmicos dos CNC-60 foram atribuídos a um maior esterificação da celulose com os grupos sulfato, entretanto análises complementares de grau de substituição e análise elementar são necessárias para confirmar essa hipótese.

Figura 31 Curvas de termogravimetria e sua primeira derivada para nanocelulose obtida pelo método I (CNC-30); II (CNC-60); III (CNC-APS) e IV (CNC-U_s) em atmosfera inerte.



Fonte: o autor.

Tabela 13 Eventos térmicos obtidos a partir das curvas de TGA/dTG em atmosfera inerte.

Amostras	1ª Evento			2ª Evento			3º Evento		
	m (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	m (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	m (%)	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)
CNC-30	80,73	300,57	326,88	-	-	-	-	-	-
CNC-60	8,56	227,81	243,45	31,03	279,74	293,40	31,62	343,68	369,51
CNC-APS	33,36	210,7	215,31	33,52	324,80	362,34	-	-	-
CNC-U _s	86,12	324,32	357,27	-	-	-	-	-	-

Fonte: o autor.

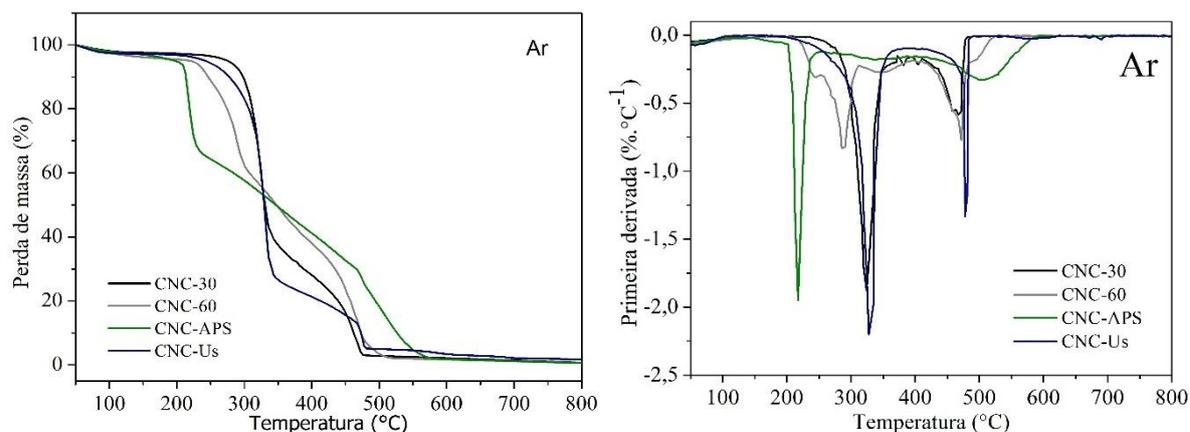
Os CNC-APS apresentaram dois eventos de perda de massa em torno de 210 e 324°C correspondendo a uma perda de massa de 33,36 e 33,52%, respectivamente. Hu (2014) comparando os CNC obtidos pelo método via APS e hidrólise ácida observou que os nanocristais obtidos da hidrólise oxidativa apresentaram uma maior estabilidade térmica em relação aos obtidos com ácido sulfúrico. A menor estabilidade térmica dos CNC-APS em relação aos CNC-30 e CNC-60 obtida neste trabalho foi atribuída a uma maior oxidação da celulose devido a severidade do processo (16 horas de reação), indicando que tempos reacionais menores devem ser testados.

Os CNC-U_s apresentaram somente um evento de perda de massa em torno de 324°C correspondendo a 86,12% da massa original. A maior estabilidade térmica dos CNC-U_s foi atribuída a ausência de grupos sulfatos em combinação com um alto índice de cristalinidade. Este comportamento é justificado pelo fato das reações de degradação térmica iniciarem nos domínios amorfos da celulose (CIOLACU; CIOLACU; POPA, 2011).

Nesta análise foi observado uma diminuição da temperatura inicial de degradação (T_{onset} – 1º evento) para todas as amostras em relação aos resultados em atmosfera inerte. As justificativas para o comportamento térmico dos CNC em atmosfera de ar sintético são semelhantes aos processos em atmosfera inerte.

As curvas de TGA/dTG em atmosfera de ar sintético apresentaram perfis semelhantes as curvas em atmosfera inerte. Estes resultados mostram que todos os CNC obtidos neste trabalho podem ser utilizados no processamento de nanocompositos em extrusoras, uma vez que, a temperatura de processamento para polímeros termoplásticos é acima de 200°C (CHEN et al., 2011).

Figura 32 Curvas de termogravimetria e sua primeira derivada para nanocelulose obtida pelo método I (CNC-30); II (CNC-60); III (CNC-APS) e IV (CNC-U_s) em atmosfera de ar sintético.



Fonte: o autor.

5.5 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA

Apresentam-se a seguir os resultados obtidos referentes à comparação ambiental entre os cenários de obtenção da nanocelulose da fibra de coco (item 4.7.1). A partir deste resultado realiza-se uma simulação considerando a queima da lignina e o uso dos efluentes para a produção de metano (item 5.3) e energia. Por fim, realiza-se uma comparação com o processo de obtenção da nanocelulose da fibra de coco descrito por Figueirêdo (2012).

