

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

ANA CLAUDIA CARNEIRO DA SILVA BRAID

**AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO AMBIENTAL DE FILMES
BIONANOCOMPÓSITOS UTILIZANDO AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA**

**FORTALEZA
2016**

ANA CLAUDIA CARNEIRO DA SILVA BRAID

AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DE FILMES NANOCOMPÓSITOS

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Área de Concentração: Instrumentos de Gestão.

Orientador: Prof. Dr. Adeildo Cabral da Silva

Co-Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Clea Brito de Figueirêdo.

FORTALEZA

2016

ANA CLAUDIA CARNEIRO DA SILVA BRAID

AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DE FILMES NANOCOMPÓSITOS

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adeildo Cabral da Silva (Orientador)
Instituto Federal do Ceará - IFCE

Prof.^a Dr.^a Maria Clea de Brito Figueirêdo (Co-orientadora)
EMBRAPA Agroindústria Tropical

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

Prof. Dr. Gemelle Oliveira Santos (Examinador)
Instituto Federal do Ceará - IFCE

À minha amada família, pela solidez de princípios, que sempre me guiaram pelo caminho do amor, carinho, respeito, responsabilidade, confiança e solidariedade.

AGRADECIMENTOS

À Deus, o autor da minha fé, que rege com poder e muito amor todos os meus passos.

Aos meus amados e incansáveis pais, Luiz Brito e Ana Carneiro, que nunca desistiram de mim, e que são co-participantes em tudo que eu faço. A presença e o amor de vocês são essenciais na minha vida.

Ao meu amado esposo Luiz Eduardo Braid, que me ama nos momentos mais difíceis. Esta conquista também é sua!

Ao meu amor maior, meu filho, Matheos Braid. Filho, você enobrece a minha existência. Tudo por você e para você.

Ao meu irmão, Henrique Sávio, pelo encorajamento e pelo orgulho sempre presente no seu olhar.

À minha querida cunhada, Michele Bloc e aos meus queridos sobrinhos Pedro Henrique e Ana Beatriz Carneiro. Vocês enchem a minha vida de sorrisos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adeildo Cabral da Silva, por ser exemplo de perseverança.

À minha querida Co-Orientadora, Prof.^a Dr.^a Clea Brito de Figueirêdo, por sempre acreditar em mim e por ser inspiração na minha vida.

À querida Prof.^a Dr.^a Morsyleide de Freitas Rosa, pelas valiosíssimas contribuições durante todo o processo de elaboração deste trabalho.

À querida Dr.^a Viviane Barros, pelo companheirismo e pelas observações sempre tão pertinentes.

Ao meu querido amigo, Diego Magalhães. Seu otimismo e serenidade me acompanharam durante os momentos mais difíceis deste trabalho. Você foi essencial, muito obrigada!

As minhas queridas amigas “acvistas”, Amanda Ferreira, Tayanne Lima, Ana Lídia. Vocês me ajudaram a “ver o sol”. O dia com vocês é muito mais fácil.

À Embrapa Agroindústria Tropical por toda estrutura proporcionada para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelos recursos concedidos.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito, nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

Filmes bionanocompósitos vêm sendo de especial interesse para a indústria de embalagens devido as características ambientais e funcionais desses novos produtos. Há uma vasta variedade de combinações possíveis entre matriz/carga, possibilitando a criação de diversos filmes com funções semelhantes. Este trabalho utiliza a avaliação do ciclo de vida como ferramenta de tomada de decisão quanto a melhor combinação matriz/carga, em termos ambientais, para desenvolvimento de filmes. As matrizes estudadas são amido de milho, gelatina da pele da tilápia, e poli ácido láctico (PLA), e para função de carga, nanocristais de celulose (NCC) obtidos a partir da fibra da casca do coco verde, línter de algodão, fibra de algodão e fibra do mesocarpo do dendê. Assim, são comparados os impactos ambientais de ciclo de vida dos seguintes filmes: i) Amido/NCC coco (AmC); ii) Amido/NCC línter (AmL); iii) Amido/NCC algodão (AmA); iv) Amido/ NCC dendê (AmD); v) Gelatina/NCC coco (GelC); vi) Gelatina/NCC línter (GelL); vii) Gelatina/NCC algodão (GelA); viii) Gelatina/NCC dendê (GelD); ix) PLA/NCC coco (PLAC); x) PLA/NCC dendê (PLAD). A fronteira do sistema estabelecida é do berço ao portão, com unidade funcional de 100g de filme. Os inventários da gelatina e dessas cargas foram levantados em laboratórios, sendo a quantidade de NCC estabelecida pela teoria de percolação. Os dados referentes a produção de amido e glicerol, usado como plastificante, foram extraídos doecoinvent v.3. Os impactos foram analisados com o método Recipe (H) para as categorias mudança climática, eutrofização hídrica, acidificação terrestre e depleção hídrica, e para as categorias de impacto ecotoxicidade, toxicidade humana cancerígena e não cancerígena, o método Usetox. A análise de incerteza utiliza o método de Monte Carlo. Os resultados da avaliação comparativa de impactos baseada em valores médios mostram que o compósito PLAD apresenta maior impacto em cinco das sete categorias estudadas, seguido do filme PLAC. O compósito com melhor desempenho ambiental é GelC, com menores impactos nas categorias acidificação terrestre, eutrofização hídrica, toxicidade humana, não câncer e ecotoxicidade. Foi realizada análise de dominância e observado que o processo que mais contribuía para os impactos dos filmes a base de PLA era a produção do solvente triclorometano, e para os demais filmes, a obtenção dos NCC, pela produção dos reagentes ácido acético e peróxido de hidrogênio. Logo, foi realizada a análise de 3 cenários – substituição parcial de clorofórmio por cetona para os filmes a base de PLA, substituição do ácido acético por etanol para a obtenção dos NCC de coco e dendê e diminuição da concentração de peróxido de hidrogênio em uma das fases de obtenção dos NCC de dendê. Houve diminuição em até 62% nos impactos dos filmes, no entanto não existiu alteração na ordem de impacto dos filmes. A análise de erro dos bionanocompósitos com melhor e pior desempenho ambiental, considerando um nível de significância de 95%, confirmou o resultado da avaliação de impacto nas categorias eutrofização, acidificação terrestre e mudança climática. Nas categorias restantes não existiu diferença estatística entre os dois produtos.

Palavras-chave: Avaliação ambiental. Bionanocompósitos. Nanocristais de celulose.

ABSTRACT

Bionanocomposite films have been of particular concern in the packaging industry due to the environmental and functional characteristics of these new products. There is a wide variety of possible combinations of matrix/filler, enabling the creation of several films with similar functions. This work uses the life cycle assessment as a decision-making tool for developing films with the best combination matrix /filler, in terms of environmental performance. The matrices studied are corn starch, gelatin from tilapia skin, and poly lactic acid (PLA), and for load function, cellulose nanocrystals (NCC) obtained from the fiber of coconut shell, cotton linter, cotton fiber and palm mesocarp fiber were used. Thus, the lifecycle environmental impacts of the following films were compared: i) Starch / NCC coconut (AmC); ii) Starch / NCC linter (AmL); iii) Starch / NCC cotton (AmA); iv) Starch / NCC palm (AmD); v) Gelatin / NCC coconut (GelC); vi) Gelatin / NCC linter (GelL); vii) Gelatin / NCC cotton (GelA); viii) Gelatin / NCC palm (GelD); ix) PLA / NCC coconut (PLAC); x) PLA / NCC palm (PLAD). The system boundary is established from cradle to gate, with functional unit of 100 g of film. The inventories of gelatin and of the loadings were obtained in laboratory, and the amount of NCC was established by percolation theory. Data for production of starch and glycerol, used as plasticizer, were taken from the ecoinvent v.3. The impacts were analyzed by Recipe (H) method for the categories: climate change, water eutrophication, terrestrial acidification and water depletion, and by Usetox method to assess the categories of ecotoxicity, carcinogenic and not carcinogenic human toxicity. The uncertainty analysis uses the Monte Carlo method. The results of the comparative impact assessment based on average values show that the composite PLAD has greater impacts in five of the seven categories studied, followed by PLAC film. The composite with the best environmental performance is GelC, with lower impacts in the categories of terrestrial acidification, water eutrophication, not carcinogenic human toxicity and ecotoxicity. Dominance analysis was performed and observed that the process that most contributed to the impact of PLA-based film was the production of trichloromethane solvent, and other films, obtaining the NCC, the production of reagents acetic acid and hydrogen peroxide. Therefore, the analysis of 3 scenarios was performed - the partial replacement for ketone chloroform to films PLA base, replacing acetic acid with ethanol to obtain the coconut NCC and palm oil and decrease in hydrogen peroxide concentration in one of stages of obtaining the NCC palm. There was a decrease in up to 62% on the impacts of the films, however there was no change in the films impact order. The error analysis of bionanocomposites with best and worst environmental performances, considering a 95% significance level, confirmed the result of the impact assessment for eutrophication, terrestrial acidification and climate change categories. In the other categories, there wasn't statistical difference between both products.

Keywords: Environmental assessment. Nanocomposites. Cellulose nanocrystals.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Empresas e instituições que utilizam o conceito de ciclo de vida.....	23
Quadro 2 - Descrição simplificada das categorias de impacto escolhidas para este estudo.....	30
Quadro 3 - Algumas fontes de NCC a partir de fibras lignocelulósicas.....	43
Quadro 4 - Categorias de impacto, unidade de medida e indicadores.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores constituintes do inventário obtidos por fontes secundárias.....	53
Tabela 2 -	Razão de aspecto dos NCC.....	54
Tabela 3 -	Valores do limite teórico de percolação para os diferentes NCC estudados.....	56
Tabela 4 -	Fração mássica de NCC para cada bionanocompósito estudado...	57
Tabela 5 -	Inventário para obtenção dos filmes utilizando a matriz Amido...	57
Tabela 6 -	Inventário para obtenção dos filmes utilizando a matriz PLA.....	57
Tabela 7 -	Inventário para obtenção dos filmes utilizando a matriz Gelatina	58
Tabela 8 -	Valores de L/D e ϕ_v (%) para NCC a partir de diversas fontes....	59
Tabela 9 -	Valores de emissões dos 10 compósitos por categoria de impacto.....	62
Tabela 10 -	Valores de emissões e percentual de diminuição e aumento das emissões dos filmes nanocompósitos nas condições dos cenários propostos e condições originais por categoria de impacto.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Escopo da ACV de um produto.....	22
Figura 2 -	Fases de uma ACV.....	24
Figura 3 -	Etapas esquemáticas a partir dos resultados do inventário à AICV em níveis de ponto médio (<i>midpoint</i>) e ponto final (<i>endpoint</i>).....	27
Figura 4 -	Elementos da avaliação de impactos.....	27
Figura 5 -	Parte do ICV e categorias de impacto para exemplo das sacolas de algodão.....	31
Figura 6 -	Esquema de organização das fibras lignocelulósicas.....	42
Figura 7 -	Formação de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose e imagem de diferença de contraste de fase de microscopia de força atômica (AFM).....	44
Figura 8 -	Processo simplificado de obtenção de nanocristais de celulose do coco.....	46
Figura 9 -	Processo simplificado de obtenção de nanocristais de celulose do coco de melhor desempenho ambiental.....	46
Figura 10 -	Combinações realizadas a partir de diferentes matrizes poliméricas e nanocristais de celulose.....	51
Figura 11 -	Sistema de produto em estudo.....	52
Figura 12 -	Filmes nanocompósitos em ordem crescente de impacto.....	63
Figura 13 -	Filmes nanocompósitos em ordem crescente de impacto nas condições proposta pelos cenários e condições de referência	77

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 -	Avaliação de impacto dos 10 bionanocompósitos estudados.....	59
Gráfico 2 -	Análise de incerteza para os compósitos PLAD (A) e GelC (B).....	61
Gráfico 3 -	Análise de dominância do filme GelC.....	62
Gráfico 4 -	Análise de dominância do filme PLAD.....	63
Gráfico 5 -	Análise de dominância do filme PLAC.....	67
Gráfico 6 -	Análise de dominância do filme AmA.....	67
Gráfico 7 -	Análise de dominância do filme AmC.....	68
Gráfico 8 -	Análise de dominância do filme AmD.....	68
Gráfico 9 -	Análise de dominância do filme AmL.....	69
Gráfico 10 -	Análise de dominância do filme GelA.....	69
Gráfico 11 -	Análise de dominância do filme GelD.....	70
Gráfico 12 -	Análise de dominância do filme GelL.....	70
Gráfico13 -	Avaliação comparativa dos compósitos PLAD com cenários propostos e PLAD com condições originais do estudo.....	72
Gráfico 14 -	Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme AmC.....	73
Gráfico 15 -	Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme AmD.....	73
Gráfico 16 -	Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme GelC.....	74
Gráfico 17 -	Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme GeID.....	74
Gráfico 18 -	Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme AmD.....	76
Gráfico 19 -	Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme GeID.....	76
Gráfico 20 -	Análise de incerteza para os compósitos com maior (PLAD) e menor (GelC) impacto nas condições propostas pelos cenários.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT -	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACV -	Avaliação de Ciclo de Vida
AEE -	Avaliação Ambiental Estratégica
AFM -	Microscopia de Força Atômica
AIA -	Avaliação de Impacto Ambiental
AICV -	Avaliação de Impactos de Ciclo de Vida
AmA -	Amido/ nanocristais de celulose de algodão
AmC -	Amido/ nanocristais de celulose de coco
AmD -	Amido/ nanocristais de celulose de dendê
AmL -	Amido/ nanocristais de celulose de línter
CB -	Celulose Bacteriana
CMMAD -	Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento
CMS -	Carne Mecanicamente Separada
CONAMA -	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTU -	Unidades Tóxicas Comparativas
EIA -	Estudo de Impacto Ambiental
EMBRAPA -	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EUA -	Estados Unidos da América
FV -	Fibra de Vidro
GEE -	Gases de Efeito Estufa
GelA -	Gelatina/ nanocristais de celulose de algodão
GelC -	Gelatina/ nanocristais de celulose de coco
GelD -	Gelatina/ nanocristais de celulose de dendê
GelL -	Gelatina/ nanocristais de celulose de línter
ICV -	Inventário do Ciclo de Vida
IPCC -	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
ISO -	Organização Internacional para Padronização
LDPE -	Polietileno de Baixa de Densidade
NBR -	Norma Brasileira
NCC -	Nanocristais de Celulose
PAF -	Fração Potencialmente Afetada

PBAT -	Poli (butileno adipato – co – tereftalato)
PBS -	Poli (Succinato de Butileno)
PCL -	Policaprolactona
PET -	Tereftalato de Polietileno
PHB -	Poli-Hidroxibutirato
PLA -	Poli Ácido Lático
PLAC -	Poli Ácido Lático/ nanocristais de celulose de coco
PLAD -	Poli Ácido Lático/ nanocristais de celulose de dendê
PNMA -	Política Nacional do Meio Ambiente
PP -	Polipropileno
PPPs -	Políticas, Planos e Projetos
RIMA -	Relatório de Impacto Ambiental
SETAC -	Sociedade de Toxicologia e Química Ambiental

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Geral	18
2.2 Específicos	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 Desenvolvimento sustentável	19
3.2 Avaliação de impacto ambiental	20
3.3 Avaliação do ciclo de vida	21
<i>3.3.1 Fases da avaliação do ciclo de vida</i>	23
<i>3.3.1.1 Objetivo e escopo</i>	24
<i>3.3.1.2 Inventário do ciclo de vida</i>	24
<i>3.3.1.3 Avaliação de impactos de ciclo de vida (AICV)</i>	25
<i>3.3.1.3.1 Seleção das categorias de impacto</i>	28
<i>3.3.1.3.2 Classificação</i>	30
<i>3.3.1.3.3 Caracterização</i>	31
<i>3.3.1.3.4 Normalização</i>	32
<i>3.3.1.3.5 Agrupamento</i>	32
<i>3.3.1.3.6 Ponderação</i>	33
<i>3.3.1.3.7 Análise de qualidade de dados</i>	33
<i>3.3.1.4 Interpretação</i>	34
3.4 Bionanocompósitos	34
3.5 Avaliação do ciclo de vida de bionanocompósitos	36
3.6 Matrizes poliméricas	38
<i>3.6.1 Poli (ácido lático) (PLA)</i>	38
<i>3.6.2 Amido</i>	39
<i>3.6.3 Gelatina</i>	40
3.7 Nanocristais de celulose	42
3.8 Teoria da percolação	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 Composição dos filmes bionanocompósitos	50
4.2 Função da tecnologia, unidade funcional e escopo do estudo	52

4.3 Coleta de dados de inventário.....	53
<i>4.3.1 Filmes bionanocompósitos.....</i>	<i>53</i>
<i>4.3.2 Matrizes poliméricas.....</i>	<i>53</i>
<i>4.3.3 Nanocristais de celulose.....</i>	<i>53</i>
<i>4.3.4 Cálculo das frações de nanocristais de celulose.....</i>	<i>54</i>
4.4 Avaliação de impactos.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 Limite teórico de percolação.....	56
5.2 Inventários dos filmes bionanocompósitos.....	57
5.3 Avaliação de impactos.....	59
5.4 Análise de dominância.....	64
<i>5.4.1 Filme GelC.....</i>	<i>64</i>
<i>5.4.2 Filme PLAD.....</i>	<i>65</i>
<i>5.4.3 Demais Filmes.....</i>	<i>66</i>
5.5 Análise de cenários.....	71
<i>5.5.1 Cenário A (alternativa de produção de filmes com PLA).....</i>	<i>71</i>
<i>5.5.2 Cenário B (alternativa de produção de NCC de dendê e coco).....</i>	<i>72</i>
<i>5.5.3 Cenário C (alternativa de produção de NCC de dendê).....</i>	<i>75</i>
<i>5.5.4 Análise de incerteza (Cenários).....</i>	<i>79</i>
6 CONCLUSÕES.....	81
REFERÊNCIAS.....	82
APÊNDICE A - Memorial de cálculo para fração mássica mínima teórica...	93
APÊNDICE B – Gráficos de análise de incerteza	94

1 INTRODUÇÃO

O século XX assistiu ao nascimento de uma nova classe de materiais, os polímeros sintéticos a base de derivados do petróleo. Estes, atendem a uma grande demanda de diversos seguimentos de mercado como agricultura, eletroeletrônicos, indústria automotiva, construção civil, embalagens, entre outros (GANDINI; BELGACEN, 2008; AZEREDO *et al.*, 2014a).

Segundo a *Plastics Europe*, empresa de consultoria europeia, no ano de 2014 foram produzidos 311 milhões de toneladas de plásticos no mundo. Somente na Europa a produção foi de 59 milhões de toneladas, onde 39,5% dos plásticos produzidos foram utilizados pelas indústrias de embalagens.

Com a iminente escassez dos recursos fósseis, distribuição desigual, e preços progressivamente mais caros, produtos alternativos aos polímeros provenientes de fonte de petróleo vêm sendo cada vez mais estudados pela comunidade científica. Os polímeros oriundos de recursos renováveis, entendendo-se que é renovado a curto prazo, não geoquimicamente, apresentam-se como materiais potencialmente disponíveis e capazes de substituição parcial dos poliméricos sintéticos. Dentro desse contexto, os filmes bionanocompósitos vêm sendo de especial interesse para a indústria de embalagens devido as características ambientais e funcionais desses novos produtos (AZEREDO *et al.*, 2014a).

Os bionanocompósitos são definidos como compósitos poliméricos que possuem ao menos uma das suas fases constituintes, matriz e carga, provenientes de fontes renováveis, sendo a carga em tamanho nanométrico (umas das dimensões menor que 100nm) (DUFRESNE, 2008).

A matriz é o componente mais flexível do compósito, podendo ser proveniente de diversas fontes orgânicas como amido, purê de frutas, goma de cajueiro, ácido láctico, colágeno, gelatina e derivados do petróleo. Já como carga, pode-se citar os nanocristais de celulose, objeto deste estudo, que são domínios cristalinos de alta resistência, que podem ser obtidos a partir de diversas fontes, como celulose bacteriana, tunicina (proveniente dos tunicados) e fibras vegetais lignocelulósicas (SILVA, D'ALMEIDA, 2009; DUFRESNE; SIQUEIRA; BRAS, 2011).

Os recursos renováveis estão aptos a fornecer uma rica variedade de polímeros

e materiais de reforço. Logo, há uma vasta variedade de combinações possíveis, possibilitando a criação de diversos produtos com funções semelhantes (DUFRESNE, 2008; GANDINE; BELGACEM, 2008). Entretanto, com o maior compromisso de empresas e consumidores com a produção e consumo sustentáveis, estudos mostrando o desempenho ambiental de produtos são fundamentais ainda na etapa de seu desenvolvimento tecnológico, objetivando melhorias no processo e um produto menos impactante ao meio ambiente (FIGUEIREDO, 2008).

Logo, para que bionanocompósitos sejam caracterizados como produtos com um bom desempenho ambiental, é importante analisar aspectos ambientais relevantes na escolha da melhor matéria-prima, matriz polimérica e nanocristais de celulose para a sua obtenção, identificando-se pontos críticos e oportunidades de redução dos impactos ambientais potenciais.

Dentre os métodos de avaliação de impacto ambiental disponíveis, destaca-se o de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) por ser direcionado a avaliação de produtos e processos tecnológicos. O método de ACV considera desde a etapa de extração das matérias-primas, produção, uso e descarte final do produto, permitindo um estudo amplo dos impactos ambientais de produtos, dentre os quais, os bionanocompósitos.

A avaliação ambiental de biomateriais e de nanomateriais como nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e nanocelulose já estão disponíveis. Entretanto, estudos de impacto ambiental de bionanocompósitos, ainda não estão disponíveis (VINK *et al.*, 2003; KHANNA *et al.*, 2008; SINGH *et al.*, 2008; MADIVAL *et al.*, 2009; FIGUEIRÊDO *et al.*, 2012; KENDALL, 2012; KOLLER *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2013; ARVIDSSON *et al.*, 2015).

Diante da indisponibilidade de estudos de avaliação de impacto dessa inovação, este trabalho utiliza a avaliação do ciclo de vida como ferramenta de tomada de decisão quanto a melhor combinação matriz/carga, em termos ambientais, para desenvolvimento de filmes bionanocompósitos a base de amido de milho, gelatina de Tilápia e PLA, com reforço de nanocristais de celulose provenientes das fibras da casca do coco verde, algodão, línter de algodão e mesocarpo do dendê.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Aplicar a avaliação ambiental como ferramenta de tomada de decisão quanto a melhor combinação matriz/carga, em termos ambientais, para desenvolvimento de filmes bionanocompósitos.

2.2 Específicos

- Elaborar inventários de produção de filmes bionanocompósitos a partir das matrizes e nanocristais de celulose em estudo;
- Avaliar os impactos ambientais das diferentes combinações matriz e nanocristais de celulose;
- Propor cenários de melhoria ambiental na formulação dos filmes bionanocompósitos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico a seguir aborda importantes temas relacionados ao trabalho, como um breve histórico do desenvolvimento sustentável, em nível de contextualização do estudo; apresentação da avaliação de impacto ambiental como mecanismo de promoção do desenvolvimento sustentável, e o método de Avaliação do Ciclo de Vida. Também será abordada a importância, definições, origens, uso e avaliações ambientais já realizadas de nanocristais de celulose e bionanocompósitos.

3.1 Desenvolvimento sustentável

O desenvolvimento industrial propiciou o acesso e consumo de bens jamais atingidos pela sociedade. A capacidade de produzir, tornou-se um indicativo de riqueza, progresso e desenvolvimento. Entretanto, o custo deste “desenvolvimento” foi notoriamente manifestado pela pressão sobre recursos naturais e degradação crescente do meio ambiente (AGRA FILHO,2013).

Diante deste “desenvolvimento” que se apresentou socialmente injusto e ambientalmente insustentável, discussões sobre as questões ambientais foram intensificadas, tendo como importante marco a Conferência de Estocolmo, o primeiro encontro internacional sobre o meio ambiente em 1972. Esta foi a primeira grande tentativa de conscientização de líderes mundiais sobre a questão ambiental.

