



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

NÁGILA FREITAS SOUZA

**APLICAÇÃO CONJUNTA DE PROCESSOS PARA MELHORIA TÉCNICA E
AMBIENTAL DA OBTENÇÃO DE NANOCELULOSES A PARTIR DAS FIBRAS DE
DENDÊ**

FORTALEZA

2018

NÁGILA FREITAS SOUZA

APLICAÇÃO CONJUNTA DE PROCESSOS PARA MELHORIA TÉCNICA E
AMBIENTAL DA OBTENÇÃO DE NANOCELULOSES A PARTIR DAS FIBRAS DE
DENDÊ

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Biotecnológicos.

Orientadora: Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.
Coorientadora: Dra. Maria Cléa Brito de Figueirêdo.

FORTALEZA
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S239a Souza, Nagila Freitas.
Aplicação conjunta de processos para melhoria técnica e ambiental da obtenção de nanoceluloses a partir das fibras de dendê / Nagila Freitas Souza. – 2018.
122 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Morsyleide de Freitas Souza.

Coorientação: Prof. Dr. Maria Cléa Brito de Figueirêdo.

1. Celulose. 2. Lignina. 3. Fibras vegetais. 4. Nanocelulose. 5. ACV. I. Título.

CDD 660

NÁGILA FREITAS SOUZA

APLICAÇÃO CONJUNTA DE PROCESSOS PARA MELHORIA TÉCNICA E
AMBIENTAL DA OBTENÇÃO DE NANOCELULOSES A PARTIR DAS FIBRAS DE
DENDÊ

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Biotecnológicos.

Aprovada em: _02_/_03_/_2018_____.

BANCA EXAMINADORA

Dra. Morsyleide de Freitas Rosa (Orientadora)
Embrapa Agroindústria Tropical (EMBRAPA/CNPAT)

Prof. Dr. Mén de sá Moreira de Souza Filho
Embrapa Agroindústria Tropical (EMBRAPA/CNPAT)

Dra. Fábila Karine Andrade
Embrapa Agroindústria Tropical (EMBRAPA/CNPAT)

Dr. Edy Sousa de Brito
Embrapa Agroindústria Tropical (EMBRAPA/CNPAT)

Dr. Renato Carrhá Leitão
Embrapa Agroindústria Tropical (EMBRAPA/CNPAT)

Dedico,

A minha família, ao meu amado esposo, Paulo Roberto. A minha segunda mãe, Tamara. Em especial meus pais, Francisco e Mazé. Ao meu cunhado, Renato. E ao meu adorável sobrinho, Thiaguinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me amparado e fortalecido em todos os momentos da minha vida, me dando sabedoria e paciência diante das tribulações!

Ao meu pai, Francisco, que na sua sábia humildade me incentivou a nunca desistir perante as dificuldades me apoiando nas minhas vitórias e nos meus fracassos sempre me ensinando para seguir em frente. A minha mãe por toda ajuda e companheirismo. Amo vocês!

Ao meu amado amisposo, amigo e esposo, Paulo Roberto, por toda ajuda e compreensão para a realização desse trabalho me dando forças para eu continuar lutando por meus sonhos. Por ter me erguido nos momentos em que mais precisei, até nas enxaquecas e torcicolos você estava lá. Amo você!

A minha irmã e segunda mãe, Tamara, fazendo-se presente em todos os momentos, vibrando pelo meu sucesso e me dando forças nos meus fracassos. Obrigada por tudo minha linda irmã, você é um exemplo de determinação para mim, minha breve dentista. Toda força e garra que hoje tenho devo isso a você, te amo demais!

A minha orientadora, Morsyleide, pela atenção, por todo carinho, pela solicitude, dedicação e cumplicidade durante os 8 anos em que trabalhamos juntas aprendi muito com você. Muito obrigada!

Ao eterno professor Men de sá, pelo carinho, amizade, dedicação e torcida. Agradeço também por toda contribuição ao longo desses 8 anos de Embrapa. Muito obrigada!

A Cléa, por todo carinho, atenção, compreensão e cumplicidade. Sempre disposta a ajudar! Muito obrigada!

Ao meu companheiro e amigo, Aurélinho, por toda ajuda, força e carinho, principalmente na reta semifinal desse trabalho. Você fez parte desde o começo dessa história. A Kilvia e Thayriane por todo auxílio para o desenvolvimento desse trabalho.

A minha amigona Edla, por todo carinho e cumplicidade. Você é um exemplo de determinação e coragem! Obrigada amiga!

A minha amigona, Carol, pelas alegrias compartilhadas e por suas orações, carinho e amizade. As lamentações e risadas sempre são melhores quando você está por perto! Obrigada amiga!

A Lílian Chaín mãe da Thais, pelo apoio, compreensão e carinho. Você fez e faz toda diferença no LTB, sou grata desde o começo por sua ajuda e carinho. Muito obrigada!

A Edna por todo carinho e atenção ao longo desses anos. Obrigada por todo apoio! Agradeço a Jéssica que me ajudou bastante na reta final desse trabalho com muita dedicação, carinho e esforço! Muito obrigada!

A Lídia, minha Luluzinha, aprendi muito com você! Obrigada por ter me proporcionado tantas risadas. Torço demais por você!

Aos companheiros do Laboratório de Tecnologia da Biomassa especialmente: Mentinha linda, Elígenes, Héder, Niédja (a Nii), Nádia (sempre com mensagens positivas), Tayanne (sempre disposta a ajudar), Amanda (eterna novata), Túlio, Neto, Diego, Celso, Aldo, Gleyciara, André, Priscila, Renato Cahrá (por solicitude e atenção), Henriette (sempre prestativa) e alguém que por descuido me esqueci.

“O aprendizado carece de apreço,
dedicação, lapidação e superação.
Aprender não significa chegar onde se
queria, mas sim recomeçar de onde
parou”. (Nágila F. Souza).

RESUMO

Os resíduos da agroindústria vêm, ao longo dos anos, se destacando como uma excelente fonte lignocelulósica. Nesse contexto, as fibras da prensagem do mesocarpo do dendê (FPMD) vêm sendo estudadas como fonte de celulose e lignina com promissoras aplicações. Entretanto, os pré-tratamentos apresentam-se como um fator crítico para obtenção dessas macromoléculas. Dessa forma, o presente estudo avaliou o emprego do processo de explosão a vapor nas fibras naturais objetivando promover uma melhor desfibrilação do material e facilitar a descompactação da biomassa nos pré-tratamentos organosolv (acetosolv e etanosolv) subsequentes. Estudou-se, ainda, a obtenção de nanoceluloses cristalinas substituindo a etapa de diálise, tão dispendiosa de água, por neutralização com hidróxido de sódio diluído. Os processos vinculados a obtenção das nanoceluloses resultantes desses pré-tratamentos foram, também, avaliados quanto ao seu desempenho ambiental, proporcionando agregar os desempenhos técnicos e ambientais de toda a cadeia de elaboração das nanoestruturas. Os efeitos da concentração de ácido acético, de hidróxido de sódio, do tempo (polpação acetosolv e etanosolv) foram avaliados usando um delineamento composto central rotacional (DCCR). A influência da etapa de explosão a vapor no processo de desfibrilação das fibras foi comprovada por meio dos resultados obtidos, quando aplicada a mesma condição otimizada da polpação acetosolv nas fibras naturais (35 min. e concentração de ácido acético de 80% (m/m)). Após otimização, a polpação acetosolv mostrou-se mais eficaz que a etanosolv (60 min. e concentração de NaOH 4%) para remoção de lignina. Assim, o processo de explosão a vapor aplicado nas fibras naturais de dendê seguido do pré-tratamento, acetosolv e branqueamento, apresentou melhor deslignificação frente ao pré-tratamento etanosolv aplicado nas fibras explodidas. Tal fato, foi evidenciado tanto nos aspectos técnicos quanto no melhor desempenho ambiental, discutido através da avaliação do ciclo de vida (ACV) para obtenção de nanocelulose cristalina (NCC). Foi comprovado que a substituição da etapa de diálise por neutralização via NaOH não afetou os parâmetros físico-químicos das nanoceluloses cristalinas (NCCA_{OH}), que apresentaram boa cristalinidade (68%), atrativa razão de aspecto (26), alto rendimento (87%) e melhor estabilidade térmica frente às NCC dialisadas. A polpação acetosolv proporcionou, ainda, a obtenção nanocelulose fibrilada (NFC) com excelente alvura, boa estabilidade (Zeta = -26 mV) e bom índice de cristalinidade (58%).

Palavras-chave: Celulose. Lignina. Fibras vegetais. Nanocelulose. ACV.

ABSTRACT

The residues of agroindustry have, over the years, been outstanding as an excellent lignocellulosic source. In this context, the fibers of the palm mesocarp (FPMD) have been studied as a source of cellulose and lignin with promising applications. However, pre-treatments are a critical factor for obtaining these macromolecules. Thus, the present study added the steam explosion process in the natural fibers to promote a better defibrillation of the material and facilitate the decomposition of the biomass in the subsequent organosolv (acetosolv and ethanosolv) pre-treatments. It was also possible to obtain crystalline nanocelluloses by substituting the so expensive dialysis step of water by neutralization with dilute sodium hydroxide. The processes involved in obtaining the nanocelluloses resulting from these pre-treatments were also evaluated for their environmental performance, allowing the technical and environmental performance of the entire nanostructures processing chain to be aggregated. The effects of acetic acid, sodium hydroxide, time (pulping acetosolv and ethanosolv) were evaluated using a central rotational compound design (DCCR). The influence of the vapor blast stage on the fiber defibrillation process was confirmed by the results obtained when the same optimized acetosolv pulping condition was applied to the natural fibers (35 min and acetic acid concentration of 80% (m / m)). After optimization, the acetosolv pulping proved to be more effective than etanosolv (60 min and 4% NaOH concentration) for lignin removal. Thus, the steam explosion process applied on natural palm fiber followed by pre-treatment, acetosolv and bleaching, presented better delignification compared to the pre-treatment of ethanosolv applied on the exploded fibers. This fact was evidenced both in the physical-chemical aspects and in the better environmental performance, discussed through the life cycle assessment (LCA) to obtain crystalline nanocellulose (NCC). It was verified that the replacement of the dialysis stage by NaOH neutralization did not affect the physicochemical parameters of the crystalline nanocelluloses (NCCAOH), which presented good crystallinity (68%), attractive aspect ratio (26), high yield (87%), and better thermal stability against dialyzed NCC. The acetosolv pulping also provided fibrillated nanocellulose (NFC) with excellent brightness, stable surface loads (-26 mV) and good crystallinity index (58%).

Keywords: Cellulose. Lignin. Vegetable fibers. Nanocellulose. LCA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração de uma fibra vegetal	27
Figura 2 – Fruto do dendê, FPMD (a) e esquematização da fisiologia vegetal do dendê (b) .	28
Figura 3 – Estruturas químicas da celulose presente nas fibras vegetais	30
Figura 4 – Interações intra e intermoleculares de hidrogênio presentes na molécula de celulose	31
Figura 5 – Microscopia Eletrônica de Varredura de fibras de algodão, pinheiro e abeto	31
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura cristalina da celulose I, formada por uma região amorfa (desestruturada) e outra cristalina (estruturada, ou seja, alinhada)	32
Figura 7 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das NFC das fibras de <i>Opuntia fícus-indica</i> (a) e NCC (b)	32
Figura 8 – Etapas gerais de obtenção de nanoceluloses	33
Figura 9 – Formação dos grupos sulfatos na superfície das NCC após hidrólise ácida.....	34
Figura 10 – Estrutura molecular parcial da hemicelulose	37
Figura 11 – Estrutura parcial de uma molécula de lignina de madeira de faia europeia (<i>Fagus sylvatica</i>).....	38
Figura 12 – Precursores da biossíntese da molécula de lignina e suas respectivas estrutura..	38
Figura 13 – Exemplo de ciclo de vida da produção de sabão, desde aquisição de matéria-prima até a disposição final do produto (berço ao túmulo).....	42
Figura 14 – Fases da Avaliação do Ciclo de vida.....	43
Figura 15 – Exemplo de ciclo de vida com os seus possíveis impactos, para obtenção de nanocelulose fibrilada a partir da polpa de madeira, do berço ao portão.....	44
Figura 16 – Esquema representativo dos pré-tratamentos aplicados nas FPMD com a recuperação de polpa celulósica e lignina	46
Figura 17 – Reator de Explosão a vapor	47
Figura 18– Esquema representativo das rotas de obtenção das nanoceluloses cristalinas e fibriladas	55
Figura 19 – Etapas dos 3 processos, de extração de NCC, analisados no estudo de ACV	58
Figura 20 – Processos unitários e limites do sistema de produção de NCC contemplados no estudo de ACV	60

Figura 21 – Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos, para polpação acetosolv, da variável independente número Kappa (a) e valores preditos e experimentais dessa variável dependente (b)	63
Figura 22 – Superfície de resposta para polpação acetosolv	65
Figura 23 – Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos da variável independente número Kappa (a) e valores preditos e experimentais dessa variável dependente (b).....	67
Figura 24 – Superfície de resposta plotada para a resposta número Kappa da polpação etanosolv X ₁ : concentração de hidróxido de sódio; X ₂ : tempo de reação	69
Figura 25– Macromoléculas derivadas das FPMD: fibra bruta (FB), fibra explodida (FE), fibra explodida acetosolv (FEA), fibra bruta acetosolv (FBA), fibra explodida etanosolv (FEE), fibra explodida acetosolv branqueada (FEAB), fibra bruta acetosolv branqueada (FBAB) e fibra explodida etanosolv branqueada (FEEB)	72
Figura 26 – MEV das FPMD: fibra bruta (a), fibra explodida (b), fibra explodida acetosolv (c), fibra bruta acetosolv (d), fibra explodida etanosolv (e), fibra explodida acetosolv branqueada (f), fibra bruta branqueada (g), fibra etanosolv mercerizada (h) e fibra explodida etanosolv branqueada (i)	78
Figura 27– DRX das FPMD: fibra bruta (FB), fibra explodida (FE), fibra explodida acetosolv (FEA), fibra bruta acetosolv (FBA), fibra explodida etanosolv (FEE), fibra explodida acetosolv branqueada (FEAB), fibra bruta acetosolv branqueada (FBAB) e fibra explodida etanosolv branqueada (FEEB)	80
Figura 28 – FTIR das FPMD: fibra bruta (FB), fibra explodida (FE), fibra explodida acetosolv (FEA), fibra bruta acetosolv (FBA), fibra explodida etanosolv (FEE), fibra explodida acetosolv branqueada (FEAB), fibra bruta acetosolv branqueada (FBAB) e fibra explodida etanosolv branqueada (FEEB)	82
Figura 29 – TGA das FPMD: fibra bruta (FB), fibra explodida (FE), fibra explodida acetosolv (FEA), fibra bruta acetosolv (FBA), fibra explodida etanosolv (FEE), fibra explodida acetosolv branqueada (FEAB), fibra bruta acetosolv branqueada (FBAB) e fibra explodida etanosolv branqueada (FEEB).....	85
Figura 30 – Ligninas extraídas das FPMD a partir das fibras explodidas acetosolv (LAFE), fibras brutas acetosolv (LAFB) e fbras explodidas etanosolv (LEFE).....	87
Figura 31 – FTIR das ligninas, LAFE, LEFE e LAFB, recuperadas das FPMD	88

Figura 32 – TGA (a) e DTG (b) das ligninas, LAFE, LEFE e LAFB, recuperadas das FPMD	89
Figura 33 – MEV-FEG das nanoceluloses cristalinas NCCA _D , NCCA _{OH} , NCCE _D , NCCE _{OH} fibrilada NFCA obtidas a partir das FPMD branqueadas	91
Figura 34 – Macromoléculas das FPMD e seus derivados blocos de construção: fibra bruta (FB), fibra explodida acetosolv branqueada (FEAB), fibra explodida etanosolv branqueada (FEEB), nanocelulose cristalina acetosolv dialisada (NCCA _D), nanocelulose cristalina acetosolv NaOH (NCCA _{OH}), nanocelulose cristalina explodida etanosolv dialisada (NCCE _D), nanocelulose cristalina explodida etanosolv NaOH (NCCE _{OH}) e fibrilada (NFCA)	93
Figura 35 – DRX das nanoceluloses cristalinas NCCA _D , NCCA _{OH} , NCCE _D , NCCE _{OH} e fibrilada NFCA obtidas a partir das FPMD branqueadas	95
Figura 36 – FTIR das nanoceluloses cristalinas NCCA _D , NCCA _{OH} , NCCE _D , NCCE _{OH} e fibrilada NFCA obtidas a partir das FPMD branqueadas	96
Figura 37 – TGA das nanoceluloses cristalinas NCCA _D , NCCA _{OH} , NCCE _D , NCCE _{OH} fibrilada NFCA obtidas a partir das FPMD branqueadas	97
Figura 38 – Fluxograma do Balanço de massa para o processo acetosolv NCC _{OH}	101
Figura 39 – Processo de Souza et al. (2016) para obtenção dos NCCBA _D	102
Figura 40 – Processo de obtenção de NCCA _{OH} , acetosolv, otimizado no presente estudo..	103
Figura 41 – Processo de obtenção de NCCE _{OH} , etanosolv, otimizado no presente estudo	103
Figura 42 – Processo de obtenção dos NCCBA _D , NCCA _{OH} e NCCE _{OH}	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais e fibras orgânicas e inorgânicas para efeito de comparação	28
Tabela 2 – Composição Química da biomassa do óleo de dendê e poder calorífico	29
Tabela 3 – Tipos de polpação Organosolv e as respectivas características de cada processo	40
Tabela 4 – Níveis das variáveis independentes estudadas no planejamento fatorial 2 ² acetosolv	48
Tabela 5 – Condições experimentais da polpação acetosolv e suas respectivas variáveis respostas.....	49
Tabela 6 – Níveis das variáveis independentes estudadas no planejamento fatorial 2 ² etanosolv	50
Tabela 7 – Condições experimentais da polpação etanosolv e suas respectivas variáveis respostas.....	51
Tabela 8 – Comparação da metodologia das três rotas de obtenção dos NCC	61
Tabela 9 – Condições experimentais da polpação acetosolv e suas respectivas variáveis respostas.....	62
Tabela 10 – ANOVA para a resposta número Kappa	63
Tabela 11 – Coeficientes de Regressão e parâmetros estatísticos para as variáveis respostas das polpações etanosolv.....	66
Tabela 12 – ANOVA para a resposta número Kappa	68
Tabela 13 – Caracterizações químicas das fibras: natural (FB), explodida (FE), explodida acetosolv após otimização (FEAO), fibra bruta acetosolv e explodida etanosolv após otimização (FEEO)	71
Tabela 14 – Rendimento da fibra e extração da lignina. Assim como, o teor de pureza das ligninas obtidas (lignina insolúvel e solúvel) e razão de deslignificação das polpações acetosolv e etanosolv das condições otimizadas como das fibras brutas acetosolv (sem explosão).....	74
Tabela 15 – Caracterizações químicas das fibras: explodida acetosolv branqueada (FEAB), bruta acetosolv branqueada (FBAB) e explodida etanosolv branqueada (FEEB)	76

Tabela 16 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) das ligações químicas nas FPMD naturais e branqueadas	83
Tabela 17 – Comparação das caracterizações (rendimento, comprimento (L), diâmetro (D), razão de aspecto (L/D), potencial zeta (ζ), índice de cristalinidade (IC) e temperatura inicial e máxima de degradação térmica das nanoestruturas obtidas no presente trabalho com outros anteriormente publicados.....	100
Tabela 18 – Comparação do impactos gerados e análise de erro entre os processos de obtenção de 1g de NCC.....	105
Tabela 19 – Estudos comparativos de ACV para obtenção de NCC de diversas fontes.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACV	Avaliação do ciclo de Vida
AICV	Avaliação dos Impactos do ciclo de vida
AGRIANUAL	Anuário da Agricultura
ASAM	Método a base de Sulfito
AGROPALMA	Agroindústria da palma
D	Diâmetro
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DRX	Difração de Raio-x
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
FEG	Efeito de Campo
FB	Fibras Bruta
FBA	Fibras Bruta Acetosolv
FBAB	Fibras Bruta Acetosolv Branqueada
FE	Fibra Explodida
FEA	Fibra Explodida Acetosolv
FEAB	Fibra Explodida Acetosolv Branqueada
FEE	Fibra Explodida Etanosolv
FEEB	Fibra Explodida Etanosolv Branqueada
FEAO	Fibra Explodida Acetosolv Otimizada
FEEO	Fibra Explodida Etanosolv Otimizada
FPMD	Fibra da Prensagem do Mesocarpo do Dendê
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IC	Índice de Cristalinidade
L	Comprimento
L/D	Razão de Aspecto
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NCC	Nanocelulose Cristalina
NCCA _{OH}	Nanocelulose Cristalina Acetosolv neutralizada com NaOH
NCCA _D	Nanocelulose Cristalina Acetosolv Dialisada