5.5.1 Avaliação comparativa de inventário dos cenários de extração de nanocristais

Os dados mensurados das entradas (energia, água, matéria-prima e reagentes) e saídas (produtos, coprodutos e emissões) para cada cenário são mostrados na tabela 15. O cenário que apresentou o maior rendimento para a obtenção de 1 g de nanocelulose (calculado pela razão massa de fibra de coco/massa de nanocelulose) foi o cenário IV com aproximadamente 10,8%. Quando considerado o rendimento com base no aproveitamento da fibra para obtenção tanto de nanocelulose como de lignina $[(\text{nanocelulose} + \text{lignina})/\text{fibra de coco}]$ esse rendimento sobe para 20,3%. Como esperado, o cenário I apresentou o segundo maior rendimento de obtenção de nanocelulose e de aproveitamento da fibra (7,3 e 16,7%, respectivamente). O rendimento de obtenção de nanocelulose e aproveitamento da fibra do cenário III foi de 4,27 e 13,7%, respectivamente, enquanto que para o cenário II foi de apenas 3,94 e 13,4%, respectivamente. Estes resultados de rendimento complementam o observado no item 5.4.

O maior consumo de água ocorreu nos cenários I e II. Estes processos apresentam um alto consumo de água devido principalmente à etapa de diálise da nanocelulose com membranas de troca iônica. Nesta etapa, o material é colocado em membranas de diálise e imerso em um grande volume de água com o objetivo de remover impurezas. Dentre outros fatores, os cenários III e IV não contemplam a etapa de diálise e por isso apresentaram um menor consumo de água. O menor consumo de água no cenário III também está relacionado com o fato deste não precisar do processo de branqueamento da celulose. Para o cenário IV, o menor consumo de água pode ser justificado pelo maior rendimento deste processo, sendo necessário um menor consumo de água para a extração de impurezas e obtenção da nanocelulose.

O cenário com maior consumo de energia para a obtenção de 1 g de nanocelulose foi o cenário I. Este resultado não era esperado, uma vez que o cenário III demanda de um maior tempo de uso dos equipamentos, e é justificado devido o processo de alocação. Como dito anteriormente, na alocação, as emissões e o impacto ambiental são distribuídos proporcionalmente aos fluxos de saída, conforme a participação relativa de cada produto em cada processo unitário do sistema (ABNT, 2009). As etapas em comum para a obtenção da nanocelulose e da lignina (moagem e polpação acetosolv) foram alocadas proporcionalmente às massas destes dois produtos em todos os cenários. Conseqüentemente, para aqueles com um menor rendimento do produto principal (nanocelulose) e maior rendimento do coproduto (lignina) (cenários I, II e III), o uso da alocação direciona a culpa do alto consumo de energia do processo de obtenção da nanocelulose para a lignina. O fato do cenário I ter apresentado o

maior consumo é consequência da alocação (menor rendimento do coproduto dentre os cenários I, II e III) e do tempo reacional na etapa de hidrólise (6h).

Quando considerada a energia total necessária tanto a produção de nanocristais como de lignina, observa-se que os cenários II e III apresentam maior consumo. Isso se deve a maior quantidade de fibra necessária para atender ao fluxo de referência (1g de nanocelulose). Ou seja, quanto maior a massa que entra no processo, maior o tempo de uso dos equipamentos e maior o consumo de energia. Apesar do decenário IV (ultrassom de alta intensidade, item 4.4.4) demandar um maior consumo de energia para promover a formação das nanoestruturas de celulose sem o uso de reagentes químicos, este foi o cenário onde ocorreu o menor consumo de energia total (energia para obtenção da nanocelulose + energia para obtenção da lignina). Este resultado foi atribuído ao maior rendimento deste processo.

Os cenários I e II geraram as maiores cargas de DBO, DQO, fenol e fósforo total. Estes resultados foram atribuídos ao processo de branqueamento (ausente no cenário III) e uso do ácido sulfúrico, acarretando em uma maior emissão de matéria dissolvida nos efluentes. Foi observado que o cenário III apresentou uma elevada emissão de nitrogênio total em comparação com os outros cenários. Este resultado foi atribuído ao uso do APS (composto por íons amônio, NH_4^+). As cargas de nutrientes contribuem para a categoria de impacto eutrofização, indicando que o uso do APS deve estar vinculado com a recuperação e reuso do reagente ou tratamento do efluente dessa etapa (inceneração ou em uma estação de tratamento de águas). Os cenários II e III apresentaram os maiores valores de furfural e HMF, atribuídos a severidade do uso do ácido sulfúrico concentrado e ao APS (16 horas de reação). As cargas de fenol, HMF e furfural geram impactos na categoria toxicidade humana, novamente o cenário III apresenta um baixo desempenho ambiental nessa categoria.

Dentre os inventários realizados, o cenário IV apresentou o desempenho mais promissor em relação às suas características ambientais e técnicas. O baixo consumo de energia e água, assim como o menor consumo de insumos foi atribuído ao fato da etapa de obtenção dos nanocristais ser física e não química, como nos demais cenários, evitando perdas devido a reações paralelas e um maior rendimento.

Tabela 14 Dados do inventário de ciclo de vida da nanocelulose da fibra de coco para produção de 1g.

ENTRADAS					
	Unidade	Cenário I	Cenário II	Cenário III	Cenário IV
Fibra de coco	g	13,70	25,38	23,40	9,22
Ácido acético¹	g	127,90	236,68	218,34	86,23
HCl²	g	1,37	2,54	2,34	0,92
NaOH³	g	7,72	13,78	-	5,02
H₂O₂⁴	g	11,31	20,99	-	7,65
KOH⁵	g	2,04	3,79	-	1,38
H₂SO₄⁶	g	9,23	56,87	-	-
(NH₄)₂S₂O₄⁷	g	-	-	108,65	-
Água	L	6,43	8,80	1,89	1,67
Energia nanocelulose	MJ	3,2	1,84	1,98	1,87
Energia lignina	MJ	1,18	3,31	2,56	0,61
Energia total	MJ	4,38	5,15	4,54	2,48
SAÍDAS					
	Unidade	Cenário I	Cenário II	Cenário III	Cenário IV
DBO	g	3,63	5,67	2,82	2,63
DQO	g	3,28	3,88	1,95	1,74
Nitrogênio total	g	1,156.10 ⁻²	2,2.10 ⁻²	5,13	7,89.10 ⁻³
Fósforo total	g	1,366.10 ⁻³	2,518.10 ⁻³	8,026.10 ⁻⁴	9,255.10 ⁻⁴
Fenol	g	5,508.10 ⁻⁴	9,74.10 ⁻⁴	3,841.10 ⁻⁵	3,570.10 ⁻⁴
Furfural	g	0,2535	0,3101	0,3059	0,2065
HMF	g	3,415.10 ⁻³	4,177.10 ⁻³	4,12.10 ⁻³	2,781.10 ⁻³
Nanocelulose	g	1,00	1,00	1,00	1,00
Lignina	g	1,29	2,40	2,21	0,87