No entanto, o termo desenvolvimentos sustentável foi criado somente em 1987, com a divulgação do importante relatório intitulado de “Nosso Futuro Comum”, também conhecido por Relatório de Brundtland. O relatório trazia a definição do novo modelo de desenvolvimento proposto pela Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD), e questões sobre a incompatibilidade do modo de produção e consumo com a finitude dos recursos naturais, ressaltando a necessidade de uma nova relação ser humano/meio ambiente (CMMAD, 1991; ROMEIRO, 2011). Abaixo está apresentada a definição que viria a ser a mais difundida nos dias de hoje:

“Desenvolvimento sustentável é aquele que atende as necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem às suas necessidades” (CMMAD, 1991, p.46).

Muitos anos se passaram desde a divulgação do relatório Brundtland, e o termo desenvolvimento sustentável está muito difundido tornando-se um dos termos mais utilizados para definir uma nova forma de desenvolvimento. No entanto, as ações ainda são bastante limitadas, requerendo maiores esforços de governos, organizações, empresas, sociedade e comunidade científica (BELLEN, 2004).

3.2 Avaliação de impacto ambiental

Reconhecido como mecanismo eficaz de prevenção de dano ambiental e de promoção do desenvolvimento sustentável, a Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) foi preconizada na legislação brasileira como instrumento da Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA) na Lei Federal n.º 6.938/81 (SÁNCHEZ, 2013).

A AIA tem como objetivo analisar impactos potenciais, alternativas de realização e medidas mitigadoras de uma atividade no momento de sua proposição. Assim, possibilita o uso racional de recursos naturais, bem como a minimização ou compensação dos possíveis danos gerados ao meio ambiente (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2010; RIBEIRO, 2014).

Para atender objetivos diferenciados, algumas abordagens e metodologias de AIA foram desenvolvidas nas últimas décadas. Neste sentido, pode-se diferenciar a AIA nas seguintes vertentes:

- Estudo de Impacto Ambiental / Relatório de Impacto Ambiental (EIA-RIMA): Estudo ambiental requerido como condição para licenciamento ambiental de atividades potencialmente modificadoras do meio ambiente. A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n.º 01/86 explicita as atividades que dependerão do EIA/RIMA, bem como o conteúdo mínimo necessário para a elaboração do estudo (BRASIL, 1986).
- Avaliação Ambiental Estratégica (AEE): auxilia à tomada de decisão, antecipando a identificação de possíveis impactos ambientais, antes da concepção e licenciamento ambiental, no direcionamento de Políticas, Planos e Projetos (PPPs) (SÁNCHEZ, 2013; PELLIN *et al.*, 2011).
- Avaliação do dano ou passivo ambiental: objetiva identificar as reais consequências ambientais negativas realizada por ação ou atividade no

presente ou no passado (ALMEIDA NETO *et al.*, 2013).

- Avaliação do ciclo de vida (ACV): objetiva identificar e avaliar impactos ambientais potenciais de produtos ou processos ao longo do seu ciclo de vida (ALMEIDA NETO *et al.*, 2013).

A seguir, apresenta-se de forma mais detalhada a definição e fases da Avaliação do Ciclo de Vida.

3.3 Avaliação do ciclo de vida

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é uma técnica de avaliação de aspectos e impactos potenciais associados a um processo ou produto que considera entradas e saídas do sistema, desde a extração da matéria-prima até o descarte do produto. Dentre os benefícios da ACV, podem-se citar: o auxílio na identificação de oportunidades de redução dos impactos ambientais nas várias fases do ciclo de vida de um produto; a possibilidade de comparação do desempenho ambiental de diferentes produtos com função similares; como instrumento de apoio na tomada de decisão em avaliações de performance ambiental de produtos e subsidio de estratégias de *marketing*.

Na Figura 1, são apresentadas as fases do ciclo de vida de um produto. Em cada fase, são identificadas e quantificadas as matérias-primas, consumos energéticos e descargas de resíduos no meio ambiente.

Figura 1- Escopo da ACV de um produto.



Fonte: Disponível em: <<http://www.hydroquebec.com/>>. Acesso em: 02 mar. 2016.

Os primeiros estudos relacionados à ideia de ciclo de vida remontam dos finais dos anos 60 e início dos anos 70, com estudos que se referiam especialmente a comparação entre produtos. Somente nos anos 90 houve um notável interesse da comunidade científica mundial pela ferramenta devido aos esforços da Sociedade de Toxicologia e Química Ambiental (SETAC) em agregar praticantes e estudiosos a fim de colaborar com a melhoria da metodologia. Assim como a SETAC, outra organização com papel relevante na história da ACV é a Organização Internacional para Padronização (ISO) que se dedicou a normalização dos métodos e padronizações. Logo, a estrutura metodológica da ACV é padronizada pela ISO através das Normas ISO 14040 e 14044, as quais são representadas no Brasil pelas normas correspondentes, Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Norma Brasileira (NBR) ISO 14040:2009 e ABNT NBR ISO 14044:2009 (GUINEE *et al.*, 2011).

Hoje a ferramenta de avaliação de ciclo de vida é utilizada por várias indústrias, instituições de pesquisa e universidades em todo mundo. A Europa ainda se destaca com o maior número de publicações, assim como no desenvolvimento de metodologias e ferramentas de apoio, como *softwares* e base de dados do ciclo de vida. No Brasil o conceito de ciclo de vida tem se expandido e já conta com 64

empresas/indústrias que utilizam a ACV como ferramenta de gestão ambiental (CHERUBINI; RIBEIRO, 2015).

O Quadro 1 destaca algumas empresas e instituições relevantes no cenário nacional e mundial que utilizam o conceito de ciclo de vida em seus produtos.

Quadro 1: Empresas e instituições que utilizam o conceito de ciclo de vida.

Empresas/Associações	Setor Principal
BASF	Química
BMW	Automóvel
Danone	Alimentar
Unilever	Nutrição, saúde e bem estar
BRASKEM	Química e Petroquímica
EMBRAPA	Pesquisa Agropecuária
NATURA	Cosméticos

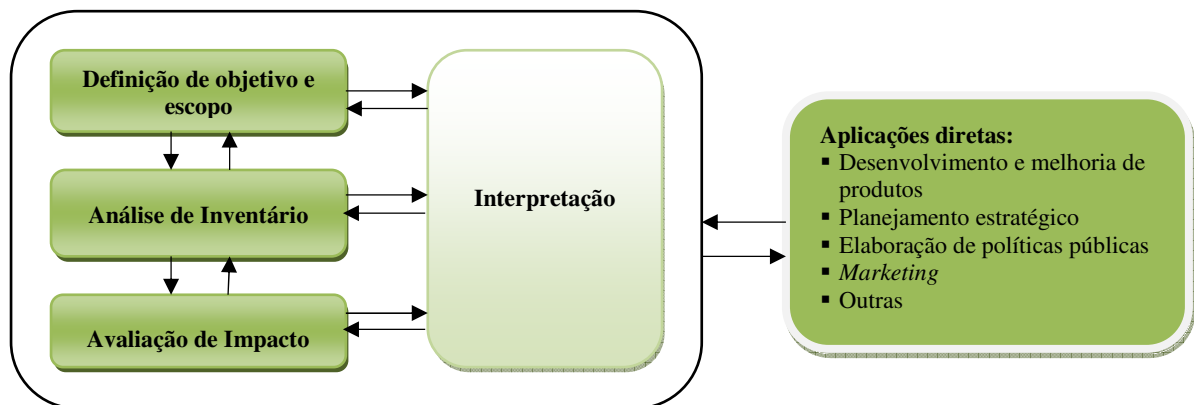
Fonte: Cherubini e Ribeiro (2015); Fundação Espaço Eco (2015).

3.3.1 Fases da avaliação do ciclo de vida

Na Figura 2, são apresentadas as fases da ACV estabelecidas na NBR ISO 14040: definição de objetivo e escopo, análise do inventário, avaliação de impacto e interpretação dos resultados. Conforme representado na Figura 2, o estudo de ACV é iterativo, as informações obtidas em uma fase interferem em outras (ABNT, 2009).

A iteratividade pode ocorrer durante todo o estudo de ACV. Com o avanço das etapas em um estudo de ACV, há uma maior disponibilidade de informações, sendo por vezes necessária uma revisão e refinamento das definições de escopo. Deve-se haver uma busca na melhoria da coleta de dados do inventário que, com o decorrer do estudo podem revelar-se importantes, a fim de alcançar uma maior precisão, completeza, e qualidade de dados (EC-JRC, 2012).

Figura 2: Fases de uma ACV.



Fonte: ABNT (2009).

3.3.1.1 *Objetivo e escopo*

Nesta etapa do trabalho, são definidos os objetivos, os limites do sistema, função, unidade funcional e os processos de alocação. No objetivo do estudo, devem ser formulados com clareza os seus propósitos. É neste momento que a profundidade do estudo deve ser estabelecida.

Os limites do sistema determinam a abrangência do trabalho, ou seja, quais unidades de processos vão ser incluídas. Geralmente, a fronteira do sistema é representada por fluxogramas, onde são apresentadas as unidades de processo e as suas inter-relações.

A definição da função e unidade funcional do estudo é fundamental para a elaboração de uma ACV. A função é a definição das características funcionais do produto ou serviço a ser modelado, enquanto a unidade funcional é o desempenho quantificado dessa função. Todos os consumos e emissões (aspectos ambientais) dos processos em estudo são relacionados à unidade funcional (ABNT, 2009).

3.3.1.2 *Inventário do ciclo de vida*

O inventário do ciclo de vida (ICV) se refere à coleta dos dados e procedimentos de cálculo, a fim de quantificar as entradas e saídas do sistema. O ICV final de um estudo ACV é a somatória de todos os fluxos elementares, que são

fluxos vindos ou destinados ao meio ambiente (UGAYA, 2013).

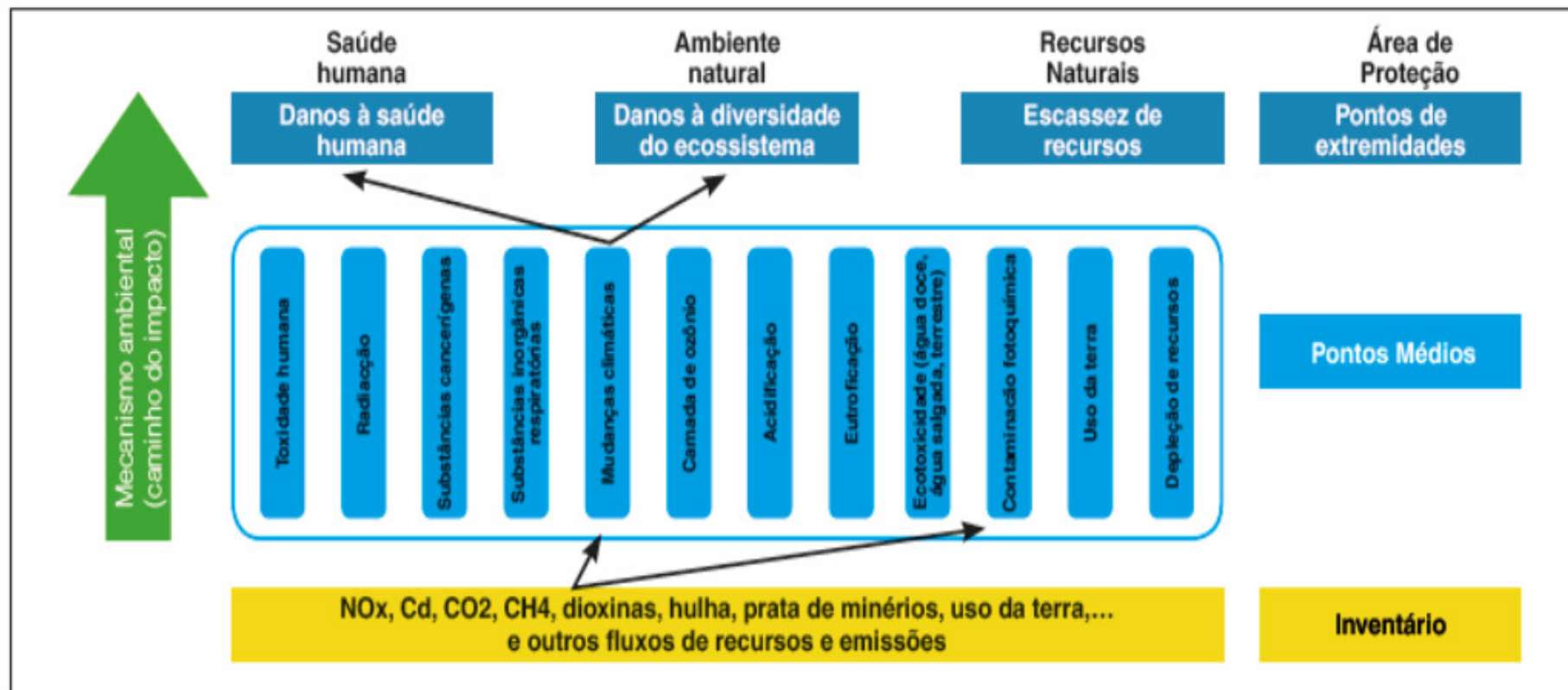
Para a elaboração de um ICV, realiza-se um levantamento de consumos (energia, matérias-primas e outros) e emissões (para o ar, água, solo e outras) em todas as unidades de processo definidas na fronteira do sistema. Estes dados são compilados e calculados para atender a unidade funcional estabelecida (ABNT, 2009).

No entanto, a análise de um ICV pode ser de difícil execução quando há grande quantidade de fluxos elementares no estudo. Deve-se também atentar para a relevância ambiental de cada fluxo, que não necessariamente é diretamente proporcional a quantidade que é consumida ou destinada ao meio ambiente, ou seja, uma pequena quantidade de um fluxo pode ter uma maior relevância ambiental do que uma grande quantidade de outro fluxo. Logo, é necessário realizar a Avaliação de Impacto Ambiental (UGAYA, 2013).

3.3.1.3 Avaliação de impactos de ciclo de vida (AICV)

A avaliação de impactos de ciclo de vida (AICV) busca a identificação, caracterização e avaliação dos impactos potenciais dos aspectos ambientais levantados no inventário. Diante da grande quantidade de informações levantadas a avaliação de impacto agrega estes aspectos em categorias de impacto, facilitando a comunicação dos resultados. Na Figura 3, estão apresentadas as etapas esquemáticas da ACV, ligando os dados do inventário à Avaliação de impactos do ciclo de Vida (AICV), em níveis de ponto médio (midpoint) e ponto final (endpoint).

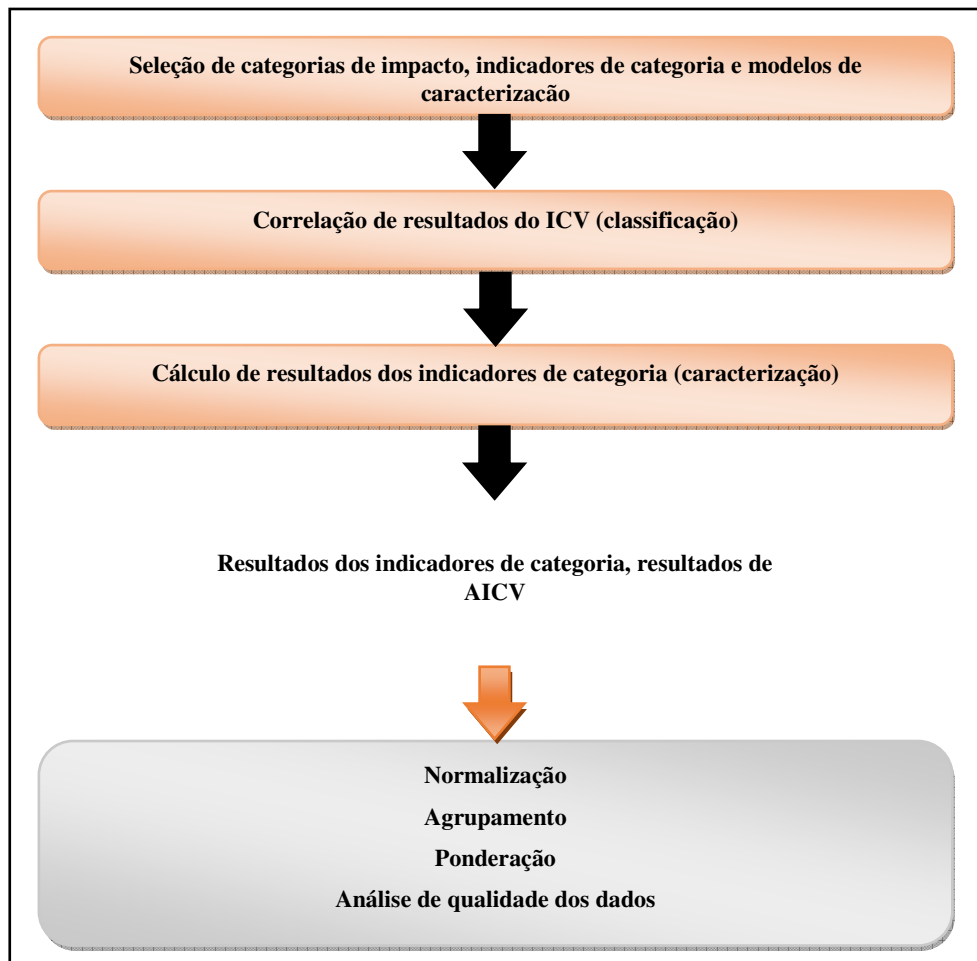
Figura 3: Etapas esquemáticas a partir dos resultados do inventário à AICV em níveis de ponto médio (*midpoint*) e ponto final (*endpoint*).



Fonte: Manual ILCD (EC-JRC, 2010).

A fase de avaliação de impactos possui em sua estrutura etapas obrigatórias e opcionais demonstradas na Figura 4. As obrigatórias dizem respeito a identificação das categorias de impacto, classificação e caracterização. As etapas de normalização, agrupamento, ponderação e análise da qualidade de dados são opcionais (ABNT, 2009).

Figura 4: Elementos da avaliação de impactos.



Fonte: ABNT (2009).

3.3.1.3.1 Seleção das categorias de impacto

A identificação das categorias de impactos é a primeira etapa para um estudo de AICV, observando-se as principais questões ambientais relacionadas ao sistema de produto em estudo.

As categorias de impactos mais reconhecidas, conforme a Comissão Europeia (2012), são: o uso da terra, escassez hídrica, depleção de recursos minerais,

mudanças climáticas, depleção da camada de ozônio, toxicidade, formação de ozônio fotoquímico, acidificação terrestre e aquática, eutrofização terrestre e aquática.

No Quadro 2, apresenta-se uma breve descrição das categorias de impacto escolhidas para este estudo, referentes aos métodos Recipe, para as categorias mudança climática, eutrofização hídrica, acidificação terrestre e depleção hídrica e Usetox para as categorias de toxicidade humana, câncer e não-câncer e ecotoxicidade de águas doces (GOEDKOOOP *et al.*, 2009).

Quadro 2 - Descrição simplificada das categorias de impacto escolhidas para este estudo.

Categoria de Impacto	Descrição	Unidade de Medida
Mudança Climática	Refere-se ao aumento da concentração de emissões de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, causando o aumento da temperatura e outros efeitos secundários que afetam a sociedade e os ecossistemas. Os métodos de AICV consideram o potencial de aquecimento global dos GEE, estabelecidos pelo IPCC (2006), e as possíveis consequências do aumento da temperatura sobre a saúde humana e biodiversidade. Principais substâncias: CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, HFCs, PFCs e SF ₆	kg CO ₂ -eq
Toxicidade Humana, Câncer e não Câncer	Estima o aumento da morbidade na população humana total por unidade de massa de produto químico emitido (casos/kg emitido).	CTU
Ecotoxicidade (Águas Doces)	Estima a fração potencialmente afetada (PAF) de espécies ao longo do tempo e volume por unidade de massa de um produto químico emitido (PAF dia.m ³ . Kg ⁻¹).	CTU
Acidificação	Refere-se a deposição de íons H ⁺ no ambiente, acarretando a mortalidade de peixes e a lixiviação de metais danificando ecossistemas e construções. Os métodos de AICV avaliam o potencial das substâncias de liberação de íons H ⁺ . Principais substâncias: SO _x , NO _x , HCl e NH ₃ .	mol H ⁺ -eq
Eutrofização	Refere-se ao aumento de nutrientes no ambiente, levando a mudanças na composição de espécies e aumento da produtividade biológica (ex: aumento na quantidade de algas). Pode influenciar ecossistemas aquáticos e terrestres. Os métodos de AICV analisam o potencial de substâncias aumentarem a produtividade primária, considerando o nutriente menos disponível no meio: nitrogênio estuários e ambientes terrestres; e fósforo em água doce. Principais substâncias: compostos de nitrogênio (NO ₂ , NO ₃ , NH ₄ , NH ₃), e fósforo (PO ₄ , H ₃ PO ₄ , P ₂ O ₅).	mol N-eq (eutrofização terrestre) kg N-eq (eutrofização marinha) kg P-eq (eutrofização de água doce)
Escassez Hídrica	Avalia o impacto do consumo de água na disponibilidade hídrica de uma região.	m ³ H ₂ O-eq

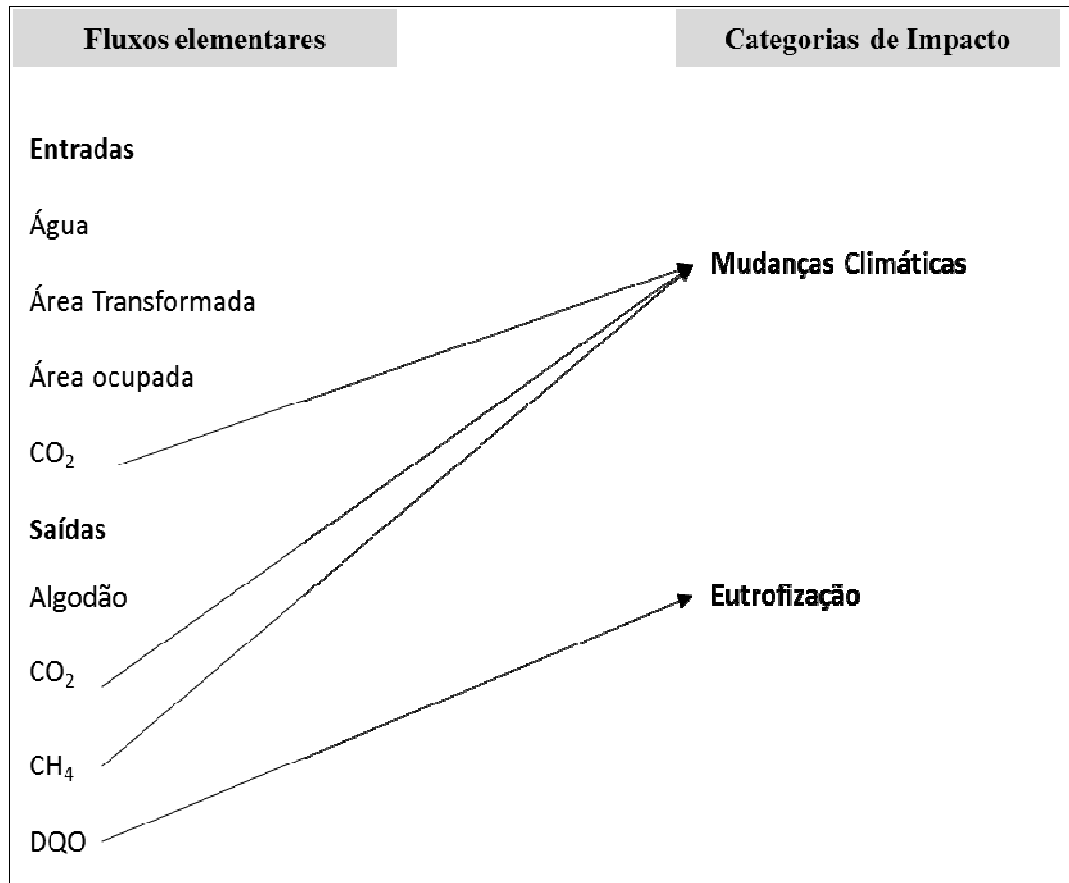
Fonte: Baumann e Tillman (2004); Goedkoop *et al.* (2009); Huijbregts *et al.* (2010).