NCCAB _D	Nanocelulose Cristalina obtidas das Fibras Brutas Acetosolv Dialisada
NCCE _{OH}	Nanocelulose Cristalina Etanosolv neutralizada com NaOH
NCCE _D	Nanocelulose Cristalina Etanosolv Dialisada
NFC	Nanocelulose Microfibrilada
OPEFB	Fibras dos Cachos Vazios dos Frutos do dendê
OPMF	Fibra do Mesocarpo do Dendê
P. A	Puro
POME	Palm Oil Mill Effluent
TGA	Análise Termica e Gravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Objetivos Geral	25
1.1.1	<i>Objetivos Específicos</i>	25
2	REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1	Fibras Vegetais	26
2.2	Dendê (<i>Elaeisis guineensis</i>)	28
2.3	Composição lignocelulósica dos resíduos vegetais	30
2.3.1	<i>Celulose</i>	30
2.3.2	<i>Nanoceluloses</i>	31
2.3.3	<i>Hemicelulose</i>	36
2.3.4	<i>Lignina</i>	37
2.4	Pré-tratamentos aplicados nas fibras vegetais	39
2.5	Avaliação de ciclo de vida (ACV)	41
2.5.1	<i>ACV e Nanocelulose</i>	43
3	METODOLOGIA	46
3.1	Etapa 1: otimizações dos pré-tratamentos organosolv para obtenção de polpas celulósicas e ligninas das fibras de dendê	46
3.1.1	<i>Materiais</i>	47
3.1.2	<i>Explosão a vapor</i>	47
3.1.3	<i>Polpação Acetosolv</i>	48
3.1.3.1	<i>Polpação Acetosolv das Fibras de Dendê Explodidas (FEA)</i>	48
3.1.3.1.1	<i>Separação da Lignina Acetosolv das Fibras Explodidas (LAFE)</i>	49
3.1.3.2	<i>Polpação Acetosolv das Fibras Brutas de Dendê (FBA)</i>	49
3.1.4	<i>Polpação Etanosolv aplicada nas Fibras de Dendê Explodidas (FEE)</i>	50
3.1.4.1	<i>Separação da Lignina Etanosolv das Fibras Explodidas (LEFE)</i>	51
3.1.5	<i>Branqueamento das Fibras após Polpações (acetosolv e etanosolv) otimizadas</i>	51
3.1.6	<i>Caracterizações dos Materiais</i>	52
3.1.6.1	<i>Caracterizações Químicas</i>	52
3.1.6.2	<i>Rendimentos dos Materiais</i>	53
3.1.6.3	<i>Caracterização Morfológica das Fibras</i>	53

3.1.6.4	<i>Análise Termogravimétrica</i>	53
3.1.6.5	<i>Análise de Difração de Raio-X (DRX)</i>	54
3.1.6.6	<i>Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	54
3.1.6.7	<i>Caracterização da lignina recuperada no processo Acetosolv</i>	54
3.2	Etapa 2: influência da neutralização na extração de nanoceluloses a partir das fibras de dendê	55
3.2.1	<i>Obtenção de nanocelulose cristalina (NCC) a partir das fibras explodidas organosolv branqueadas</i>	56
3.2.2	<i>Obtenção de nanocelulose fibrilada (NFCA) a partir das fibras explodidas acetosolv branqueadas</i>	56
3.2.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo (MEV/FEG)</i>	57
3.2.4	<i>Análise de potencial Zeta</i>	57
3.2.5	<i>Análises de: DRX, TGA, FTIR</i>	57
3.2.6	<i>Rendimentos das NCC</i>	58
3.3	Avaliação de ciclo de vida (ACV) dos processos de extração	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1	Etapa 1: otimizações dos pré-tratamentos organosolv para obtenção de polpas celulósicas e ligninas das fibras de dendê	62
4.1.1	<i>Polpação Acetosolv</i>	62
4.1.2	<i>Polpação Etanosolv</i>	66
4.1.3	<i>Caracterizações Químicas das condições otimizadas (acetosolv e etanosolv) fibras: naturais, explodidas, brutas acetosolv (sem explosão), explodidas organosolv (acetosolv e etanosolv) branqueadas</i>	70
4.1.4	<i>Caracterizações das fibras</i>	77
4.1.4.1	<i>Microscopia Eletrônica das Fibras (MEV)</i>	77
4.1.4.2	<i>Difração de raio-x (DRX)</i>	79
4.1.4.3	<i>FTIR</i>	81
4.1.4.4	<i>TGA das Fibras</i>	84
4.1.4.5	<i>Caracterizações das Ligninas Obtidas</i>	87
4.2	Etapa 2: influência da neutralização na extração de nanoceluloses a partir das fibras de dendê	90
4.2.1	<i>MEV-FEG das nanoceluloses cristalinas e fibrilada</i>	90

4.2.2	<i>Potencial Zeta (ζ)</i>	93
4.2.3	<i>DRX</i>	94
4.2.4	<i>FTIR</i>	95
4.2.5	<i>TGA</i>	97
4.3	Avaliação de ciclo de vida (ACV) dos processos de obtenção de NCCBAD (Souza, 2016), NCCAOH e NCCEOH	101
5	CONCLUSÃO	108
	REFERÊNCIAS	110
	ANEXO A- INVENTÁRIO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NCCBAD (SOUZA, 2016) – Dados primários	117
	ANEXO B – INVENTÁRIO MACROPROCESSO DE OBTENÇÃO DE NCCAOH, POLPAÇÃO ACETOSOLV PRESENTE ESTUDO-DADOS PRIMÁRIOS	119
	ANEXO C – INVENTÁRIO MACROPROCESSO DE OBTENÇÃO DE NCCEOH – POLPAÇÃO ETANOSOLV, PRESENTE ESTUDO - DADOS PRIMÁRIOS	121

1 INTRODUÇÃO

Muitos resíduos agroindustriais são constituídos por macromoléculas como celulose, hemicelulose e lignina, que vem apresentando ao longo dos anos grande interesse industrial devido à sua ampla gama de possíveis aplicações industriais (GHAFFAR; FAN, 2013). O uso de tais fontes renováveis dentro do conceito de biorrefinaria abre novas possibilidades no mercado químico, com potenciais impactos positivos na humanidade e no meio ambiente. O conceito de biorrefinaria inclui diferentes tecnologias para converter a biomassa em produtos químicos, materiais, biocombustíveis de alto valor agregado para aplicações industriais com perdas mínimas e impactos ambientais reduzidos (XU; SUN; SUN, 2014).

Dentre os diversos resíduos da biomassa encontram-se as fibras de dendê resultante da prensagem do fruto para obtenção de óleo. O óleo de palma (*Elaeis guineensis*) é uma cultura industrial importante, com uma produção mundial de cerca de 62,3 mil toneladas em 2016/17 (USDA, 2017). Quase metade do fruto é considerado como subprodutos de natureza lignocelulósica, dentre esses se encontram as fibras da prensagem do mesocarpo de dendê (FPMD), que vem sendo utilizadas como fonte de calor nas indústrias de beneficiamento do óleo de dendê para produção de biodiesel. As FPMD apresentam em média entre 30 e 21% de lignina e celulose, respectivamente, constituintes esses de alto valor agregado no mercado mundial (SOUZA *et al.*, 2015, 2016; KONG *et al.*, 2014).

A celulose quando convertida em nanocelulose apresenta propriedades singulares e o potencial de atingir uma gama de aplicações, principalmente, como componentes de reforço em nanocompósitos (KLEMM *et al.*, 2011). O mercado de nanocelulose provavelmente ultrapassará mundialmente U\$ 1 bilhão até 2024. Nesse contexto, o número de investidores, desde 2012, que vem produzindo nanocelulose em escala industrial tem crescido em âmbito mundial (<https://www.gminsights.com/pressrelease/nanocellulose-market>). Algumas organizações vêm investindo de forma inovadora na produção de nanocelulose em escala industrial, como por exemplo: Cellulforce (Canadá), Bio Vision (Canadá), Centre Technique du Papier (França), Engineered Fibers Technology (USA), Jenpolymers (Alemanha), Melodea (Israel) dentre outras (LAVOINE *et al.*, 2012). No âmbito da Embrapa, estudos vêm sendo conduzidos no sentido de obter nanoceluloses com boas características físico-químicas tanto de resíduos fibrosos vegetais adensados da agroindústria quanto de celulose bacteriana.

Durante vários anos, a lignina foi tratada como lixo e queimada em caldeiras por apresentar um bom poder calorífico (STEWART, 2008). Recentemente, vários estudos têm destacado o valor da lignina como uma interessante fonte renovável de porções aromáticas tomada como um possível substituinte de unidades fenólicas frente a fonte esgotável de petróleo. A lignina pode ser usada como um bloco de construção, por ser abundante em fenóis, em resinas de fenol-formaldeído, como aglutinante renovável, antioxidante, estabilizador de UV e agente tensioativo (HUSSIN *et al.*, 2013; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Para promover o processo de deslignificação, em geral, são utilizados solventes orgânicos como ácido acético, acetona ou etanol com ou sem ácidos fortes (ácido clorídrico ou sulfúrico) ou álcalis como catalisadores, esse processo onde se utiliza solventes orgânicos para promover o fracionamento da biomassa é designado de polpação organosolv. A principal função desse tipo de polpação é quebrar as ligações existentes nas moléculas de lignina e hemicelulose, desmontando os blocos de construção moleculares e fracionando a biomassa. Para a remoção de grupos cromóforos presentes nas fibras após as polpações organosolv, as fibras necessitam de branqueamentos com fortes agentes oxidantes, como o cloro, que geram impactos irreversíveis no meio ambiente. Assim, ao longo dos anos vem-se investindo no uso de reagentes, os mais verdes possíveis, para os pré-tratamentos dos resíduos lignocelulósicos da agroindústria, com o intuito de produzir processos menos impactantes (SOUZA *et al.*, 2016).

A busca de processos cada vez menos poluentes, vem ao longo dos anos ganhando destaque tanto na área acadêmica como industrial. Nesse sentido, a avaliação do ciclo de vida (ACV) é uma ferramenta que possibilita a identificação das etapas mais impactantes para o meio ambiente durante o processo de obtenção de um produto. A ACV apresenta abordagens científicas, por trás de um crescente número de políticas ambientais modernas, e apoio a decisão de negócios em um contexto de consumo e produção sustentável. Tudo isso, com o intuito de apoiar pesquisas e políticas relacionadas a produtos, recursos naturais e gestão de resíduos, através da implementação dessa ferramenta em projetos de rotulagem ecológica, pegada de carbono e projeção verde (EUROPEAN COMMISSION - JOINT RESEARCH CENTRE, 2010).

A otimização de processos pode ser alcançada por métodos empíricos ou estatísticos, sendo essencial para a ampliação de rotas tecnológicas pré-estabelecidas. Souza *et al.* (2016) contribuíram para melhorias de algumas etapas do processo de obtenção de

nanoceluloses a partir da FPMD, fazendo-se necessário novas otimizações para os pré-tratamentos com o intuito de obter um processo viável técnico e ambientalmente. As etapas que mais impactaram para o meio ambiente, comprovadas através da análise do ciclo de vida (ACV), do processo desenvolvido por Souza *et al.* (2016) foram: branqueamento, centrifugação e diálise. Entretanto, para abrandar os pré-tratamentos, fazia-se necessário fragilizar as fibras de dendê antes de submetê-las as etapas de polpações, organosolv e branqueamento. Uma maneira de otimizar o processo de polpação das FPMD foi usar o delineamento composto central rotacional (DCCR), com base na metodologia de superfície de resposta.

A originalidade do trabalho envolveu a integração de processos físico-químicos e pôde ser considerada sob cinco aspectos principais. O primeiro, refere-se à utilização do processo de explosão a vapor para desfibrilar as fibras naturais de dendê, auxiliando na otimização dos pré-tratamentos organosolv, por meio de duas polpações diferenciadas com solventes recicláveis: acetosolv e etanosolv. O segundo, refere-se à obtenção da polpa celulósica, assim como, a separação e a caracterização da lignina resultante de cada pré-tratamento. O terceiro, remete-se à extração de nanoceluloses cristalinas, oriundas dos pré-tratamentos aplicados, através da hidrólise ácida suprimindo a etapa de diálise, convencionalmente relatada na literatura para neutralização das suspensões. Complementa-se a isso, a obtenção de nanofibrilas de celulose (NFC) a partir de um homogeneizador de alta rotação. E por fim, a utilização da avaliação do ciclo de vida (ACV), como ferramenta para identificar qual processo de obtenção das NCC foi ambientalmente mais impactante.

Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do processo de explosão a vapor, atuando na descompactação da biomassa para serem submetidas às condições otimizadas para a deslignificação das FPMD, através dos processos de polpação organosolv (acetosolv e etanosolv). Posteriormente, realizou-se o branqueamento, onde a partir das polpas branqueadas ocorreu a extração de nanocelulose cristalina por hidrólise ácida (NCC) e fibrilada por tratamento mecânico (NFC). A análise do ciclo de vida foi uma ferramenta utilizada para identificar qual rota de obtenção de nanoestruturas apresentou-se mais impactante para o meio ambiente frente a rota inicial proposta por Souza *et al.* (2016).

Para melhor elucidar os resultados, o presente trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira aborda os resultados das otimizações dos pré-tratamentos organosolv para obtenção, concomitantemente, de polpa celulósica e lignina a partir das fibras de dendê, juntamente com

as caracterizações físico-químicas. A segunda etapa refere-se as caracterizações das nanoceluloses cristalinas, obtidas a partir das polpas celulósicas deslignificadas e branqueadas em cada pré-tratamento, também da nanocelulose fibrilada, resultante da melhor condição de polpação organosolv branqueada. Adicionalmente, a segunda etapa, realizou-se a avaliação comparativa dos impactos ambientais, por meio da ferramenta de avaliação do ciclo de vida (ACV) das duas rotas principais de obtenção dos nanocristais: polpação acetosolv/etanosolv seguidas de branqueamento e hidrólise.

1.1 Objetivo Geral

- Otimizar os pré-tratamentos, realizados nas fibras da prensagem do mesocarpo do dendê (FPMD), para obtenção de nanoceluloses cristalina e fibrilada, levando em consideração os aspectos técnicos e os ambientais.

1.1.1 *Objetivos Específicos*

- Propor duas rotas de obtenção de nanocelulose cristalina, a partir de dois pré-tratamentos estudados, acetosolv e etanosolv, substituindo a etapa de diálise por neutralização com base diluída.
- Avaliar o efeito dos tratamentos, nas nanoestruturas de celulose, através da análise de potencial zeta, assim como: microscópica, potenciométrica, difratométrica e termogravimétrica.
- Determinar as condições ótimas de polpações organosolv para desconstrução das fibras de dendê, previamente submetidas a explosão a vapor, através de duas rotas: a) Polpação acetosolv seguida de branqueamento e b) polpação etanosolv seguida de mercerização e branqueamento.
- Avaliar o efeito da combinação dos pré-tratamentos nas fibras naturais e tratadas por meio de análises: químicas, colorimétricas, microscópicas, espectrométricas, difratométricas e termogravimétricas.
- Comparar as caracterizações da lignina obtida a partir da polpação acetosolv, aplicada nas fibras naturais, com as ligninas das polpações acetosolv e etanosolv que passaram pelo processo de explosão a vapor. Para isso, caracterizou essas macromoléculas quanto ao rendimento de extração, termogravimetria e espectrometria.
- Identificar qual processo de obtenção de NCC é ambientalmente menos impactante

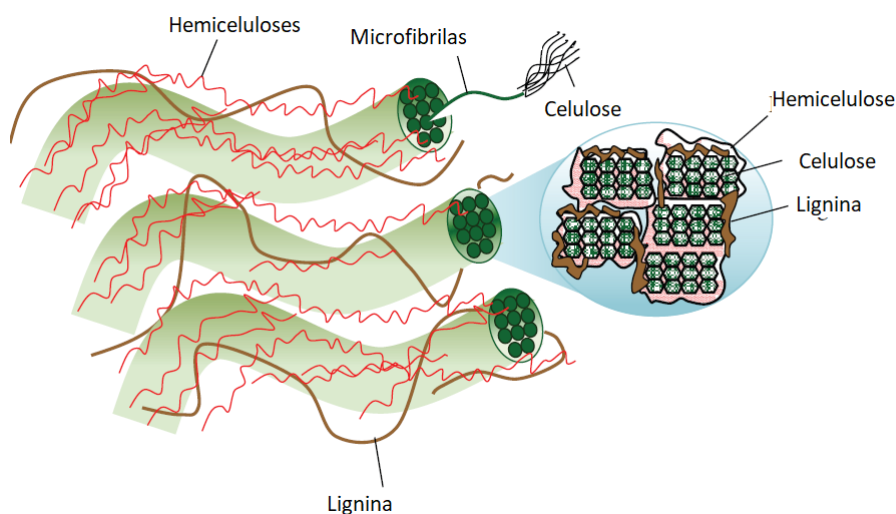
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fibras vegetais

As fibras de dendê, assim como outros resíduos da agroindústria, vêm ganhando novas aplicações ao longo dos anos. Destaca-se nesse cenário, a utilização das fibras para obtenção de nanoestruturas de celulose a partir de diferentes fontes lignocelulósicas, como: fibras da casca do coco, fibras do línter do algodão, fibras dos cachos vazios dos frutos do dendê, fibras da casca de arroz, fibras de cana-de-açúcar e fibras de sisal (ROSA *et al.*, 2010a; MORAIS *et al.*, 2013; TEIXEIRA *et al.*, 2011; FAHMA *et al.*, 2011; JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; JONOABI *et al.*, 2009).

As fibras vegetais são os recursos mais abundantes da biomassa na terra, formados por celulose incorporada em uma matriz de hemicelulose, lignina e extrativos. A Figura 1 ilustra os principais componentes estruturais das fibras vegetais. A disponibilidade aliada à biodegradabilidade das fibras vegetais tem despertado interesse em vários estudos que utilizam essas matérias-primas para o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis (MARINELLI *et al.*, 2008; FARUK *et al.*, 2012). Atualmente, as fibras vegetais de Piaçava (*Attalea funifera*) vêm sendo utilizadas como reforço em resíduos de EVA (etil Vinil Acetato) resultante da indústria calçadista, melhorando consideravelmente as propriedades mecânicas desse EVA, onde o mesmo é reaproveitado na construção civil para produção de argamassas leves (SILVA; ALVIM; DOMINGUEZ, 2016).

Figura 1- Ilustração de uma fibra vegetal.



Fonte: (LEE; HAMID; ZAIN, 2014).

As fibras naturais apresentam vantagens interessantes perante às fibras sintéticas, dentre as quais baixa densidade, biodegradabilidade, reatividade (referentes à adição de produtos químicos e funcionalidade), alta resistência e módulo de elasticidade específico além de apresentarem baixo custo (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). O desenvolvimento de novas alternativas amplia as opções de agregação de valor e contribui para reduzir os impactos ambientais.

A Tabela 1 mostra um comparativo das densidades e módulos de elasticidade de algumas fibras vegetais. Em geral, apesar das fibras vegetais apresentarem propriedades mecânicas muito menores quando comparadas às das fibras de vidro e carbono, são percebidas como um substituto ecológico das fibras de vidro para o reforço de compósitos, particularmente na engenharia automotiva. Isso ocorre, devido a baixa densidade ($1,5 \text{ g/cm}^3$) da celulose, as propriedades específicas que dependem da relação propriedade/densidade, isto é, força e rigidez, são comparáveis aos das fibras de vidro. Assim, as fibras naturais são, em geral, adequadas como reforço em matrizes poliméricas sintéticas como Polietileno, Polipropileno, Etil Vinil Acetato, álcool polivinílico, dentre outras.

Tabela 1- Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais e fibras orgânicas e inorgânicas para efeito de comparação

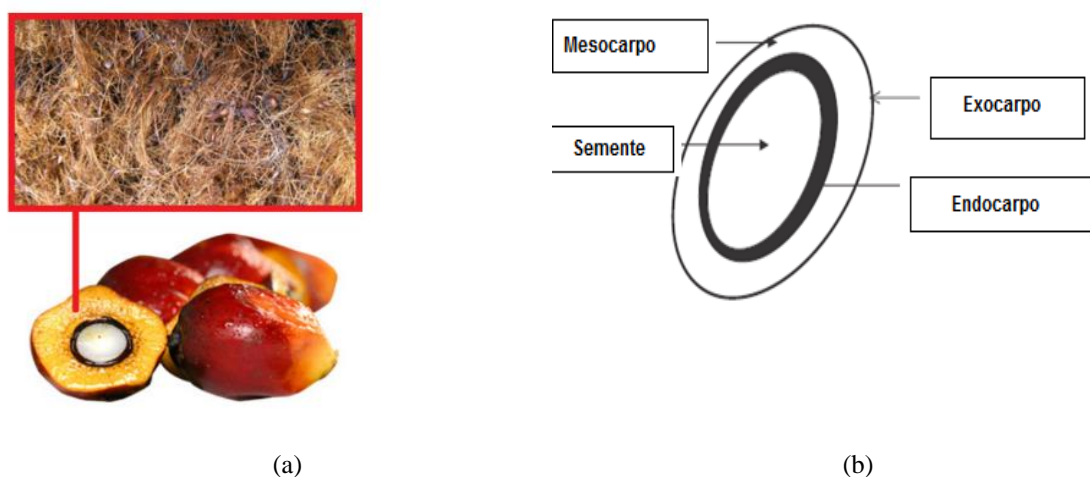
Fibra	Densidade (g/cm ³)	Módulo de elasticidade (GPa)
Algodão	1,5	5,5-27,6
Sisal	1,45	9,4-22
Coco	1,15-1,46	4-6
Madeira/ polpação kraft	1,5	40
Vidro	2,5	70
Carbono	1,4	230-240

Fonte: (BELGACEM, MOHAMED NACEUR; GANDINI, 1992).