¹Acetic acid, without water, in 98% solution state/RER U - Ecoinvent

²Hydrochloric acid/ without water, in 30% solution state/RER U - Ecoinvent

³Sodium hydroxide, 50% in H₂O, production mix, at plant/RER U - Ecoinvent

⁴Hydrogen peroxide, without water, in 50% solution state/RER U - Ecoinvent

⁵Potassium hydroxide, market for/GLO U - Ecoinvent

⁶Sulfuric acid, production/RER U - Ecoinvent

⁷Ammonium sulfate, production/RER U – Ecoinvent

Fonte: o autor.

O inventário de ciclo de vida referente à produção de 1g de nanocelulose do cenário IVa e do estudo de ACV da fibra de coco, relatado por Figueirêdo *et al.* (2012), (considerado como referência) é mostrado na tabela 15. Comparando esses dois inventários, observa-se que o sistema de referência apresenta um maior consumo de insumos (água e energia) e maior carga poluente que o cenário IVa.

Tabela 15 Inventário de consumo e emissão total para a obtenção de 1 g de nanocelulose do cenário IVa e referência*.

ENTRADAS			
	Unidade	Cenário IVa	Referência*
Fibra de coco	g	9,22	16,61
Água	L	1,67	3,3.10 ⁴
Energia total	MJ	2,48	15,9
SAÍDAS			
	Unidade	Cenário IVa	Referência*
DBO	g	2,63	3.12
DQO	g	1,74	6.35
Nitrogênio total	g	7,89.10 ⁻³	0.009
Fósforo total	g	9,255.10 ⁻⁴	0.004
Fenol	g	3,570.10 ⁻⁴	0.1
Furfural	g	0,2065	0.151
HMF	g	2,781.10 ⁻³	0.08
Nanocelulose	g	1,00	1,00
Lignina	g	0,87	-

*(FIGUEIRÊDO et al., 2012)

Fonte: o autor.

Segundo Figueiredo (2012), a etapa de diálise foi a maior responsável pelo consumo de água no sistema referência. A diálise nesse sistema é realizada durante dias em fluxo contínuo de água em sistema aberto, ou seja, a água que entrava no sistema era descartada. No presente trabalho (cenário IVa) não foi realizada a etapa de diálise.

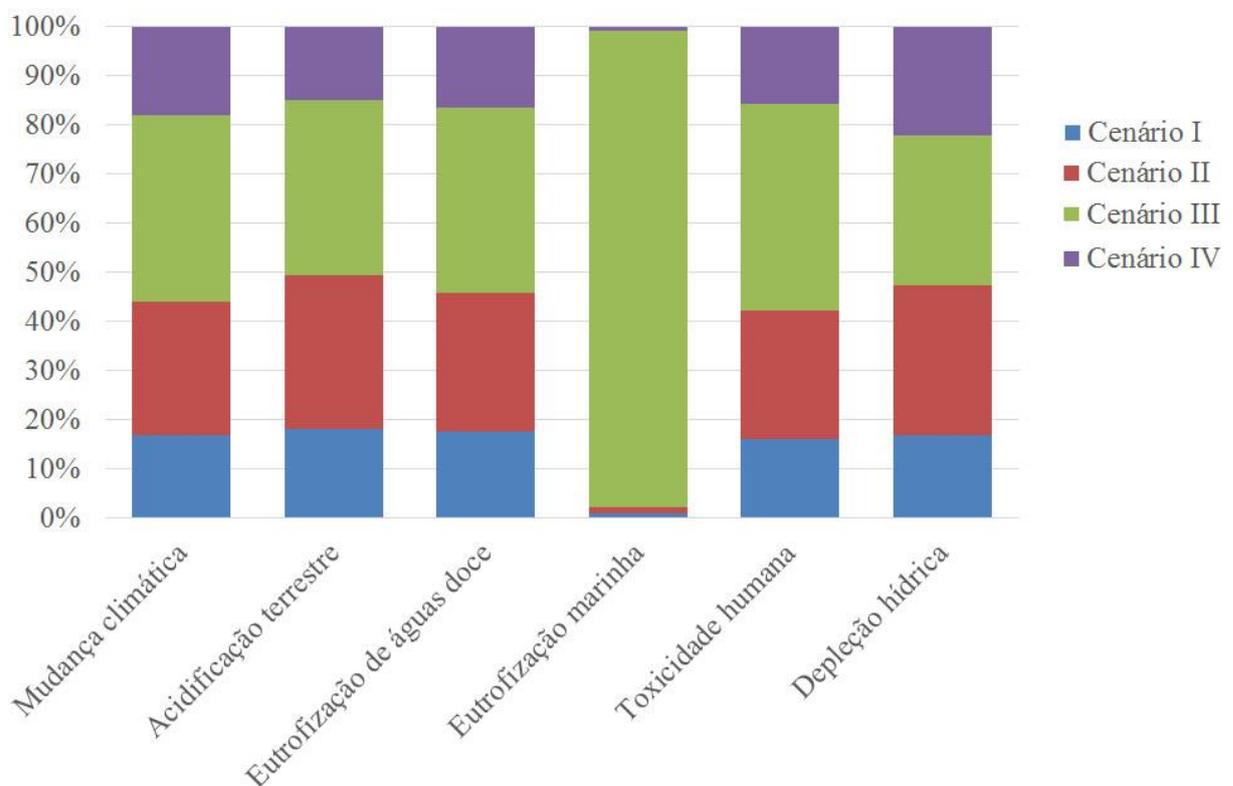
O consumo de energia para o sistema referência foi maior. Em relação ao consumo de energia, o cenário IVa tem a vantagem de ser utilizado para a obtenção de dois produtos (CNC-Us e LA), e apresentar um maior rendimento de aproveitamento da fibra de coco, aproximadamente 20% enquanto que para a Figueirêdo (2012) esse rendimento foi de apenas 6%.