3.3.1.3.2 Classificação

Na etapa de classificação, os dados do inventário são correlacionados a uma ou mais categorias de impacto (UGAYA, 2013). Na Figura 5, é apresentado de forma simplificada a relação entre os fluxos elementares de parte do ICV para produção de

sacolas de algodão com as categorias de impacto.

Figura 5: Parte do ICV e categorias de impacto para exemplo das sacolas de algodão.



Fonte: Ugaya (2013).

3.3.1.3.3 Caracterização

Na caracterização, os dados são modelados dentro das categorias de impacto, permitindo a quantificação do impacto causado por consumos e emissões. Nesta etapa, são utilizados métodos que definem fatores de equivalência para substâncias ou recursos naturais em relação a uma substância escolhida como referência para cada categoria de impacto.

O método ReCiPe, um dos métodos escolhidos para AICV para este estudo, contempla as abordagens *midpoint* e *endpoint*. Este método é um dos mais recentes e toma como base e atualiza os métodos anteriores amplamente utilizados CML e Eco-indicator 99. As categorias de impacto contempladas pelo ReCiPe são: mudança climática, depleção de ozônio, acidificação terrestre, eutrofização aquática (água

doce e marinha), toxicidade humana, formação de oxidantes fotoquímicos, formação de matéria particulada, ecotoxicidade terrestre, ecotoxicidade aquática (água doce e marinha), radiação ionizante, uso da terra agrícola, uso da terra urbana, transformação da terra natural, esgotamento de recursos fósseis, esgotamento de recursos minerais e esgotamento de recursos de água doce (GOEDKOOOP *et al.*, 2009; EC-JCR, 2010).

O método USEtox foi utilizado para avaliação de impactos das categorias toxicidade humana, câncer e não câncer, e ecotoxicidade por ser de recomendação do Programa de meio ambiente das Nações Unidas e Sociedade de Toxicologia e Química Ambiental (UNEP – SETAC) e de consenso científico (ROSENBAUM *et al.*, 2008).

Este método usa a abordagem em nível intermediário (*midpoint*) tendo sido projetado para descrever o destino, exposição e efeitos dos produtos químicos. O fator de caracterização para as categorias de impacto é expresso em unidades tóxicas comparativas (CTU). Esse fator estima o aumento da morbidade na população humana total por unidade de massa de produto químico emitido (casos/kg emitido). Para a categoria de ecotoxicidade de águas doces, a unidade expressa também em CTU, estima a fração potencialmente afetada (PAF) de espécies ao longo do tempo e o volume por unidade de massa de um produto químico emitido (PAF dia. $m^3 \cdot Kg^{-1}$) (HUIJBREGTS *et al.*, 2010).

3.3.1.3.4 Normalização

Dentro dos elementos não obrigatórios da AICV está a normalização. Nesta etapa, as unidades de medidas das categorias de impactos são convertidas em uma unidade adimensional, facilitando o entendimento da dimensão dos impactos gerados pelo sistema em estudo. Para tanto, calcula-se os impactos gerados por uma região ou pessoa. Os valores das categorias de impactos de um estudo são então divididos pelos valores, por região ou por pessoa.

3.3.1.3.5 Agrupamento

O agrupamento objetiva separar e ordenar as categorias de impactos em

grupos, ou seja, consiste na agregação dos resultados das categorias de impacto (ABNT, 2009; UGAYA, 2013).

3.3.1.3.6 Ponderação

Na ponderação, alguns pesos ou valores podem ser atribuídos às diferentes categorias de impacto ambiental, com valores já normalizados, de acordo com a relevância de cada categoria para o tomador de decisão.

3.3.1.3.7 Análise de qualidade de dados

Na análise da qualidade dos dados, os resultados obtidos nas etapas anteriores são analisados utilizando-se técnicas como: dominância, incerteza e sensibilidade, com a finalidade de permitir uma melhor interpretação dos resultados.

As principais técnicas utilizadas nessa análise são:

- **Dominância:** identifica fatores que dominam os resultados de uma AICV, analisando as substâncias que mais contribuem para cada categoria de impacto e/ou os processos do sistema de produto que mais contribuem com emissões para as categorias de impacto (BAUMANN; TILLMAN, 2004).

- **Incerteza:** analisa o efeito da variação estatística dos dados de inventário no resultado final da avaliação de impacto. Essa análise requer o conhecimento do intervalo de variação e do tipo de distribuição estatística relativa aos dados inventariados. O Método Monte Carlo de análise de incerteza é o mais usualmente empregado (FRISCHKNECHT; JUNGBLUTH, 2007).

- **Sensibilidade:** observa o efeito de alterações sistemáticas nos dados de inventário nos resultados das categorias de impacto (BAUMANN; TILLMAN, 2004).

Softwares comerciais estão disponíveis para auxílio no desenvolvimento dos estudos de ACV. Eles disponibilizam base de dados para composição de inventários, métodos de avaliação de impactos e ferramenta para análise de qualidade de dados como o método Monte Carlo e análise de incerteza. Podem-se citar os *softwares* SimaPro, Open LCA, GaBi, entre outros.

3.3.1.4 Interpretação

Nesta fase, os resultados da análise de inventário e da etapa de avaliação de impactos são analisados a fim de chegar a conclusões e recomendações sobre as questões ambientais mais significativas de acordo com os objetivos e escopo do estudo.

Na interpretação dos resultados é comum a análise dos fluxos elementares e etapas de processo para identificação da contribuição dos mesmos no impacto atribuído ao produto ou processo (UGAYA, 2013).

3.4 Bionanocompósitos

A grande utilização de polímeros a base de petróleo nos mais variados seguimentos tem resultado na elevada geração de resíduos sólidos de difícil degradação. Por outro lado, a disposição inadequada desses resíduos além da falta de tecnologias eficientes para reciclagem que torne o custo/benefício positivo dentro da visão econômica, tem constituído uma grande problemática ambiental da atualidade (SATYANARAYANA, 2007; AZEREDO et al, 2009).

O uso de polímeros naturais tem atraído a atenção de empresas, governos e institutos de pesquisa, como estratégia de mitigação dos problemas ambientais. Os variados benefícios da utilização desta inovação estão na utilização de matéria-prima abundante, renovável e com maior biodegradabilidade (SATYANARAYANA, 2007; HELMUT KAISER CONSULTANCY GROUP, 2014).

Esses benefícios têm sido apresentados como promissores, tanto na substituição de fontes não renováveis como o petróleo, quanto como uma solução parcial para os grandes volumes de resíduos plásticos presentes em aterros sanitários (AZEREDO *et al.*, 2012; MORELLI, 2014).

Os polímeros naturais têm sido utilizados, em sua maioria (65% do total produzido), na indústria de embalagens de alimentos. Entretanto, o uso de biopolímeros como embalagens ou revestimento comestível exige que os mesmos atendam a requisitos importantes, que irão depender do tipo de aplicação (HELMUT KAISER CONSULTANCY GROUP, 2014).

Alguns parâmetros gerais devem ser observados como: estabilidade térmica,

propriedades de barreira, que diminuem as trocas gasosas e a permeabilidade ao vapor d'água, propriedades mecânicas e tempo de degradação. Todos estes parâmetros devem ser ajustados para contribuir com um maior tempo de vida de prateleira do alimento (SATYANARAYANA, 2007; AZEREDO *et al.*, 2014a).

Porém, as propriedades mecânicas e de barreira dos biopolímeros são inferiores aos dos polímeros derivados do petróleo, sendo necessária a inserção de materiais que atuem como um agente de reforço para essas matrizes, tornando este novo produto competitivo comercialmente (AZEREDO *et al.*, 2012, SANTOS, 2012; MARIANO, 2013).

Nesse contexto, estudos na área da nanotecnologia estão sendo realizados no segmento de novos materiais com o objetivo de desenvolvimento de nanomateriais que atuem em favor desses objetivos. Com a incorporação de nanopartículas, provenientes de fontes renováveis ou não, às matrizes poliméricas, são conferidas melhorias mecânicas excepcionais aos nanocompósitos (HITZKY; DARDER; ARANDA, 2009).

Devido a sua grande área superficial, as nanopartículas conferem uma maior interação entre matriz e material de reforço melhorando as propriedades mecânicas e de barreira dos nanocompósitos. Além disto, a presença de nanoestruturas aumenta a “tortuosidade” do meio, criando uma barreira física que dificulta a permeabilidade das moléculas de água e difusão de gás (HITZKY; DARDER; ARANDA, 2009; AZEREDO *et al.*, 2009; SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012).

Os nanocompósitos podem ser formados por fontes (matriz/carga) inorgânicas/inorgânicas, inorgânicas/orgânicas e orgânicas/orgânicas. No entanto, para ser categorizado como bionanocompósito, ao menos uma das suas fontes constituintes, matriz e carga, deve ser de origem renovável (DUFRESNE, 2008).

Pode-se citar como exemplos de bionanocompósitos: nanocompósitos formados por uma matriz derivada de biopolímeros, como ácido polilático (PLA) e amido, e nanopartículas sintéticas ou inorgânicas, como os nanotubos de carbono e nanoargila; nanocompósitos formados por matrizes derivadas do petróleo, como polipropileno e resinas epóxis, e nanopartículas derivadas da celulose, como os nanocristais de celulose e a celulose bacteriana; e nanocompósitos com matriz e carga derivadas de fontes orgânicas e renováveis, como amido e nanocristais de

celulose extraídas de fibras vegetais (DUFRESNE; SIQUEIRA; BRAS, 2010).

Segundo Rhim, Park e Ha (2013), os bionanocompósitos mais estudados e adequados para a aplicação em embalagens possuem como matriz o amido, biomassa lignocelulósica, o ácido polilático (PLA), a policaprolactona (PCL), o poli (succinato de butileno) (PBS) e o poli-hidroxibutirato (PHB). Como material de carga, destacam-se as nanoargilas e os nanocristais de celulose.

Estudos recentes mostram resultados promissores com o uso de nanocristais de celulose como material de carga em bionanocompósitos (AZEREDO *et al.*, 2012; MARIANO, 2013).

Segundo Mariano (2013), a incorporação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal em filmes de amido/glicerol, conferiu uma menor permeabilidade ao vapor d'água, além de ter aumentado em 207% a elongação do filme.

Azeredo *et al.* (2012) estudaram a combinação de purê de acerola e nanocristais de celulose (NCC) a partir da casca do coco verde, na obtenção de filmes nanocompósitos comestíveis. Esses autores verificaram que o revestimento nanocompósito diminuiu a permeabilidade ao vapor d'água, perda de peso do fruto, e favoreceu a retenção de ácido ascórbico.

Diante das várias vantagens referentes aos bionanocompósitos, e das diversas possibilidades de matérias-primas disponíveis, os estudos estão cada vez mais focados no desenvolvimento de novos materiais com propriedade mais semelhantes aos polímeros sintéticos e com menores impactos ambientais associados (RHIM; PARK; HA, 2013, KHANNA; MERUGULA; BAKSHI, 2012).

3.5 Avaliação do ciclo de vida de bionanocompósitos

A ACV é uma ferramenta de avaliação de impacto com uma visão holística de processos e produtos. Dentro desse contexto, a ACV é uma grande promessa na avaliação ambiental das nanotecnologias emergentes, incluindo os bionanocompósitos.

No entanto, segundo Khanna, Merugula e Bakshi (2012), os estudos de ACV de nanocompósitos se deparam com limitações, algumas delas são citadas abaixo:

- A maioria dos estudos de nanocompósitos não divulgam em sua totalidade

os inventários relacionados a produção de nanoestruturas, ou são dados em escala laboratorial.

- Os bancos de dados de inventário de processos atualmente disponíveis, como o ecoinvent, ainda são limitados no que se refere a processos relacionados a produção de nanoestruturas.
- Poucos dados estão disponíveis sobre os efeitos na saúde humana e dos ecossistemas de produtos e subprodutos da nanofabricação.

Diante dessas limitações, são poucos os estudos de ACV para nanocompósitos e bionanocompósitos. Entretanto, já se pode encontrar estudos de ACV para nanocompósitos a base de epóxi e nanofibras de carbono para potencial uso automotivo, nanocompósitos a base de epóxi e nanopartículas de grafite para uso em sistemas elétricos como condutores térmicos, e nanocompósitos a base de epóxi e celulose bacteriana e nanocelulose de madeira (KHANNA; MERUGULA; BAKSHI, 2012; PIZZA *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2015).

Khanna, Merugula e Bakshi (2012) realizaram um estudo ambiental avaliando somente o consumo energético para a produção de nanocompósitos a base de epóxi e nanopartículas de carbono. Segundo os autores a produção dos nanocompósitos consome de 1,3 a 10 vezes mais energia que a produção do aço, produto com função semelhante para uso em painéis automotivos. Verificaram que o aumento do consumo de energia para a produção do nanocompósito era diretamente proporcional ao aumento da fração de nanopartículas de carbono inserida no produto. No entanto, quando avaliado o ciclo de vida do automóvel, o consumo de energia para a produção do compósito e síntese das nanopartículas é recuperado. Na fase de uso do produto, o nanocompósito apresenta uma economia de energia fóssil devido ao menor peso quando comparado ao aço, diminuindo o consumo de combustível pelo automóvel.

O estudo de ACV dos nanocompósitos a base epóxi com nanopartículas de grafite dividiu o ciclo de vida do produto em quatro fases, extração de matérias-primas e preparação das nanopartículas e de resina; produção dos nanocompósitos; distribuição; fim de vida. A primeira fase (extração de matérias-primas e preparação das nanopartículas e de resina) foi a mais impactante, sendo que o consumo de energia foi o aspecto mais destacado no estudo. No entanto, o consumo de energia para a produção dos nanocompósitos, segundo o autor, é irrisório quando comparado

ao consumo para a produção das nanopartículas e da resina epóxi (PIZZA *et al.*, 2014).

Lee *et al.*, (2015) utilizaram a ACV como método de avaliação de impacto ambiental, com escopo do berço ao túmulo, para comparar dois bionanocompósitos (epóxi/celulose bacteriana (CB) e epóxi/nanocelulose a partir da madeira) com PLA puro (sem adição de carga) e polipropileno (PP) com fibra de vidro (FV). Concluíram que na fase de produção dos bionanocompósitos, os reforçados com a nanocelulose de madeira e de CB tiveram o maior potencial de aquecimento global e maior potencial de depleção de recursos abióticos (combustíveis fósseis) em comparação ao PLA puro e o compósito de PP/FV. No entanto, nas fases de uso e fim de vida, os bionanocompósitos com nanocelulose tem desempenho ambiental comparável ao PLA e PP/FV. Foi observado também que a maior carga ambiental associada aos bionanocompósitos se dava pelo consumo de energia para a produção nanocelulose obtida da CB e da madeira. Esses autores recomendaram a redução do consumo de energia para a obtenção de compósitos verdadeiramente “verdes”.

3.6 Matrizes poliméricas

Neste item, será abordado de forma concisa as fontes de obtenção, algumas características e questões ambientais das matrizes poliméricas utilizadas neste estudo.

3.6.1 Poli (ácido lático) (PLA)

O PLA é uma matriz sintetizada a partir da polimerização do ácido lático, que geralmente é obtido a partir da fermentação bacteriana do amido de milho, matéria-prima abundante, renovável e de baixo custo (VINK *et al.*, 2003; RAQUEZ *et al.*, 2013; MORELLI, 2014).

Segundo Vink *et al.* (2003), além do milho, o PLA também pode ser obtido a partir da beterraba, do arroz, bem como de biomassa lignocelulósica, sendo que já existem estudos para a utilização de resíduos da agroindústria como a palha de milho, palha de arroz, e bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de PLA.

O PLA foi o pioneiro no grupo de novos polímeros de base renovável, tendo

atraído a atenção da indústria de embalagens devido as suas propriedades comparáveis a alguns polímeros a base de petróleo, como o poliestireno, sendo, portanto, um bom substituto para embalagens de alimentos (VINK *et al.*, 2003; MADIVAL *et al.*, 2009; RAQUEZ *et al.*, 2013).

Estudo realizado por pesquisadores da empresa de polímeros a partir de recursos renováveis, *Cargill Dow*, situada no estado de Minesota, Estados Unidos da América (EUA), mostra que o PLA goza de vantagens substanciais em comparação a polímeros a base de petróleo. A ACV desse material apresenta seus benefícios em relação ao polipropileno (PP), polietileno de baixa de densidade (LDPE) e tereftalato de polietileno (PET) em duas categorias de impacto analisadas: uso de energia fóssil e mudanças climáticas. Para a categoria de uso de energia fóssil, o sistema clássico de produção do PLA utiliza de 25-55% menos energia fóssil que os polímeros a base de petróleo. Em um cenário em que se utiliza resíduo de biomassa como fonte de amido, a redução de uso de energia fóssil seria de 90%. Para a categoria de impacto mudança climática, utilizando-se a lignina como fonte para geração de calor, os valores de impacto nesta categoria chegariam a ser negativos (VINK *et al.*, 2003).

Madival *et al* (2009) compararam o desempenho ambiental de embalagens para morango a base de PLA e PET. O resultado mostrou que as embalagens de PET têm o pior desempenho ambiental em todas as categorias de impactos avaliados. As contribuições negativas associadas ao produto a base de PLA ocorreram na etapa de transporte da matéria-prima (PLA) para a indústria de embalagens.

3.6.2 Amido

O amido, um polímero de glicose, é o segundo polímero natural mais abundante depois da celulose e pode ser extraído de diversas fontes naturais como: milho, batata, mandioca, arroz e banana. Diante das vantagens do amido relativas ao seu baixo custo, disponibilidade, biodegradabilidade e fonte renovável, tem-se desenvolvido cada vez mais técnicas para o seu uso para fins não alimentares (DUFRESNE *et al.*, 2006; AHMED *et al.*, 2012; IMAM *et al.*, 2012).

O amido é considerado um polímero termoplástico quando misturado com água, em quantidade adequada, e a um plastificante, como o glicerol. O amido pode ser utilizado tanto como material de enchimento e como matriz polimérica, sendo

processado com técnicas similares as utilizadas em polímeros sintéticos (DUFRESNE *et al.*, 2006; MHASKE; SAVADEKAR, 2012; XIE *et al.*, 2013).

Entretanto, devido a sua hidrofília, o desempenho das embalagens de amido é questionado nos quesitos eficiência mecânica, permeabilidade ao vapor d'água e trocas gasosas, sendo necessário aplicar um material de reforço para que o produto possa desempenhar a função de embalagem (AHMED *et al.*, 2012, MHASKE; SAVADEKAR, 2012).

Mhaske e Savadekar (2012) desenvolveram filmes a base de amido e nanocelulose obtida a partir da fibra de algodão. Com uma porcentagem de 0,4% (m/m) nanocelulose, a resistência a tração do filme foi melhorada em 46,1% comparada ao filme sem a nanocelulose. Os resultados também apontaram uma melhoria na propriedade de barreira do filme ao vapor d'água.

Chang *et al* (2008) desenvolveram filmes a base de amido com nanocelulose extraída do linho (*Linum usitatissimum*), observando melhoria nas propriedades de resistência a tração, elasticidade e barreira ao vapor d'água, com o incremento de 30% de nanocelulose. Os autores atribuíram a melhoria de performance dos nanocompósitos a boa dispersão das nanoceluloses na matriz, resultado da interação entre matriz/carga.

3.6.3 Gelatina

A gelatina é um polímero natural obtido a partir de diversas fontes de colágeno, como ossos, cartilagens e peles de animais.

Estudos que investigam novos materiais como alternativa de substituição de polímeros sintéticos, têm mostrado que a gelatina tem excelentes propriedades para formar filmes (VANIN *et al.*, 2005; AZEREDO *et al.*, 2014b).

A gelatina proveniente de resíduos de peixe tem sido apontada como uma promissora alternativa as demais fontes animais de proteína. Além das suas ótimas propriedades de formar filme, relativa transparência e solubilidade em água, a gelatina obtida de resíduos de peixe tem baixo custo e ampla disponibilidade global (MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000; CARVALHO e GROSSO, 2006; ALFARO, 2008).

Dentre as espécies que se destacam nesta possibilidade, está a Tilápia do Nilo

(*Oreochromis niloticus*), uma das principais espécies cultivadas no Brasil, devido a sua fácil adaptação ao clima tropical do país (BORDIGON *et al.*, 2012).

No processo de filetagem da tilápia, cerca de 70% do peso bruto do peixe é considerado resíduo. Parte desse resíduo formado por ossos e cartilagem pode ser utilizado para extração da carne mecanicamente separada (CMS) que é utilizada para fabricação de empanados e outros alimentos como aperitivos. Entretanto, outra parte composta pela pele é usualmente descartada (BORDIGON *et al.*, 2012; SAMPAIO, 2015).

A pele da tilápia pode ser matéria-prima para extração de gelatina a ser empregada como matriz polimérica em filmes (AZEREDO *et al.*, 2014b). Entretanto, as propriedades mecânicas desses filmes precisam ser melhoradas com a inserção de nanoestruturas inorgânicas ou orgânicas, como os nanocristais de celulose (DUFRESNE, 2013).

Santos (2012) e Azeredo *et al.* (2014b) desenvolveram filmes nanocompósitos a base gelatina obtida a partir de resíduos da CMS da tilápia e nanocristais de celulose obtidos a partir do línter de algodão. Foi verificado um aumento da resistência a tração, módulo de elasticidade e de barreira a água.

Rodrigues (2015) desenvolveu um filme nanocompósito a base de gelatina da pele da tilápia incorporado com nanopartículas de prata. Os filmes produzidos apresentaram melhorias na permeabilidade ao vapor d'água e mostraram-se mais resistentes a esforços aplicados.

Diante da comprovada possibilidade de uso dos resíduos da tilápia como matéria-prima para obtenção de biopolímeros, um estudo ambiental foi desenvolvido comparando filmes de gelatina de tilápia a partir de duas fontes, pele da tilápia e resíduos da CMS. Sampaio (2015) utilizou como ferramenta de avaliação a ACV e chegou à conclusão que a gelatina obtida a partir da pele da tilápia apresenta melhor desempenho ambiental.

Considerando a viabilidade técnica e ambiental do PLA, amido e gelatina de tilápia demonstrada por estudos anteriores, essas matrizes serão avaliadas na produção de filmes bionanocompósitos.

3.7 Nanocristais de celulose

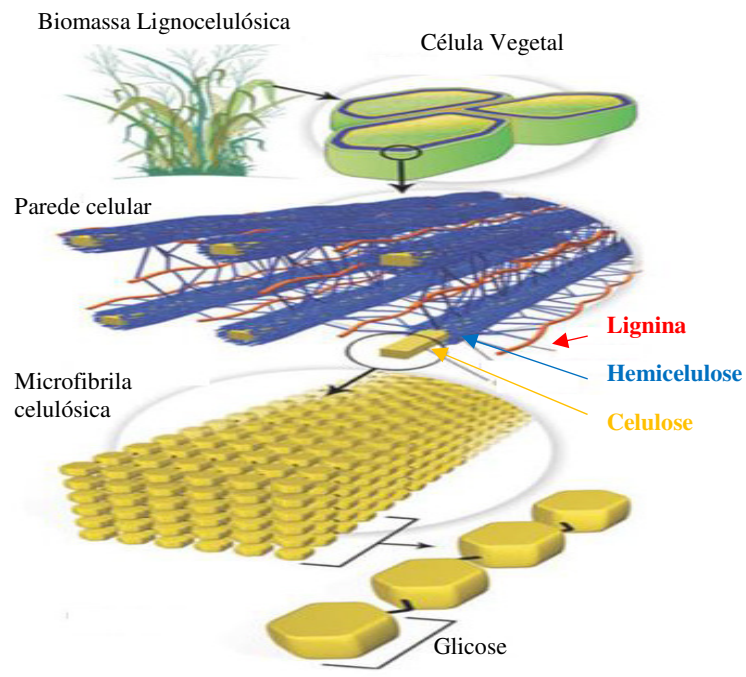
A celulose é o polímero mais abundante da terra, sendo formada por uma longa cadeia de unidades de repetição de glicose. É sintetizada por diversos animais e plantas, e, devido a sua estrutura, confere boas propriedades mecânicas às células de plantas, sendo um exemplo clássico e pioneiro de material de reforço na natureza (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; DUFRESNE, 2013).

A celulose é encontrada de forma pura na celulose bacteriana, no entanto em madeira, folhas e caules, se encontra em combinação com outros compostos, como a lignina e hemicelulose (KALIA *et al.*, 2011).