2.2 Dendê (*Elaeis guineensis*)

O dendê ou palma, (Figura 2), surgiu inicialmente na África Ocidental e foi trazida para o Brasil no século XVI. Atualmente, 80% da produção se concentra na Ásia, principalmente, Indonésia e Malásia. Estimou-se uma produção mundial de cerca de 300 milhões de toneladas em 2016 (FAO, 2017). No cenário mundial, o Brasil encontra-se ainda em fase de expansão com relação à produção de óleo de dendê. Para cada kg de óleo de dendê extraído, existem aproximadamente 4 kg de biomassa seca gerada, dos quais um terço são encontrados os subprodutos derivados das frutas frescas (FF), casca da palmeira (PKS), fibra do mesocarpo (FPMD), os outros dois terços são representados pelo tronco (OPT) e folhas do dendezeiro (OPF) (KONG *et al.*, 2014). As fibras da prensagem do mesocarpo de dendê (FPMD) apresentam cerca de 30 e 21% de lignina e celulose, respectivamente, macromoléculas que poderiam ser usadas para aplicações de alto valor agregado (SOUZA *et al.*, 2015, 2016a).

Figura 2- Fruto do dendê, FPMD (a) e esquematização da fisiologia vegetal do dendê (b).



Fonte: www.wp-techology.com/solvent-aplm; AGROPALMA (2007).

O óleo de palma está cada vez mais presente nas *commodities* do mercado mundial, devido principalmente a substituição de gorduras trans, dentre outros fatores, incluindo os altos rendimentos, utilização da terra, eficiência e produtividade de óleo em comparação com qualquer outra oleaginosa em produção mundial, podendo inclusive superar a de qualquer outro óleo vegetal. Enquanto, a soja produz em média 0,46 t/ha/ano de óleo, o dendzeiro pode produzir até 4 t/ha/ano, exigindo uma área menor de plantação. Esta vantagem do dendzeiro, em relação à soja e às demais culturas oleaginosas, deve-se principalmente ao alto rendimento de óleo por área e à produção contínua de frutos durante o ano todo. A replantação da palmeira é realizada em intervalos de 25 anos devido à diminuição do rendimento de frutos e da produtividade do óleo. É necessária a poda de OPF para permitir o corte de galhos de frutas maduras durante a colheita, o que gera uma aproximação de 44 milhões de toneladas de podadas por ano (KONG *et al.*, 2014).

A Tabela 2 apresenta os poderes caloríficos e composição lignocelulósica do fracionamento da biomassa de dendê, mostrando o quanto essa biomassa apresenta potencial tanto para alimentar as caldeiras das usinas de processamento de óleo, quanto para aplicações de alto valor agregado. Nesse sentido, faz-se necessário o aproveitamento integral, através de processos químicos, físicos e biológicos para isolar esses constituintes lignocelulósicos e destiná-los a aplicações de caráter inovador.

Tabela 2- Composição Química da biomassa do óleo de dendê e poder calorífico.

Tipo de Biomassa	Poder calorífico (MJ Kg ⁻¹ massa seca)	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas
FPMD	19	33,9	26,1	27,7	6,9	3,5
Cachos dos frutos vazios	18,8	38,3	35,3	22,1	2,7	1,6
Casca das sementes	20,09	20,08	22,7	50,7	4,8	1,0
Tronco	17,47	34,5	31,8	25,7	3,7	4,3
Folhas	15,7	30,4	40,4	21,7	1,7	5,8

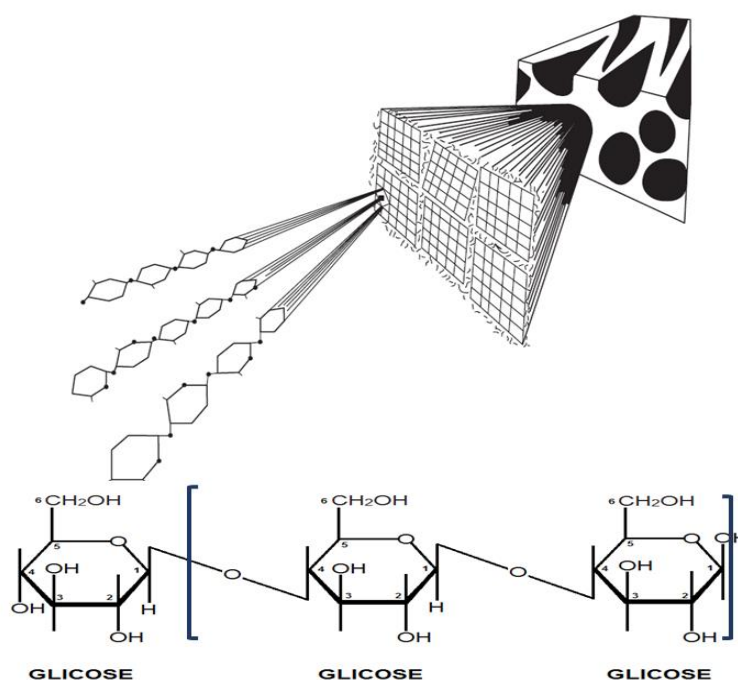
Fonte: KONG *et al.*, 2014.

2.3 Composição lignocelulósica dos resíduos vegetais

2.3.1 Celulose

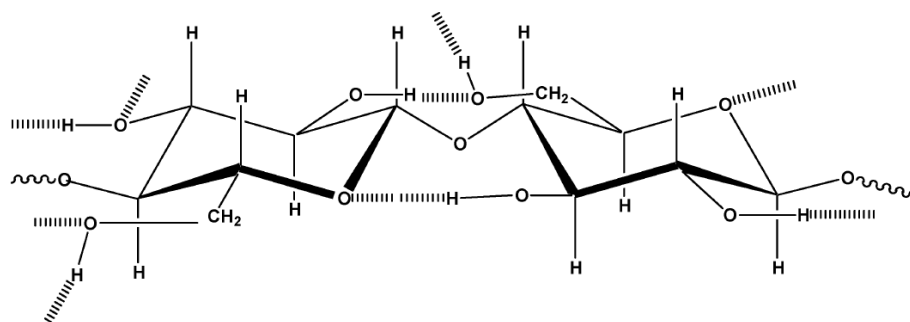
A celulose compõe a parede celular dos vegetais, sendo caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular (10^6 ou mais), constituído exclusivamente por unidades de glicose, β -D-glicose, que contém três grupos hidroxila livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares, onde essas unidades juntas constituem microfibrilas altamente ordenadas (Figura 3 e 4). Praticamente todas as manifestações naturais da celulose são sob forma de fibras semi-cristalinas com morfologia que podem variar muito entre os diversos tipos de vegetais, como mostrado na Figura 5 (KLOCK, MUÑIZ, HERNANDEZ, 2005).

Figura 3- Estrutura química da celulose presente nas fibras vegetais



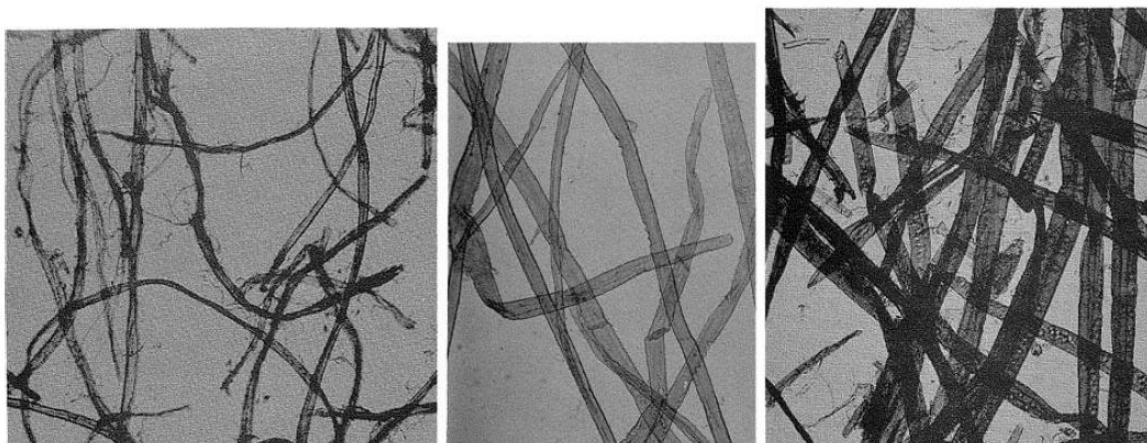
Fonte: GANDINI; BELGACEM, 1992.

Figura 4- Interações intra e intermoleculares de hidrogênio presentes na molécula de celulose



Fonte: (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Figura 5- Microscopia Eletrônica de Varredura de fibras de algodão, pinheiro e abeto



Fonte: GANDINI; BELGACEM, 1992.

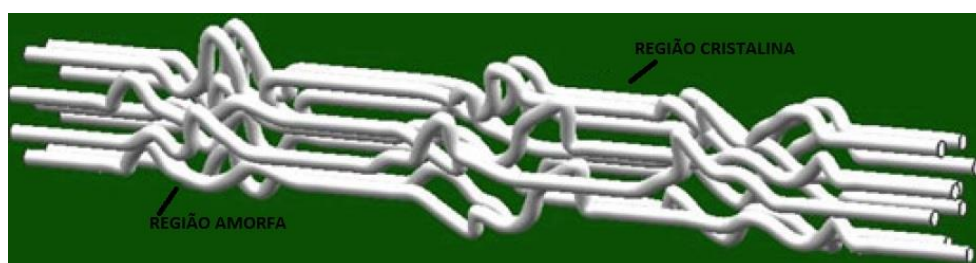
2.3.2 Nanoceluloses

A utilização mais recente da celulose é a sua obtenção em escala nanométrica (com pelo menos uma das dimensões, comprimento ou diâmetro, inferior a 100 nm) como nanocelulose fibrilada (NCF ou NFC) ou nanocristais de celulose (NCC).

A celulose natural (ocorre quando a orientação molecular e a rede formada através das ligações de hidrogênio que compacta as cadeias de celulose, dentro dos cristalitos, comportam-se como polimorfo estrutural tipo I) apresenta-se com propriedades mecânicas promissoras como o módulo de elasticidade, que está intrinsecamente relacionado as forças das ligações intermoleculares da celulose, onde variam de 128 a 150 GPa para as regiões cristalinas e índices de cristalinidades entre 70 a 80% (SÈBE *et al.*, 2012).

As microfibrilas que compõem as fibras vegetais, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas altamente ordenadas; e amorfas, desordenadas (Figura 6). As regiões cristalinas são resultantes da ação combinada da polimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. Enquanto, as regiões amorfas são produtos da má formação da estrutura devido a alteração no processo de cristalização.

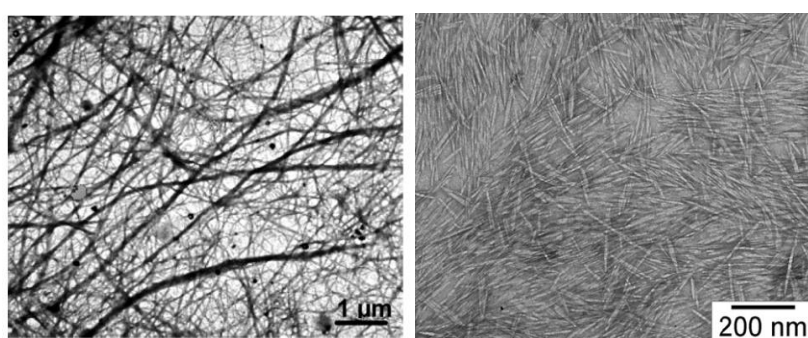
Figura 6- Representação esquemática da estrutura cristalina da celulose I, formada por uma região amorfa (desestruturada) e outra cristalina (estruturada, ou seja, alinhada).



Fonte: (PAKSAD; YASSAR, 2010).

A Figura 7 representa as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, onde é possível notar a diferença entre as estruturas de NFC e NCC.

Figura 7: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das NFC das fibras de *opuntia ficus-indica* (a) e NCC (b).



(a)

(b)

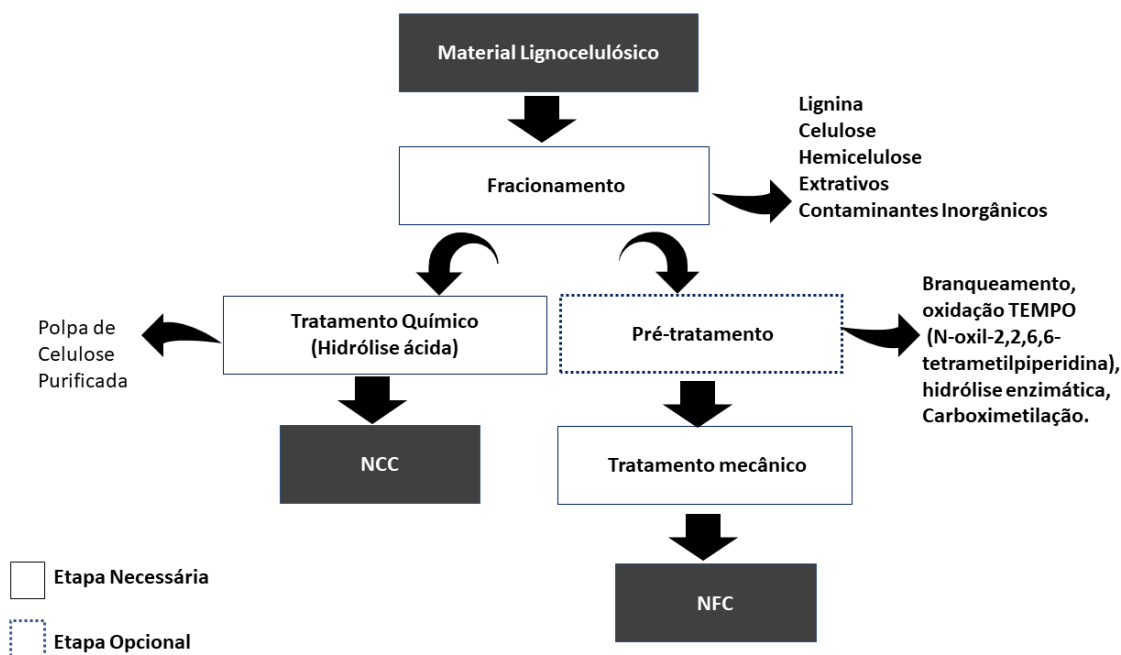
Fonte: (LU; HSIEH, 2012; SIRÓ; PLACKETT, 2010).

A pasta celulósica a ser submetida ao tratamento mecânico, tanto para obtenção de NFC quanto NCC, pode ser pré-tratada quimicamente. Os tipos de polpas celulósicas comumente utilizadas nesse processo para deslignificar o material celulósico são: polpa Kraft (utiliza uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio), polpa sulfito (polpação com sais

de ácido sulfuroso) ou polpa branqueada (utiliza agentes oxidantes, geralmente clorito em meio ácido ou peróxido de hidrogênio em meio básico) (KLEMM *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2013).

Os processos de manufatura, em geral, de obtenção das nanoceluloses estão esquematizadas na Figura 8. Os NCC são obtidos a partir da utilização de ácidos inorgânicos para dissolver a região amorfa presente nas fibrilas de celulose e, conseqüentemente, aumento do índice de cristalinidade através da remoção da região amorfa (Figura 6) ((LAVOINE *et al.*, 2012). O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o mais utilizado por apresentar um menor custo e ainda proporcionar maior estabilidade da suspensão. Pode-se ainda, após hidrólise ácida dos nanocristais submetê-los a tratamentos mecânicos com ultrassom de alta potência, por exemplo, para promover uma melhor redução no tamanho dessas nanoestruturas. Em geral, as etapas do processo de obtenção de nanocelulose variam de acordo com as particularidades físico-químicas de cada matéria-prima. Dessa forma, algumas empresas possuem propriedade de processos para produção de NCC, como AVAP® technology from American Process Inc. (API), R3™ technology from Blue Goose Biorefineries, entretanto utilizam madeira ou biomassa agrícola e florestal (ASSIS *et al.*, 2017).

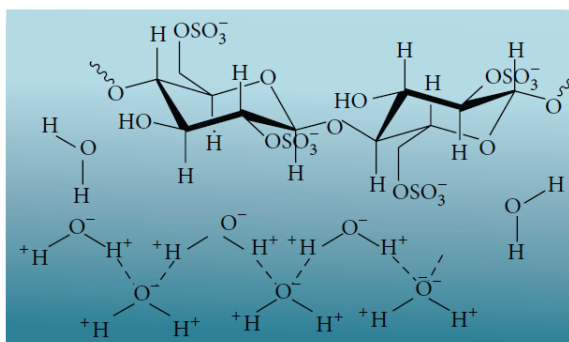
Figura 8- Etapas gerais de obtenção de nanoceluloses



Fonte: elaborado pela autora.

A obtenção de nanocelulose cristalina, obtida por hidrólise ácida, depende de vários fatores, como a origem da fonte de celulose, tipo de ácido, concentração de ácido, tempo de reação e temperatura da hidrólise. Os ácidos de Brønsted-Lowry, atuam como catalisadores durante a reação de hidrólise pela desprotonação do H^+ ligado ao oxigênio presente na cadeia da celulose. Posteriormente, o grupo de carga positiva instável deixa a cadeia do polímero e liga-se ao grupo hidroxila, liberando assim, água no meio reacional aquoso (Figura 9). Além disso, o processo de esterificação ocorre entre o H_2SO_4 e os grupos hidroxila para produzir "Sulfato de celulose" que resulta em uma superfície carregada negativamente dos cristaltos de celulose. A estabilização aniônica, via forças de atração/repulsão de duas camadas elétricas, é o motivo da estabilidade das suspensões coloidais das NCC. No entanto, a nanocelulose produzida pode ser quimicamente modificada por grupo sulfato esterificado, onde a funcionalização adicional da nanocelulose será limitada (LEE; HAMID; ZAIN, 2014).

Figura 9- Formação dos grupos sulfatos na superfície das NCC após hidrólise ácida.



Fonte: (LEE; HAMID; ZAIN, 2014)

As NFC são suspensões produzidas a partir de rotas mecânicas (homogeneizador, microfluidizador ou microgrinding), onde as fibras passam inicialmente por um pré-tratamento para remoção de constituintes amorfos, em maior parte, de hemiceluloses, lignina e extrativos (Figura 8). Como essas nanofibrilas não são submetidas a hidrólise ácida, apresentam tanto domínios amorfos quanto cristalinos, daí apresentarem menor cristalinidade frente aos NCC, compondo-se de estruturas emaranhadas, enoveladas, condensadas, com alta área superficial que lhes conferem excelentes propriedades mecânicas (SIRÓ; PLACKETT, 2010). A cristalinidade pode explicar o comportamento e as propriedades do material. Quanto maior o índice de cristalinidade do material, maior é a organização dos cristais, e conseqüentemente, maior a resistência mecânica e térmica dessas nanoestruturas. Souza *et al.* (2016) ao trabalharem com NFC e NCC a partir das FPMD obteve como cristalinidade 61 e 71%,

respectivamente, onde as nanoceluloses fibriladas foram resultantes da polpa branqueada quando submetida a um microfluidizador de alta pressão, enquanto as nanoceluloses cristalinas foram o resultado da hidrólise ácida da polpa branqueada.

Estruturalmente as NFC, em geral, apresentam entre 5-30 nm de diâmetro e comprimento tipicamente 50 vezes mais longo, dependendo da origem das fibras vegetais, e alguns micrômetros de comprimento difíceis de serem visualizados por conta do enovelamento das fibrilas de celulose. Enquanto, os NCC por apresentarem estrutura tipicamente cristalina, em geral, tem 3-10 nm de diâmetro, com comprimento 5 vezes menor que os NFC (Arvidsson *et al.*, 2015). Algumas fontes vegetais apresentam divergências tanto no comprimento quanto no diâmetro das nanoestruturas de celulose fibrilada. Tais diferenças, nas dimensões das nanoestruturas, divergem devido ao tipo de fonte vegetal, aos pré-tratamentos químicos e físicos os quais são submetidas as polpas celulósicas.

Trabalhos relatam que ambientalmente os processos de obtenção de nanocelulose fibrilada são ambientalmente menos impactantes; entretanto, vale ressaltar que são dois materiais obtidos por vias diferenciadas (Figura 8) que possibilitam uma gama de aplicações. Dessa forma, as propriedades químicas e físicas finais das nanoestruturas de celulose dependem diretamente da fonte e das condições de obtenção. Assim, as aplicações de NCC e NFC dependerão das propriedades desempenhadas por cada nanoestrutura (KARGARZADEH *et al.*, 2017).

As nanoceluloses apresentam características excepcionais e um elevado potencial de aplicação na indústria farmacêutica, na alimentar, na papelreira e na produção de compósitos justificando um forte investimento e esforço de investigação na busca por novas fontes e rotas de obtenção (BRINCHI *et al.*, 2013). As nanoestruturas de celulose têm sido avaliadas principalmente como material de reforço em matrizes poliméricas pelo seu potencial em melhorar as propriedades mecânicas, ópticas, dielétricas, de barreira dentre outras, dessas matrizes (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; SILVA; D'ALMEIDA, 2009). Essas mudanças nas propriedades dos materiais devem-se, dentre outros fatores, ao aumento da área superficial proporcionada pelos nanocristais nas interfaces entre a matriz polimérica e as nanoestruturas. Além disso, a distância média entre as partículas é muito menor, favorecendo as interações partícula/partícula.