Em relação aos dados de DQO, DBO, nutrientes, fenol, furfural e HMF o sistema de referência gerou maiores cargas que podem ser justificadas pela ausência da recuperação dos reagentes e pelo fato de somente a nanocelulose ser obtida nesse sistema.

5.5.2 Avaliação comparativa de impactos dos cenários de extração de nanocristais

A avaliação de impacto de ciclo de vida mostrou que os cenários I e IV foram os sistemas com o melhor desempenho ambiental (figura 33 e tabela 15).

Figura 33 - Impacto ambiental dos cenários estudados.



Fonte: o autor.

Tabela 15 - Resultados das categorias de impacto para todos os cenários considerado a produção de 1 g de nanocelulose.

Categoria de impacto	Unidade	Cenário I	Cenário II	Cenário III	Cenário IVa
Mudanças climáticas	kg CO ₂ eq	0,222	0,351	0,499	0,249
Toxicidade humana	kg 1,4-DB* eq	0,09	0,134	0,226	0,084
Acidificação	kg SO ₂ eq	8,81.10 ⁻⁴	1,16.10 ⁻³	1,39.10 ⁻³	4,93.10 ⁻⁴
Eutrofização de águas doces	kg P eq	6,98.10 ⁻⁵	9,77.10 ⁻⁵	1,38.10 ⁻⁴	5,86.10 ⁻⁵
Eutrofização marinha	kg N eq	4,22.10 ⁻⁵	6,54.10 ⁻⁵	5,19.10 ⁻³	3,23.10 ⁻⁵
Depleção hídrica	m ³	3,5	6,95	6,9	5,52

* Diclorobenzeno

Fonte: o autor.

De modo geral, a produção e distribuição da energia, produção do ácido acético e do APS foram os maiores responsáveis pelos impactos ambientais. Segundo Figueirêdo *et al.* (2012), o impacto ambiental da energia no processo de extração dos CNC é resultante da construção e operação das hidroelétricas, principal matriz energética brasileira. Apesar do reuso da solução acetosolv a quantidade de ácido acético ainda é bastante elevada. Isso ocorre devido a solução acetosolv usada durante a reação ser “nova”. Ou seja, somente na etapa de lavagem da polpa acetosolv a solução recuperada após rotaevaporação é utilizada (seção 4.2.2).

As etapas com maior contribuição para os impactos relacionadas ao uso do ácido acético são a polpação acetosolv e a recuperação da lignina. Estas etapas devem ser otimizadas pela redução da concentração da solução organosolv, uso de catalisadores mais eficientes que possibilitem a redução do tempo e maior rendimento de extração e recuperação da lignina. O uso de métodos combinados para remoção de hemiceluloses e lignina são outra possibilidade para melhorar o desempenho ambiental do sistema de extração de CNC da fibra de coco. Zamudio *et al.* (2014) separaram eficientemente as hemiceluloses e a lignina da madeira de *Paulownia* usando autohidrólise seguida de deslignificação com soda-antraquinona.

O alto impacto ambiental dos cenários II e III foi atribuído ao baixo rendimento de CNC obtidos, o que acarreta em uma maior demanda de energia, reagentes e água para a mesma unidade funcional. Para o cenário III foi observado ainda que a produção do APS possui uma contribuição maior que o ácido acético para todas as categorias de impacto.

Com base nessas observações, e ao fato do ácido sulfúrico necessitar de cuidados adicionais devido seu caráter corrosivo, o cenário IVa é o que apresenta o maior caráter sustentável. O cenário IVa apresentou as melhores características técnicas e ambientais, sendo selecionado para as etapas seguintes do trabalho, ou seja, considerando o aproveitamento energéticos dos coprodutos e o trabalho de referência.

De modo geral, foi observado que o macroprocesso de obtenção da nanocelulose não acarreta impactos ambientais significativos devido ao consumo de água e emissão de nutrientes. Entretanto, a produção e distribuição energética, assim como a produção do ácido acético e APS necessários para a obtenção de nanocristais acarretam impactos significativos.

5.5.3 Avaliação do efeito de diferentes alternativas de uso da lignina e efluentes no impacto dos nanocristais de celulose

Apesar da semelhança do PPM de ambos os efluentes, o uso do **efluente AB** contribui com a redução das emissões (DBO, DQO, nitrogênio total, fósforo total, fenol, furfural e HMF) em todos os processos anteriores a etapa de extração dos nanocristais (item 4.6). A energia máxima resultante da combustão da lignina e do CH₄ obtido da digestão anaeróbia do **efluente AB** é de 0,131 MJ. Ou seja, somente 5% da energia total necessária para a produção de 1 g de nanocelulose.

A tabela 16 apresenta os dados do impacto ambiental dos cenários Iva e IVb.

Tabela 16 Resultados das categorias de impacto para o cenário IVa e IVb considerado a produção de 1 g de nanocelulose.