Estas fibras são chamadas de fibras lignocelulósicas, que são consideradas compósitos de fibrilas de celulose, agregadas pela lignina e hemicelulose, cujas concentrações podem variar dependendo do material analisado (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Na Figura 6, está representado o esquema de organização das fibras lignocelulósicas.

Figura 6: Esquema de organização das fibras lignocelulósicas.



Fonte: Adaptação de Santos (2012).

O interesse nos nanocristais de celulose está na propriedade de reforço em matrizes poliméricas, devido a sua estrutura altamente ordenada e grande área superficial que potencializa as interações com essas matrizes. A utilização de resíduos agroindustriais como matéria-prima para extração de nanocristais de celulose, agrega valor a estes materiais renováveis e disponíveis (SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

No Quadro 3, estão apresentadas algumas fontes de fibras lignocelulósicas já estudadas pela comunidade científica na extração de nanocristais de celulose.

Quadro 3: Algumas fontes de NCC a partir de fibras lignocelulósicas.

Fontes	Referências
Bamboo	Liu <i>et al.</i> , 2010
Bagaço da cana de açúcar	Teixeira <i>et al.</i> , 2010a
Bagaço da mandioca	Teixeira <i>et al.</i> , 2009
Capim dourado	Siqueira <i>et al.</i> , 2010
Casca de arroz	Johar <i>et al.</i> , 2012
Coco verde	Rosa <i>et al.</i> , 2010a
Mesocarpo do dendê	Souza <i>et al.</i> , 2015
Algodão	Teixeira <i>et al.</i> , 2010b
Línter de algodão	Morais <i>et al.</i> , 2013

Fonte: Elaborado pela autora.

O processo de extração de nanocristais de celulose (NCC) consiste no isolamento das fibrilas de celulose, com a remoção dos compostos agregadores. As fibrilas são fracionadas em tamanho nanométrico, a partir de métodos químicos e/ou mecânicos (SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

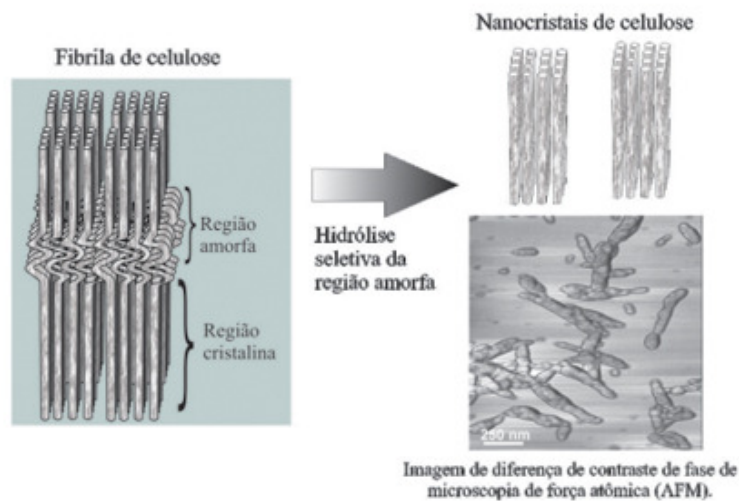
A extração por via química requer o pré-tratamento das fibras com soluções alcalinas ou por polpação organosolv, e posterior uso de oxidantes como clorito de sódio (NaClO_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), para retirada de lignina. Após a retirada da lignina, a fibra é submetida a hidrólise ácida, que consiste no ataque ácido preferencial as regiões amorfas da celulose, consideradas como imperfeições nas microfibrilas de celulose (KALIA *et al.*, 2011; ROSA *et al.*, 2010a; NASCIMENTO *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2015). Na Figura 7 está apresentada de forma simplificada a formação de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas da celulose.

As regiões de alta organização celular (cristalinas) são mantidas intactas, pois a cinética da hidrólise da região amorfa é mais rápida que a da região cristalina, em

virtude da maior permeabilidade da região amorfa (DUFRESNE, 2013).

Para fibras com pequena porcentagem de lignina e hemicelulose, como o algodão e línter de algodão, as etapas de pré-tratamento são desnecessárias. Entretanto, para fibras com maior conteúdo de lignina, como as da casca de coco verde e do mesocarpo do dendê, o pré-tratamento para remoção da lignina é indispensável para posterior extração da nanocelulose (MORAIS *et al.*, 2013; TEIXEIRA *et al.*, 2010b).

Figura 7: Formação de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose e imagem de diferença de contraste de fase de microscopia de força atômica (AFM).



Fonte: Silva e D'Almeida, (2009).

Estudos ambientais dos processos de obtenção de NCC a partir da casca do coco verde, fibra de algodão, línter de algodão e fibra do mesocarpo do dendê já foram realizados (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2012; BRAID, 2013; MORAIS *et al.*, 2013; FREITAS, 2016).

Foi analisado o desempenho ambiental de forma comparativa, da obtenção de NCC a partir da casca do coco verde e fibra de algodão. Observaram que a fibra de algodão possuía o melhor desempenho comparado aos NCC do coco (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2012). Segundo os autores, o desempenho ambiental dos NCC 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 (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2012).

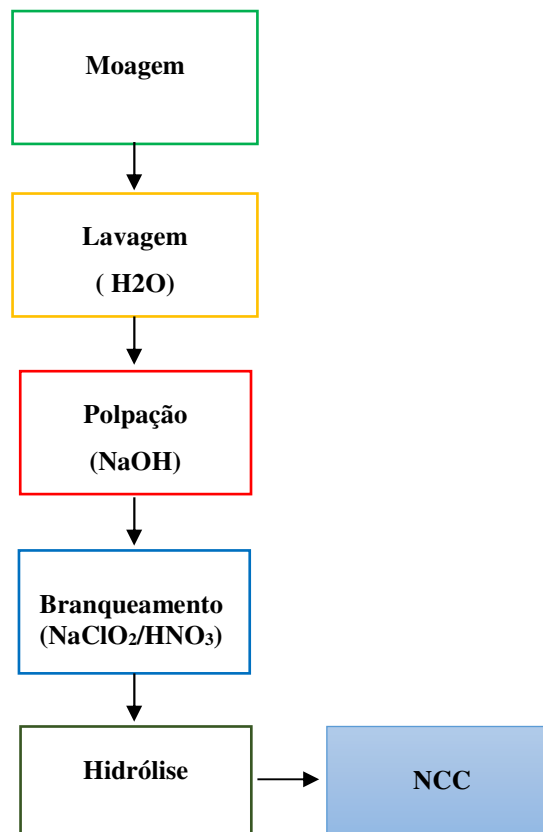
Posteriormente, Nascimento *et al.* (2016a) propuseram quatro métodos distintos de obtenção de NCC a partir da casca do coco, hidrólise com H₂SO₄ 30%, H₂SO₄ 60% (v/v), persulfato de amônio 1 mol L⁻¹ e por ultrassom de alta intensidade. O pré-tratamento foi realizado por polpação acetosolv e branqueamento livre de cloro elementar (processos “verdes”).

Foi realizado um estudo ambiental destes quatro processos de obtenção de NCC onde concluiu-se que o processo mecânico de obtenção, ultrassom de alta intensidade, apresentou melhor desempenho ambiental dentre os métodos avaliados (NASCIMENTO *et al.*, 2016).

Neste mesmo estudo, Nascimento *et al.* (2016) também apresentaram melhorias ao processo de obtenção de NCC proposto por Rosa *et al.* (2010), descrito por Figueirêdo *et al.* (2012), otimizando o desempenho ambiental e agregando um coproduto (lignina) e energia à cadeia de obtenção da nanocelulose da fibra de coco.

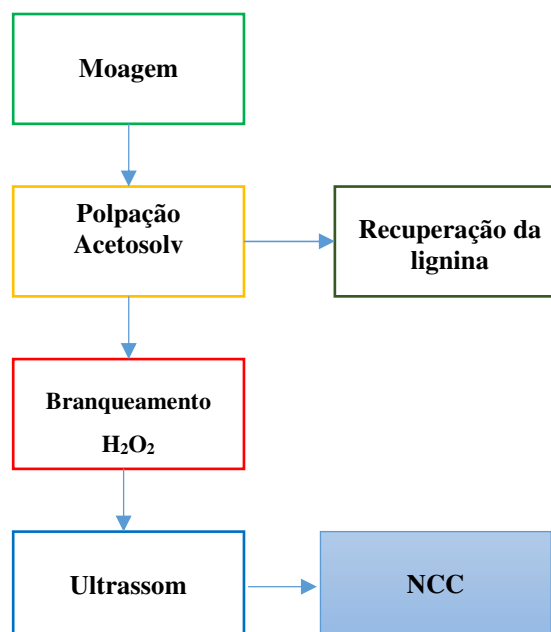
As rotas de obtenção dos NCC a partir do coco realizadas por Rosa *et al.* (2010b) e Nascimento *et al.* (2016) estão representados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Figura 8: Processo simplificado de obtenção de nanocristais de celulose do coco.



Fonte: Adaptado de Rosa *et al.* (2010).

Figura 9: Processo simplificado de obtenção de nanocristais de celulose do coco de melhor desempenho ambiental.



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2016).

Logo, observa-se que rotas de obtenção dos NCC, bem como as fontes de matéria-prima utilizadas, influenciam diretamente nos parâmetros de desempenho ambiental dos NCC, e conseqüentemente nos compósitos em que serão inseridos.

3.8 Teoria da percolação

A teoria da percolação é uma teoria estatística, que tem como objetivo prever o comportamento de objetos não completamente ligados. A variação do número de ligações entre estes objetos pode gerar uma rede de conexões infinitas, podendo ser responsável pelo reforço em nanocompósitos, em elevadas temperaturas observadas (FAVIER *et al.*, 1997; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; DUFRESNE, 2013).

Foi estudada a interação entre os NCC de tunicados na constituição de uma rede de conexões infinitas, também conhecida como rede percolada, em compósitos a base de látex. Esses autores concluíram que quanto maior a razão de aspecto (relação entre comprimento (L) e diâmetro (d)) dos nanocristais, menor será a fração volumétrica limite de percolação, sugerindo, a partir de simulações computacionais, que são necessários 0,75 vol% de nanocristais (assumindo L/d=100) para se obter uma rede percolada (FAVIER *et al.*, 1997; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; MORELLI, 2014).

A fração volumétrica mínima teórica de NCC necessária para a formação da rede percolada é calculada de acordo com a equação 1 (FAVIER *et al.*, 1997).

Equação 1: Fração Volumétrica Limite de Percolação (ϕ_v).

$$\phi_v = \frac{0,7}{L/d}$$

Bras *et al.* (2011) fizeram testes de tensão em filmes com NCC como elemento de carga, obtidos de diversas fontes de fibras lignocelulósicas, e utilizaram a teoria da percolação para obtenção da fração volumétrica limite de percolação. Concluíram que os melhores resultados em termos de melhoria mecânica foram para os NCC com maior razão de aspecto, com uma redução óbvia do limiar de percolação permitindo a redução do índice de enchimento necessário para alcançar um efeito de reforço eficaz, e uma maior rigidez da rede de percolação.

Favier *et al.* (1997) reportaram que o elevado desempenho mecânico nos filmes nanocompósitos a base de látex e NCC de tunicados não foi apenas resultado das propriedades mecânicas das nanopartículas e sim da formação de uma rede contínua entre as mesmas.

Acima do limiar de percolação, as nanopartículas de celulose podem se ligar formando um caminho tridimensional através da película de nanocompósitos. Este fenômeno é semelhante para as elevadas propriedades mecânicas observadas em uma folha de papel, que resultam das forças de ligação de hidrogênio que mantêm a rede de percolação de fibras (FAVIER *et al.*, 1997; DUFRESNE, 2008).

A fim de se produzir nanocompósitos com uma rede tridimensional de nanopartículas bem individualizadas, alguns fatores importantes devem ser observados (DUFRESNE; SIQUEIRA, 2010):

- Morfologia das nanopartículas: a razão de aspecto (L/d) não está somente ligada ao valor do limite de percolação para obtenção de uma rede percolada, mas também a rigidez da rede obtida no nanocompósito. Partículas com uma maior proporção (comprimento/diâmetro) dão um maior efeito de reforço no nanocompósito, ou seja, quanto maior a razão de aspecto espera-se maior rigidez da rede percolada (BRAS *et al.*, 2010).
- Interação matriz/carga: a estrutura química da matriz é um fator importante para que haja uma boa interação matriz/carga. As matrizes polares tendem a interagir fortemente com as nanopartículas celulósicas, que também são de natureza polar, enquanto que as matrizes apolares interagem fracamente (DUFRESNE; SIQUEIRA, 2010).

No entanto, além da possibilidade de modificação química superficial das nanopartículas para maior compatibilização, estudos já mostram que a presença de lignina residual, de natureza apolar e já presentes nas fibras lignocelulósicas, podem ser consideradas como um potencial agente de compatibilização em matrizes apolares (BENDAHOU; KADDAMI; DUFRESNE, 2010).

Rosa *et al.* (2010b) utilizaram NCC a partir da casca do coco verde como reforço em filmes de látex, uma matriz predominantemente hidrofóbica, e obtiveram resultados favoráveis quanto a melhoria das propriedades

mecânicas do novo produto em comparação ao filme sem reforço, entendendo-se que houve uma interação satisfatória entre matriz e NCC.

- Interação carga/carga: para que ocorra a rede percolada é necessário que haja uma interação entre as nanopartículas. Os NCC apresentam por sua natureza química (presença de hidroxilas), uma tendência a formação da rede percolada a partir das ligações de hidrogênio que são formadas (DUFRESNE; SIQUEIRA, 2010).
- Método de processamento: o método de processamento do nanocompósito regula a dispersão homogênea das nanopartículas cooperando para a formação da rede de percolação. Estudos realizados relataram que o método de *casting* produz materiais com melhor desempenho mecânico em comparação com outras técnicas de processamento. A evaporação lenta do solvente nesta técnica de processamento favorece o movimento Browniano das partículas na solução ou suspensão, permitindo o rearranjo das mesmas (DUFRESNE; SIQUEIRA, 2010).

Neste trabalho os fatores observados para a simulação de filmes com a possível formação de rede percolada foram a interação matriz/carga, carga/carga e método de processamento. Mesmo diante das observações consideradas a respeito da formação da rede percolada e de consolidada literatura disponível que respalda a teoria da percolação, o valor encontrado através do cálculo de fração volumétrica de percolação deve ser utilizado como valor teórico e orientativo para testes em performances reais (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; BRAS *et al.*, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Composição dos filmes bionanocompósitos

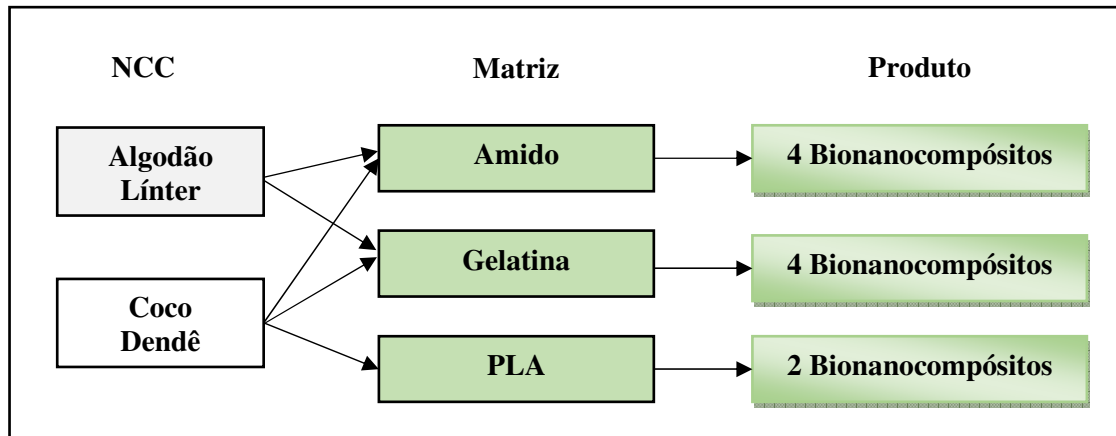
Neste trabalho foi avaliado o desempenho ambiental de dez possíveis filmes bionanocompósitos. Estes filmes foram formulados a partir de simulações com diferentes combinações entre as matrizes poliméricas e NCC obtidos de diferentes fontes, observando-se a compatibilidade matriz/NCC.

As matrizes poliméricas utilizadas foram: poli ácido láctico (PLA), amido de milho e gelatina extraída da pele da tilápia (*Oreochromis niloticus*), e como função de carga, os nanocristais de celulose obtidos a partir da fibra da casca do coco verde, fibra de algodão, fibra do mesocarpo do dendê e fibra do línter de algodão (TEIXEIRA *et al.*, 2010b; MORAIS *et al.*, 2013; FREITAS; SOUZA; FIGUEIREDO, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os NCC têm caráter hidrofílico, assim como as matrizes de gelatina extraída da pele da tilápia e amido de milho, havendo, portanto, uma boa adesão interfacial teórica entre matriz e carga. Como os NCC a partir da fibra da casca do coco verde e do mesocarpo do dendê apresentam em suas caracterizações lignina remanescente, conferem um grau de hidrofobicidade aos NCC, esperando-se, portanto, uma possível interação com matrizes que possuem caráter predominantemente hidrofóbico, como o PLA (KALIA *et al.*, 2011; RAQUEZ *et al.*, 2013; AUGUSTIN *et al.*, 2014; FREITAS; SOUZA; FIGUEIREDO, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2014; RODRIGUES, 2015).

A Figura 10 apresenta de forma simplificada as combinações realizadas entre matrizes e NCC utilizadas neste estudo, gerando os seguintes filmes: i) Amido/NCC coco (AmC); ii) Amido/NCC línter (AmL); iii) Amido/NCC algodão (AmA); iv) Amido/ NCC dendê (AmD); v) Gelatina/NCC coco (GelC); vi) Gelatina/NCC línter (GelL); vii) Gelatina/NCC algodão (GelA); viii) Gelatina/NCC dendê (GelD); ix) PLA/NCC coco (PLAC); x) PLA/NCC dendê (PLAD).

Figura 10: Combinações realizadas a partir de diferentes matrizes poliméricas e nanocristais de celulose.



Fonte: Elaborada pela autora.

O processo considerado para a obtenção teórica dos filmes foi o método de *casting*. Este consiste na homogeneização dos constituintes do filme (matriz polimérica, solvente, plastificante e carga) e posterior separação das macromoléculas do solvente utilizado por evaporação.

De acordo com Azeredo *et al.* (2014a), o filme formado por este método retém uma umidade em torno de 6 a 8%. Assim, foi considerado para este estudo uma evaporação de 92% do solvente utilizado.

Não foram considerados nesse estudo perdas de manipulação da solução filmogênica, bem como do filme pronto. Portanto, assumiu-se que as perdas são devidas a evaporação do solvente, todos os outros constituintes da solução filmogênica permanecendo no filme após a evaporação.

O consumo de energia não foi contemplado neste estudo, pois no processo de obtenção de filmes por *casting*, a energia só é utilizada para a mistura dos componentes integrantes do filme. Foi assumido que o processo de mistura é semelhante para as três matrizes, sendo a energia demandada em cada filme a mesma, seu cômputo não influenciando a análise comparativa dos filmes.

Nesse trabalho partiu-se da premissa que todos os filmes terão a quantidade mínima necessária de NCC para atingir o índice de percolação e, portanto, apresentarão capacidade de reforço nas matrizes poliméricas.

4.2 Função da tecnologia, unidade funcional e escopo do estudo

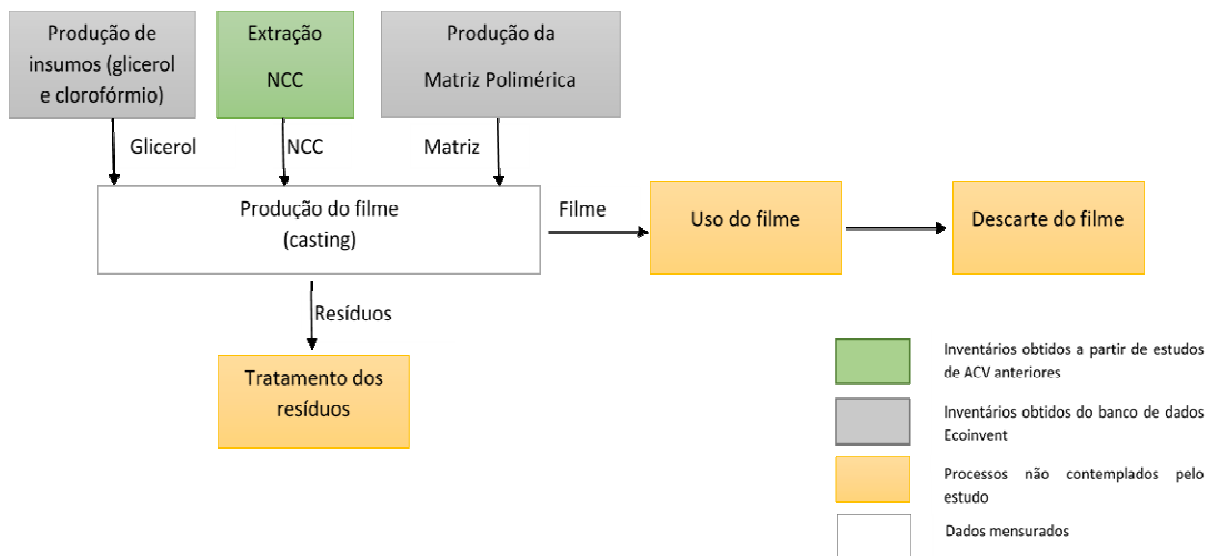
A função do processo em estudo é a produção de filmes com maior capacidade de reforço. Assim, a unidade funcional utilizada é 100g de filme com capacidade mínima de reforço derivada da teoria da percolação.

A fronteira do sistema estabelecida contempla as cadeias de produção das matrizes poliméricas, processos de extração de nanocristais e das fibras vegetais, produção de glicerol e clorofórmio. O escopo é do “berço ao portão” considerando que os experimentos ainda estão em escala laboratorial, não sendo contempladas as fases de uso e descarte dos filmes bionanocompósitos.

Para integração dos dados das cadeias produtivas e simulações dos impactos no ciclo de vida, foi utilizado o *software* SimaPro 8.0.13.

Na Figura 11 é apresentado o sistema de produto em estudo.

Figura 11: Sistema de Produto.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.3 Coleta de dados de inventário

4.3.1 Filmes bionanocompósitos

O inventário da produção dos filmes bionanocompósitos foi elaborado por meio de cálculos do índice de percolação para quantificação dos NCC em cada matriz. Foram coletados dados de quantidade em massa e proporção entre matriz polimérica, solvente (clorofórmio e água), e quando necessário, plastificante (glicerol) em artigos científicos. Estes valores são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores constituintes do inventário obtidos por fontes secundárias.

Referência	Matriz	Unid.	Água*	Unid.	Clorofórmio	Unid.	Glicerol	Unid.
Detellier <i>et al.</i> , 2015 (PLA)	0,97	g	-	g	8,75	g	-	g
Augustin <i>et al.</i> , 2014 (Amido)	10	g	200	g	-	g	3	g
Rodrigues, 2015 (Gelatina)	3	g	96,3	g	-	g	0,6	g

Fonte: Elaborada pela autora.

Legenda:

* Foi considerado 1mL = 1g de água.

4.3.2 Matrizes poliméricas

Os inventários de produção das matrizes PLA e Amido foram obtidos a partir do banco de dados Ecoinvent v.3. Para a matriz gelatina da pele da tilápia, o inventário de produção foi obtido a partir de dados publicados por Sampaio (2015).

4.3.3 Nanocristais de celulose

As informações para a composição dos inventários de produção dos NCC a partir do línter, fibra de algodão e fibra de coco foram obtidos a partir de trabalhos publicados por Nascimento *et al.* (2014); Braid (2013) e Figueirêdo *et al.* (2012), respectivamente.

O inventário dos NCC a partir da fibra do mesocarpo do dendê foi cedido pela empresa de pesquisa Embrapa Agroindústria Tropical, onde a pesquisa foi realizada.