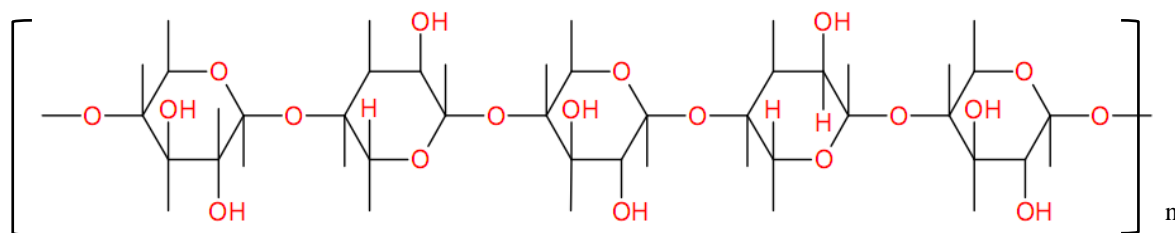
Dessa forma, devido as excepcionais propriedades físico-químicas e

renovabilidade, a nanocelulose vem sendo considerada como uma alternativa aos materiais de alta tecnologia e mais caros, como fibras de carbono e nanotubos de carbono. Soma-se, ainda, a não toxicidade dos NCC, como por exemplo, em estudos obtidos a partir de resíduos de uva pré-tratados por Coelho *et al.* (2018), onde foi observado que os nanocristais, obtidos por hidrólise ácida, não se mostraram tóxicos quando submetidos as Caco-2 human, células cancerígenas do tecido epitelial do cólon (ATCC, HTB-37). Dessa forma, as aplicações para as nanoceluloses são bem abrangentes desde reforço em matrizes poliméricas, embalagens biodegradáveis, cartilagens artificiais assim como na engenharia de tecidos. Acrescenta-se ainda, como nova perspectiva para a indústria de celulose no desenvolvimento de têxteis, petróleo, gás, filtração, modificadores de reologia, aerogéis, impressão 3D, dentre outras (KARGARZADEH *et al.*, 2017).

2.3.3 *Hemicelulose*

As hemiceluloses, ou polioses, são o segundo constituinte mais abundante na constituição dos vegetais, referem-se a uma mistura macromolecular de cadeias poliméricas de polissacarídeos de baixa massa molecular, baixo grau de polimerização, irregulares, amorfas, solúvel em meio alcalino ou ácidos diluídos, às quais estão associadas com a celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose como unidade fundamental, as polioses são polímeros, cuja composição podem aparecer condensadas, em proporções variadas, às seguintes unidades de açúcares: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metil glucourônico (KLOCK, MUÑIZ, HERNANDEZ, 2005). Atualmente, há um interesse crescente em desenvolver novas aplicações para as hemiceluloses como matérias-primas precursoras de biocombustíveis, biomateriais, indústria alimentar e farmacêutica. A Figura 10 exemplifica a estrutura parcial de uma hemicelulose composta por cinco unidades de polioses. Em geral, as hemiceluloses apresentam pesos moleculares mais baixos do que a celulose. O número de monômeros de sacarídeos repetidos das hemiceluloses variam entre 150 a 200, bem menores em comparação com o número de monômeros da celulose (5000-10000) (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Figura 10 - Estrutura molecular parcial da hemicelulose.



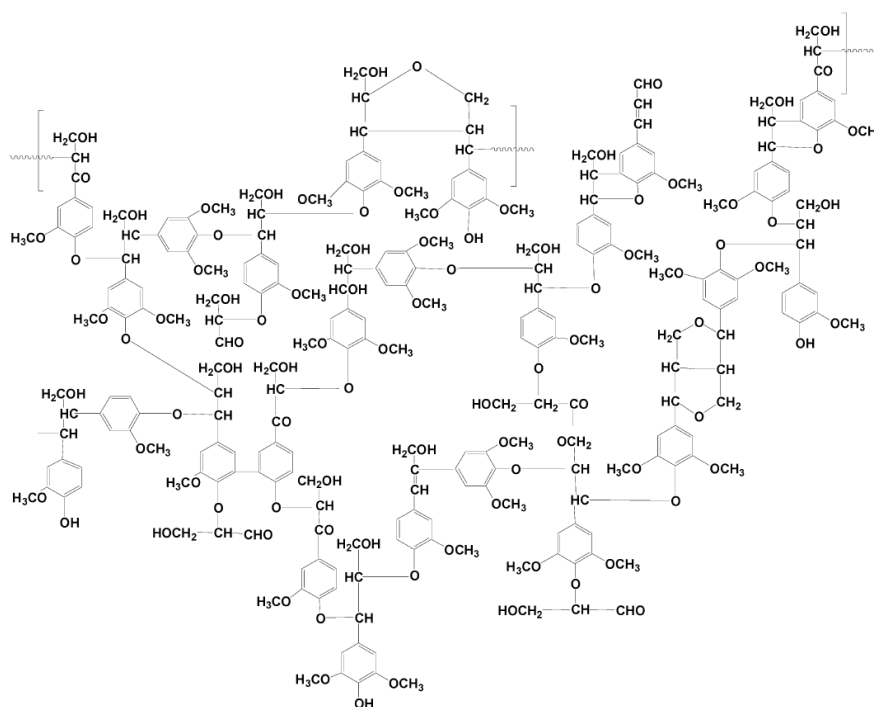
Fonte: ALVES, 2011.

2.3.4 Lignina

A lignina é o terceiro constituinte mais abundante nos vegetais, está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos, variando de acordo com o tipo de material. Seu percentual em massa seca nas plantas está entre 15 e 40% (GRAFFAR; FAN, 2013). Apresenta, ainda, hidrofobicidade e uma estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada também como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades polifenólicas que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil, conferindo maior resistência à maioria dos ataques biológicos frente a celulose e outros polissacarídeos estruturais. A lignina tem a função de unir as células da parede vegetal, funcionando como um ligante natural nas fibras, conferindo-lhes maior rigidez nas paredes celulares e agindo como protetor contra rápida degradação microbiana ou fúngica das fibras celulósicas.

A lignina apresenta uma estrutura tridimensional que varia um pouco de acordo com a fonte vegetal na qual ela está presente, assim como, o tipo de pré-tratamento utilizado para sua remoção, conforme Figura 11. As três unidades monoméricas gerais de fenilpropano que funcionam como os precursores da lignina são os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 12). Durante a biossíntese da lignina, estas unidades sofrem dimerização desses radicais e posterior oligomerização onde eventualmente se polimerizam e formam ligações covalentes. Os híbridos de ressonância do radical formado da oxidação do álcool coniferílico, por exemplo, demonstram as posições em que ocorrem as dimerizações radiculares durante a formação da lignina (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

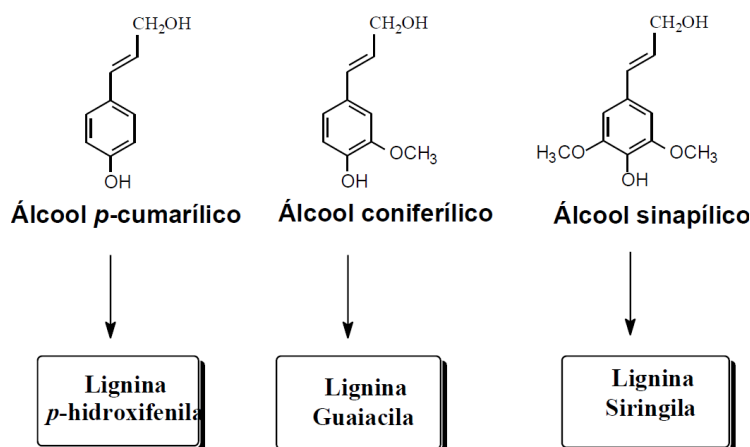
Figura 11- Estrutura parcial de uma molécula de lignina de madeira de faia europeia (*Fagus sylvatica*)



Fonte: BRASILEIRO *et al.*, 2001.

Os álcoois precursores das ligninas formam três diferentes estruturas que variam a partir da presença ou não de metoxilas (-OCH₃) nas posições dos carbonos C₃ e C₅ do anel aromático. Dessa forma, os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico formam, respectivamente, as seguintes ligninas: *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila, conforme Figura 12 (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Figura 12- Precursores da biossíntese da molécula de lignina e suas respectivas estruturas



Fonte: KCLOCK (2005) adaptado pela autora.

Lignina de madeira dura e madeira macia tem estruturas diferentes. A lignina "Guaiacila", que é encontrada predominantemente em madeiras macias, resulta da polimerização de uma maior fração de unidades de álcoois coniferílico e p-cumarílico. A lignina "Guaiacil-siringil", que normalmente é encontrada em muitas madeiras, é um copolímero de ambas unidades de álcoois coniferílico e sinapílico, onde a fração de unidades de sinapil é maior que a das ligninas de madeira macia. A Lignina possui uma estrutura amorfa, o que leva a muitas possíveis interligações entre unidades individuais, porque as reações entre os radicais são condensações aleatórias e não seletivas. As ligações do tipo éter predominam entre as unidades de lignina, enquanto na celulose e hemicelulose as ligações predominantes ocorrem entre as funções poliálcoo-aldeído ou poliálcoo-cetonas, assim como, entre carbono-carbono. A ligação covalente também existe entre a lignina e os polissacarídeos, que aumenta fortemente a resistência adesiva entre fibras de celulose e lignina atuando como "Matriz de encapsulamento" (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

2.4 Pré-tratamentos aplicados nas fibras vegetais

O pré-tratamento consiste em proporcionar a deslignificação da biomassa vegetal, com o intuito de fracionar o material, para aproveitamento dos constituintes lignocelulósicos e posterior utilização. Entretanto, para o fracionamento dessa biomassa faz-se necessário a sua descompactação, através de pré-tratamentos (polpações organosolv e explosão a vapor), para melhor fracionar celulose, hemicelulose e lignina. Assim, com o crescente aumento da substituição de madeiras como fonte lignocelulósica, por resíduos da agroindústria, tem instigado cada vez mais pesquisas voltadas para o aproveitamento integral dessas macromoléculas.

A polpação organosolv é um tipo de pré-tratamento químico que utiliza solventes menos agressivos para o meio ambiente, expondo a biomassa vegetal com a finalidade de separar a celulose de outros constituintes lignocelulósicos menos abundantes, como a lignina. O processo de polpação surgiu nas indústrias de papel e celulose, utilizando como fonte de celulose cavacos de madeira em meio alcalino, entretanto, por ser um processo agressivo e tóxico vem sendo substituído por outros tipos de polpações organosolv (SANTOS *et al.*, 2001). Os principais solventes utilizados nas polpações organosolv são: ácido acético, acetona, etanol e outros solventes que possam ser recuperados e reutilizados (Tabela 3).

Tabela 3 - Tipos de polpação Organosolv e as respectivas características de cada processo.

Processo Organosolv	Características	Referências
Processo Lignol	A polpação é baseada em etanol e água	GOSELINK, 2011
ASAM	Método a base de sulfito, Antraquinona e metanol em meio alcalino	SUN; TOMKINSON, 2001
Kraft	Polpação em meio alcalino a elevadas temperaturas	ROBLES <i>et al.</i> (2017)
Acetosolv	Polpação com ácido acético/HCl	ISKALIEVA <i>et al.</i> 2012
Etanosolv	Polpação com etanol/NaOH	ZHIQIANG <i>et al.</i> , 2013
Milox, ácido fórmico	Água oxigenada utilizados na deslignificação	-
Avidel	Polpação com ácido acético e fórmico	-

A explosão a vapor consiste de um pré-tratamento que combina ruptura mecânica e ações químicas, proporcionando a descompactação da biomassa para promover a obtenção dos componentes lignocelulósicos majoritariamente presentes nas fibras. A utilização de reatores a elevada pressão e temperatura facilitam a desfibrilação do material lignocelulósico nos pré-tratamentos posteriores para obtenção de novos subprodutos. Esse processo, ocorre quando se aplica vapor pressurizado em um reator seguido de descompressão rápida do sistema pressurizado; e com isso, esse vapor penetra no interior do material vegetal promovendo a desfibrilação do mesmo. Assim, na pressão, temperatura e tempo programado, libera-se de imediato esse material, causando uma descompressão instantânea. As fibras sofrem uma ação de fragmentação e são convertidos em feixes de fibras e fibrilas, expondo a matriz muito mais acessível para os processos que exigem preparo prévio da biomassa para etapas posteriores de pré-tratamentos. Muitas vezes, adicionam-se reagentes químicos para “amolecer” a madeira ou para acelerar a hidrólise da celulose e das hemiceluloses. Dessa forma, o processo de explosão a vapor aplicado na matéria-prima proporciona etapas posteriores de pré-tratamentos mais brandas, com tempos menores e menos consumo de reagentes (KAUSHIK; SINGH, 2011).

O branqueamento de fibras vegetais é realizado com o uso de fortes agentes oxidantes para remover e modificar grupos cromóforos, como a lignina residual e hemiceluloses não removidas durante as polpações. A ação de agentes oxidantes como o cloro, hipoclorito e dióxido de cloro consiste basicamente na reação com a lignina formando compostos solúveis. Entretanto, ao longo dos anos, vem se evitando os reagentes a base de cloro devido aos impactos

causados no meio ambiente. Outros agentes oxidantes mais fortes, como permanganato de potássio, ácido crômico, peróxido de hidrogênio, peróxido de sódio e ácido nítrico concentrado, não dissolvem somente a lignina. Porém, esses agentes também dissolvem parte dos carboidratos que representam juntamente com a lignina uma grande parte da fração amorfa presente nas fibras, resultando em estruturas com bons aspectos em termos de resistência mecânica, uma vez que esses reagentes degradam menos a celulose sem proporcionar a conversão da celulose I em II, com 138 e 88 gigapascal (GPa), respectivamente (KUKLE *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2016).

O tratamento alcalino, ou mercerização, é utilizado nas etapas de pré-tratamentos para promover o inchamento das fibras, solubilizar as hemiceluloses e desestruturar as moléculas de lignina (SOUZA *et al.*, 2015). Tal procedimento, consiste em tratar o material lignocelulósico com uma base forte, geralmente hidróxido de sódio, mas outras bases como hidróxido de lítio e hidróxido de potássio também podem ser usadas.

Os materiais lignocelulósicos também podem ser submetidos a tratamentos enzimáticos para promoverem a deslignificação da biomassa vegetal. Tais pré-tratamentos baseiam-se na conversão da celulose em glicose por um “mix de enzimas”, de diferentes classes, como celulasas, hemicelulasas, lignases, dentre outras. Entretanto, a eficácia do processo de hidrólise enzimática depende de inúmeros fatores como a atividade da celulase, pH do meio, temperatura e concentração do substrato. Todos esses fatores acabam gerando gastos inerentes ao processo de pré-tratamento que dependendo da aplicação do produto tornaria o processo viável ou não (ANDRIĆ *et al.*, 2010).

A eficiência dos pré-tratamentos, em geral, é avaliada após a caracterização química na qual obtem-se a quantidade em gramas ou em porcentagem dos componentes lignocelulósicos que de fato foram removidos da biomassa original. Corroboram-se, ainda, as análises microscópicas e cristalográficas que mostram a compactação ou descompactação e cristalinidade do material, respectivamente.

2.5 Avaliação de ciclo de vida (ACV)

Tão importante quanto usar compostos de base natural em substituição a fontes não-renováveis de matérias-primas é garantir que os produtos derivados de tais substâncias e os sistemas de produção sejam econômicos e ambientalmente viáveis. Através da integração da

química verde, à utilização de biomassa como matéria-prima, pode ser estabelecido o uso de tecnologias de baixo impacto ambiental nas futuras cadeias de produção sustentável de produtos químicos de alto valor (CHERUBINI, 2010).

Nesse contexto, a ACV (ACV) é essencial não apenas para garantir a qualidade dos processos e produtos a serem desenvolvidos, como também para otimizar os retornos ambientais e econômicos, servindo como um diferencial para a tecnologia desenvolvida (EUROPEAN COMMISSION - JOINT RESEARCH CENTRE, 2010). Dessa forma, a ACV é uma ferramenta que quantifica os consumos e emissões para o meio ambiente através da análise de todas as fases de obtenção de um produto, podendo ser realizada desde a aquisição de matéria-prima até o seu descarte final no meio ambiente (Figura 13).

Figura 13- Exemplo de ciclo de vida da produção de sabão, desde aquisição de matéria-prima até a disposição final do produto (berço ao túmulo)



Fonte://sites.google.com/site/medioquestoesambientais/analise-do-ciclo-de-vida.

A avaliação do ciclo de vida consiste em coletar, validar, agregar dados de entrada e saída para quantificar o uso de material, uso de energia, emissões para o meio ambiente e resíduos gerados em cada estágio do ciclo de vida de elaboração e descarte final do produto.

A Avaliação do Ciclo de Vida (LCA) consiste em 4 fases, conforme a ISO 14040, representada na Figura 14 e enumeradas abaixo:

- Análise de Inventário: Identificar os aspectos ambientais mais importantes que proporcionam maiores impactos ambientais.

- Avaliação de impactos: tem a finalidade de avaliar quais impactos ambientais são mais significativos.
- Interpretação: corroborada pelo objetivo e escopo que devem está relacionado com a análise de inventário e avaliação de impactos.

Figura 14- Fases da Avaliação do Ciclo de vida



Fonte: <https://pt.linkedin.com/pulse/como-avaliar-o-ciclo-de-vida-para-atender-iso-140012015-brant>.

A elaboração de um produto consome recursos naturais e emite substâncias para o meio ambiente. As avaliações, dessas emissões, são realizadas a partir de indicadores que representam os impactos em potencial dos processos produtivos. Dessa forma, os impactos são caracterizados de acordo com o tipo de emissões geradas para o meio ambiente através das substâncias utilizadas nos processos. As categorias de impactos, em geral, abrangem a depleção de recursos naturais, a degradação de ecossistemas e a poluição que afeta a saúde humana (EUROPEAN COMMISSION - JOINT RESEARCH CENTRE, 2010). Os dados do inventário são agrupados em categorias específicas de impacto ambiental com base no seu relacionamento causa-efeito (por exemplo, o dióxido de carbono causa aquecimento global) (KEKÄLÄINEN, 2013). Para isso, utiliza-se de software, como SimaPro, que apresenta banco de dados das entradas e saídas para produção de reagentes e insumos.

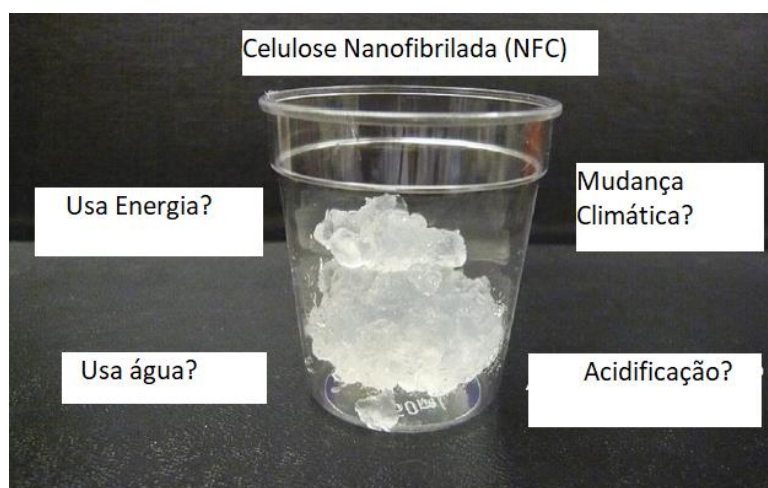
2.5.1 ACV e Nanocelulose

A integração da análise técnica e ambiental no desenvolvimento de rotas de obtenção de NCC seleciona processos possíveis de serem escalonados, dessa forma, encerra-se

em um produto de alto valor agregado eficiência técnica e ambiental (Figura 15). O diferencial a ser explorado, no presente estudo, é que a rota tecnológica passou por melhorias a ponto de promover um processo ambientalmente sustentável em larga escala frente a um cenário mundial preocupado com a escassez hídrica e redução de impactos ambientais. A grande maioria dos trabalhos da literatura abordam somente a rota ambiental dos processos, a partir de dados secundários ou apenas cenários hipotéticos, e, de fato, não relacionam se as nanoceluloses estudadas apresentam características físico-químicas compatíveis com as demais já comercializadas (ASSIS *et al.*, 2017; PICCINNO *et al.*, 2018).

Piccinno *et al.* (2018) simularam os impactos ambientais da produção de nanocelulose fibrilada (1kg/dia), a partir de resíduos de cenoura, em escala industrial utilizando como tratamento para delignificação da biomassa enzimas específicas seguidas de homogeneização para obtenção das NFC. Constatou-se que, em escala laboratorial, o consumo energético da etapa de tratamento das enzimas é bem maior frente ao em escala piloto, uma vez que envolveu o aquecimento por um período prolongado, o que de fato não ocorre em larga escala, pois o processo é contínuo. Entretanto, o referido estudo não analisou as características técnicas das nanoceluloses obtidas.

Figura 15- Exemplo de ciclo de vida com os seus possíveis impactos, para obtenção de nanocelululose fibrilada a partir da polpa de madeira, do berço ao portão.