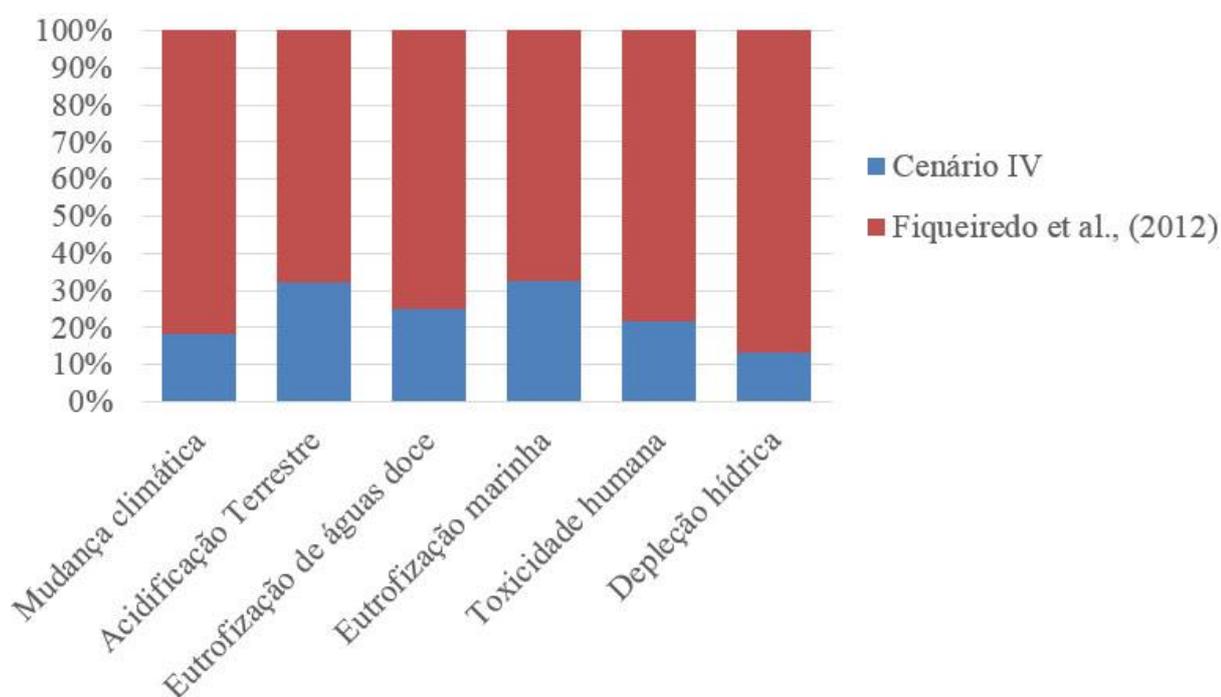
Categoria de impacto	Unidade	Cenário IVa	Cenário IVb
Mudanças climáticas	kg CO ₂ eq	0,249	0,287
Toxicidade humana	kg 1,4-Diclorobenzeno- eq	0,084	0,099
Acidificação	kg SO ₂ eq	4,93.10 ⁻⁴	6,68.10 ⁻⁴
Eutrofização de águas doces	kg P eq	5,86.10 ⁻⁵	7,05.10 ⁻⁵
Eutrofização marinha	kg N eq	3,23.10 ⁻⁵	3,17.10 ⁻⁵
Depleção hídrica	m ³	5,52	5,24

Fonte: o autor.

Apesar da redução das emissões em efluentes líquidos e do consumo de energia no cenário IVb, os impactos ambientais não apresentam diferenças significativas em relação ao cenário IVa. A fibra de coco apresenta um alto potencial para a obtenção de materiais avançados e inovadores a partir da lignina. Recomenda-se que o coproduto lignina faça parte do sistema de extração da nanocelulose, uma vez que o seu uso contribui para agregar valor e viabilizar o desenvolvimento de uma plataforma de produtos e processos da fibra de coco.

A Figura 34 mostra a comparação entre o cenário IVa e os resultados de Figueiredo *et al.*, (2012) para os CNC da fibra de coco.

Figura 34 - Impacto ambiental do cenário IVa e Figueiredo *et al.*, (2012).



Fonte: o autor.

O cenário IVa apresentou um melhor desempenho ambiental em todas as categorias de impacto estudadas. Entretanto, para chegar a esse resultado os dados levantados por Figueiredo *et al.*, (2012) foram inseridos novamente no *software Simapro 8.0.3* para a realização da comparação. Esse protocolo foi seguido devido ao *software Simapro 8.0.3* usar a base de dados ecoinvent V3.1, enquanto Figueiredo *et al.*, (2012) usaram a base de dados ecoinvent V2. Nesta versão, o balanço hídrico relacionado aos dados da produção de eletricidade das hidroelétricas foi atualizado e corrigido (PRE-SUSTAINABILITY, 2014). Devido a essas alterações o impacto

depleção hídrica de Figueiredo *et al.*, (2012) estava subestimado quando comparado com o cenário IVa.

A redução do impacto ambiental gerado pelo cenário IVa foi atribuído ao aproveitamento da lignina, maior rendimento de extração dos CNC e menor uso de água na etapa de diálise.

O processo desenvolvido no presente estudo melhorou não apenas aspectos ambientais, mas também técnicos da nanocelulose da fibra de coco em relação a Rosa *et al.*, (2010). A ACV foi crucial para melhorar o desempenho ambiental e técnico do sistema estudado, possibilitando visualizar oportunidades de melhorias e evitar problemas ambientais ainda na etapa de desenvolvimento de produtos em laboratório.