4.3.4 Cálculo das frações de nanocristais de celulose

O cálculo da quantidade de nanocristais de celulose necessária para que haja melhoria de propriedades mecânicas para cada combinação de NCC e matriz foi realizado a partir da teoria de percolação. Os valores da razão de aspecto (L/d) estão apresentados na Tabela 2 para cada fonte de nanocristais. Foi considerado para os cálculos de fração mássica, a densidade 1,6 g/mL para os NCC, 1,25 g/mL para o PLA, 1,41 g/mL para a gelatina e 1,45 g/mL para o amido. O detalhamento dos cálculos está disponível no Apêndice A (FAVIER *et al.*, 1997, ARAKI *et al.*, 1998; MORELLI, 2014; NUNES, 2014; VIA FARMA, 2015, *on line*).

Tabela 2: Razão de aspecto dos NCC.

Fonte vegetal para o NCC	L/d	L/d (Valor Médio)
Coco ^a	39 ± 14	39
Línter ^b	19 ± 2	19
Dendê ^c	35 ± 3	35
Algodão ^d	11 ± 7	11

Fonte: Elaborada pela autora.

Legenda:

^a Rosa *et al.*, 2010b; ^b Moraes *et al.*, 2013; ^c Souza *et al.*, 2015; ^d Teixeira *et al.*, 2010b.

4.4 Avaliação de impactos

O método Recipe 1.11, na versão hierárquica, foi utilizado para avaliação em nível intermediário (*midpoint*) das categorias mudança climática, acidificação, eutrofização de águas doce e depleção hídrica. O método Usetox foi utilizado no estudo das categorias toxicidade humana (câncer e não-câncer) e ecotoxicidade (águas doces) (ROSENBAUM *et al.*, 2008; GOEDKOOOP *et al.*, 2009).

No Quadro 4 estão apresentadas as categorias de impacto, as unidades de medidas consideradas pelos métodos de avaliação de impacto e os indicadores.

Quadro 4- Categorias de impacto, unidade de medida e indicadores.

Categoria de Impacto	Unidade de Medida	Indicador
Mudanças climáticas	kg-CO ₂ -eq	Forçante radioativa no infravermelho
Toxicidade humana (cancerígena e não-cancerígena)	CTUh/100g de filme	Casos de doença por kg de uma substância química emitida
Ecotoxicidade	CTUe/100 g de filme	Estimativa da fração de espécies potencialmente afetadas, integrados ao longo do tempo e volume, por unidade de massa de uma substância química emitida.
Acidificação	kg SO ₂ -eq/100 g de filme	Saturação por base do solo
Eutrofização de águas doces	kg P-eq/ 100 g de filme	Concentração de fósforo
Depleção hídrica	m ³ H ₂ O/ 100g de filme	Volume de água consumida

Fonte: Adaptado de Rosenbaum *et al.* (2008) e Goedkoop *et al.* (2009).

A matriz pedigree foi utilizada para geração dos desvios padrões das variáveis de inventário. A análise de erro foi realizada na comparação entre filmes utilizando-se o método estatístico Monte Carlo utilizando 10.000 ciclos de geração de valores para as variáveis de consumo e emissão (GOEDKOOOP *et al.*, 2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, são expressos os resultados obtidos referentes ao limite teórico de percolação para cada bionanocompósito, ao inventário de entradas e saídas, e a avaliação de impacto comparativa dos filmes, com detalhamento dos processos que mais contribuem com os impactos em cada categoria estudada, análise de incerteza e avaliação dos cenários propostos.

5.1 Limite teórico de percolação

Os limites teóricos de percolação para os diferentes NCC em estudo e as frações mássicas para cada bionanocompósito avaliado estão apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3: Valores do limite teórico de percolação para os diferentes NCC estudados.

NCC	Φ_v (%)
Coco	1,8
Línter	3,7
Dendê	2,0
Algodão	6,4

Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que o limite de percolação para os NCC da fibra de algodão é o maior valor em relação às outras fontes de fibra estudadas. Logo, os filmes nanocompósitos que utilizarem os NCC do algodão irão requerer uma maior quantidade de NCC para alcançar uma rede percolada e conseqüentemente contribuir para um maior impacto ambiental destes filmes.

Já para os filmes em que serão utilizados os NCC a partir da fibra do coco verde, que possui maior razão de aspecto (Tabela 2) e conseqüentemente menor limite de percolação (Tabela 3), espera-se, obviamente, uma menor fração mássica necessária (Tabela 4) e um maior efeito de reforço no bionanocompósito (BRAS *et al.*, 2011).

Tabela 4: Fração mássica de NCC para cada bionanocompósito estudado.

Bionanocompósitos*										
	AmC	AmL	AmA	AmD	GelC	GelL	GelA	GelD	PLAC	PLAD
Massa (%)	2,0	4,0	7,0	2,2	2,0	4,2	7,2	2,2	2,3	2,5

Fonte: Elaborada pela autora.

Legenda:

* AmC: Amido/NCC coco; AmL: Amido/NCC línter; AmA: Amido/NCC algodão; Amido/NCC dendê; GelC: Gelatina/NCC coco; GelL: Gelatina/NCC línter; GelA: Gelatina/NCC algodão; GelD: Gelatina/NCC dendê; PLAC: PLA/NCC coco; PLAD: PLA/NCC dendê

5.2 Inventários dos filmes bionanocompósitos

Nas Tabelas 6, 7, 8 são apresentados os dados de entradas e saídas para obtenção de 100g dos filmes bionanocompósitos em estudo. Os inventários foram divididos por tipo de matriz polimérica para facilitar a visualização dos dados.

Tabela 5: Inventário para obtenção dos filmes utilizando a matriz Amido.

ENTRADAS	UNID MEDIDA	AmC	AmL	AmA	AmD
Amido	g	34,2	33,9	33,4	34,1
Água	g	683,5	677,2	667,5	682,6
Glicerol	g	10,3	10,2	10,0	10,2
NCC coco	g	0,9	-	-	-
NCC Línter	g	-	1,8	-	-
NCC Algodão	g	-	-	3,2	-
NCC Dendê	g	-	-	-	1,0
SAÍDAS					
Água	g	628,8	623,0	614,1	628,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 6: Inventário para obtenção dos filmes utilizando a matriz PLA.

ENTRADAS	UNID MEDIDA	PLAC	PLAD
PLA	g	57,32	57,32
Clorofórmio	g	517,04	517,04
NCC coco	g	1,32	-
NCC Dendê	g	-	1,43
SAÍDAS			
Clorofórmio	g	475,68	475,68

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 7: Inventário para obtenção dos filmes utilizando a matriz Gelatina.

ENTRADAS	UNID MEDIDA	GelC	GelL	GelA	GelD
Gelatina	g	26,4	26,2	26,3	26,0
Água	g	846,0	840,2	832,1	832,1
Glicerol	g	5,3	5,2	5,2	5,3
NCC coco	g	0,7	-	-	-
NCC Línter	g	-	1,4	-	-
NCC Algodão	g	-	-	2,3	-
NCC Dendê	g	-	-	-	0,7
SAÍDAS					
Água	g	778,4	773,0	765,5	778,1

Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que os filmes a base de gelatina requerem o maior consumo de água, bem como, a maior perda no processo de produção que é cerca de 30% maior que a média dos outros filmes. Entretanto, para atender a unidade funcional de 100g de filme, os filmes a base de gelatina são os que requerem menor quantidade de matriz polimérica.

Para os nanocompósitos a base de PLA, pode-se observar que o consumo de clorofórmio é de aproximadamente 6 vezes maior que o peso do produto obtido. Segundo Morelli (2014), o clorofórmio é bom solvente para as matrizes PLA e PBAT. É um solvente volátil, que pode dar maior rapidez ao processo de formação do filme. Entretanto, o clorofórmio, quando inalado, pode ocasionar depressão do sistema nervoso, arritmia cardíaca e insuficiência respiratória. Quando ingerido, pode causar sintomas semelhantes a exposição inalatória, e a exposição oral crônica pode trazer males ao fígado, rins e sangue. Diante das consequências causadas pela exposição ao clorofórmio, o uso de filmes que se utilizem desse solvente, deve ser mais restritivo, considerando a possibilidade de existência de clorofórmio residual no mesmo.

A fração dos NCC para formação de rede percolada nas matrizes poliméricas é bem pequena. Bras *et al.*, calcularam limites de percolação para diversas fontes de NCC, apresentados na Tabela 8, e os valores variaram de 1% a 6,2% em volume de NCC, valores pequenos quando se considera o volume de matriz polimérica.

Tabela 8: Valores Øv (%) para NCC a partir de diversas fontes.

Fonte	Øv (%)
Capim Dourado	1,0
<i>Hardwood</i> (madeira)	3,5
Algodão	6,2
Sisal	1,6
Bagaço da Cana-de-açúcar	5,4
Tunicina	1,0

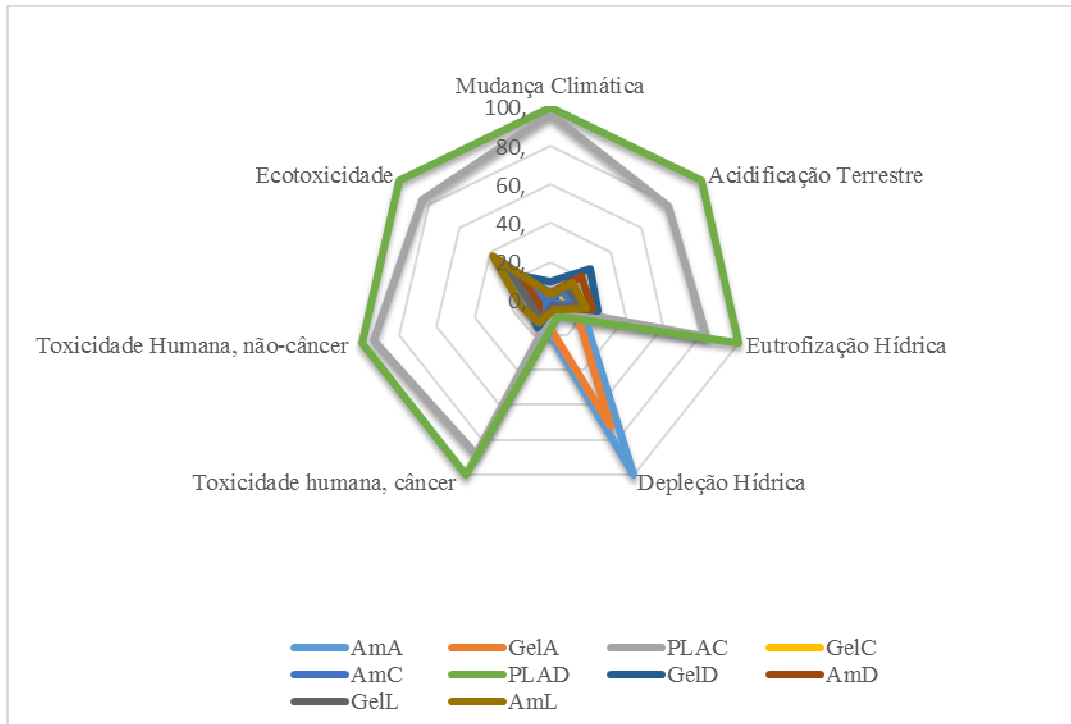
Fonte: Bras *et al.* (2011).

No entanto, há fatores no processo de obtenção dos NCC que podem elevar sua carga ambiental, como o grande consumo de energia e baixo rendimento. Figueiredo *et al.* (2012), estudaram o ciclo de vida dos NCC a partir da fibra da casca do coco verde e fibra de algodão, observando que no processo de obtenção de 1g de NCC a partir da casca do coco verde, o consumo de energia foi de 16.103 kJ e o rendimento de somente 6%. Para a fibra de algodão, o consumo de energia foi de 1800 kJ e um rendimento de 52% na obtenção de 1g de NCC. Esses rendimentos são baixos quando são considerados o teor de celulose presente nas fibras, 28% para a fibra da casca do coco verde e 97% para a fibra de algodão.

5.3 Avaliação de impactos

As avaliações comparativas dos 10 bionanocompósitos estudados estão apresentadas no Gráfico 1, que apresenta os valores médios de impacto em cada categoria em termos percentuais (em cada categoria, o filme com maior valor médio de impacto pontua 100%, com os percentuais dos demais filmes sendo calculado em função do maior valor). Para uma melhor visualização, os valores de emissões dos 10 produtos, de acordo com a unidade de medida específica para cada categoria de impacto, estão disponíveis na Tabela 9 e na Figura 12 estão apresentados os produtos modelados em ordem crescente de impacto.

Gráfico 1: Avaliação de impacto dos 10 bionanocompósitos estudados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda:

AmC: Amido/NCC coco;
 AmL: Amido/NCC línter;
 AmA: Amido/NCC algodão;
 Amido/NCC dendê;
 GelC: Gelatina/NCC coco;
 GelL: Gelatina/NCC línter;
 Gela: Gelatina/NCC algodão;
 GelD: Gelatina/NCC dendê;
 PLAC: PLA/NCC coco;
 PLAD: PLA/NCC dendê

Os resultados dessa avaliação mostram que o compósito PLAD apresenta maior impacto em seis das sete categorias estudadas, seguido do filme PLAC nas categorias mudança climática, ecotoxicidade, acidificação terrestre, eutrofização, toxicidade humana não cancerígena e toxicidade humana cancerígena. O compósito com melhor desempenho ambiental é o GelC, com menores impactos nas categorias acidificação terrestre, eutrofização, toxicidade humana não cancerígena e ecotoxicidade.

No Gráfico 1 também se destacam os compósitos AmA e Gela com grande consumo na categoria depleção hídrica. O grande consumo de água se dá na obtenção dos NCC a partir da fibra do algodão, na etapa de hidrólise/diálise. Para que a suspensão de NCC chegue a um pH neutro a mesma foi submetida a um processo de

diálise em água corrente, justificando assim o grande consumo nesta etapa. No entanto, a etapa de diálise já é realizada com uma metodologia de maior eficiência ambiental para NCC de outras fontes. Esta metodologia consiste na troca periódica da água do reservatório em que se encontram as membranas de troca iônica, diminuindo a quantidade de água utilizada neste processo. Dentro desse contexto, no caso de produção dos filmes que se utilizam os NCC a partir do algodão, é desejável a mudança no processo de diálise dos NCC a fim de se obter filmes com maior eficiência ambiental na categoria de depleção hídrica.

Diante do ponto de vista de interação matriz/NCC os bionanocompósitos que utilizam fibra de algodão (AmA e GelA) e línter de algodão (AmL e Gell) como fonte para obtenção dos NCC em matrizes polares, como amido e gelatina de tilápia, espera-se uma maior compatibilidade e maior possibilidade de formação da rede percolada. Isto devido a semelhança da estrutura química entre os componentes (matriz/carga) desses filmes.

Para os filmes bionanocompósitos que utilizam de fibras com alto teor de lignina e hemicelulose para obtenção dos NCC, como a fibra de coco e dendê, em matrizes polares, as etapas de pré tratamento que visam a retirada desses compostos agregadores, devem ser efetivas a fim de se obter NCC de forma mais pura possível. Nascimento et al. (2016) reportaram que o pré tratamento utilizado para a fibra do coco verde, acetosolv seguido de branqueamento, foi efetivo na retirada de 100% da lignina presente. Logo, espera-se que o bionanocompósito GelC que teve o melhor resultado em termos ambientais, também apresente um resultado satisfatório em termos de melhoria de propriedades mecânicas e de barreira.

A análise de incerteza da comparação entre o compósito com maior (PLAD) e menor impacto (GelC) (Gráfico 2) mostra que existe diferença estatística significativa para somente três das sete categorias de impacto avaliadas: eutrofização, acidificação terrestre e mudanças climáticas. Para as demais categorias (ecotoxicidade, toxicidade humana cancerígena e não cancerígena, e depleção hídrica), os dois filmes apresentam desempenho ambiental semelhante.

Tabela 9: Valores de emissões dos 10 compósitos por categoria de impacto.

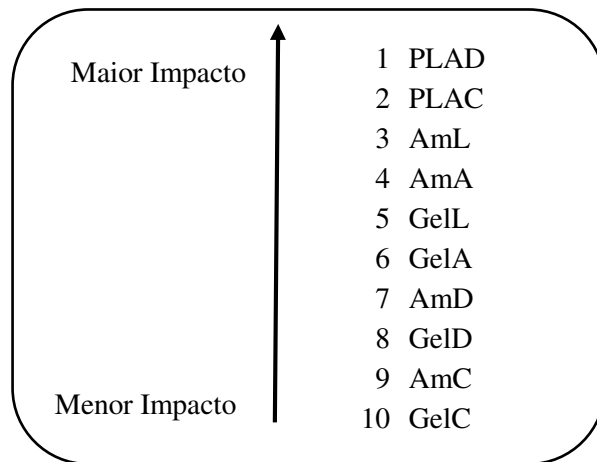
Categoria de Impacto	Unidade	AmA	GelA	PLAC	GelC	AmC	PLAD	GelD	AmD	GelL	AmL
Mudança Climática	kg CO2 eq	0,45	0,59	17,09	0,45	0,27	17,73	1,77	0,63	0,7	0,56
Acidificação Terrestre	kg SO2 eq	1,5E-03	1,1E-03	7,8E-03	6,2E-04	8,0E-04	1,0E-02	2,7E-03	2,0E-03	1,1E-03	1,5E-03
Eutrofização	kg P eq	9,9E-05	8,2E-05	5,1E-04	6,6E-05	7,9E-05	6,1E-04	1,5E-04	1,4E-04	1,0E-04	1,2E-04
Depleção Hídrica	m3	0,45	0,32	0,02	0,003	0,003	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02
Toxicidade humana cancerígena	CTUh	2,3E-08	2,0E-08	2,0E-07	1,1E-08	1,1E-08	2,2E-07	3,5E-08	2,8E-08	2,6E-08	2,8E-08
Toxicidade humana não cancerígena	CTUh	1,4E-07	9,0E-08	1,1E-06	3,4E-08	3,6E-08	1,2E-06	1,1E-07	6,7E-08	1,2E-07	1,7E-07
Ecotoxicidade	CTUe	4,40	3,14	11,08	1,28	1,70	13,17	2,75	2,72	3,74	4,94

Fonte: Elaborada pela autora.

Legenda:

AmC: Amido/NCC coco;
 AmL: Amido/NCC línter;
 AmA: Amido/NCC algodão;
 Amido/NCC dendê;
 GelC: Gelatina/NCC coco;
 GelL: Gelatina/NCC línter;
 GelA: Gelatina/NCC algodão;
 GelD: Gelatina/NCC dendê;
 PLAC: PLA/NCC coco;
 PLAD: PLA/NCC dendê

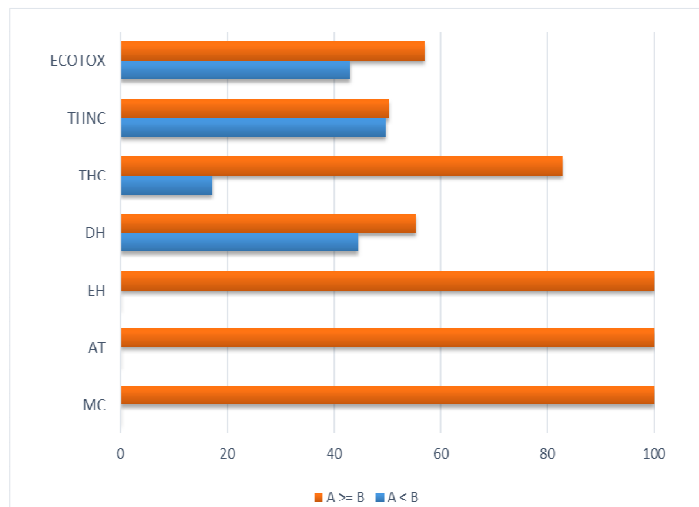
Figura 12: Filmes nanocompósitos em ordem crescente de impacto.



Fonte: Elaborada pela autora.

Legenda: AmC: Amido/NCC coco; AmL: Amido/NCC línter; AmA: Amido/NCC algodão; Amido/NCC dendê; GelC: Gelatina/NCC coco; GelL: Gelatina/NCC línter; GelA: Gelatina/NCC algodão; GelD: Gelatina/NCC dendê; PLAC: PLA/NCC coco; PLAD: PLA/NCC dendê

Gráfico 2: Análise de incerteza para os compósitos PLAD (A) e GelC (B).



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda:

MC: Mudança Climática

AT: Acidificação Terrestre

EH: Eutrofização Hídrica

DH: Depleção Hídrica

THC: Toxicidade Humana, câncer

THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

5.4 Análise de dominância

A análise de dominância para todos os filmes é apresentada a seguir especificando os processos que mais contribuem na maioria das categorias de impacto. Para melhor compreensão, os processos associados serão chamados: produção da matriz polimérica, produção de solvente, produção de plastificante, produção dos NCC, e produção do bionanocompósito. Ressalta-se que as matérias-primas são distintas em cada filme e que o uso de plastificante não foi necessário aos filmes que utilizaram a matriz PLA.

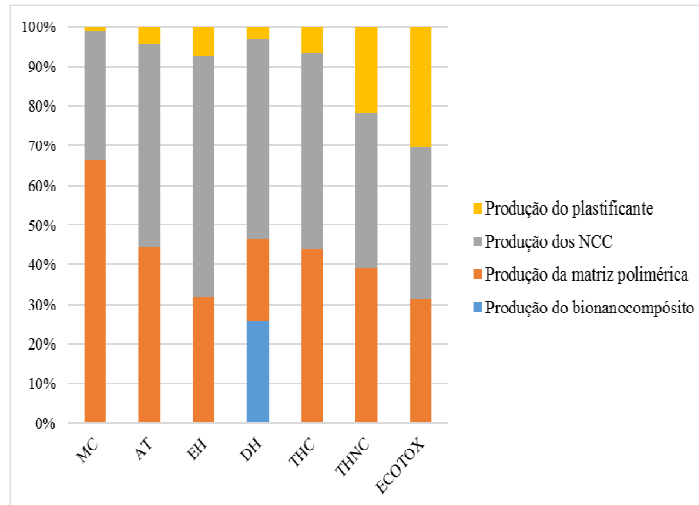
5.4.1 Filme GelC

O processo que mais contribui negativamente para as emissões em todas as categorias de impacto, exceto mudança climática, é o de obtenção dos NCC a partir da fibra do coco verde, seguido da produção da matriz gelatina.

Na categoria mudança climática a produção da matriz polimérica é o processo com maiores emissões devido ao consumo elevado de energia elétrica dos equipamentos utilizados na extração dessa matriz. No Brasil, a maior parte da energia elétrica consumida é oriunda de hidroelétricas que, ao serem construídas, utilizam materiais cuja a cadeia de produção libera gases de efeito estufa. As hidroelétricas também inundam grandes áreas, ainda com cobertura vegetal, também causando emissões desses gases.

Vale ressaltar que a extração da gelatina de tilápia ainda é realizada em escala laboratorial, logo espera-se que na etapa de escalonamento, com a utilização de equipamentos mais eficientes e com maior capacidade de produção, tenha-se uma maior eficiência energética.

Para as demais categorias de impacto, a produção de NCC de coco é o processo que mais contribui com as emissões. Estas emissões estão associadas ao pré-tratamento da fibra de coco, mais precisamente na produção do reagente ácido acético utilizado na etapa de remoção dos compostos agregadores, lignina e hemicelulose, na etapa acetosolv.

Gráfico 3: Análise de dominância do filme GelC.

Fonte: Elaborado pela autora.

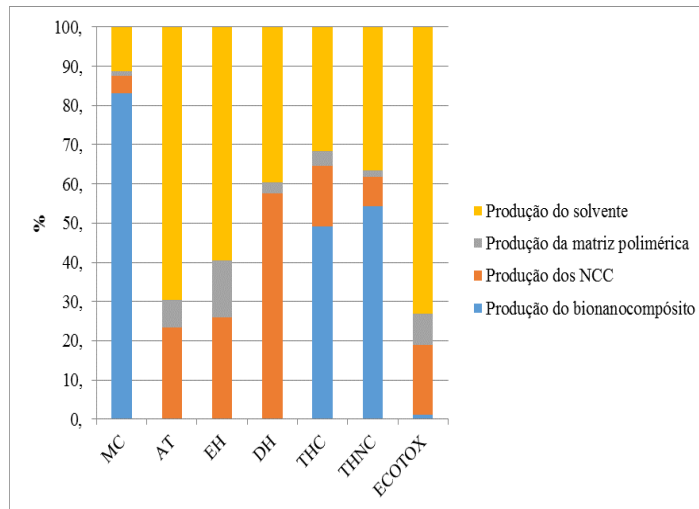
Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

5.4.2 Filme PLAD

Para o filme PLAD, observa-se que a produção do solvente, neste caso o clorofórmio, juntamente com o processo de produção do bionanocompósito são os processos que mais contribuem negativamente na maioria das categorias de impacto estudadas (Gráfico 3).