Fonte: (ARVIDSSON; NGUYEN; SVANSTRÖM, 2015)

Assis *et al.* (2017) analisaram uma avaliação técnica e financeira para produção de NCC (10 kg/dia) utilizando informações do USDA (Forest Products Laboratory Pilot Plant) e

dados da literatura. O processo em destaque, no referente estudo, é muito parecido com o utilizado no presente trabalho, com o diferencial de utilizar um método greenfiel, onde o ácido sulfúrico (H_2SO_4) utilizado na obtenção dos NCC era neutralizado com hidróxido de sódio (NaOH) formando um sal sulfato de sódio (Na_2SO_4) que é reaproveitado para o tratamento de águas residuais. O inconveniente dos processos escalonáveis de NCC é a utilização de pré-tratamentos com a utilização de reagentes nocivos ao meio ambiente, como dióxido de enxofre, clorito e outros que permanecem em segredo industrial.

Os limitados estudos de ACV, sobre a produção laboratorial de nanoceluloses, muitas vezes dificulta a acurácia dos dados levantados para produção de NCC em escala comercial. Gu *et al.* (2015) realizaram um estudo sobre a ACV dos dados coletados para produção de nanocelulose em escala piloto do USDA, com capacidade de produção de 25 kg de NCC e 5 kg de NFC, obtida a partir de polpa de madeira. Nesse estudo, os pré-tratamentos aplicados na polpa celulósica em larga escala apresentaram etapas similares as do presente estudo, onde os NCC foram obtidos por hidrólise ácida (H_2SO_4) e os NFC submetidos ao pré-tratamento por oxidação-TEMPO. Entretanto, o referido estudo utilizou como pré-tratamento a polpação kraft, branqueamento com dióxido de cloro (ClO_2) e oxidação TEMPO que acabaram gerando uma contribuição significativa na avaliação dos impactos, principalmente devido a utilização de hidróxido de sódio (NaOH). Nesse sentido, trabalhos no mundo inteiro vem transpondo cada vez mais espaço com o intuito de vincular a avaliação ambiental a produção de nanocelulose, a partir da subida de escala, de processos até então em escala laboratoriais.

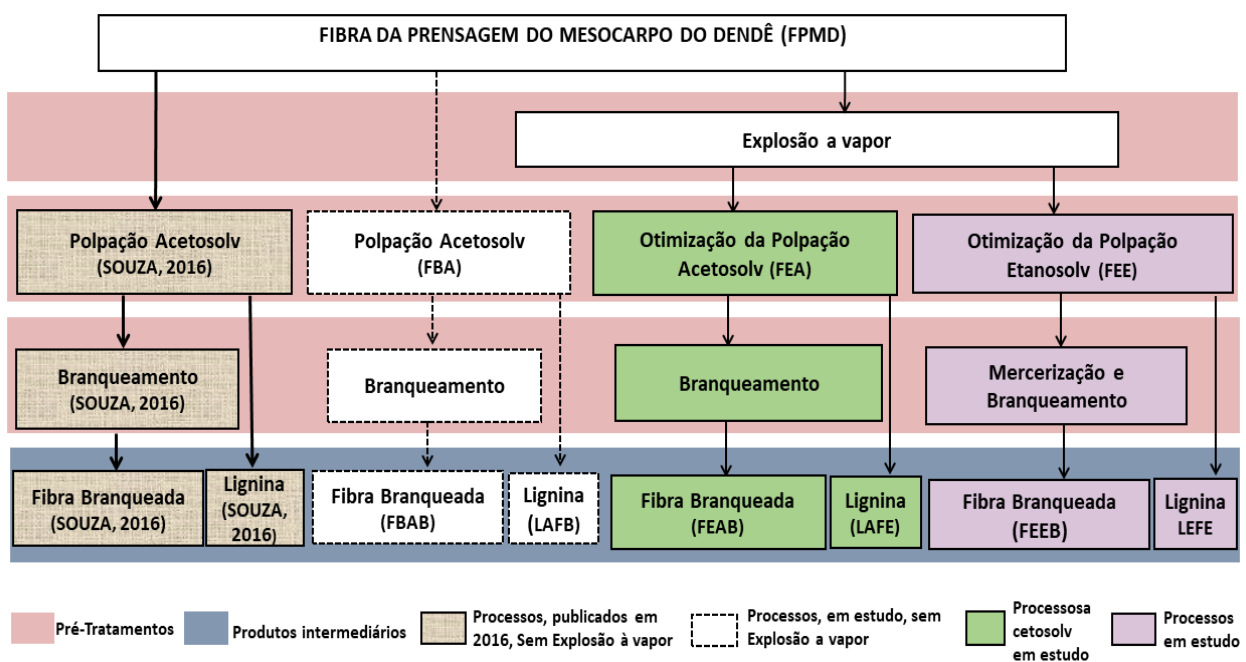
3 METODOLOGIA

3.1 Etapa 1: otimizações dos pré-tratamentos organosolv para obtenção de polpas celulósicas e ligninas das fibras de dendê

Apresentação geral da etapa 1

Nesta etapa, a explosão a vapor, bem como a polpação acetosolv ou etanosolv foram avaliadas como pré-tratamentos das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê (FPMD) para extração de lignina e celulose. Para avaliar o efeito do processo de explosão a vapor nas fibras, aplicou-se a condição da polpação acetosolv otimizada na fibra natural. Foram avaliados, através de delineamento composto central rotacional (DCCR), para polpação acetosolv os efeitos da concentração de ácido acético e tempo de reação. Enquanto, para polpação etanosolv foram analisados a concentração de hidróxido de sódio e tempo (Figura 16). Para efeito comparativo, apresentou-se o processo publicado por Souza *et al.* (2016), onde as fibras não passaram por explosão a vapor e foram submetidas a diferentes condições de polpação acetosolv ((ácido acético 93% (m:m), ácido clorídrico 0,3% (m:m) e água destilada 7% (m:m)), numa relação biomassa/solvente de 1:10 (m:v).

Figura 16- Esquema representativo dos pré-tratamentos aplicados nas FPMD com a recuperação de polpa celulósica e lignina.



Fonte: elaborado pela autora.

*O pré-tratamento acetosolv otimizado (FEA), das fibras explodidas, do presente estudo aplicado nas fibras naturais (FBA) como forma de avaliar a eficácia do processo de explosão a vapor na deslignificação das fibras apresentou nanocelulose com elevada impureza e de coloração escura não compatível com a qualidade das demais. Dessa forma, apenas os resultados das caracterizações químicas dessas fibras foram discutidos.

3.1.1 *Materiais*

As fibras da prensagem do mesocarpo do dendê (*Elaeis guineenses*) foram produzidas na cidade de Tailândia (Estado do Pará, Brasil) e gentilmente fornecida pela Embrapa Amazônia Oriental. Os reagentes para a polpação (ácido acético 99,7% em peso, HCl 37% em peso, NaOH 97% em peso) foram adquiridos a VETEC e Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil). As fibras foram moídas usando um moinho de corte (Fortinox, Piracicaba, Brasil) e classificado através de peneiras granulométricas (1 mm, 0,5 mm e 0,25 mm), utilizando-se a fração menor que 1mm.

3.1.2 *Explosão a vapor*

O processo de explosão a vapor nas fibras de dendê foi realizado em um reator piloto de explosão de vapor (Metalquim, São Paulo, Brasil), composto por uma caldeira à vapor de 56 L, um reator de vapor de 17L que opera a uma pressão máxima de 40 bar e um ciclone, responsável pelo recolhimento do material. Para cada 200g de fibras naturais a serem explodidas, foi aplicado uma temperatura de 200 °C durante 3 min (NETO, 2016). O material recolhido foi filtrado através de tecido nylon para separação da fração fibrosa e do licor negro rico em lignina. A fração fibrosa foi então lavada com água, seca em estufa a 45 °C e utilizada nos processos organosolv (acetosolv ou etanosolv) (Figura 17).

Figura 17- Reator de Explosão a vapor



Fonte: elaborada pela autora.

3.1.3 Polpação Acetosolv

3.1.3.1 Polpação Acetosolv das Fibras de Dendê Explodidas (FEA)

A polpação de Acetosolv foi realizada suspendendo 30 g de fibras da prensagem do mesocarpo de dendê (FPMD) em 300 mL de uma mistura de ácido acético e 0,6% m/m de HCl em um balão de vidro de fundo plano de 1000 mL sob pressão atmosférica a 115 °C. As fibras obtidas do processo de explosão a vapor foram submetidas a um delineamento composto central rotacional (DCCR) com as seguintes variáveis dependentes: concentração de acético (variando de 56,3 a 93% (m/m)) e tempo de reação (variando de 52-180 min) (Tabela 4 e 5). O intervalo de tempo e a temperatura foram baseados nos resultados de Souza *et al.* (2016). As condições otimizadas foram determinadas através do software Protimiza Experimental Design, 1ª versão (<http://experimental-design.protimiza.com.br/>). As respostas das variáveis independentes, analisadas em cada experimento, foram obtidas através do número Kappa que determinou a quantidade de lignina residual presente na polpa celulósica depois de cada pré-tratamento acetosolv. Outra análise utilizada como resposta foi o rendimento, em base seca, obtido após cada polpação. A mistura resultante das condições otimizadas foi filtrada através de papel de filtro de 28 µm. O filtrado, que passou pelo papel, apresentou um licor negro rico em lignina; enquanto as fibras parcialmente deslignificadas, ficaram retidas no papel de filtro. A fibra da polpação acetosolv (FEA) foi primeiramente lavada com ácido acético quente (~ 80 °C) até o líquido se tornar incolor; depois lavou-se com água destilada até atingir um pH constante (~ 6,5) e finalmente seca em estufa a 45 °C até peso constante. O licor negro (LN) foi armazenado para recuperação da lignina.

Tabela 4- Níveis das variáveis independentes estudadas no planejamento fatorial 2² acetosolv.

Variáveis Independentes	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Concentração de Ácido Acético (% m/m)	50	56,3	71,5	86,7	93
Tempo (minuto)	30	52	105	158	180

Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 5: Condições experimentais da polpação acetosolv e suas respectivas variáveis respostas.

Experimentos	Variáveis Independentes		Respostas	
	Ácido Acético (wt%)	Tempo (min)	Número Kappa	Rendimento (%)
1	56,3	52	57,6	56,15
2	86,7	52	10,9	54,22
3	56,3	160	64,9	48,97
4	86,7	160	9,5	40,88
5	50	106	98	60,85
6	93	106	10	47,82
7	71,5	29,6	13,9	45,61
8	71,5	182,3	17,7	60,31
9	71,5	106	19,8	55,68
10	71,5	106	17	56,07
11	71,5	106	18	56,54
FB	-	-	137	-
FEA	-	-	98,8	-

Fonte: elaborado pela autora.

3.1.3.1.1 Separação da Lignina Acetosolv a partir das Fibras Explodidas (LAFE)

O licor negro recuperado (LN) rico em lignina foi concentrado em um evaporador rotativo à vácuo (BUCHI R-210/215), diluído 10 vezes em água destilada quente (~ 80 °C) ao longo de 24 h para promover a precipitação da lignina. A lignina precipitada foi filtrada através de um papel de filtro de 8 µm e foi seca em estufa a 45 °C até peso constante.

3.1.3.2 Polpação Acetosolv das Fibras Brutas de Dendê (FBA)

Com a finalidade de avaliar e validar a influência do processo de explosão a vapor, aplicado nas fibras de dendê, foi testado nas fibras naturais, sem nenhum pré-tratamento prévio, a condição otimizada da polpação acetosolv que procedeu a etapa de explosão a vapor. Para isso, foi aplicado a mesma metodologia de extração para efeito comparativo das caracterizações físico-químicas entre as fibras FEA e FBA. O mesmo processo de recuperação de lignina da polpação acetosolv das fibras explodidas (LAFE) foi aplicado no licor resultante da polpação

acetosolv aplicada nas fibras brutas obtendo assim, a lignina extraída das fibras naturais após a etapa acetosolv (LAFB).

3.1.4 Polpação Etanosolv aplicada nas Fibras de Dendê Explodidas (FEE)

A polpação etanosolv foi realizada com 30g de FPMD, após explosão a vapor, em 450 mL de uma mistura de uma solução de NaOH e etanol 98% em volume, numa proporção de volume 1:4 a 100 ° C, de acordo com um delineamento composto central, similar a da polpação acetosolv, com as seguintes variáveis: concentração da solução de NaOH (2-16% m/v) e tempo de reação (60-180 min). As condições otimizadas foram determinadas minimizando o número Kappa através do programa Protimiza Experimental Design (Tabela 6 e 7). A mistura obtida sob as condições otimizadas foi filtrada através de papel de filtro de 28 µm, resultando em um licor filtrado, de coloração marrom com lignina, e fibras retidas parcialmente deslignificada. A polpa retida, resultante do processo etanosolv (EF), foi lavada pela primeira vez com NaOH/etanol quente (~80 °C) /etanol (1:4) até o líquido tornar-se incolor, usando a mesma concentração de NaOH que foi determinada na otimização.

Tabela 6- Níveis das variáveis independentes estudadas no planejamento fatorial 2² etanosolv.

Variáveis Independentes	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Concentração de NaOH (% v/v)	2,0	4,0	9,0	14,0	16,0
Tempo (minuto)	60	77,6	120	162,4	180

Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 7- Condições experimentais da polpação etanosolv e suas respectivas variáveis respostas.

Experimentos	Variáveis Independentes		Resposta	
	NaOH (%)	Tempo (min)	Número Kappa	Rendimento (%)
1	4,05	77,50	20,01	71,95
2	14,00	77,50	22,13	63,85
3	4,05	162,40	16,54	63,33
4	14,00	162,40	22,85	62,22
5	2,01	120,00	18,63	80,04
	16,00	120,00	20,24	63,65
7	9,00	60,00	22,52	68,48
8	9,00	180,00	22,53	64,18
9	9,00	120,00	23,44	81,56
10	9,00	120,00	24,00	67,33
11	9,00	120,00	22,92	79,73

Fonte: elaborado pela autora.

3.1.4.1 Separação da Lignina Etanosolv das Fibras Explodidas (LEFE)

O licor filtrado, marrom (LM), com lignina foi concentrado em um evaporador rotativo (BUCHI R-210/215), sendo depois diluído 10 vezes, de acordo com o volume de lignina recuperada, em água destilada quente (~ 80 °C) durante 24 h, em temperatura ambiente, para proporcionar a precipitação da lignina. Adicionou-se, gota a gota, uma solução de HCl a 35% (m/m) até a agregação da lignina (cerca de 1 mL). A lignina precipitada foi filtrada através de um papel de filtro de 8 µm e seca em estufa a 45 °C até peso constante.

3.1.5 Branqueamento das Fibras após Polpações (acetosolv e etanosolv) otimizadas

As fibras da polpação acetosolv, tanto explodidas quanto brutas, após escolhida a melhor condição de polpação, foram submetidas a um branqueamento, para remoção de lignina e hemiceluloses remanescentes nas fibras. Para cada 1,0g de fibra seca foram adicionados 0,12g de NaOH 0,15 % (m/m), 0,12g de Na₂SiO₃ 0,14% (m/m), 24 mL de H₂O e 12 mL de H₂O₂ 23,3% (v/v) no primeiro momento, repetindo-se mais duas adições, de iguais condições anteriormente citadas, a cada hora de reação totalizando 3 adições e 3 horas de reação a 75°C.

Em seguida, as fibras foram lavadas até pH constante (6,5) e após removido o excesso de água por filtração, a polpa foi submetida a análise de umidade, permanecendo em média com 80% de umidade, e em seguida, armazenada na geladeira. Dessa forma, as fibras não foram secas em estufa para evitar o colapso das fibrilas de celulose e facilitar a hidrólise ácida das mesmas. Esse procedimento foi proposto por Souza *et al.* (2016) com modificações.

As fibras da polpação etanosolv que procederam da explosão a vapor, após otimização, foram mercerizadas 2 vezes com NaOH 2% (v/v) por 90 minutos cada, sendo as fibras lavadas até pH (~8) após cada mercerização, na proporção 1g de fibra para 25 mL de solução. Em seguida, submetidas a análise de umidade e branqueadas por 4 horas seguindo a mesma metodologia das fibras acetosolv.

3.1.6 Caracterizações dos Materiais

3.1.6.1 Caracterizações Químicas

As fibras: brutas (FB), explodidas (FE), explodidas acetosolv (FEA), bruta acetosolv (FBA), explodida etanosolv (FEE) e fibras branqueadas foram caracterizadas quanto aos teores de: umidade, cinzas, extrativos, lignina insolúvel e alfa-celulose. As metodologias aplicadas nessas caracterizações seguiram as normas Tappi: TAPPI T 421 om-02 (2002), TAPPI T 211 om-02 (2002), TAPPI T 204 cm-97 (1997), TAPPI T 222 om-02, (2000), TAPPI T 203 cm-99 (2009), respectivamente. A lignina foi quantificada por: TAPPI T 222 om-02, (2000). Para avaliar a pureza das ligninas obtidas, acetosolv e etanosolv, realizou-se as análises de lignina solúvel e insolúvel. O conteúdo de holocelulose foi medido utilizando o procedimento descrito por Yokoyama (2002a, b) e o teor de hemicelulose foi determinado como a diferença entre as quantidades de holocelulose e alfa-celulose. O número Kappa da fibra não tratada e explodida à vapor, bem como as polpas acetosolv e etanosolv, foram determinadas de acordo com o método de titulação descrito em TAPPI T 236 cm-85 (1993), que mede o teor de lignina restante na superfície da fibra por oxidação do permanganato de potássio com tiosulfato de sódio. A lignina contida na celulose é prontamente oxidada com permanganato de potássio, enquanto a celulose é muito pouco atacada. O consumo de permanganato por uma pasta celulósica representa uma medida indireta de teor de lignina, ainda, presente na pasta celulósica.

Os testes colorimétricos das fibras naturais, organosolv e branqueadas foram realizadas usando um colorímetro do HunterLab (modelo MiniScan EZ) com um comprimento

de onda de 457 nm seguindo o método prescrito na ISO 2470-1: 2009.18 As diferenças de cor foram calculadas pelo método descrito em TAPPI T 524 om-07.19.

3.1.6.2 Rendimentos dos Materiais

Os rendimentos das fibras (R_F): explodidas, explodidas acetosolv, bruta acetosolv, explodidas etanosolv e das fibras branqueadas dos respectivos pré-tratamentos, foram determinados pela proporção de fibras finais (M_F) com relação a massa inicial de fibra (M_I) em peso seco (Equação 1):

$$R_F(\%) = (M_F / M_I) \times 100 \quad (1)$$

Os rendimentos das ligninas obtidas: LAFE, LAFB e LEFE (R_L) foram calculados com base no teor real de lignina ($C_{L\%}$) na massa inicial de fibra seca (M_{DF}) e massa final de lignina seca (M_L) (Equação 2):

$$R_L(\%) = (M_L \times 100) / (C_{L\%} \times M_{DF}) \quad (2)$$

Todos os procedimentos foram realizados em triplicata afim de promover melhor confiabilidade dos resultados obtidos.

A Razão de Deslignificação (R_D), uma medida do rendimento de deslignificação das fibras acetosolv e etanosolv, foi calculada como base na massa seca de lignina presente nas fibras antes (M_{LI}) e após a polpação (M_{DF}) (Equação 3):

$$R_D(\%) = (M_{LI} - M_{DF}) \times 100 / M_{LI} \quad (3)$$

3.1.6.3 Caracterização Morfológica das Fibras

Todas as fibras (FB, FE, FEA, FBA e FEE) foram metalizadas com ouro utilizando o metalizador Emitech K550. A seguir, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio ZEISS–DSM 940 A, operando a 15 kV.

3.1.6.4 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica das fibras foi avaliada por termogravimetria (TG) em um equipamento da marca Perkin Elmer modelo STA 6000, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min,

de 30 a 750°C, sob atmosfera inerte com fluxo de 30 mL/min. Em média, a massa de amostra utilizada nas análises de TGA foram 12 mg.

3.1.6.5 *Análise de Difração de Raio-X (DRX)*

As medidas de Difração de Raios X das fibras (FB, FE, FEA, FBA e FEE) foram realizadas em um difratômetro modelo Xpert MPD, com tubo de Cobre (Cu), comprimento de onda 1,54 Å em 40kV e 30mA, com ângulo 2θ de 10° a 45°. As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará. O índice de cristalinidade (I_C) foi calculado pela equação 4 (SEGAL *et al.*, 1959). Onde I_A é a intensidade referente a região amorfa ($2\theta = 18.5^\circ$) e I_C é a intensidade da região cristalina da celulose ($2\theta = 22.5^\circ$).

$$IC = (I_C - I_A / I_C) \times 100 \quad (4)$$

3.1.6.6 *Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FTIR Cary 660 Agilent - Varian, de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , analisado em ATR com cristal de seleneto de zinco, com 25 varreduras. A amostra de lignina foi misturada e macerada em almofariz e pistilo de ágata com KBr, em seguida a mistura foi pastilhada. A concentração de lignina nas pastilhas foi 5%.