6 CONCLUSÃO

Foi obtido nanocristais de celulose a partir da fibra de coco com alta pureza, rendimento, estabilidade térmica, índice de cristalinidade, razão de aspecto e desempenho ambiental. Com o auxílio da ACV foi possível escolher uma combinação de processos com menor impacto ambiental (polpação acetosolv, branqueamento totalmente livre de cloro elementar e extração de nanocristais de celulose com ultrassom de alta intensidade), agregando conceitos de química verde e biorrefinaria para a nanocelulose da fibra de coco. Além de remover a lignina, o pré-tratamento usado possibilitou a recuperação de parte do coproduto lignina e dos reagentes. O uso da lignina para a obtenção de materiais avançados, em vez de sua queima, aumenta a competitividade da fibra de coco em relação a fibras ricas apenas em celulose. Os efluentes da polpação acetosolv e do branqueamento apresentaram boa biodegradabilidade e potencial de produção de metano anaeróbico em 30 dias de análise.

O sistema de extração de nanocristais de celulose com ultrassom de alta intensidade apresentou melhores características ambientais e técnicas que os outros sistemas estudados. Com base nas observações do estudo de ciclo de vida, foi possível aumentar o desempenho ambiental e técnico da extração de nanocristais em relação a outros trabalhos na literatura com a fibra de coco.

7 REFERÊNCIAS

ABREU, H. S. Estimativa por infravermelho da concentração da unidade estrutural beta-0-4 em ligninas de angiospermas tropicais. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 592–598, 1997.

ALILA, S. et al. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. **Industrial Crops and Products**, v. 41, n. 1, p. 250–259, jan. 2013.

ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 163–173, abr. 2014.

ARRIETA, M. P. et al. Multifunctional PLA-PHB/cellulose nanocrystal films: processing, structural and thermal properties. **Carbohydrate polymers**, v. 107, p. 16–24, 17 jul. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 14040: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura**. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e Orientações**. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

AZEREDO, H. M. C. et al. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 294–297, abr. 2012.

BAJPAI, P. **Bleach Plant Effluents from the Pulp and Paper Industry**. Heidelberg: Springer International Publishing, 2013. p. 88

BARBOSA, L. C. A. et al. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI CG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035–2041, 2008.

BECK, S.; BOUCHARD, J.; BERRY, R. Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 1, p. 167–72, 10 jan. 2011.

BILBA, K.; ARSENE, M.-A.; OUENSANGA, A. Study of banana and coconut fibers Botanical composition, thermal degradation and textural observations. **Bioresource technology**, v. 98, n. 1, p. 58–68, jan. 2007.

BLEDZKI, A. K.; MAMUN, A. A.; VOLK, J. Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 840–846, maio 2010.

BORTOLIN, A. et al. Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 31, p. 7431–9, 7 ago. 2013.

BRAUN, B.; DORGAN, J.; CHANDLER, J. Cellulosic nanowhiskers. Theory and application of light scattering from polydisperse spheroids in the Rayleigh– Gans– Debye regime. **Biomacromolecules**, p. 1255–1263, 2008.

BRÍGIDA, A. I. S. et al. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 832–838, 17 mar. 2010.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. CGEE | **Química Verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília: CGEE, p. 438

CHARREAU, H.; L. FORESTI, M.; VAZQUEZ, A. Nanocellulose Patents Trends: A Comprehensive Review on Patents on Cellulose Nanocrystals, Microfibrillated and Bacterial Cellulose. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 7, n. 1, p. 56–80, 1 jan. 2013.

CHEN, W. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p. 433–442, 15 jan. 2011.

CHENAMPULLI, S. et al. Cellulose nano-particles from Pandanus: viscometric and crystallographic studies. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 429–438, 28 nov. 2012.

CHIRAYIL, C.; MATHEW, L.; THOMAS, S. REVIEW OF RECENT RESEARCH IN NANO CELLULOSE PREPARATION FROM DIFFERENT LIGNOCELLULOSIC FIBERS. **Rev. Adv. Mater. Sci**, v. 37, p. 20–28, 2014.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Amorphous Cellulose – Structure and Characterization. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 45, n. 1-2, p. 13–21, 2011.

CORREA, D. S. et al. Nanostructured Conjugated Polymers in Chemical Sensors: Synthesis, Properties and Applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 9, p. 6509–6527, 1 set. 2014.

COSTA, A. G. **ESTRATÉGIAS DE PRÉ-TRATAMENTOS PARA A PRODUÇÃO DE METANO A PARTIR DOS RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS**. Universidade Federal do Ceará, 2013.

COSTA, A. G. et al. The use of thermochemical pretreatments to improve the anaerobic biodegradability and biochemical methane potential of the sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 363–372, jul. 2014.

CRISTÓVÃO, R. O. et al. Immobilization of commercial laccase onto green coconut fiber by adsorption and its application for reactive textile dyes degradation. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 72, n. 1-2, p. 6–12, out. 2011.

CUNHA, L. **Canal do Produtor - PepsiCo tenta aumentar consumo de água de coco**. Disponível em: <<http://www.canaldoprodutor.com.br/comunicacao/noticias/pepsico-tenta-aumentar-consumo-de-agua-de-coco>>. Acesso em: 27 jun. 2014.

DONG, S. et al. Synthesis and cellular uptake of folic acid-conjugated cellulose nanocrystals for cancer targeting. **Biomacromolecules**, v. 15, n. 5, p. 1560–7, 12 maio 2014.

EATON, A. D. et al. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association - APHA, 2005.

EDWARDS, J. V. et al. Peptide conjugated cellulose nanocrystals with sensitive human neutrophil elastase sensor activity. **Cellulose**, v. 20, n. 3, p. 1223–1235, 16 mar. 2013.

EKVALL, T.; FINNVEDEN, G. Allocation in ISO 14041—a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 9, n. 3, p. 197–208, jun. 2001.

FAHMA, F. et al. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p. 443–450, 28 dez. 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin e New York: Walter de Gruyter, 1984.