No processo de produção do bionanocompósito foi assumido como premissa uma evaporação de 92% para o solvente. Considerando a proporção matriz/solvente (m/v) para a matriz PLA/ clorofórmio de quase 1/10 e a toxicidade do solvente para a biota, os valores tanto de consumo quanto de emissões são considerados elevados.

Gráfico 4: Análise de dominância do filme PLAD.



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

5.4.3. Demais filmes

Para os demais filmes modelados, exceto o filme PLAC, o processo que mais contribuiu negativamente foi o processo de produção dos NCC, independente da fonte utilizada.

Para os filmes que utilizam os NCC a partir da fibra do coco verde e dendê, a produção de reagentes utilizados nas etapas de pré-tratamento (ácido acético) e branqueamento (peróxido de hidrogênio), respectivamente, são os responsáveis pelas maiores contribuições negativas na maioria das categorias de impacto. Sugestões de substituição de reagentes e metodologia para as etapas serão apresentadas na análise de cenários.

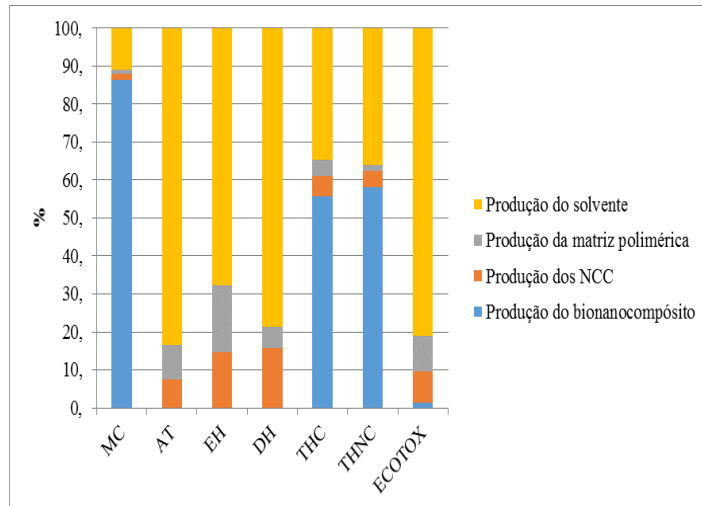
No filme PLAC, assim como para o filme PLAD, a produção do solvente (clorofórmio) é o maior responsável pelas emissões em quase todas as categorias de impacto, seguido da produção do bionanocompósito.

Para os filmes que utilizam os NCC da fibra de algodão e linter, as maiores emissões estão relacionadas a produção de energia utilizada no processo de obtenção dos NCC. Espera-se que na etapa de escalonamento, com a utilização de equipamentos com maior eficiência energética, esses impactos potenciais sejam diminuídos.

Nos gráficos de 5 a 12 estão apresentadas as análises de dominância para cada

filme.

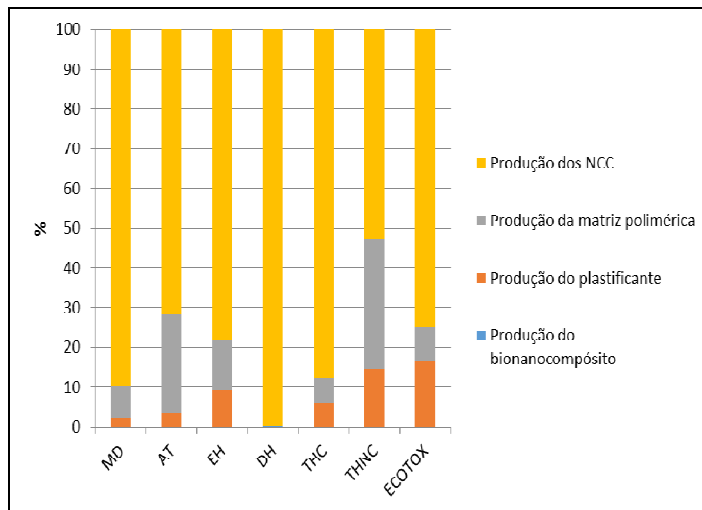
Gráfico 5: Análise de dominância do filme PLAC



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

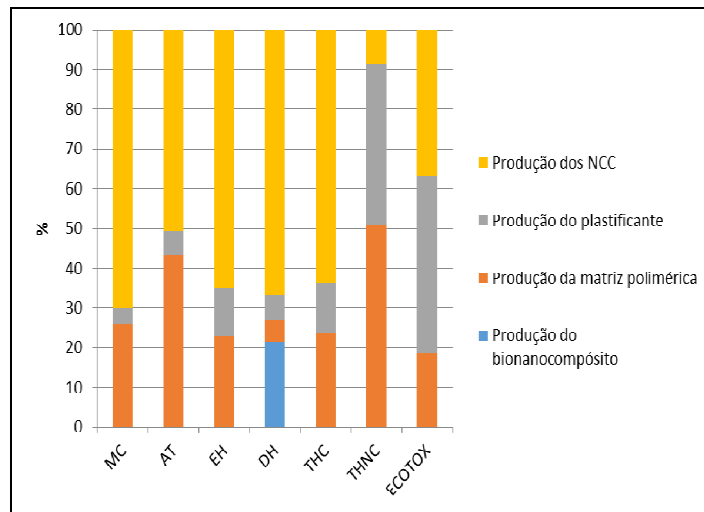
Gráfico 6: Análise de dominância do filme AmA



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

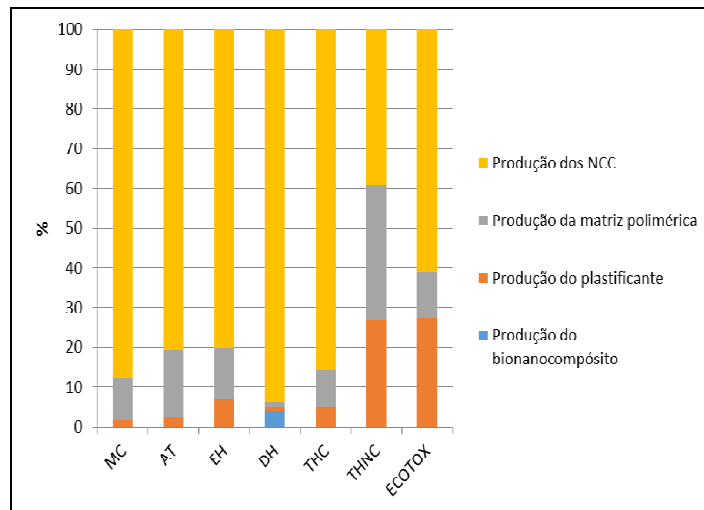
Gráfico 7: Análise de dominância do filme AmC



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

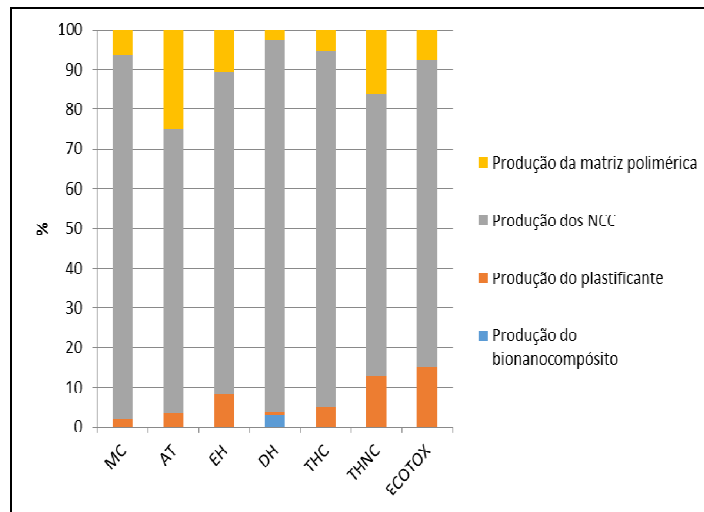
Gráfico 8: Análise de dominância do filme AmD



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

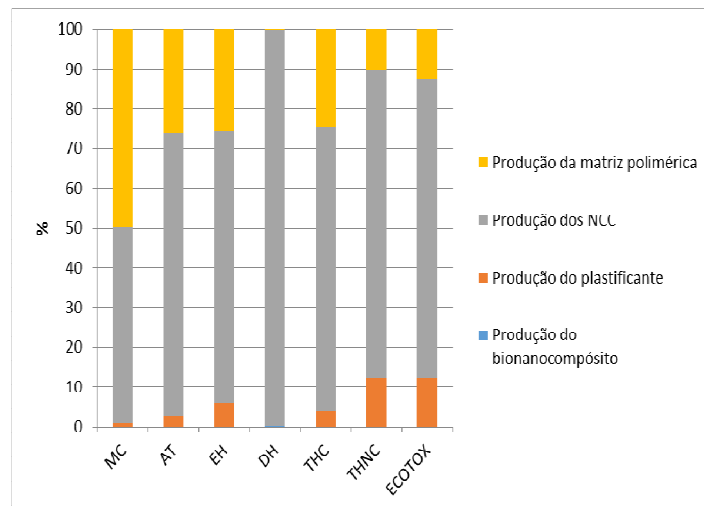
Gráfico 9: Análise de dominância do filme A mL



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

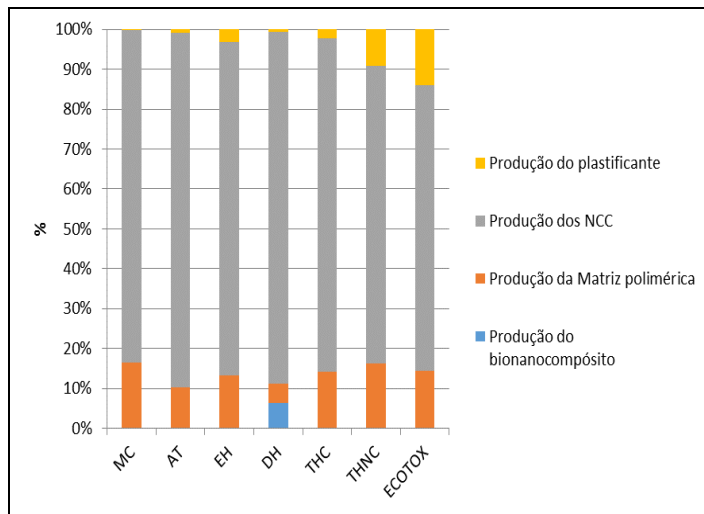
Gráfico 10: Análise de dominância do filme Gela



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

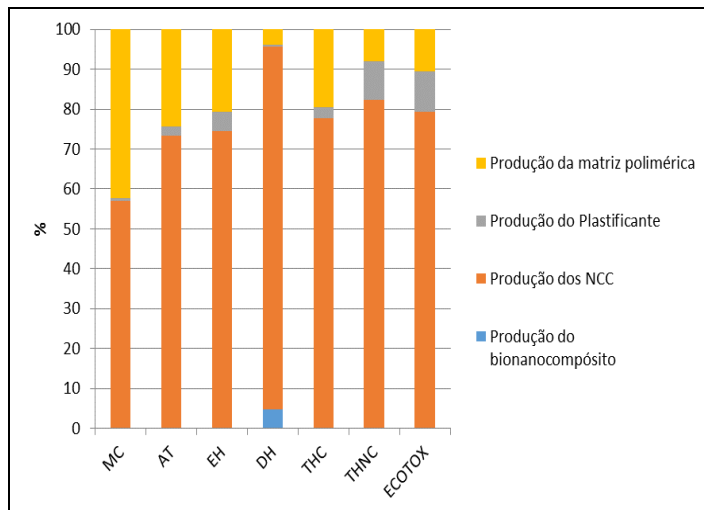
Gráfico 11: Análise de dominância do filme Geld



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

Gráfico 12: Análise de dominância do filme Gell



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

5.5 Análise de cenários

A partir da análise de dominância, foram criados cenários possíveis com a intenção de avaliar a ocorrência ou não de melhoria no desempenho ambiental dos filmes em estudo. Para os NCC obtidos a partir da fibra de algodão e línter, o consumo de energia é o aspecto ambiental mais relevante para os impactos ambientais na maioria das categorias. Entretanto, essas fibras não necessitam de pré-tratamento, e o maior consumo de energia ocorre na etapa de hidrólise, etapa onde acontece a quebra da celulose em tamanho nanométrico.

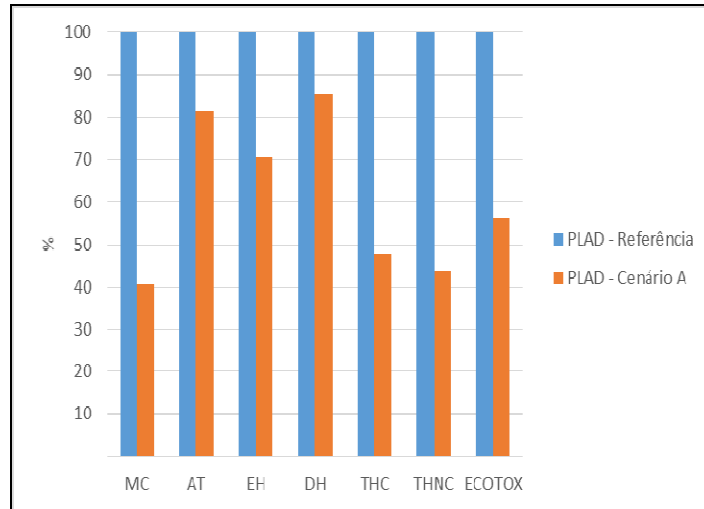
Para a modelagem de um cenário que trouxesse um ganho ambiental, mas sem comprometer a qualidade e rendimentos dos NCC, seria necessário o uso de equipamentos com maior eficiência energética, ou uma mudança no tempo de reação e concentração do ácido utilizado na hidrólise. Estas são sugestões que devem ser investigadas na literatura quanto à sua real possibilidade, não sendo possível neste trabalho a modelagem desses cenários.

5.5.1 Cenário A (*alternativa de produção de filmes com PLA*)

O cenário para os filmes de PLA foi modelado utilizando cetona, em conjunto com o clorofórmio em uma proporção de 2:1 (m:m), avaliando-se o efeito nos filmes PLAD e PLAC.

De acordo com Lassalle e Ferreira (2007), é possível reduzir a quantidade de clorofórmio utilizada em filmes a partir do uso da cetona como solvente para o PLA. No Gráfico 5, apresenta-se a avaliação comparativa dos filmes nanocompósitos PLAD nas condições dos cenários propostos e do filme PLAD nas condições de referência.

Gráfico 13: Avaliação comparativa dos compósitos PLAD com cenários propostos e PLAD com condições originais do estudo.



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

Observa-se que houve uma diminuição de emissões que variou de 15% a 60% em todas as categorias de impacto analisadas. Logo, as condições propostas por este cenário devem ser prioritariamente testadas no caso do uso da matriz de PLA com a inserção de carga ou não.

5.5.2 Cenário B (alternativa de produção de NCC de dendê e coco)

A utilização de solventes orgânicos, como a cetona, ácido acético, e etanol, para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos tem se destacado por não gerar resíduos sulfatados. Outro aspecto é que a lignina obtida é insolúvel em água, portanto, sendo de fácil separação e alta pureza (GOSSELINK, 2011).

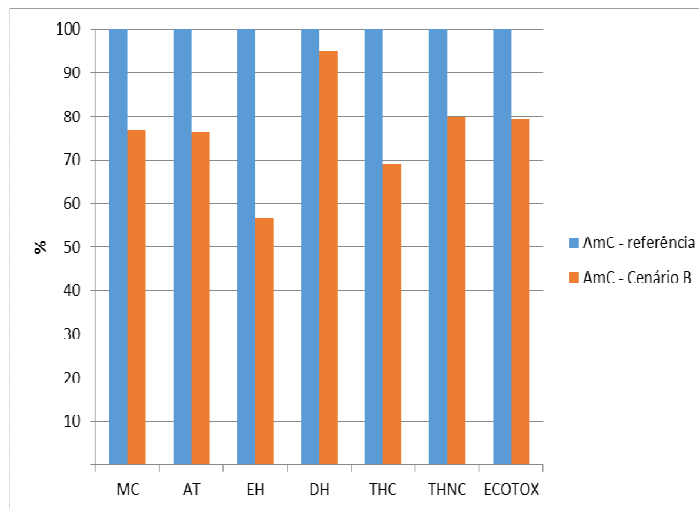
Neste estudo, verificou-se que a produção do ácido acético contribui negativamente em quase todas as categorias de impacto na obtenção dos NCC. Portanto, partindo da mesma linha de uso de solventes orgânicos recuperáveis, foi avaliado o efeito no desempenho ambiental dos filmes em estudo devido à substituição do ácido acético pelo etanol na etapa de polpação organosolv para as fibras do coco e dendê.

Este cenário foi modelado a partir da adaptação da metodologia de Ziaie-

Shirkolae (2009) e dados de experimentos realizados na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) (Fortaleza, Ceará) ainda não publicados. A proporção de fibra/solvente foi de 1/8 em meio básico (12% de NaOH por massa seca de fibra), a temperatura de 170°C em mini-reator de alta pressão por 1 hora.

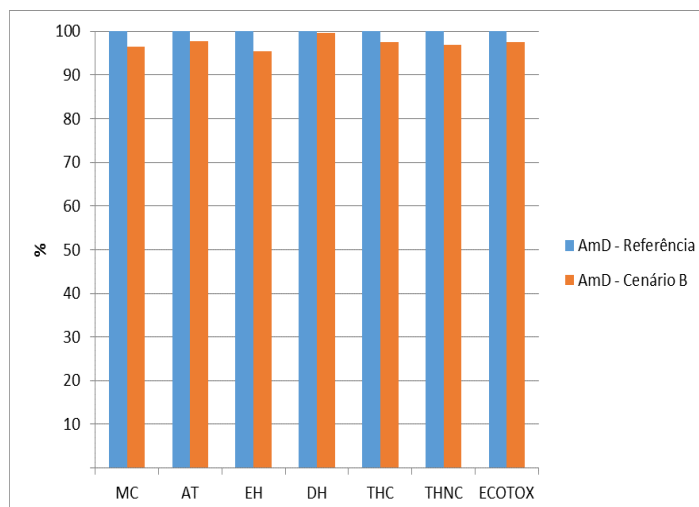
Nos Gráficos 6, 7, 8 e 9 estão apresentados a análise comparativa entre os filmes com o cenário proposto e com as condições originais do estudo para os filmes AmC, AmD, GelC e GelD.

Gráfico 14: Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme AmC.



Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 15: Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme AmD.

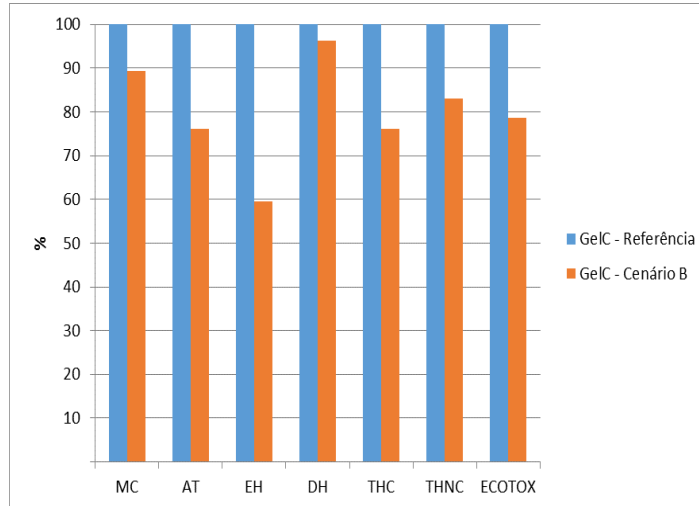


Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer,

Ecotox: Ecotoxicidade.

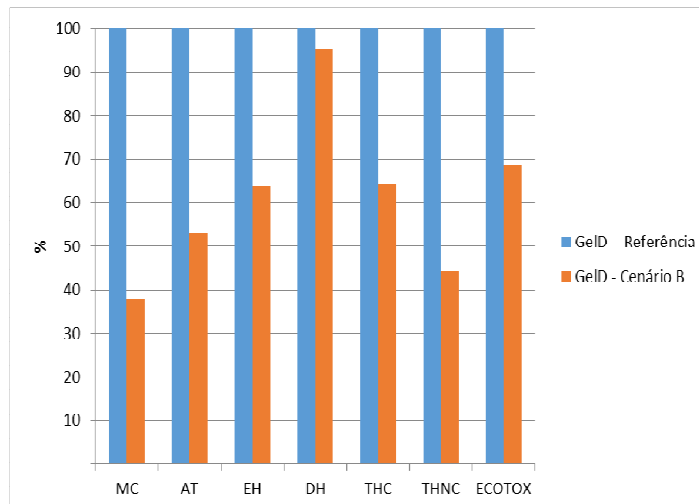
Gráfico 16: Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme GelC.



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

Gráfico 17: Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme GelD.



Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

Fonte: Elaborado pela autora.

Pode-se observar que houve uma diminuição das emissões em todos os filmes, sendo o filme GelD o que apresentou melhor resultado com o cenário proposto.

Mesmo a análise de dominância apontando que a maior contribuição para os impactos dos filmes com os NCC de dendê é proveniente da produção de peróxido de hidrogênio na etapa de branqueamento da fibra, a mudança do ácido acético pelo etanol no pré-tratamento da fibra gerou uma diminuição de até 60% nos impactos deste filme.

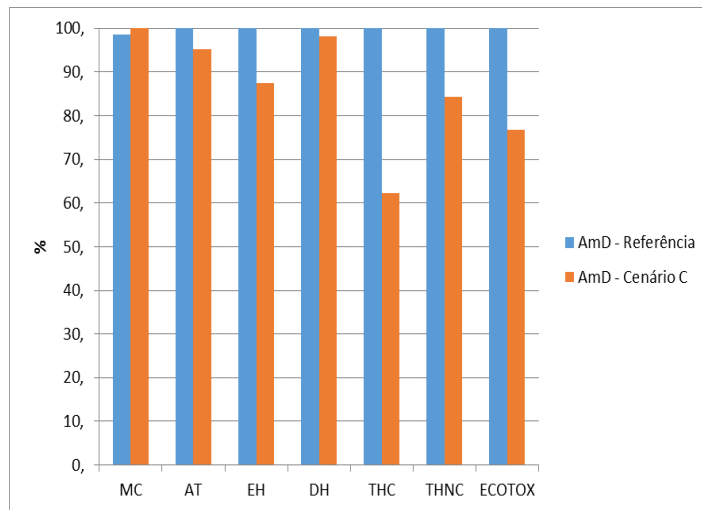
No entanto, para o filme AmD a alteração das condições de obtenção dos NCC pelo cenário proposto não representou uma diminuição significativa nas emissões, em virtude de parte dos impactos atribuídos a produção dos NCC estarem ligados também a produção de energia.

5.5.3 Cenário C (alternativa para branqueamento dos NCC de dendê)

Como já mencionado, a produção do peróxido de hidrogênio é o subprocesso responsável pelos maiores impactos relacionados a produção dos NCC obtidos a partir do dendê. Considerando que a polpação organosolv é bastante efetiva para remoção da lignina, e que para algumas matrizes com caráter mais hidrofóbico, como o PLA, é interessante que exista uma lignina residual nos NCC para maior interação com a matriz, foi definido um cenário de branqueamento menos agressivo em termos de concentração do agente oxidante. Nesse cenário, adaptou-se a metodologia de branqueamento, empregando o branqueamento da fibra do coco. Esta metodologia consiste na utilização do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 5% (m/m) e hidróxido de sódio (NaOH) 4% (m/v) durante 90 minutos a 50°C sob agitação constante (GOSSELINK, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014, SOUZA *et al.*, 2015),

Nos gráficos 10 e 11 estão apresentados a análise comparativa entre os filmes com o cenário proposto e com as condições de referência para os filmes AmD e GelD.