3.1.6.7 *Caracterização da lignina recuperada no processo Acetosolv*

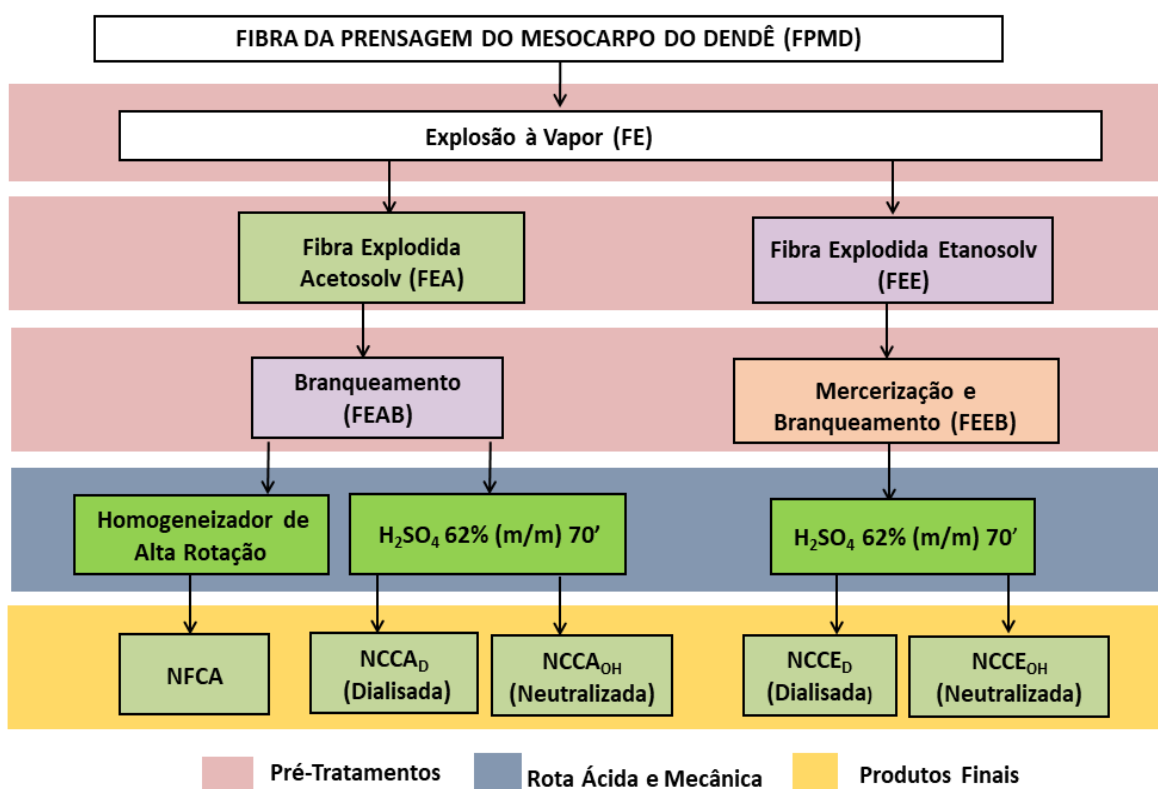
A lignina separada das fibras (LAFB, LAFE e LEFE), através dos processos acetosolv e etanosolv, foi caracterizada quanto aos teores de lignina insolúvel e rendimento médio (T 222 om-02; 2002b). A lignina, também, foi caracterizada por análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia no infravermelho (FTIR), seguindo metodologias descritas anteriormente nos itens 3.1.6.4 e 3.1.6.6.

3.2 Etapa 2: influência da neutralização na extração de nanoceluloses a partir das fibras de dendê

Apresentação geral da etapa 2

Nesta etapa, foram selecionados os dois melhores pré-tratamentos obtidos a partir das fibras explodidas, acetosolv (FEA) e etanosolv (FEE), onde após a etapa de branqueamento das FEAB e FEEB foi possível obter nanocelulose cristalina (NCC) e nanocelulose fibrilada (NFCA) a partir das FEAB. Foi avaliada, ainda, a retirada da neutralização com água, convencionalmente chamada de diálise, das suspensões ácidas dos NCC em substituição por neutralização através da adição de NaOH. A diálise é uma etapa dispendiosa de gastos de água para neutralização das suspensões hidrolisadas com H_2SO_4 , aplicada nas fibras branqueadas. Dessa forma, foram comparados quatro tipos de NCC: $NCCA_D$ (obtida das FEAB dialisada com H_2O), $NCCA_{OH}$ (obtidas das FEAB neutralizada com NaOH), $NCCE_D$ (obtida das FEEB dialisada com H_2O) e $NCCE_{OH}$ (obtidas das FEEB neutralizada com NaOH) (Figura 18).

Figura 18- Esquema representativo das rotas de obtenção das nanoceluloses cristalinas e fibriladas.



Fonte: elaborado pela autora.

3.2.1 Obtenção de nanocelulose cristalina (NCC) a partir das fibras explodidas organosolv branqueadas

As extrações das nanoceluloses cristalinas de dendê, NCCA_D, NCCA_{OH} e NCCE_D, NCCE_{OH} foram realizadas por meio da hidrólise ácida, H₂SO₄ 62 % (m/m) por 70 minutos a 45°C na proporção 1:20 (m/v), nas polpas branqueadas com teor de umidade previamente determinadas antes da hidrólise, de acordo com a metodologia sugerida por Souza et al. (2016) com modificações. A partir das hidrólises obtidas, aplicou-se dois tipos de neutralizações diferenciadas: neutralização com NaOH 4% (m/v), NCCA_{OH} e NCCE_{OH}, e etapa convencional de neutralização com água através da diálise (NCCD), até pH constante, respectivamente. Em seguida, as suspensões foram centrifugadas três vezes (HITACHI - CR 22GIII) a 26.400g durante 15 min. onde foram realizadas centrifugações intercaladas com homogeneizações, de 1 min. cada, em um mixer de cozinha (marca Mallory).

Por último, foi realizada uma ultrassonicação, por 2 minutos, em ultrassom de ponteira (utilizando 99% da potência com a ponteira submersa no máximo até 3 cm dentro da suspensão) da marca UNIQUE (potência de 250W e frequência de 20KHz) em todas as suspensões. A etapa de neutralização com hidróxido de sódio foi uma alternativa para reduzir o consumo de água em substituição a diálise, ressaltando-se que após a terceira etapa de centrifugação as nanoceluloses ficaram em suspensão e a continuação da lavagem ocasionaria perda de material. A nanocelulose já neutralizada com NaOH 4%, centrifugada e ultrassonicada foi armazenada em geladeira. Enquanto, as outras NCC centrifugadas e ultrassonicadas, foram aplicadas uma última etapa convencional de diálise, utilizando membrana de celulose 76 mm, com água destilada durante 48 h até atingir pH ~6,5 e logo em seguida armazenada a 5°C.

3.2.2 Obtenção de nanocelulose fibrilada (NFCA) a partir das fibras explodidas acetosolv branqueadas

A partir das fibras explodidas acetosolv branqueadas, FEAB, descrita na etapa 1 no item 3.1.5, foram produzidos 500 mL de uma polpa inicialmente a 2% (m/m) e colocada em um homogeneizador de alta rotação, com motor de alto desempenho (liquidificador industrial vitamix com 1200W e 75712g) por 1 hora, com um intervalo de 10 min após 30 minutos de homogeneização. Esperou-se um determinado tempo para que a polpa nanofibrilada ficasse fria e logo em seguida centrifugou-se a 25200g por 15 min para eliminar alguma impureza, ainda remanescente na polpa, e concentrar a suspensão. Logo, em seguida, a suspensão com concentração final de 1,93 % (m/m) foi armazenada em geladeira.

3.2.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo (MEV/ FEG)*

As suspensões de nanoceluloses obtidas por hidrólise ácida e fibrilada foram diluídas de 1:100, ultrassonicadas por 1 min e, com o auxílio de uma pipeta automática, inserida uma gota em uns grides de 300 mesh, onde permaneceu por 10 min. Decorrido o tempo o excesso de amostra foi removido, cuidadosamente, com o auxílio de papel de filtro. Posteriormente, também com uma pipeta automática, foi inserida uma gota de uma solução 1% (m/v) de ácido fosfotúngstico, que permaneceu por 30 s sendo seu excesso removido com papel de filtro. As amostras foram então colocadas em dessecador, onde permaneceram por 24 h. Só então foram analisadas no Laboratório de Microscopia da Embrapa e Central Analítica (UFC), em um MEV- FEG- EDS, Mira3-LM (Tescan). As imagens foram analisadas com o software Gimp 2.6 para cálculo de comprimento (L), largura (D) e razão de aspecto (L/D) com base na medida de pelo menos de até 30 cristais ou fibrilas, calculando-se as médias e desvios padrões.

3.2.4 *Análise de potencial Zeta*

A análise de potencial zeta, realizada em triplicata, avalia o caráter eletrostático da suspensão de nanocelulose, bem como sua estabilidade promovida pelo aumento da força iônica ocasionada pelos grupos hidroxilas da celulose e grupos sulfatos introduzidos durante a hidrólise com ácido sulfúrico (KLEMM *et al.*, 2011). Tais grupamentos conferem caráter hidrofílico às suspensões de celulose, podendo ocasionar sua aglomeração. A suspensão de nanocelulose foi filtrada em uma membrana HA em ésteres de celulose constituída de 75% de nitrato e 80% de acetato com tamanho de 47 mm e diâmetro dos poros de 45 μ m. As medições foram feitas usando um Malvern Zetasizer 3000 NanoZS, (Malvern Instruments, UK). Este equipamento utiliza o laser doppler micro-electroforese para aplicar o campo elétrico na dispersão das partículas, que se movem em seguida, com uma velocidade relacionada com o seu potencial zeta.

3.2.5 *Análises de: DRX, TGA, FTIR*

O procedimento para análise de difração de raio-x, térmica e espectroscopia no infravermelho foram os mesmos descritos nos itens: 3.1.6.5, 3.1.6.4 e 3.1.6.6.

3.2.6 Rendimentos das NCC

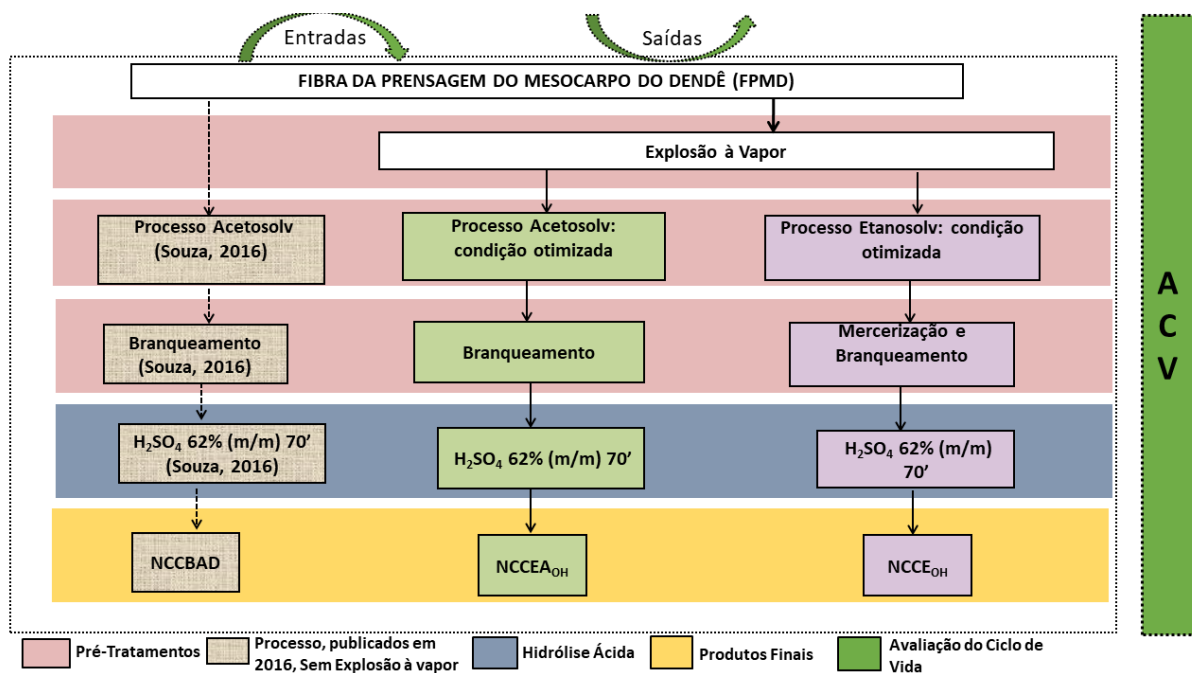
Os rendimentos das nanoceluloses cristalinas foram determinados pela proporção de massa final de NCC seca (M_F) com relação à massa inicial de fibra branqueada (M_I) em peso seco (Equação 5):

$$R_F(\%) = (M_F / M_I) \times 100 \tag{5}$$

3.3 Avaliação de ciclo de vida (ACV) dos processos de extração

A avaliação dos impactos ambientais fez parte de duas monografias apresentadas no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC, com algumas modificações, como melhorias nos pré-tratamentos e remoção da etapa de diálise das novas rotas tecnológicas propostas, $NCCA_{OH}$ e $NCCE_{OH}$ (ALVES, 2016; FREITAS, 2016), Figura 19.

Figura 19- Etapas dos 3 processos, de extração de NCC, analisados no estudo de ACV.



Fonte: elaborado pela autora.

* Todas as etapas contempladas no estudo de ACV foram analisadas desde a fase agrícola da produção de dendê, entrada e saída de reagentes; assim como, os insumos utilizados até obtenção dos $NCCBAD$ (Souza, 2016), $NCCA_{OH}$ e $NCCE_{OH}$, conforme Figura 20.

O estudo do ciclo de vida (ACV) foi realizado de acordo com as normas ISO 14040 e 14044 (NBR, 2009a, 2009b), foi utilizado o método ReCiPe hierárquico de ponto médio (midpoint) versão 1.11.

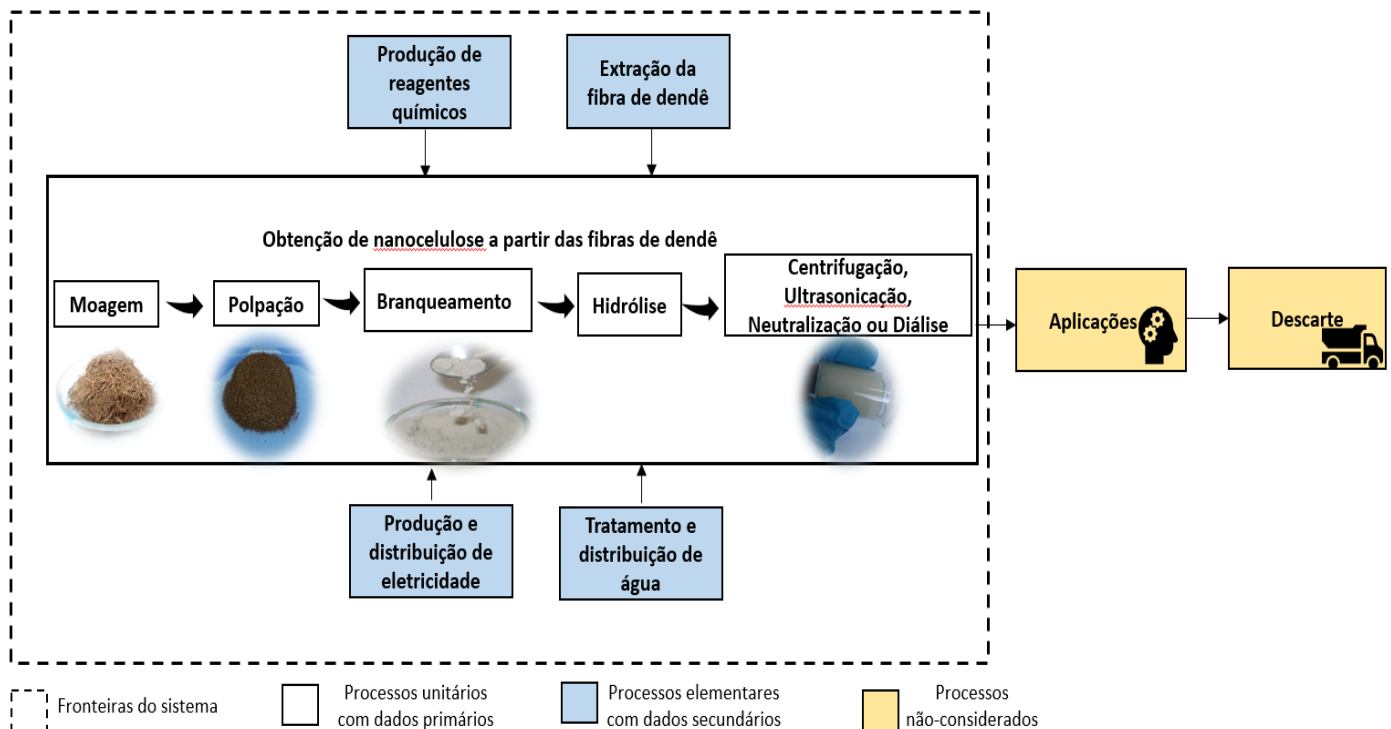
O trabalho teve os seguintes objetivos:

- Identificar os pontos críticos ambientais do processo (NCCBA_D) desenvolvido por Souza *et al.* (2016) para extração de nanocristais de celulose a partir de fibras do mesocarpo do dendê (FPMD), para proposição de melhorias no processo de produção;
- Comparar alternativas dos dois novos processos discutidos no presente trabalho, NCCA_{OH} e NCCE_{OH}, indicando o de menor impacto ambiental.

A função avaliada nesse estudo foi a de produção. Assim, foi adotada a unidade funcional de 1g de nanocelulose cristalina.

O escopo do estudo pode ser caracterizado como sendo do berço ao portão. Os seguintes processos foram contemplados: produção agrícola de dendê, separação das FPMD, extração dos nanocristais, e produção dos insumos (energia e reagentes químicos) utilizados no processo de extração (Figura 20).

Figura 20- Processos unitários e limites do sistema de produção de NCC contemplados no estudo de ACV.



Fonte: elaborado pela autora.

Para a avaliação dos impactos ambientais gerados, para produção de NCC a partir das FPMD, foi utilizado o método ReCiPe hierárquico de ponto médio (midpoint) versão 1.11 (ReCiPe Midpoint (H) V1.11 / Europe Recipe H). Para isso, utilizou-se o software SimaPro (versão 8.1), que apresenta banco de dados das entradas e saídas para produção de reagentes e insumos. As categorias de impactos avaliadas foram: mudanças climáticas, eutrofização de água doce, acidificação do solo, toxicidade humana e depleção hídrica. Quanto a análise de incerteza, utilizada na comparação das rotas tecnológicas, foi empregado o método de Monte Carlo com 1000 simulações e intervalo de confiança de 95% no software Simapro.

Os dados utilizados para produção agrícola de dendê, extração de óleo e produção dos insumos, como energia e reagentes químicos são dados secundários, obtidos na base de dados do Ecoinvent 3. Os dados utilizados para roprocesso de extração de nanocristais são dados primários, obtidos no Laboratório de Tecnologia da Embrapa Agroindústria Tropical e os inventários de cada rota estão apresentados nos anexos (SOUZA, 2016; ALVES, 2016).

A lignina extraída das fibras dos pré-tratamentos otimizados acetosolv e etanosolv foi considerada como co-produto, daí a realização da alocação mássica como forma de distribuir os impactos atribuídos a sua recuperação. Para o acetosolv a alocação mássica da fibra e da lignina foram, 26 e 74%, respectivamente. Enquanto, para polpação etanosolv a alocação mássica foi de 28 e 72 % para fibra e lignina, respectivamente. Quanto a alocação mássica de lignina e fibra celulósica do processo de Souza *et al.* (2016) foram, 98 e 2 %, respectivamente.

Para melhor elucidar a comparação, a Tabela 8 resume o diferencial das três rotas de obtenção de NCC.

Tabela 8- Comparação da metodologia das três rotas de obtenção dos NCC:

	NCCA_D (Souza (2016) e Freitas (2016))	NCCA_{OH}	NCCE_{OH}
Etapas Contempladas	Moagem, polpação acetosolv, branqueamento, hidrólise, centrifugação e diálise.	Moagem, peneiramento (<1mm), explosão a vapor, polpação acetosolv, branqueamento, hidrólise, neutralização, centrifugação e ultrassonicação.	Moagem, peneiramento (<1mm), explosão a vapor, polpação etanosolv, branqueamento, hidrólise, neutralização centrifugação e ultrassonicação.
Condições dos Pré-tratamentos	Polpação Acetosolv: Ácido acético 93% com ácido clorídrico por 180 min. Seguida de Branqueamento com hidróxido de sódio 4% (v/v) e peróxido de hidrogênio 30% (v/v) 150 min.	Polpação Acetosolv: Ácido acético 80% catalisado com ácido clorídrico por 35 min. Seguida de branqueamento com hidróxido de sódio 0,15% (m/v), silicato de sódio 0,14% (m/v) e peróxido de hidrogênio 23,3% (v/v) por 180 min.	Polpação Etanosolv: Álcool etílico 95% catalisado com hidróxido de sódio NaOH 4% por 60 min. Seguida de mercerização com NaOH 2% (v/v) por 180 min. e em seguida branqueamento com hidróxido de sódio 0,15% (m/v), silicato de sódio 0,14% (m/v) e peróxido de hidrogênio 23,3% (v/v) por 240 min.
Condições de obtenção final dos NCC	Centrifugação, ultassonicação e hidrólise com H ₂ SO ₄ 62% (m/m) por 70 min.	Centrifugação, ultassonicação e hidrólise com H ₂ SO ₄ 62% (m/m) por 70 min.	Centrifugação, ultassonicação e hidrólise com H ₂ SO ₄ 62% (m/m) por 70 min.