FIGUEIRÊDO, M. C. B. et al. Life cycle assessment of cellulose nanowhiskers. **Journal of Cleaner Production**, v. 35, p. 130–139, nov. 2012.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Food and Agriculture Organization of the United Nations. Statistical Database**. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/search/coconuts/E>>. Acesso em: 5 set. 2013.

GARVEY, C. J.; PARKER, I. H.; SIMON, G. P. On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 206, n. 15, p. 1568–1575, 5 ago. 2005.

GOEDKOOP, M. et al. **ReCiPe 2008, A Life Cycle Impact Assessment Method Which Comprises Harmonised Category Indicators at the Midpoint and the Endpoint Level**. 2009, first ed. Report I. Characterisation. Disponível em: <http://www.pre-sustainability.com/download/misc/ReCiPe_main_report_final_27-02-2009_web.pdf>.

GONÇALVES, F. A. et al. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies. **Fuel**, v. 131, p. 66–76, set. 2014.

GOUVEIA, E. R. et al. **Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar** Química Nova, 2009. Disponível em: <<http://www.scientificcircle.com/pt/50860/validacao-metodologia-caracterizacao-quimica-bagaco-cana/>>. Acesso em: 11 jul. 2014

GUINÉE, J. B.; HEIJUNGS, R. Calculating the influence of alternative allocation scenarios in fossil fuel chains. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 12, n. 3, p. 173–180, 17 jun. 2006.

HAAFIZ, M. K. M. et al. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate polymers**, v. 103, p. 119–25, 15 mar. 2014.

HENRIKKE, B.; TILLMAN, A.-M. **The Hitch Hiker's Guide To Lca**. Suécia: Lund: Studentlitteratur, 2004. p. 544

HU, Y. et al. Preparation of cellulose nanocrystals and carboxylated cellulose nanocrystals from borer powder of bamboo. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1611–1618, 20 mar. 2014.

HUA, K. et al. Translational study between structure and biological response of nanocellulose from wood and green algae. **RSC Advances**, v. 4, n. 6, p. 2892–2903, 9 dez. 2014.

ISO 14044:2006. Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. In: **International Organization for Standardization**. Switzerland: 2008.

ISOGAI, A. Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. **Journal of Wood Science**, v. 59, n. 6, p. 449–459, 18 set. 2013.

ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 71–85, jan. 2011.

JAYAPRABHA, J. S.; BRAHMAKUMAR, M.; MANILAL, V. B. Banana Pseudostem Characterization and Its Fiber Property Evaluation on Physical and Bioextraction. **Journal of Natural Fibers**, v. 8, n. 3, p. 149–160, jul. 2011.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 93–99, maio 2012.

JÚSTIZ-SMITH, N. G.; VIRGO, G. J.; BUCHANAN, V. E. Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials. **Materials Characterization**, v. 59, n. 9, p. 1273–1278, set. 2008.

KLEMM, D. et al. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1998. v. 1

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 50, n. 24, p. 5438–66, 6 jun. 2011.

KLÖPFER, W. The Hitch Hiker's Guide to LCA - An orientation in LCA methodology and application. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 11, n. 2, p. 142–142, 17 mar. 2006.

KOGA, H. et al. Transparent, conductive, and printable composites consisting of TEMPO-oxidized nanocellulose and carbon nanotube. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 4, p. 1160–5, 8 abr. 2013.

KOUTINAS, A. A. et al. Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 8, p. 2587–627, 21 abr. 2014.

KOYAMA, M. et al. Parallel-up structure evidences the molecular directionality during biosynthesis of bacterial cellulose. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 94, n. 17, p. 9091–9095, 19 ago. 1997.

LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 1 out. 2012.

LEUNG, A. C. W. et al. Characteristics and properties of carboxylated cellulose nanocrystals prepared from a novel one-step procedure. **Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 7, n. 3, p. 302–5, 7 fev. 2011.

LI, J. et al. Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 4, p. 1609–13, 6 nov. 2012.

LI, Q. et al. Nanocellulose Life Cycle Assessment. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, n. 8, p. 919–928, 5 ago. 2013a.

LI, W. et al. Nanocellulose fibrils isolated from BHKP using ultrasonication and their reinforcing properties in transparent poly (vinyl alcohol) films. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 8, p. 210, 14 jul. 2013b.

LI, W.; YUE, J.; LIU, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 19, n. 3, p. 479–85, maio 2012.

LI, YU. et al. High Yield Preparation Method of Thermally Stable Cellulose Nanofibers. **BioResources**, v. 9, n. 2014, p. 1986–1997, 2014.

LIGERO, P. et al. Delignification of Eucalyptus globulus saplings in two organosolv systems (formic and acetic acid). **Industrial Crops and Products**, v. 27, n. 1, p. 110–117, jan. 2008.

LIU, Y. et al. Understanding the toxicity of carbon nanotubes. **Accounts of chemical research**, v. 46, n. 3, p. 702–13, 19 mar. 2013.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1-2, p. 39–48, 1 abr. 2002.

M. TEIXEIRA, E. et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595–606, 12 fev. 2010.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 462–473, mar. 2014.

MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791–806, 15 jun. 2014.

MARTINS, C. R.; JESUS JUNIOR, L. A. DE. **Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional: panorama 2010**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2011., , 2011. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/897921>>. Acesso em: 27 jun. 2014

MATHEW, A. P. et al. Process scale up and characterization of wood cellulose nanocrystals hydrolysed using bioethanol pilot plant. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 212–219, jul. 2014.

MATTOS, A. L. A. et al. **Beneficiamento da casca de coco verde**. Disponível em: <http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2014.

MEDEIROS, E. S. et al. Synthesis, Characterization and Nanocomposite Formation of Poly(glycerol succinate-co-maleate) with Nanocrystalline Cellulose. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 2, p. 219–226, 16 fev. 2014.