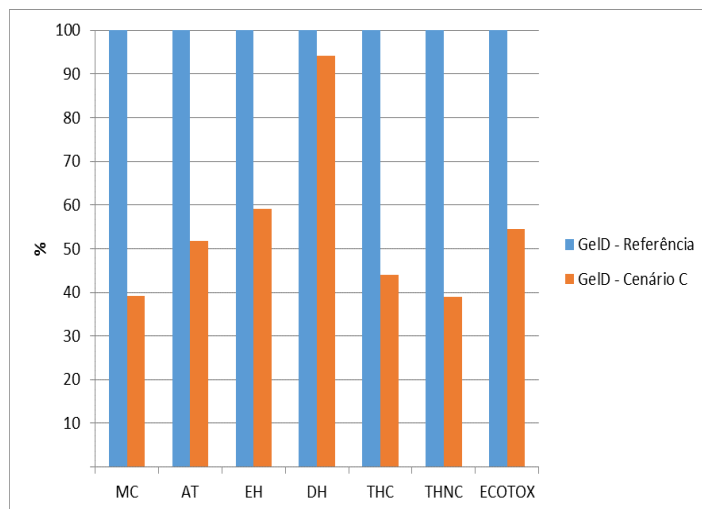
Gráfico 18: Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme AmD.



Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 19: Análise comparativa entre o cenário e as condições de referência para o filme GeID.



Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

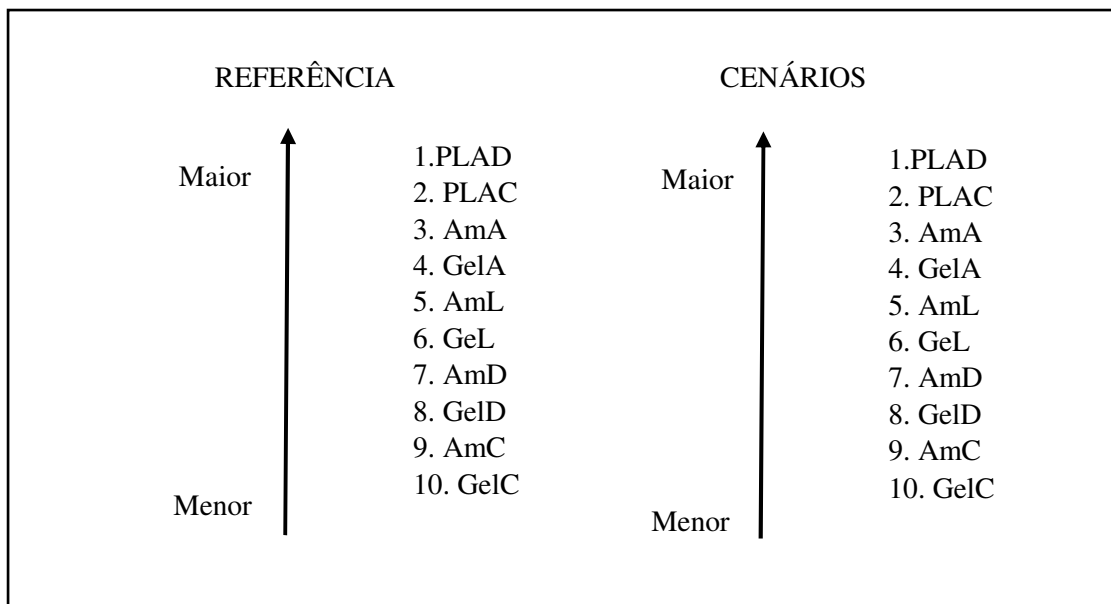
Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que houve uma diminuição de emissões em todas as categorias de impacto, exceto para a categoria mudança climática no filme AmD, que apresentou um aumento de emissão de 1% com o cenário proposto.

Assim como no cenário B, o filme GelD apresentou um melhor resultado nas condições propostas no cenário C, resultando numa diminuição de emissões de 5 a 60% nas categorias de impacto.

Na Figura 13 está apresentada de forma comparativa a ordem de todos os filmes estudados nas condições propostas pelos cenários e as condições de referência.

Figura 13: Filmes nanocompósitos em ordem crescente de impacto nas condições proposta pelos cenários e condições de referência.



Fonte: Elaborada pela autora.

Legenda: AmC: Amido/NCC coco; AmL: Amido/NCC línter; AmA: Amido/NCC algodão; Amido/NCC dendê; GelC: Gelatina/NCC coco; GelL: Gelatina/NCC línter; GelA: Gelatina/NCC algodão; GelD: Gelatina/NCC dendê; PLAC: PLA/NCC coco; PLAD: PLA/NCC dendê.

Observa-se que não houve alteração na ordem dos filmes menos impactantes para os mais impactantes. No entanto, os filmes após a modificação proposta pelos cenários apresentaram um melhor desempenho ambiental com diminuição dos impactos em até 62%. Na Tabela 13 estão apresentados os valores de emissão dos cenários propostos e das condições de referência e percentual de diminuição e aumento desses valores por categoria de impacto.

Tabela 10: Valores de emissões e percentual de diminuição e aumento das emissões dos filmes bionanocompósitos nas condições dos cenários propostos e condições originais por categoria de impacto.

Categoria de impacto	MC	AT	EH	DH	THC	THNC	ECOTOX
Unidade	kg CO2 eq	kg SO2 eq	kg P eq	m3	CTUh	CTUh	CTUe
PLAD-Cenário A	7,2	8,18E-03	4,35E-04	0,034	1,10E-07	5,00E-07	7,42162
PLAD	17,73	1,00E-02	6,10E-04	0,04	2,20E-07	1,20E-06	13,17
%	59%	18%	29%	16%	52%	56%	44%
PLAC-Cenário A	6,69	6,33E-03	3,73E-04	0,01264	9,80E-08	4,70E-07	6,68815
PLAC	17,09	7,80E-03	5,10E-04	0,02	2,00E-07	1,10E-06	11,08
%	61%	19%	27%	37%	50%	57%	40%
GelC - cenário B	0,39998	0,00047	3,90E-05	0,00315	8,67E-09	2,79E-08	1,00333
GelC	0,44767	0,00062	6,56E-05	0,00328	1,14E-08	3,37E-08	1,27631
%	11%	24%	41%	4%	24%	17%	21%
AmC - cenário B	0,20421	0,00061	4,44E-05	0,00304	7,86E-09	2,90E-08	1,3467
AmC	0,26553	0,0008	7,86E-05	0,0032	1,13E-08	3,63E-08	1,69768
%	23%	24%	43%	5%	31%	20%	21%
GelD - cenário B	0,67037	0,00141	9,89E-05	0,01267	2,22E-08	5,06E-08	1,89491
GelD	1,77085	0,00266	0,00015	0,01328	3,46E-08	1,15E-07	2,7526
%	62%	47%	36%	5%	36%	56%	31%
GelD - cenário C	0,69236	0,00138	9,12E-05	0,0125	1,52E-08	4,47E-08	1,50118
GelD	1,77085	0,00266	0,00015	0,01328	3,46E-08	1,15E-07	2,7526
%	61%	48%	41%	6%	56%	61%	45%
AmD - cenário B	0,0061	1,99E-05	1,32E-06	0,00017	2,77E-08	6,45E-08	2,65161
AmD	0,00633	2,03E-05	1,39E-06	0,00017	2,85E-08	6,67E-08	2,72096
%	4%	2%	5%	0%	3%	3%	3%
AmD - cenário C	0,6419	0,00194	0,00012	0,01665	1,77E-08	5,61E-08	2,08913
AmD	0,63312	0,00203	0,00014	0,01694	2,85E-08	6,67E-08	2,72096
%	-1%	5%	13%	2%	38%	16%	23%

Fonte: Elaborada pela autora.

Legenda:

MC: Mudança Climática

AT: Acidificação Terrestre

EH: Eutrofização Hídrica

DH: Depleção Hídrica

THC: Toxicidade Humana, câncer

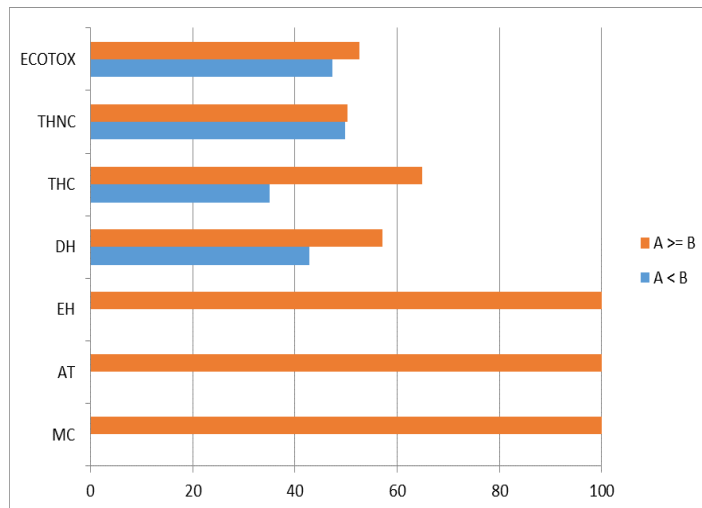
THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

5.5.4 Análise de incerteza dos filmes com as condições dos cenários propostos.

Dentro das condições dos cenários propostos realizou-se uma nova análise de incerteza para os compósitos com maior (PLAD) e menor impacto (GelC). Para os demais filmes foi realizada análise de erro de cada filme (PLAC, AmA, GelA, AmL, GelL, AmD, GelD e AmC) com o filme de menor impacto (GelC), indicando se de fato esses filmes são estatisticamente mais impactantes que o filme categorizado pela avaliação de impacto como o filme com menor impacto.

Observa-se no Gráfico 12 que, semelhantemente as condições de referência do estudo (Gráfico 2), existe diferença estatística significativa em três das sete categorias de impacto avaliadas: eutrofização, acidificação terrestre e mudanças climáticas. Para as demais categorias (ecotoxicidade, toxicidade humana cancerígena e não cancerígena, e depleção hídrica), os dois filmes apresentam desempenho ambiental semelhante.

Gráfico 20: Análise de incerteza para os compósitos com maior (PLAD) e menor (GelC) impacto nas condições propostas pelos cenários.



Fonte: Elaborada pela autora.

Legenda: A: PLAD, B: GelC, MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

Os Gráficos de análise de erro para os demais filmes podem ser encontrados no Apêndice B. Observa-se que a análise de erro realizada para os filmes PLAC, AmA, GelA, AmL, GelL, AmD, GelD e AmC, confirma o resultado da avaliação de impacto, exceto para o filme AmC. O filme AmC tem impactos estatisticamente

semelhantes em seis das sete categorias estudadas e para a categoria mudança climática, o filme GelC se apresenta como mais impactante.

Para os filmes, PLAC, AmA, GelA, AmL, GelL, AmD e GelD são em pelo menos uma das sete categorias de impacto estudadas mais impactantes que o filme GelC. Destacando os filmes AmL e AmA, que apresentaram diferença estatística em apenas uma e duas categorias, respectivamente.

Diante dos resultados de semelhança estatística entre alguns filmes, outros critérios, devem nortear a escolha dos tomadores de decisão, como a disponibilidade e custo da matéria-prima e filmes que apresentarem melhores características mecânicas e de permeabilidade ao vapor d'água de acordo com a função em que será destinado. Outro aspecto que deve ser seriamente considerado quanto a escolha, é a origem das matérias-primas e o destino final que essa matéria prima teria, caso seja um resíduo sem valor agregado, como a casca do coco verde.

6 CONCLUSÕES

Os resultados da avaliação comparativa de impactos baseada em valores médios mostraram que o filme PLAD apresenta maior impacto em cinco das sete categorias estudadas, seguido do filme PLAC. O filme com melhor desempenho ambiental foi GelC, seguido do filme AmC, com menores impactos nas categorias acidificação terrestre, eutrofização hídrica, toxicidade humana, não câncer e ecotoxicidade. A análise de erro dos filmes com melhor e pior desempenho ambiental, PLAD e GelC, respectivamente, considerando um nível de significância de 95%, confirma o resultado da avaliação de impacto nas categorias eutrofização hídrica, acidificação terrestre e mudança climática.

Observou-se também que a produção dos NCC é o processo que mais contribuiu com os impactos negativos dos filmes, exceto para os filmes a base de PLA que tem como maior contribuição nas categorias de impacto o processo de produção do solvente clorofórmio. A análise de cenário substituindo parcialmente o clorofórmio por cetona, mostrou uma diminuição significativa de emissões em todas as categorias de impacto.

A substituição do reagente ácido acético por etanol para a produção dos NCC a partir das fibras de coco e dendê, e a alteração da concentração de peróxido de hidrogênio na etapa de branqueamento da fibra de dendê, também acarretaram diminuição das emissões na maioria das categorias de impacto, exceto para a categoria mudança climática para o filme AmD.

Ressalta-se que os cenários propostos por este estudo para obtenção dos NCC devem ser testados em laboratório a fim de se assegurar a eficiência na obtenção dos mesmos, com caracterização e função semelhante ao proposto pelos trabalhos de referência, especialmente em razão de aspectos específicos relacionados a interações matriz/carga e carga/carga.

Os filmes nanocompósitos a base de gelatina e amido com carga de nanocristais a partir da casca do coco verde devem ser prioritariamente testados, considerando o bom desempenho ambiental apresentado.

REFERÊNCIAS

- AGRA FILHO, Severino Soares. Política ambiental e gestão ambiental. In: CALIJURI, Maria do Carmo; CUNHA, Davi Gasparini Fernandes. **Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 695-715.
- AHMED, Jasim; TIWARI, K. Brijesh; IMAN, Syed H.; RAO, M.A. Starch as biopolymer and nanocomposites. In: AHMED, Jasim; TIWARI, K. Brijesh; IMAN, Syed H.; RAO, M.A. **Starch-based polymeric materials and nanocomposites: chemistry, processing and applications**. 2012. p. 1-4.
- ALFARO, Alexandre da Trindade. **Otimização das condições de extração e caracterização da gelatina de pele de tilápia (*Oreochromis urolepis hornorum*)**. 2008. 130f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas/RS, 2008.
- ALMEIDA NETO, José Adolfo de; OLIVEIRA, Luziléa Brito de; BRAGA, Rita de Cássia Silva. Avaliação de impactos ambientais. In: ADISSI, Paulo José; PINHEIRO, Francisco Alves; CARDOSO, Rosangela da Silva. **Gestão ambiental de unidades produtivas**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.
- ARAKI, Jun; WADA, Masahisa; KUGA, Shigenori; OKANO, Takeshi. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, n.1, p.75-92, nov. 1998.
- ARVIDSSON, Rickard; NGUYEN, Duong; SVANSTROM, Magdalena. Life cycle assessment of cellulose nanofibrils production by mechanical treatment and two different pretreatment processes. **Environmental Science and Technology**, v.49, n.11, p.6881-6890, jun. 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 14040: gestão ambiental – avaliação do ciclo de vida – princípios e estrutura**, 2009.
- _____. **NBR ISO 14044: Gestão ambiental: avaliação do ciclo de vida – requisitos e orientação**, 2009. 46p.
- AUGUSTIN, Melissa B.; LEON, Enna Richel P; de; BUENAOBRA, Jerico L.; ALONZO, Shanna Marie M.; PATRIANA, Famille M.; HIROSE, Fulmihiko; AHMMAD, Bashir. Starch based bioplastics reinforced with cellulose nanocrystals from agricultural residues. In: **International Conference on Advances in Engineering and Technology**, Singapura, 2014. p.593-597.

AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de; SANTOS, Talita M.; SOUZA FILHO, Men de Sá; CARCERES, Carlos Alberto; MORAIS, João Paulo S.; PINTO, Alaídes M.B. Fish gelatin films as affected by cellulose whiskers and sonication. **Food Hydrocolloids**, v.41, p. 113-118, dez. 2014b.

AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de; MATTOSO, Luiz Henrique C.; WOOD, Delilah; WILLIAMS, Tina G.; AVENA-BUSTILLOS, Roberto J.; McHUGH, Tara H.; Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Science**, v.74, n.5, p. 31-35, jun./jul. 2009.

AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de; MIRANDA, Kelvi Wilson Evaristo; ROSA, Morsyleide de Freitas; NASCIMENTO, D.M.; MOURA, M.R. Edible films from alginate-acerola purê reinforced with cellulose whiskers. *Lebensmittel Wissenschaft Technologie*. **Food Science Technology**, v.46, n.1, p. 294-297, 2012.

AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de; ROSA, Morsyleide de Freitas; SOUZA FILHO, Men de Sá Moreira de; WALDRON, K.W.; The use of biomass for packaging films and coatings. In: WALDRON, K.W. **Advances in biorefineries: biomass an waste supply chain exploitation**. 2014a. 936p. p. 819-874.

BAUMANN, Henrikke; TILLMAN, Anne-Marie. *The Hitch Hicker's Guide to LCA: an orientation in the life cycle assessment methodology and application*. Lund: **Studentlitteratur**, 2004. 543p.

BECK-CANDANEDO, Stephanie; ROMAN, Maren; GRAY, Derek G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v.6, n.2, p.1048-1054, 2005.

BELLEN, Hans Michael. Desenvolvimento sustentável: uma descrição das primeiras ferramentas de avaliação. **Ambiente & Sociedade**, v.7, n.1, p.68-88, jan./jun. 2004.

BENDAHOU, Abdelkader; KADDAMI, Hamid; DUFRESNE, Alain. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. **European Polymer Journal**, v.46, n.4, p.609-620, abr. 2010.

BORDIGNON, Adriana Cristina; FRANCO, Maria Luiza Rodrigues de Souza; GASPARINO, Eliane; YAJIMA, Edson Minoru; VESCO, Ana Paula Del; VISENTAINER, Jesui Visentainer; MIKCHA, Jane Martha Graton. Aproveitamento de peles de tilápia-do-nilo congeladas e salgadas para extração de gelatina em processo batelada. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.41, n.3, p.473-478, 2012.

BRAID, Ana Claudia Carneiro da Silva. **Avaliação do ciclo de vida de nanocristais de celulose obtidos a partir de diferentes biomassas**. 2013. Monografia (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2013.

BRAS, Julien; VIET, David; BRUZZESE, Cécile; DUFRESNE, Alain. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n.1, p.212-215, fev. 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 01/86**, de 23 de janeiro de 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>>. Acesso em: 29 mar. 2016.

CARVALHO, Rosemary Aparecida de; GROSSO, C. R. F. Properties of chemically modified gelatin films. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v.23, n.1, p.45-53, jan./mar. 2006.

CHANG, Peter R.; CAO, Xiaodong; CHEN, Yun; MUIR, A.D.; FALK, G. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. **eXPRESS Polymer Letters**. v. 2, n.7, p.502-510, 2008.

CHERUBINI, Edivan; RIBEIRO, Paulo Trigo. **Diálogos setoriais Brasil e União Europeia: desafios e soluções para o fortalecimento da ACV no Brasil**. Brasília: Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia – IBICIT, 2015.

COMISSÃO EUROPEIA. **Documento de trabalho dos serviços da comissão: orientações sobre as melhores práticas para limitar, atenuar ou compensar a impermeabilização dos solos**. Bruxelas, 2012.

COMISSÃO MUNDIAL SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO - CMMAD. **Nosso futuro comum**. 2. ed., Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 1991.

DETELLIER, Christian; MANSA, Rola; HUANG, Chih-Te; QUINTELA, Ana; ROCHA, Fernando. Preparation and characterization of novel clay/PLA nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 87-96, out. 2015.

DUFRESNE, Alain. Cellulose: based composites and nanocomposites. In: BELGACEM, Mohamed Naceur; GANDINI, Alessandro. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Amsterdam: Elsevier Science, 2008. 560p. p. 401-418.

_____. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n.6, p. 220-227, jun. 2013.

DUFRESNE, Alain; ANGELLIER, Hélène; MOLINA-BOISSEAU, Sonia; DOLE, Patrice. Thermoplastic starch-waxy maize starch nanocrystals nanocomposites. **Biomacromolecules**. v. 7, n.2, p.531-539, 2006.

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

EUROPEAN COMMISSION, Joint Research Centre, Institute for Environmental and Sustainability. **Characterization factors of the ILCD Recommended Life Cycle Impact Assessment methods**. Database and Supporting Information. First edition. Luxembourg. Publications Office of the European Union, 2012.

FAVIER, V.; DENDIEVAL, Remy; CANOVA, G.; CAVAILLE, Jean-Yves; GILORMINI, Pierre. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. **Acta Materialia**, v.45, n.4, p.1557-1565, 1997.

FIGUEIRÊDO, Maria Cléa Brito de. **Método de avaliação do desempenho ambiental de inovações tecnológicas agroindustriais, considerando o conceito de ciclo de vida e a vulnerabilidade ambiental**: ambitec-ciclo de vida. 2008. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

FIGUEIRÊDO, Maria Cléa Brito de; ROSA, Morsyleide de Freitas; UGAYA, Cássia Maria de Lie; SOUZA FILHO, Men de Sá Moreira de; BRAID, Ana Cláudia Carneiro da Silva; MELO, Luiz Flávio Luciano de. Life cycle assessment of cellulose nanowhiskers. **Journal Cleaner Production**, v.35, p.130-139, nov. 2012.

FIGUEIREDO, Maria Cléa Brito de; VIEIRA, Vicente de P.P.B.; MOTA, Suetônio; ROSA, Morsyleide de Freitas; MIRANDA, Samuel. **Análise da vulnerabilidade ambiental**. Fortaleza: EMBRAPA Agroindústria Tropical, 2010. 47p.

FREITAS, Thairianny de Sousa Xavier. **Avaliação do ciclo de vida da produção de nanocristais de celulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê**. 2016. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

FREITAS, Thairianny de Sousa Xavier; SOUZA, Nágila Freitas; FIGUEIREDO, Maria Cléa Brito de. Avaliação do ciclo de vida da obtenção de nanocristais de celulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê. In: **Encontro de Iniciação científica – 13º** – Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, 2015.

FRISCHKNECHT, Rolf; JUNGBLUTH, Niels (Ed.). **Overview and methodology**. Ecoinvent Report n. 1. Dubendorf: Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2007.

FUNDAÇÃO ESPAÇO ECO – FEE. **Sustentabilidade que se mede**: 10 anos gerando valor, 2015. Disponível em: <<http://www.espacoeco.org.br/media/61502/LivroCasesFee.pdf>> Acesso em: 02 mar. 2016.

GANDINI, Alessandro; BELGACEM, Mohamed N. **The state of the art. In: monomers, polymers and composites from renewable resources.** Amsterdam: Elsevier, 2008.

GOEDKOOOP, Mark; HEIJUNGS, Reinout; HUIJBREGTS, Mark; SCHRYVER, An De; STRUIJS, Jaap; ZELM, Rosalie van. **ReCiPe 2008: a life cycle impact assessment method which comprises harmonized category indicators at the midpoint and the endpoint level.** First edition. Report I: Characterization, 2009.

GOEDKOOOP, Mark; OELE, Michiel; VIEIRA, Marisa; LEIJTING, Jorrit; PONSIOEN, Tommie; MEIJER, Ellen. **SimaPro tutorial.** Netherlands: PRÉ-Consultants, 2014.

GOSSELINK, Richard Johannes Antonius. **Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry.** 2011. 191f. Thesis (Doutrado) – Wageningen University, Holanda, 2011.

GUINÉE, Jeroen B.; HEIJUNGS, Reinout; HUPPES, Gjalt; ZAMGNI, Alessandra; MASONI, Paolo; BUONAMICI, Roberto; EKVALL, Tomas; RYDBERG, Tomas. Life cycle assessment: past, present, and future. **Environmental Science Technology**, v.45, n.1, p.90-96, 2011.

HASSAN, Mohammad L.; BRAS, Julien; HASSAN, Enas A.; FADEL Shaimaa M., DUFRESNE Alain. Polycaprolactone/modified bagasse whisker nanocomposites with improved moisture-barrier and biodegradability properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 2012, v.125, n.S2, p.E10-E19, 2012.

HELMUT KAISER CONSULTANCY GROUP. **Nanotechnology in food and food processing industry worldwide.** Beijing: Helmut Kaiser Consultancy Group, 2014.