Fonte: elaborado pela autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Etapa 1: otimizações dos pré-tratamentos organosolv para obtenção de polpas celulósicas e ligninas das fibras de dendê

4.1.1 Polpação Acetosolv

A Tabela 9 apresenta os modelos de regressão para as variáveis respostas (número Kappa e rendimento de polpação acetosolv). O modelo de rendimento de polpação não foi significativo, de acordo com a equação mostrada na Tabela 9, enquanto que o número de Kappa foi altamente significativo ($p < 0,000003$) e com um coeficiente de regressão satisfatório (R^2) de 99,21%.

Tabela 9- Condições experimentais da polpação acetosolv e suas respectivas variáveis respostas.

Termos	Acetosolv	
	Coeficientes	
	Número Kappa	Rendimento
Média	18,27	56,10
X ₁	-28,32	-3,56
X ₁ ²	18,07	-1,78
X ₂	1,41	0,04
X ₂ ²	-1,03	2,74
X ₁ *X ₂	-2,18	-1,54
F _{Cal}	125,9	0,6
p	<0,001	>0,001
R ² (%)	99,21	37,95
Condição Otimizada (ácido 80% e 35 min.)		
Resposta	Predito	Experimental
Kappa	18,2	18 ± 1,5
Condição extra testada (ácido 80% e 180 min)		
Resposta	Predito	Experimental
Kappa	18,8	18 ± 0,8

Fonte: elaborado pela autora.

Para polpação acetosolv: X₁ = concentração de ácido acético e X₂: tempo de reação. Os termos da regressão em negrito são estatisticamente significativos ($p < 0.05$), R²: coeficiente de determinação.

Com base no diagrama de Pareto e gráfico de superfície (Figura 21 e 22), nas condições estudadas, a variável concentração de ácido acético foi significativa para o número Kappa, apresentando efeito linear negativo e quadrático positivo (Tabela 9). O efeito quadrático positivo significativo indica que o aumento na concentração do ácido influenciou na remoção de lignina das fibras até alcançar um valor mínimo, menor Kappa, a partir do qual o teor de lignina tende a aumentar, ou seja, o Kappa tende a aumentar. A ANOVA (Tabela 10) apresenta uma variação explicada de 99,21% com $F_{\text{calculado}}$ altamente significativo, $p < 0,0001$, considerando nível de significância de 5% ($p < 0,005$). A Figura 21 (b) mostra que os valores das variáveis respostas experimentais foram bem próximos das previstas pelo modelo.

Figuras 21- Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos, para polpação acetosolv, da variável independente número Kappa (a) e valores preditos e experimentais dessa variável dependente (b).

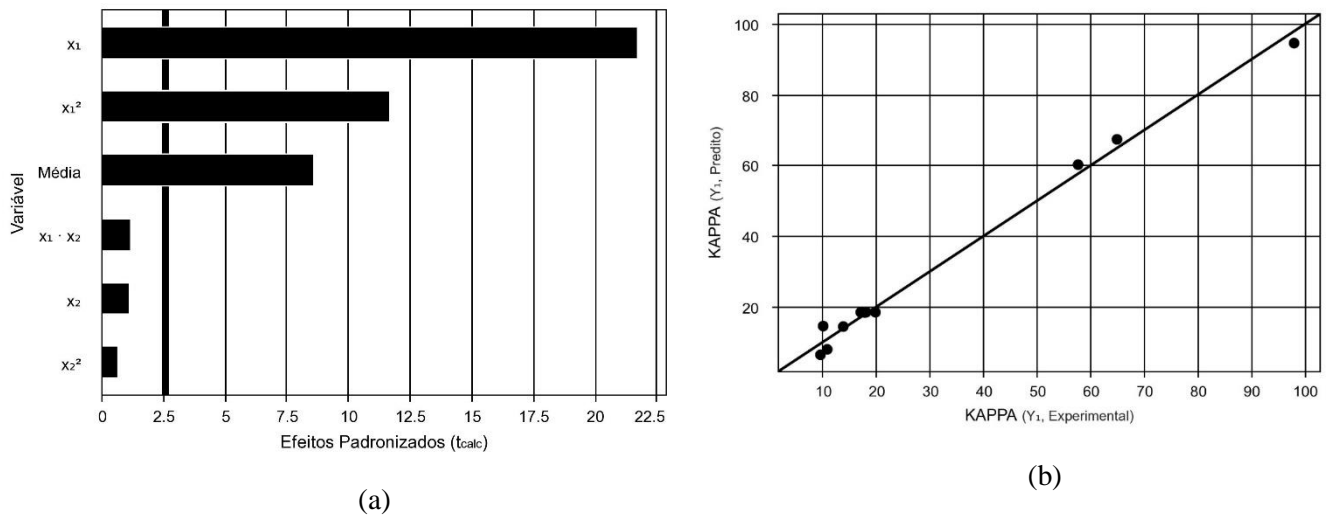


Tabela 10- ANOVA para a resposta número Kappa.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F_{cal}	p-valor
Regressão	8543,7	5	1708,7	125,9	0,00003
Resíduos	67,9	5	13,6		
Falta de Ajuste	63,8	3	21,3	10,6	0,08766
Erro Puro	4,0	2	2,0		
Total	8611,5	10			

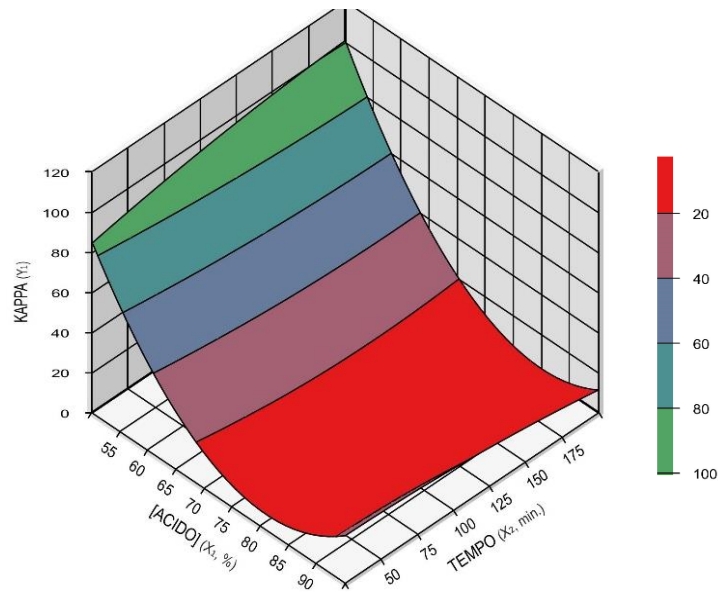
Fonte:elaborado pela autora.

$F_{5; 5; 0,05} = 5,05$ (F_{Tab} acetosolv), com os valores de p correspondentes.

Assim, é possível construir a superfície de resposta do número Kappa em função da concentração de ácido acético, Figura 22, onde se visualiza a tendência comportamental do gráfico com relação à concentração de ácido. Pôde-se perceber que o aumento da concentração de ácido acético resultou na diminuição dos números de Kappa, isto é, menores conteúdos de lignina residual remanescentes na superfície das fibras, enquanto que o tempo de extração não apresentou efeitos significativos, sob a variável resposta analisada, e dentro da faixa em que foi estudado.

Alguns autores que realizam polpação acetosolv, sob as mesmas condições do presente trabalho, apresentam uma faixa de número Kappa entre 13 e 36, os resultados da superfície de resposta indicam que a concentração de ácido deve está compreendido entre 75 e 85% (FERRER *et al.*, 2013; WANROSLI *et al.*, 2011). Dessa forma, optou-se por trabalhar com 80% (m/m) de ácido e como o tempo não apresentou efeito significativo trabalhou-se com 35 minutos de reação, obtendo Kappa de 18, e para confirmar que o tempo realmente não influenciou na variável resposta testou-se também 180 minutos para mesma concentração de ácido, obtendo o valor próximo de lignina residual (Kappa) de $18 \pm 0,5$. Esse valor é considerado satisfatório quando comparado com o número Kappa, 24,3, obtido a partir das fibras brutas testadas nas mesmas condições da polpação para o ponto ótimo aplicado nas fibras explodidas (80% e 35 min.). O modelo previu, para concentração de ácido de 80% e tempo de 35 minutos, um número Kappa no máximo de 18,2 (para $\pm 95\%$ predito pelo modelo), o que está na faixa, prevendo os erros inerentes a análise para obtenção dos resultados de número Kappa realizados em triplicata.

Figura 22- Superfície de resposta para polpação acetosolv.



Fonte:elaborado pela autora.

Souza *et al.* (2016) relataram sobre o pré-tratamento acetosolv, aplicado nas FPMD, com tempo prolongado de reação, 180 min, nas mesmas condições do presente trabalho. Entretanto, essas fibras não passaram por processo de explosão a vapor para fragilizar o material lignocelulósico, este estudo revela ainda, que concentrações de ácido acético maiores que 90% m/m e tempos prolongados de reação proporcionaram a condensação da lignina (WANROSLI *et al.*, 2011). As condições do presente trabalho foram menos severas, devido a fragilização das fibras pelo processo de explosão a vapor e mais eficazes (em termos de redução dos teores de lignina) quando comparados aos relatados por Ferrer (2013) ao trabalhar com as fibras naturais de cachos vazios dos frutos do óleo de palma, que obtiveram um número Kappa de 36,3, a partir de 120 min. de polpação com 86,25% de ácido acético, utilizando a mesma temperatura aplicada a polpação acetosolv do presente trabalho. Dessa forma, percebe-se a importância do processo de explosão a vapor, aplicado nas FPMD, como uma forma de descompactar a estrutura da biomassa propiciando, assim, uma boa remoção de grupos cromóforos nas polpações subsequentes a serem aplicadas nas fibras.

Foram obtidos rendimentos de polpas semelhantes, a partir dos cachos vazios dos frutos de óleo de palma (EFB) não explodidas (41-83%) e fibras da prensagem do mesocarpo de dendê (48,5%) (FERRER *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2016), indicando que a explosão a vapor não afetou aparentemente no rendimento da polpação (fato este comprovado através do

rendimento observado de 49% para as fibras naturais submetidas a polpação acetosolv (FBA), posteriormente discutidas). Por outro lado, o número Kappa da fibra explodida (98,8) foi visivelmente inferior ao da fibra bruta não tratada (137), indicando que a explosão a vapor foi eficaz na redução da lignina residual presente FPMD.

4.1.2 Polpação Etanosolv

A Tabela 11 apresenta os modelos de regressão para as variáveis respostas (número Kappa e rendimento de polpação etanosolv) o modelo de rendimento de polpação não foi significativo, de acordo com a equação mostrada na Tabela 11, enquanto que o número Kappa foi significativo ($p < 0,0029$) e com um coeficiente de regressão satisfatório (R^2), de 86,81%.

Tabela 11- Coeficientes de Regressão e parâmetros estatísticos para as variáveis respostas das polpações etanosolv.

Termos	Etanosolv	
	Coeficientes	
	Número Kappa	Rendimento
Média	23,45	76,21
X ₁	1,34	-4,05
X ₁ ²	-2,16	-3,12
X ₂	-0,34	-2,04
X ₂ ²	-0,61	-5,87
X ₁ *X ₂	1,05	1,75
F _{Cal}	6,6	2,2
p	>0,001	>0,001
R ² (%)	86,81	37,95
Condição Otimizada (NaOH 4% e 60 min.)		
Resposta	Predito	Experimental
Kappa	25,3	25,7 ± 1,8

Fonte:elaborado pela autora.

Pré-tratamento etanosolv: X₁ = Concentração de hidróxido de sódio e X₂: tempo de reação. Os termos de regressão em negrito são significativos ($p < 0,05$), F_{Cal} são os valores para a regressão e R²: coeficientes de regressão.

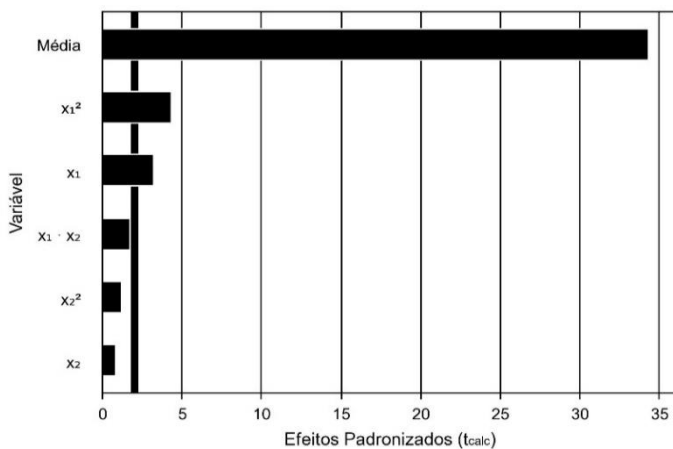
Com base no diagrama de Pareto (Figura 23), nas condições estudadas para polpação etanosolv, apenas a variável concentração de hidróxido de sódio foi significativa para

o número Kappa, apresentando efeito linear positivo e quadrático negativo (Tabela 12). O efeito quadrático negativo significativo, indica que a diminuição na concentração de hidróxido influenciou na remoção de lignina nas fibras, resultando em menor Kappa, ao utilizar baixas concentrações de hidróxido de sódio a partir do qual o teor de lignina tende a diminuir.

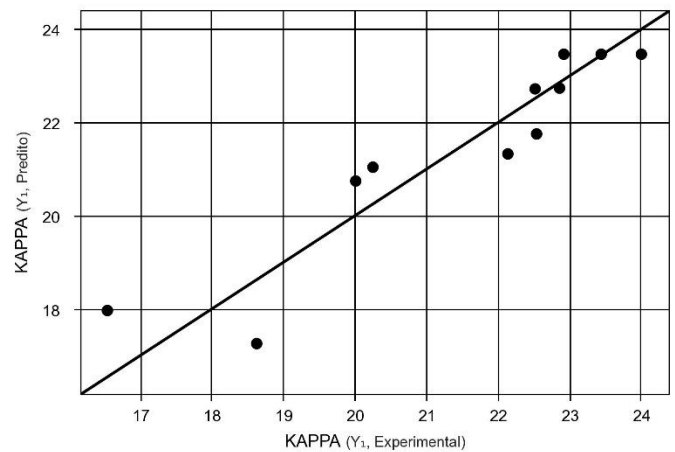
A relação entre a concentração de hidróxido de sódio e etanol, onde se manteve constante a concentração de álcool durante as extrações do presente estudo (~98%), durante o processo de deslignificação vem se mostrando intrínseco ao longo de diversos trabalhos. As extrações com elevadas concentrações de hidróxidos (10, 20 e 25%) proporcionaram melhores remoções de lignina com concentrações de etanol menores (40, 45 ou 60%) e elevadas temperaturas (140 e 170 °C). Assim, como no presente estudo, o comportamento da superfície de resposta foi quadrático negativo, supõe-se que a interação entre baixas cargas de NaOH aliada a elevada concentração de etanol proporcionou boa remoção de lignina em um tempo intermediário de reação (60 min.) Corrobora-se, ainda, que a adição de etanol com baixa concentração de hidróxido apresentou um efeito benéfico sobre os polissacarídeos evitando a degradação e, conseqüentemente, o aumento do rendimento da polpa (SHATALOV; PEREIRA, 2004; ZAINUDDIN *et al.*, 2011).

A ANOVA (Tabela 12) apresenta uma variação explicada de 86,81% e $F_{calculado}$ significativo, considerando nível de significância de 5% ($p < 0,005$). A Figura 23 (b) mostra que os valores das variáveis respostas experimentais foram próximos, com alguns desvios, das previstas pelo modelo.

Figuras 23- Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos da variável independente número Kappa (a) e valores preditos e experimentais dessa variável dependente (b).



(a)



(b)

Tabela 12: ANOVA para a resposta número Kappa.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{cal}	p-valor
Regressão	46,0	5	9,2	6,6	0,02961
Resíduos	7,0	5	1,4		
Falta de Ajuste	6,4	3	2,1	7,3	0,12264
Erro Puro	0,6	2	0,3		
Total	53,0	10			

Fonte:elaborado pela autora.

$F_{5; 5; 0,05} = 5,05$ ($F_{\text{Tab etanosolv}}$), com os valores de p correspondentes.

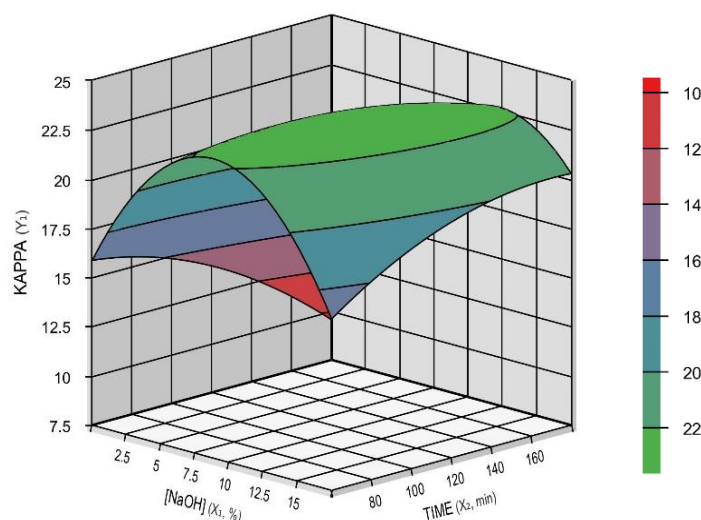
A Figura 24 mostra a superfície de resposta com os números Kappa dos experimentos da polpação etanosolv com relação as variáveis independentes. O tempo não foi significativo, enquanto a concentração de NaOH apresentou efeitos lineares e quadráticos significativos relacionados à presença de um ponto de inflexão onde o número de Kappa era máximo. Os números Kappa mais baixos (ou seja, as condições mais eficazes para a remoção de lignina) foram observados para etanol catalisado por conteúdo de NaOH $\leq 4\%$, indicando uma boa deslignificação sem condensação da lignina na superfície das fibras.

A partir da superfície da Figura 24 observa-se, ainda, que a níveis altos de tempo as linhas de contorno tendem a ser quase paralelas a esse eixo y, indicando que o valor de número Kappa quase não varia com o aumento do tempo. Entretanto, para a variável concentração de hidróxido de sódio, obteve-se no presente trabalho valores de número Kappa semelhantes aos trabalhos da literatura, utilizando concentrações alcalinas bem mais baixas (2-16%) que os demais estudos. Assim, a faixa de estudo das concentrações de hidróxido de sódio testada no presente trabalho (2 a 16%) baseou-se na grande maioria dos autores que utilizam concentrações elevadas de hidróxido de sódio (10, 16 até 35%), sendo assim, essa faixa foi estendida a concentrações menores para avaliar se em baixas concentrações ocorre efetiva remoção de lignina (ZHIQIANG *et al.*, 2013). Assim, quando a concentração de NaOH é menor que 8% e o tempo entre 60 e 80 minutos observa-se valores menores de lignina residual (ZHIQIANG *et al.*, 2013).

A condição otimizada da polpação etanosolv foi definida com base na superfície de resposta, onde pôde-se observar que abaixo de 5% de hidróxido de sódio o conteúdo de lignina decresce, reduzindo assim o número Kappa. Assim, como o tempo não foi significativo

trabalhou-se com o menor tempo (60 min.), NaOH 4% e etanol 98%, obtendo-se um Kappa de 25,7 o qual foi muito próximo do predito através do modelo nessas condições, 25,3. Corroborar-se a esse resultado, o conteúdo de lignina insolúvel presente nas fibras etanosolv otimizadas, 35,6%, muito próximo do teor de lignina insolúvel das fibras acetosolv otimizadas, 34,8 %, entretanto, ressalta-se que o processo acetosolv proporcionou melhor recuperação de lignina frente ao etanosolv. Trabalhos relatados na literatura mostraram que a remoção de lignina em meio alcalino, em sistema fechado, foi eficaz com tempos variando entre 60-150 minutos e carga alcalina entre 10-30% a 160°C, com Kappa variando entre 23 a 102. Todavia, as biomassas utilizadas nessas polpações não foram previamente tratadas como as do presente estudo, obtendo valores de Kappa bem maiores (ZAINUDDIN *et al.*, 2011).

Figura 24- Superfície de resposta plotada para a resposta número Kappa da polpação etanosolv X₁: concentração de hidróxido de sódio; X₂: tempo de reação.



Fonte:elaborado pela autora.

Para as fibras de dendê do presente estudo o rendimento, de 72% em massa seca, para as polpações etanosolv foi maior que a acetosolv (56%), possivelmente, porque o processo acetosolv degrada tanto as hemiceluloses como solubiliza a lignina. Enquanto, o etanosolv proporciona uma deslignificação sem, no entanto, degradar a celulose presente nas fibras. Esse resultado é corroborado através do número Kappa, onde a lignina residual presente nas fibras acetosolv e etanosolv dos pontos ótimos foram, respectivamente, 18 e 25,7.