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

MORAIS, J. P. S. et al. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate polymers**, v. 91, n. 1, p. 229–35, 2 jan. 2013.

MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149–159, 15 ago. 2007.

MORANDIM-GIANNETTI, A. A. et al. Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2563–2568, mar. 2012.

MUENSRI, P. et al. Effect of lignin removal on the properties of coconut coir fiber/wheat gluten biocomposite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 2, p. 173–179, fev. 2011.

NASCIMENTO, D. M. et al. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 456–463, set. 2014.

OKSMAN, K. et al. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 146–152, jan. 2011.

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. 1934–41, 3 jun. 2007.

PÄÄKKÖ, M. et al. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. **Soft Matter**, v. 4, n. 12, p. 2492, 11 nov. 2008.

PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. Examination of the lignin content in a softwood and a hardwood decayed by a brown-rot fungus with the acetyl bromide method and Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, n. 10, p. 2340–2346, 15 maio 2004.

PATTERSON, A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, nov. 1939.

PEREIRA, A. L. S. et al. Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 165–172, jun. 2014.

PRÉ-SUSTAINABILITY. SimaPro 8 What's new in 8.0.4. Disponível em: < <http://www.pre-sustainability.com/simapro-8-whats-new-in-804>>. Acesso em: 08 jun 2014.

REBOUILLAT, S.; PLA, F. State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 04, n. 02, p. 165–188, 11 abr. 2013.

REHMAN, N. et al. Cellulose and Nanocellulose from Maize Straw: An Insight on the Crystal Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 2, p. 252–259, 8 nov. 2013.

REIS, C. DOS S. et al. **FRUTAS DO BRASIL - Coco Pós-colheita**. p. 76

REZAYAT, M. et al. Green One-Step Synthesis of Catalytically Active Palladium Nanoparticles Supported on Cellulose Nanocrystals. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1241–1250, 5 maio 2014.

ROCHA, G. J. M. et al. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 274–279, jan. 2012.

ROSA, M. F. et al. Biodegradable composites based on starch/EVOH/glycerol blends and coconut fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, n. 2, p. 612–618, 2008.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83–92, maio 2010.

SANTOS, M. et al. Study of the storage conditions of the sugarcane bagasse through thermal analysis. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 507–511, 2011.

SANTOS, T. M. et al. Fish gelatin films as affected by cellulose whiskers and sonication. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 113–118, dez. 2014.

SARALEGI, A. et al. From elastomeric to rigid polyurethane/cellulose nanocrystal bionanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 88, p. 39–47, nov. 2013.

SCHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual review of plant biology**, v. 61, p. 263–89, 4 jan. 2010.

SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. **Manual de análises físico-químicas de águas de abastecimento e residuárias**. Campina Grande: O Autor, 2001. p. 226

SINGH, R. et al. A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 713–728, abr. 2014.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 13 dez. 2010.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**. New York: Academic Press Inc., 1981. p. 223

SOARES, S.; CAMINO, G.; LEVCHIK, S. Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper. **Polymer Degradation and Stability**, v. 49, n. 2, p. 275–283, jan. 1995.

SOTO, M.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up. **Water Research**, v. 27, n. 8, p. 1361–1376, ago. 1993.

SOUDHAM, V. P. et al. Acetosolv delignification of marabou (*Dichrostachys cinerea*) wood with and without acid prehydrolysis. **Forestry Studies in China**, v. 13, n. 1, p. 64–70, 4 fev. 2011.

SOUSA, F. W. et al. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal of environmental management**, v. 91, n. 8, p. 1634–40, ago. 2010.

SOUZA, N. F. **Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê**. 2014. Dissertação - Departamento de engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

TEIXEIRA, E. DE M. et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595–606, 12 fev. 2010.

TEIXEIRA, E. DE M. et al. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63–66, jan. 2011.

TEODORO, K. B. R. et al. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280–285, 2011.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate polymers**, v. 89, n. 1, p. 80–8, 5 jun. 2012.

UETANI, K.; YANO, H. Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 2, p. 348–53, 14 fev. 2011.

VAN DAM, J. E. G. et al. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 2, p. 96–104, set. 2006.

VAN PARIJS, F. R. D. et al. Modeling lignin polymerization. I. Simulation model of dehydrogenation polymers. **Plant physiology**, v. 153, n. 3, p. 1332–44, 1 jul. 2010.

VILLAVERDE, J. J.; LIGERO, P.; DE VEGA, A. Applicability of Short Totally Chlorine Free Bleaching Sequences to Miscanthus x giganteus Organosolv Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 9847–9851, 7 set. 2011.

WANG, Y.; CAO, X.; ZHANG, L. Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics. **Macromolecular bioscience**, v. 6, n. 7, p. 524–31, 14 jul. 2006.

WU, C. Z. AND Q. **Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications**. InTech, 2012.

XIONG, R. et al. Facile synthesis of tunable silver nanostructures for antibacterial application using cellulose nanocrystals. **Carbohydrate polymers**, v. 95, n. 1, p. 214–9, 5 jun. 2013.

XU, F. et al. Characterisation of degraded organosolv hemicelluloses from wheat straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 8, p. 1880–1886, ago. 2006.

XU, Y.; LI, K.; ZHANG, M. Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, n. 1-3, p. 255–263, jul. 2007.

ZAMUDIO, M. A. M.; ALFARO, A.; ALVA, H. E.; GARCÍA, J. C.; GARCÍA-MORALES, M.; LÓPEZ, F. Biorefinery of paulownia by autohydrolysis and soda-anthraquinone delignification process. Characterization and application of lignin. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 2014.

ZHOU, Y. M. et al. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 10, p. 794–804, 1 ago. 2012.