HITZKY, E. Ruiz; DARDER, M; ARANDA, P. Progress in bionanocomposite materials. In: CAO, G.; ZHANG, Q.; BRINKER, C.J. (Eds.). Annual review of nanoresearch, v.3, Singapore: World Scientific Publishing, 2009. p.148-189,

HUIJBREGTS, Mark.; HAUSCHILD, Michael.; JOLLIET, Olivier.; MARGNI, M.; McKONE, Tom.; ROSENBAUM, Ralf.K.; VAN DE MEENT, Dik. **USEtox TM user manual.** Version 1.01, substance database of the UNEP/SETAC model for the comparative assessment of chemicals released to air, water and soil and their toxic effects on the human population and ecosystems, 2010.

IMAN, Syed H.; WOOD, Delilah F.; ABDELWAHAB, Margni.A.; CHIOU, Bor-Sen; WILLAMS, Tina G.; GLENN, Gregory M.; ORTS, W.J. Chemistry, microstructure, processing and enzymatic. In: AHMED, Jasim; TIWARI, K. Brijesh; IMAN, Syed H.; RAO, M.A. **Starch-based polymeric materials and nanocomposites: chemistry, processing and applications.** 2012. p. 5-25.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 14040**: environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. Geneva: ISO: 2006a.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 14044**: environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. Geneva: ISO: 2006b.

JOHAR, Nurain; AHMAD, Ishak; DUFRESNE, Allain. 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.

JOINT RESEARCH CENTRE OF THE EUROPEAN COMMISSION - EC-JRC-. Analysis of existing Environmental Impact Assessment methodologies for use in Life Cycle Assessment: background document. ILCD Handbook – International Reference Life Cycle Data System, European Union, 2010.

KALIA, Susheel; DUFRESNE, Alain; CHERIAN, Bibin Mathew; KAITH, B.S.; AVÉROUS, Luc; NJUGUNA, James; NASSIOPOULOS, Elias. Cellulose – based bio – and nanocomposites: a review. **International Journal of Polymer Science**, v.2011; p. 1-36, 2011.

KENDALL, Alissa. A life cycle assessment of biopolymer production from material recovery facility residual. **Resources, Conservation and Recycling**, v.61, p. 69-74, 2012.

KHANNA, Vikas; MERUGULA, Laura; BAKSHI, Bhavik R. Environmental life-cycle assessment of polymer nanocomposites. In: GAO, Fengge. **Advances in polymer nanocomposites**: types and applications. Oxford: Woodhead Publishing, 2012. 680p. p. 33-54.

KOLLER, Martin; SANDHOLZER, Daniel; SALERNO, Anna; BRAUNEGG, Gerhart; NARODOSLAWSKY, Michel. Biopolymer from industrial residues: life cycle assessment of polyhydroxyalkanoates from whey. **Resources Conservation and Recycling**, v.73, p. 64-71, 2013.

LASSALLE, Verônica; FERREIRA, Maria Luján. PLA Nano – and microparticles of drug delivery: an overview of the methods of preparation. **Macromolecular Bioscience**, v.7, n.7, p.767-783, jun. 2007.

LEE, Koon-Yang; HERVY, Martin; EVANGELIST, Sara; LETTIERI, Paola. Life cycle assessment of nanocellulose-reinforced advanced fibre composites. **Composites Science and Technology**, v.118, p.154-162, out. 2015.

LI, Qingqing; MCGINNIS, Sean; SYDNOR, Cutter; WONG, Anthony; RENNECKAR, Scott. Nanocellulose life cycle assessment. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**. v.1, n.8, p.919-928, 2013.

LIMA, Miriam de Souza; BORSALI, Redouane. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v.25, n.7, p.771-787, abr. 2004.

LIU, Dagang; ZHONG, Tuhua; CHANG, Peter R.; LI, Kaifu; WU, Qinglin. Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. **Bioresource Technology**. v.101, n.7, p. 2529-2536, abr. 2010.

MADIVAL, Santosh; AURAS, Rafael; SINGH, Sher Paul; NARAYAN, Ramani. Assessment of the environmental profile of PLA, PET and PS clamshell containers using LCA methodology. **Journal of Cleaner Production**, v.17, n.13, p.1183-1194, set. 2009.

MARIANO, Marcos. **Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal**. 2013. 116p. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MHASKE, ShashankT.; SAVADEKAR, N.R. Syntesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v.89, n.1, p.146-151, jun. 2012.

MONTERREY-QUINTERO, Edneli Soraya; SOBRAL, Paulo José do Amaral. Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de tilápia-do-nilo para elaboração de biofilmes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.35, n.1, p.179-189, jan. 2000.

MORAIS, João Paulo Saraiva; NORÕES, A. K.M. ; SOUZA, N. F. ; ROSA, Morsyleide de Freitas. ; SOUZA FILHO, Men de Sá Moreira; RAPÔSO, C.; NUNES, A. K. S. Morphological characterisation of cellulose nanocrystals from palm oil and cotton. Proceedings of the Tropical Region - **American Society for Horticultural Science**, v.53, p.162-164, 2011.

MORAIS, João Paulo Saraiva; ROSA, Morsyleide de Freitas; SOUZA FILHO, Men de Sá Moreira; NASCIMENTO, Lidiane Dias; NASCIMENTO, Diego Magalhães; CASSALES, Ana Ribeiro. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v.91, n.1, p.229-235, jan. 2013.

MORELLI, Carolina Lipparelli. **Processamento e estudo das propriedades de filmes e peças injetadas de nanobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis**. 2014. 180p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2014.

NASCIMENTO, Diego M.; DIAS, Amanda F.; SOUZA, J.A.; MORAIS, João Paulo Saraiva; FEITOSA, Judith P.A.; FIGUEIREDO, M.C.B.; ROSA, Morsyleide de Freitas. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate Polymers**, v.110, n.22, p.456-463, set. 2014.

NASCIMENTO, Diego M.; DIAS, Amanda F.; JÚNIOR, Celso Pires de Araújo; MORAIS, João Paulo Saraiva; FEITOSA, Judith P.A.; FIGUEIREDO, M.C.B.; ROSA, Morsyleide de Freitas. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part II: Environmental assessment of technological pathways. **Industrial Crops and Products**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.063>, 2016.

NUNES, Yana Luck. **Preparação e caracterização de bioblendas poliméricas a partir de gelatina bovina e de tilápia e amido de milho**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

PELLIN, Angela; LEMOS, Clara Carvalho de; TACHARD, André; OLIVEIRA, Isabel Silva Dutra de. Avaliação ambiental estratégica no Brasil: considerações do papel das agências multilaterais de desenvolvimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.16, n.1, p.27-36, jan./mar. 2011.

PIZZA, Alfredo; METZ, Renaud; HASSANZADEH, Mehrdad; BANTIGNIES, Jean-Louis. Life cycle assessment of nanocomposites made of thermally conductive graphite nanoplatelets. **Journal Life cycle Assessment**, v.19, n.6, p.1226-1237, jun. 2014.

PLASTICS EUROPE. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2015.aspx> Acesso em: 02 mar. 2016.

RAQUEZ, Jean-Marie; HABIBI, Youssef; MURARIU, Marius Murariu; DUBOIS, Phillippe. Polylacticde (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v.38, n.10-11, p.1504- 1542, out./nov. 2013.

RHIM, Jong-Whan; PARK, Hwan-Man; HÁ, Chang-Sik. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v.38, p.1629-1652, 2013

RIBEIRO, Helena. Estudo de impacto ambiental como instrumento de planejamento. In: PHILLIPPI JUNIOR, ARLINDO; ROMERO, Marcelo de Andrade; BRUNA, Gilda Collet (Org.). **Curso de gestão ambiental**. 2.ed. Barueri: Manole, 2014. v.1, p.853-882.

RODRIGUES, Maria do Livramento Linhares. **Gelatina de pele de Tilápia: alternativa para obtenção de filmes com propriedade antimicrobiana por incorporação de nanopartículas de prata**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

ROMEIRO, Ademar Ribeiro. **Desenvolvimento sustentável: uma perspectiva econômico-ecológica**. Texto para Discussão n. 195. Campinas: IE/UNICAMP, out. 2011.

ROSA, Morsyleide de Freitas; MEDEIROS, Eilton S. ; MALMONGE, José A. ; GREGORSKI, K.S.; WOOD, Delilah; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, N, G; ORTS, W.J. ; IMAM, S.H. 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 2010a.

ROSA, Morsyleide de Freitas; MEDEIROS, Eilton S.; MALMONGE, José A; SOUZA FILHO, Men de Sá M.; MATTOSO, L.H.C.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanocrystals reinforced natural rubber. In: **International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies – NanoAgri**, 2010b.

ROSENBAUM, Ralph K.; BACHMANN, Till M.; GOLD, Lois Swirsky; HUIJBREGTS, Mark A.J.; JOLLIET, Olivier; JURASKE, Ronnie; KOEHLER, Annette; LARSEN, Henrik F.; MacLEOP, Matthew; MARGNI, M.; MCKONE, D.V.; PAYET, J.; SCHUHMACHER, M.; MEENT, D.V.; HAUSCHILD, M.Z. USEtox: the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterization factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v.13, p.532-546, nov. 2008.

SAMIR, My Ahmed Said Azizi; ALLOIN, Fannie; DUFRESNE, Alain. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v.6, n.2, p.612-626, 2005.

SAMPAIO, Ana Paula Coelho. **Avaliação do ciclo de vida da gelatina obtida a partir dos resíduos do beneficiamento da tilápia (*Oreochromis niloticus*), por diferentes rotas tecnológicas**. 2015. Monografia (Graduação em Gestão Ambiental) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 2015.

SÁNCHEZ, Luis Enrique. **Avaliação de impacto ambiental: conceitos e métodos**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2013. 584p.

SANTOS, Talita Macedo dos. **Influência de nanocristais de celulose sobre as propriedades de filmes de gelatina de resíduos de tilápia**. 2012. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SANTOS, Talita Macedo dos; PINTO, Alaídes Maria Borba; OLIVEIRA, A. V.; CLAUDINO, Rayanne Leitão; SOUZA FILHO, Men de Sá M.; AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de. Influência de nanocristais de celulose sobre filmes de gelatina de tilápia. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20°, **Anais**, Joinville, SC. 2012a. p. 9562-9569.

SATYANARAYANA, Kerstur. G. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers. In: **International Conference on Advanced Materials and Composites – ICAMC**, 2007.

SILVA, Deusanilde de Jesus; D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero. Nanocrystais de celulose. **Revista O papel**, v.70, n.7, p.34-52, jul. 2009.

SILVA, Jania B. A. da; PEREIRA, Fabiano V.; DRUZIAN, Janice I. Cassava starch-based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystais. **Journal of Food Science**, v.77, p.N14-N19, 2012

SINGH, Ram S.; GAGANPREET, K. Saini; KENNEDY, John F. Pullulan: microbial sources, production and applications. **Carbohydrate Polymers**, v.73, n.4, p.515-531, set. 2008.

SIQUEIRA, Gilberto; ABDILLAHI, Houssein; BRAS, Julien; DUFRESNE, Alain. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (capim dourado). **Cellulose**. v.17, n.2, p.289-298, abr. 2010.

SOUZA, Nágila Freitas; PINHEIRO, José Aurélio; SILVA, Priscila; MORAIS, João Paulo Saraiva; SOUZA FILHO, Men de Sá Moreira de; BRIGIDA, Ana Iraidy Santa; MUNIZ, Celli Rodrigues; ROSA, Morsyleide de Freitas. Development of chlorine-free pulping method to extract cellulose nanocrystals from pressed oil palm mesocarp fibers. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v.9, n.3, p.372-379, jun. 2015.

TEIXEIRA, Eliangela de Moraes; BONDANCIA, Thalita Jessika; TEODORO, Kelcilene Bruna Ricardo; CORRÊA, Ana Carolina; MARCONCINI, José Manoel; MATTOSO, Luiz Henrique Caparelli. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v.33, n.1, p.63-66, jan. 2010a.

TEIXEIRA, Eliangela de Moraes; CORRÊA, Ana Carolina; MANZOLI, Alexandra; LEITE, Fabio de Lima; OLIVEIRA, Cauê Ribeiro; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v.17, n.3, p.595-606, jun. 2010b.

TEIXEIRA, Eliangela de Moraes; PASQUINI, Daniel; CURVELO, Antônio A. S.; CORRADINI, Elisângela; BELGACEM, Mohamed N.; DUFRESNE, Alain. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v.78, n.3, p.422-431, out. 2009.

UGAYA, Cássia Maria Lie. Gestão Ambiental de Unidade Produtivas. In: ADISSI, Paulo; ALMEIDA NETO, José; ALMEIDA, Thiago; BRAGA, Rita; CAMARA, Renata; CARDOSO, Rosângela; CURI, Josires; CURI, Wilson; FRANCA, Sérgio. **Gestão ambiental para unidades produtivas**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p.275-297. Cap.9.

VANIN, Fernanda Maria; SOBRAL, Paulo J. A.; MENEGALLI, Florencia Cecília; CARVALHO, Rosemary Aparecida de; HABITANTE, A. M. Q. B. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n.5, p. 899-907, set. 2005.

VIA FARMA. Ficha de Informação de Segurança do Produto Químico (FISPQ) – **Amido de milho**. Disponível em <<http://clientes.voxsites.com.br/viafarma/wp-content/uploads/fispqs/AMIDO%20DE%20MILHO.pdf>> Acesso em: 12 jun. 2015.

VINK, Erwin T.H.; RÁBAGO, Karl R.; GLASSNER, David A.; GRUBER, Patrick R. Applications of life cycle assessment to NatureWorksTM polylactide (PLA) production. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, p.403-419, 2003.

XIE, Fengwei; POLLET, Eric; HALLEY, Peter J.; AVÉROUS, Luc. Starch-base nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science**, v.38, n.10-11, p.1590-1628, out./nov. 2013.

ZIAIE-SHIRKOLAEI, Yaser. Comparative study on hydrogen peroxide bleaching of soda organosolv and Kraft rice straw pulps. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 16, p. 181-187, mar. 2009.

APÊNDICE A - Memorial de Cálculo para Fração Mássica Mínima Teórica.

CÁLCULO PARA O PLAC

Dados:

L/d coco = 39

Densidade nano = 1,6 g/mL

Densidade PLA = 1,25 g/mL

- Cálculo da Fração Volumétrica Limite de Percolação (ϕ_v).

$$\phi_v = 0,7 / \left(\frac{L}{d}\right) = 0,7/39 = 1,8 \text{ v\% para NCC}$$

- Supondo 100 mL de solução:

Considerando que $\phi_v = 1,8 \text{ v\%}$ para os NCC, em 100 mL de solução, temos: 1,8 mL de solução de NCC e 98,2 mL de matriz.

- Quantidade em massa.

NCC

$$1,8 \text{ mL} \times 1,6 \text{ g/mL} = 2,88 \text{ g de NCC}$$

Matriz

$$98,2 \text{ mL} \times 1,25 \text{ g/mL} = 122,8 \text{ g de PLA}$$

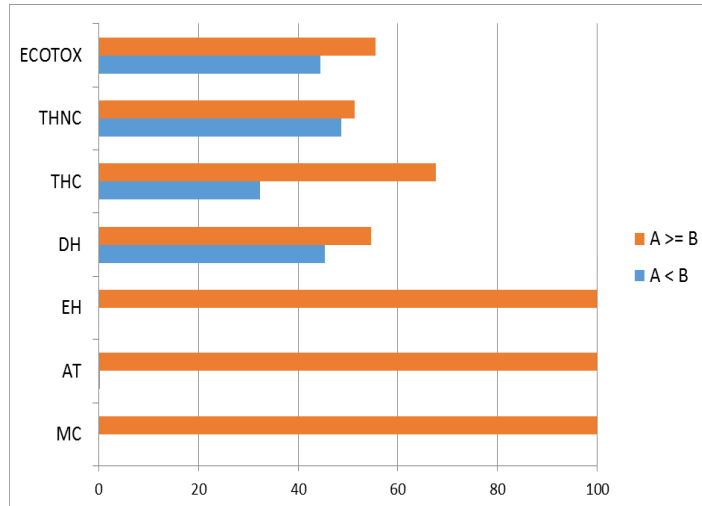
- Fração mássica mínima teórica

$$\tau = \frac{m_1}{m_1 + m_2} * 100 = \frac{2,88}{2,88 + 122,8} * 100 = 2,3 \text{ \% de NCC coco}$$

Obs.: Os cálculos para as demais combinações Matriz/NCC são semelhantes ao acima explicitado.

APÊNDICE B: Gráficos de Análise de Incerteza

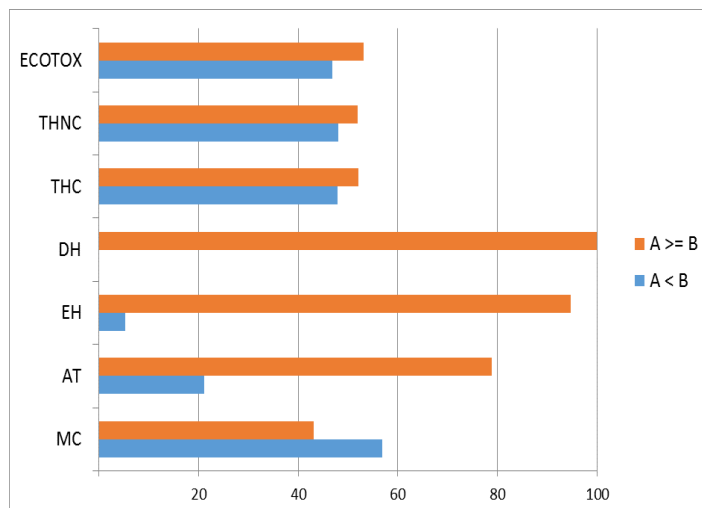
i) PLAC (A) x GeIC (B)



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

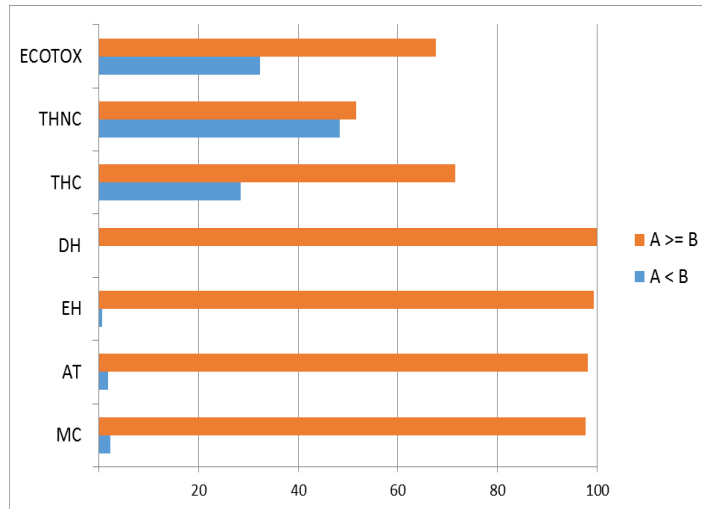
ii) AmA (A) x GeIC (B)



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

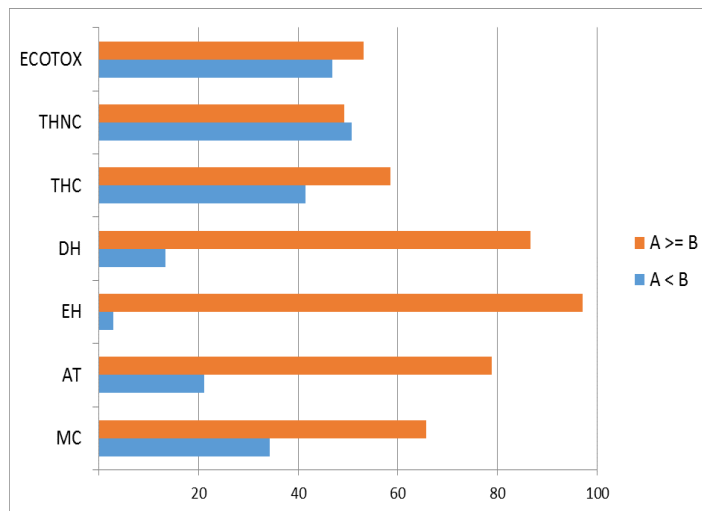
iii) GelA (A) x GelC (B)



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

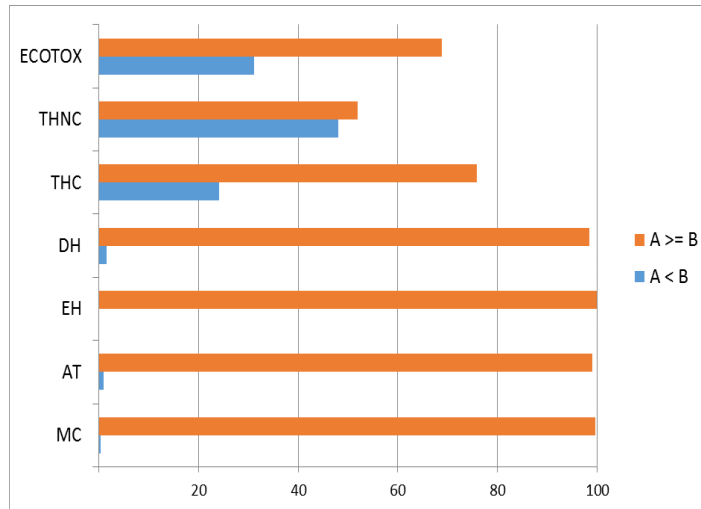
iv) AmL (A) x GelC (B)



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

v) GeL (A) x GeL (B)



Fonte: Elaborado pela autora.

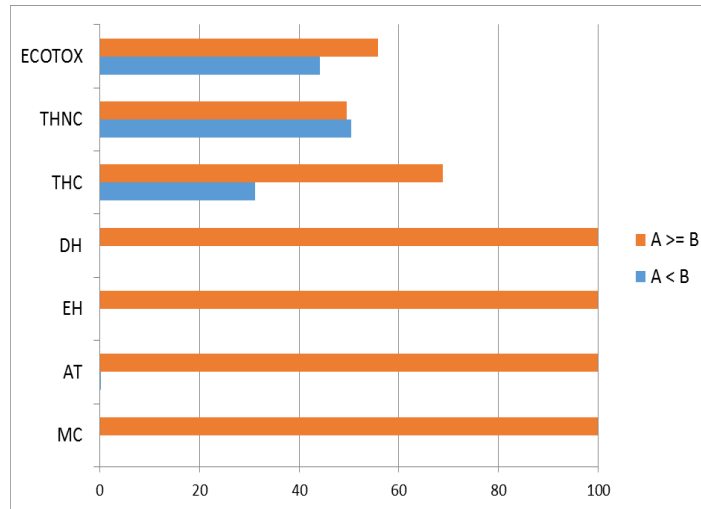
Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

vi) AmD (A) x GeL (B)

Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

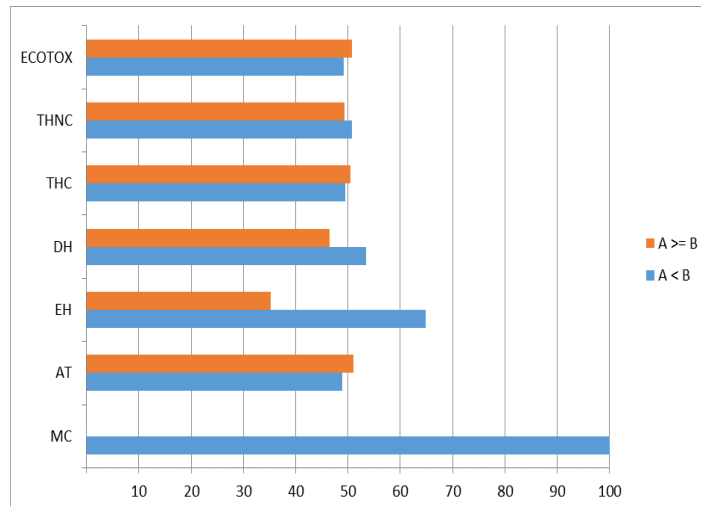
vii) GelD (A) x GelC (B)



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.

viii) AmC (A) x GelC (B)



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: MC: Mudança Climática, AT: Acidificação Terrestre, EH: Eutrofização Hídrica, DH: Depleção Hídrica, THC: Toxicidade Humana, câncer, THNC: Toxicidade Humana, não câncer, Ecotox: Ecotoxicidade.