As hemiceluloses, em meio ácido, liberam grupos acetil que formam ácido acético e potencializam o processo de deslignificação, ao passo que em meio alcalino proporciona a

alteração na composição da lignina através da reação de saponificação formando ácido carboxílico e álcool que ocorre através da clivagem das ligações ésteres presentes na lignina (PEDERSEN; MEYER, 2010). Os números Kappa apresentaram baixas variações, semelhante ao valor relatado para a polpação etanosolv da cana gigante (SHATALOV; PEREIRA, 2008) e menor do que o relatado para a polpa de etanosolv da palha de trigo ao redor 36 (SHIRKOLAE, 2009).

A cana do reino (*arundo donax*), quando submetida a um tratamento com etanol, 40% (v/v), NaOH 25% (m/v), tempo 180 minutos a 140°C, apresenta 47,4 e 21% de rendimento de fibras e número Kappa, respectivamente (SHATALOV; PEREIRA, 2007). A elevada concentração de NaOH com tempo prolongado de reação acaba degradando a celulose e, conseqüentemente, promove um menor rendimento de fibras, além de converter a celulose I para celulose II diminuindo, assim, a resistência da matéria-prima (SOUZA *et al.*, 2016).

Apesar da polpação etanosolv apresentar maior rendimento, as fibras resultantes desse processo já otimizado demanda quase o dobro do tempo (60 min.) da polpação acetosolv após otimização (35 min.), e mesmo assim, ainda apresenta maior conteúdo de componentes amorfos, sendo esse o menor tempo testado dentre os experimentos. Considerando a aplicação dessas polpações em bateladas, tem-se que o processo acetosolv proporcionaria a cada hora duas polpações, enquanto a etanosolv apenas uma. Percebe-se a melhor viabilidade econômica da polpação acetosolv frente a etanosolv para deslignificação das fibras de dendê.

4.1.3 Caracterizações Químicas das condições otimizadas (acetosolv e etanosolv) fibras: naturais, explodidas, brutas acetosolv (sem explosão), explodidas organosolv (acetosolv e etanosolv) branqueadas.

O processo de explosão a vapor (a 210°C e 3 min.), com rendimento em massa de 62% com relação as fibras naturais, proporcionou a descompactação do material lignocelulósico e a remoção de impurezas, promovendo a hidrólise parcial das hemiceluloses (~25%), inicialmente presente nas fibras naturais de dendê, contra os 20% de hemicelulose nas fibras explodidas, conforme Tabela 13 (KAUSHIK; SINGH, 2011). O elevado teor de lignina insolúvel (31%), para as FPMD do presente estudo, foi compatível com trabalhos anteriores (SHARMA *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2015).

Tabela 13: Caracterizações químicas das fibras: natural (FB), explodida (FE), explodida acetosolv após otimização (FEAO), fibra bruta acetosolv e explodida etanosolv após otimização (FEEO).

Componentes* (%)	FB	FE	FEAO	FBA	FEEO
Extrativos	14,2 ± 0,5	15,3 ± 0,6	10,0 ± 0,2	12,5±1,6	12,9 ± 0,4
Umidade	8,7 ± 0,1	8,4 ± 0,1	4,6 ± 0,1	6,5 ± 0,1	4,7 ± 0,1
Cinzas	4,5 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,2 ± 0,1	3,14 ± 0,3	5,3 ± 0,1
α-Celulose	24,7 ± 0,0	23,6 ± 1,3	37,8 ± 1,6	39,4 ± 0,1	38,5 ± 1,4
Hemiceluloses	25,2 ± 0,9	20,1 ± 0,4	16,4 ± 1,8	14,4 ± 1,7	16,2 ± 1,1
Lignina Insolúvel	31,0 ± 0,3	34,8 ± 0,2	35,1 ± 1,0	37,2±0,2	35,6 ± 1,2
Lignina Solúvel	1,4 ± 0,0	1,9 ± 0,4	0,5 ± 1,0	1,5± 0,1	4,8 ± 0,0
Número Kappa	137	98,8	18	24,3	25,7
Luminosidade (L)	32,2 ± 0,0	29,3 ± 0,0	25,8 ± 0,2	-	23,2 ± 0,6

Fonte:elaborado pela autora.

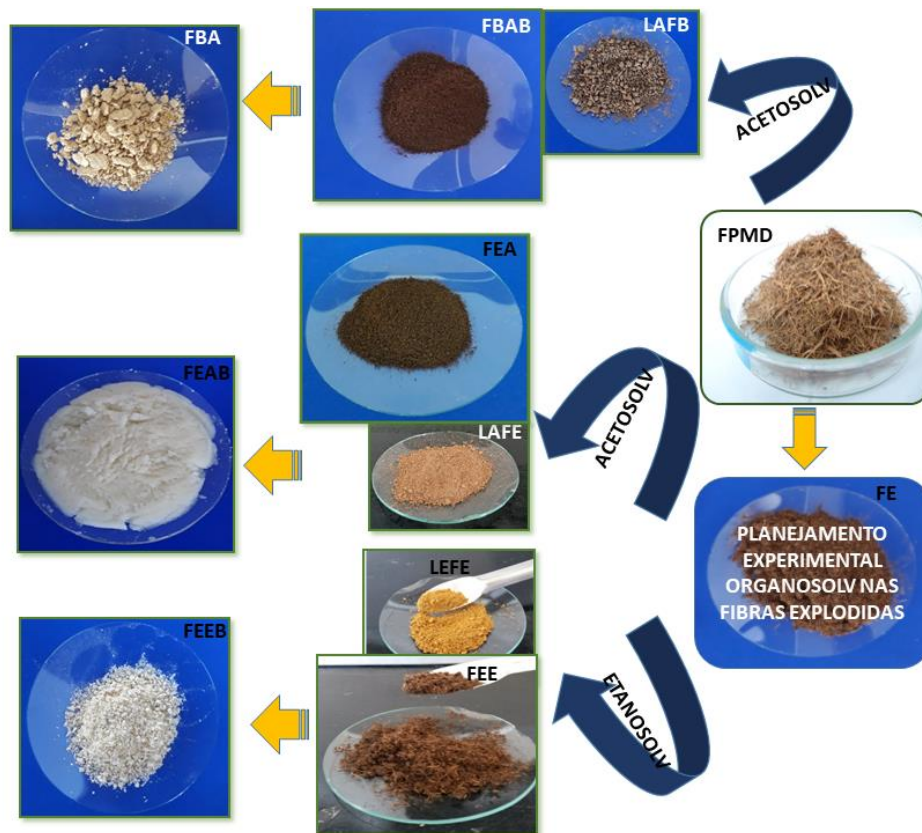
*Todos os componentes apresentados levaram em consideração o teor de umidade, extrativos e cinzas presentes nas fibras antes de cada caracterização, conforme metodologias Tappi.

Como mostra a Tabela 13, percebe-se que o processo de explosão a vapor proporcionou maior desfibrilação do material lignocelulósico, reduzindo os teores de hemiceluloses (20%) e lignina residual (Kappa 98%) com relação as fibras naturais. Dessa forma, as fibras que passaram pelo processo de explosão a vapor ao serem submetidas as polpações organosolv (acetosolv e etanosolv) atingiram uma boa remoção de constituintes amorfos, lignina solúvel e hemicelulose, de acordo com a severidade de cada pré-tratamento organosolv aplicado no material.

Ao comparar o conteúdo de lignina entre as fibras explodidas submetidas a polpação acetosolv (FEAO) com as fibras brutas (FBA) que passaram pelas mesmas condições do processo acetosolv aplicado nas fibras explodidas (FEAO) (concentração de ácido acético 80% e 35 minutos), pôde-se perceber um maior teor de lignina total (38,7%) e número Kappa (24) nas FBA com relação as FEAO, apresentando 35,6% de lignina total e número Kappa 18. Apesar do percentual de α-celulose ter mantido-se constante em ambas as fibras, FEAO (~38%) e FBA (~39%), o conteúdo de componentes inorgânicos, evidenciados no percentual de cinzas, foram removidos cerca de 51% nas FEAO e apenas 30% nas FBA, quando se compara com o teor de cinzas nas FB. Isso reforça, ainda mais, que o processo de explosão a vapor auxiliou

efetivamente na redução de impurezas e componentes amorfos, como lignina e inorgânicos, presentes inicialmente nas fibras naturais. A Figura 25 mostra as matérias-primas apresentadas ao longo do trabalho.

Figura 25- Macromoléculas derivadas das FPMD: fibra bruta (FB), fibra explodida (FE), fibra explodida acetosolv (FEA), fibra bruta acetosolv (FBA), fibra explodida etanosolv (FEE), fibra explodida acetosolv branqueada (FEAB), fibra bruta acetosolv branqueada (FBAB) e fibra explodida etanosolv branqueada (FEEB).



Fonte: elaborado pela autora.

Para as fibras acetosolv e etanosolv, houve ganhos significativos nos teores de alfa-celulose, 60 e 63%, respectivamente com relação as fibras inicialmente explodidas. Quanto ao teor de hemiceluloses, houve redução de ~19%, frente ao material explodido, para ambas as fibras acetosolv e etanosolv, respectivamente. Entretanto, esse teor de alfa-celulose manteve-se muito próximo com relação aos dois pré-tratamentos analisados, acetosolv e etanosolv, removendo a lignina presente inicialmente na matéria-prima, expondo assim, a alfa-celulose das fibras após as polpações. Isso ocorreu, devido a ambas as polpações passarem pelo mesmo

processo de explosão a vapor, 210°C e 3 minutos. A condição otimizada da polpação acetosolv, 80% de ácido acético e 35 minutos, foi bem menos severa que a relatada por Souza *et al.* (2016) ao submeterem as FPMD ao tratamento acetosolv (93% de ácido acético por 180 minutos), obtendo 95% de ganhos nos teores de alfa-celulose. No entanto, utilizou um tempo cinco vezes maior e uma maior concentração de ácido que polpação do presente trabalho.

As fibras de *Agave tequilana weter*, quando submetidas a polpação acetosolv (5 horas) e etanosolv (5 horas), em sistema de refluxo sob temperatura de ebulição dos solventes, observou-se teores de celulose próximos (44,3 e 33,5%) e lignina (46 e 54%), respectivamente (QUINTANA, 2012). Percebe-se, no referido trabalho, que a polpação acetosolv removeu mais lignina e, conseqüentemente, promoveu maior exposição da celulose frente a polpação etanosolv.

Os tratamentos organosolv acetosolv e etanosolv promoveram uma boa deslignificação das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê explodidas (Tabela 13) com uma boa razão de deslignificação, ou seja, o quanto de lignina foi efetivamente removida com relação às fibras naturais: 36,7% para fibras acetosolv e 23,21% para as fibras etanosolv. Entretanto, pôde-se perceber que o processo acetosolv, que utiliza ácido acético na extração, propicia uma deslignificação mais eficaz devido à maior reatividade do ácido acético com os grupos fenólicos na lignina (SOUZA *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2015; TEJADO *et al.*, 2007). Isso é corroborado através da razão de deslignificação das fibras brutas e explodidas, onde ambas passaram pelo mesmo processo acetosolv e apresentaram próximas remoções de lignina nas fibras, 34,5 e 36,7 (Tabela 14). Estes valores foram relativamente próximos ao obtido por Souza *et al.* (2016) (44%) ao trabalharem com FPMD sem ser explodida, mas por um tempo prolongado de reação (180 minutos) quando comparado com o tempo do presente estudo, 35 minutos.

Valores semelhantes de deslignificação do tratamento etanosolv/NaOH (~23%) foram obtidos por Dagnino (2017) ao trabalhar com casca de arroz, por 60 minutos a 160°C em reator fechado, sendo que antes as fibras foram submetidas a hidrólise com H₂SO₄ 0.3% (w/v) por 33 min. para remoção dos 15 % de hemiceluloses presentes inicialmente nas fibras.

Apesar do teor de lignina insolúvel nas fibras acetosolv (35,1%) e etanosolv (35,5%) serem praticamente os mesmos, o teor de lignina solúvel (~5%) para o tratamento com etanol/NaOH foi, aproximadamente, 9 vezes maior que a polpação com ácido acético/HCl, indicando a presença de fragmentos de lignina solúvel em ácido nas fibras após tratamento etanosolv.

Tabela 14- Rendimento da fibra e extração da lignina. Assim como, o teor de pureza das ligninas obtidas (lignina insolúvel e solúvel) e razão de deslignificação das polpações acetosolv e etanosolv das condições otimizadas como das fibras brutas acetosolv (sem explosão).

	FEAO	FEEO	FBA
Rendimento das Fibras (% massa seca)	56,0 ± 0,2	72 ± 1,2	49 ± 1,6
Rendimento de Extração de Lignina (% massa seca)	38,4 ± 0,4	18,6 ± 0,7	35,6 ± 0,1
Lignina Insolúvel da Lignina (pureza) (%)	78,3 ± 0,4	79,3 ± 3,9	74,5 ± 2,2
Lignina solúvel da Lignina (pureza) (%)	7,0 ± 0,7	11,4 ± 0,3	6,8 ± 0,8
Razão de Deslignificação na Fibra (%)	36,7 ± 0,2	23,2 ± 0,1	34,5 ± 0,1

Fonte:elaborado pela autora.

Os tratamentos acetosolv e etanosolv apresentaram, ainda, um rendimento médio de extração de lignina com relação a fibra natural em torno de 38,4 e 18,6%, respectivamente. Rendimento menor foi obtido, em torno de 12%, para casca de arroz e álamo amarelo, através do pré-tratamento etanosolv com elevadas pressões e temperaturas (KIM *et al.*, 2016; SINGH; DHEPE, 2016). Foi obtido rendimento de extração de lignina, em torno de 63%, para as fibras de dendê (FPMD) submetidas a polpação acetosolv (ácido acético 93% m/m catalisado com HCl por 180 min.) (SOUZA *et al.*, 2015). Entretanto, o foco do presente trabalho é obter fibras de dendê com boa deslignificação sem degradar a celulose presente nas fibras, daí o rendimento de lignina obtido de 38,4 % não ser considerado ruim frente ao trabalho anterior publicado por Souza *et al.* (2016).

Cada polpação organosolv propicia maior (acetosolv) ou menor (etanosolv) eficiência na quebra das ligações β -1,4 da lignina, por isso que os rendimentos de extração de ambos os pré-tratamentos são diferentes. Entretanto, as purezas das ligninas extraídas de cada processo são muito próximas, 78,3% (lignina acetosolv) e 79,3% (lignina etanosolv), indicando baixa contaminação por açúcar residual. A literatura mostra para lignina extraída das FPMD após pré-tratamento acetosolv, sem purificação, valores de lignina klason de 83% (SOUZA *et al.*, 2016). Enquanto, foram observados 91,4% (para lignina purificada com acetona extraída da palha de trigo após tratamento etanosolv) e 74,8 % (para lignina, sem purificação, extraída yellow poplar após tratamento etanosolv em reator) (ROBLES *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2016). Vale ressaltar, que as ligninas obtidas no presente trabalho não passaram por nenhum processo de purificação, sendo o teor de lignina insolúvel utilizado para avaliar a contaminação das amostras obtidas e, conseqüentemente, seu grau de pureza.

A polpação com etanol em meio alcalino, do presente estudo, apresentou rendimento de fibra bem maior que a acetosolv, 72% contra 56 %. Isto ocorreu porque o tratamento etanosolv catalisado com NaOH proporciona a seletividade do etanol com relação a remoção de lignina, proporcionando uma boa deslignificação sem, no entanto, degradar a celulose presente nas fibras. Devido ao maior rendimento da polpação etanosolv, uma boa parte dos componentes amorfos ficaram presentes na fibra após o término da reação, proporcionando um baixo rendimento de extração de lignina (18,6 %, enquanto que o acetosolv removeu 36,7% de lignina presente inicialmente nas fibras naturais). As hemiceluloses em meio ácido liberam grupos acetil que formam ácido acético e potencializam o processo de deslignificação, ao passo que, em meio alcalino proporciona a alteração na composição da lignina através da reação de saponificação formando ácido carboxílico e álcool que ocorre através da clivagem das ligações ésteres presentes na lignina (PEDERSEN; MEYER, 2010).

Entretanto, a polpação acetosolv promoveu maior remoção de grupos cromóforos, como lignina e hemiceluloses, além de remover mais extrativos durante a polpação, proporcionando fibras mais expostas e facilmente branqueáveis. Os rendimentos de fibras após tratamento alcalino, entre 30-45%, foram obtidos para os cachos vazios dos frutos de dendê e 46,5% para *Leucaena diversifolia* (LÓPEZ *et al.*, 2011; WANROSLI; ZAINUDDIN; LEE, 2004). Enquanto, rendimento de 46,5% foi obtido para os cachos vazios dos frutos de dendê após tratamento acetosolv (FERRER *et al.*, 2013).

Apesar das polpações acetosolv e etanosolv apresentarem valores muito próximos de lignina e hemiceluloses, componentes que conferem cor ao material, as fibras da polpação acetosolv foram facilmente branqueáveis com relação as fibras etanosolv ao serem submetidas ao mesmo branqueamento. Com a finalidade de alcançar boa alvura (77,2%) nas fibras etanosolv branqueada, foi necessária a realização de duas mercerizações antes do branqueamento para promover uma maior solubilização de hemiceluloses e desestruturar as moléculas de lignina.

Foi observado (Tabela 15) um ganho considerável de alvura nas fibras branqueadas acetosolv (78,5%) e etanosolv (77,2%) frente a coloração inicial das fibras brutas (~32,2%). Enquanto, as fibras naturais acetosolv branqueadas (FBAB) que não passaram pelo o processo de explosão a vapor apresentaram menor alvura (~51%) e maior teor de lignina insolúvel (9%) frente as demais fibras branqueadas (Tabela 15). Souza *et al.* (2015) ao trabalharem com fibras de dendê (FPMD) submetidas a exaustivas lavagens com água, seguidas de mercerizações e branqueamento com peróxido de hidrogênio/NaOH obteve alvura de 68%. Ao passo que,

Sharma (2014) ao trabalhar com os cachos de frutos vazios de dendê, obteve alvura de 85%, um pouco maior, frente as fibras branqueadas do presente trabalho 78,5%, acetosolv, e 77%, etanosolv. Os referidos autores utilizaram branqueamento, elementar livre de cloro, da polpa resultante usando a sequência DEpD (D é o dióxido de cloro em meio ácido e a extração alcalina com adição de peróxido de hidrogênio) e a sequência de branqueamento livre de cloro elementar (ECF). Assim, o diferencial do presente estudo além de outros fatores, frente aos demais é o branqueamento simples totalmente livre de cloro (TCF).

Tabela 15- Caracterizações químicas das fibras: explodida acetosolv branqueada (FEAB), bruta acetosolv branqueada (FBAB) e explodida etanosolv branqueada (FEEB).

Componentes (%)	FEAB	FEEB	FBAB
Extrativos	4,3 ± 0,9	4,2 ± 0,3	7,0 ± 1,3
Umidade	5,2 ± 0,3	7,5 ± 0,4	2,4 ± 1,8
Cinzas	3,1 ± 0,5	1,7 ± 0,0	3,9 ± 0,1
α -Celulose	62,0 ± 3,1	55,5 ± 1,9	60,1 ± 1,1
Hemiceluloses	29,2 ± 3,9	28,6 ± 1,8	24,1 ± 1,3
Lignina Insolúvel	6,9 ± 0,3	6,4 ± 0,6	9,0 ± 3,3
Lignina Solúvel	1,4 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,1 ± 0,2
Luminosidade (L)	78,6 ± 0,4	77,2 ± 0,1	50,7 ± 0,2

Fonte: elaborado pela autora.

De acordo com a Tabela 15, observa-se que o pré-tratamento acetosolv aliado a apenas um branqueamento proporcionou um maior teor de α -cellulose nas fibras branqueadas FEAB (62%) contra 55,5% nas FEEB, da polpação etanosolv. Souza *et al.* (2016, 2015) obtiveram valores próximos de α -cellulose para as fibras de dendê (FPMD) branqueadas, 56 e 66%, respectivamente. Entretanto, isso só foi possível após tempos prolongados de polpação organosolv (180 minutos) seguidos de branqueamento com concentração de peróxido de 30% e NaOH 4%. O rendimento de fibra acetosolv explodidas branqueada (FEAB) foi de 45%, enquanto as fibras brutas acetosolv branqueada (FBAB) apresentaram rendimento de 41%. Valores estes relativamente maiores ao reportado para FPMD (38%) submetida a polpação acetosolv sob condições semelhantes ao do presente trabalho (SOUZA *et al.*, 2016).

Quanto aos baixos teores de lignina insolúvel nas FEAB (6,9%) e FEEB (6,4%) foi possível remover de ambos processos respectivamente, 80,6 e 82% de lignina frente aos teores de lignina residual presente nas fibras após cada polpação. Valores de lignina insolúvel em

fibras branqueadas, a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê, também foram observados: 4,9% (branqueamento com H₂O₂/NaOH 150 minutos a 75°C), 13,3% (branqueamento com H₂O₂/NaOH 90 minutos a 75°C, antecedidos por duas lavagens com H₂O seguidas de duas mercerizações NaOH 2%) e 5,1% (branqueamento com NaOH/ ácido acético seguido de tratamento com clorito) (SOUZA *et al.*, 2016, 2015; CHIENG *et al.*, 2017).

4.1.4 Caracterizações das fibras

4.1.4.1 Microscopia Eletrônica das Fibras (MEV)

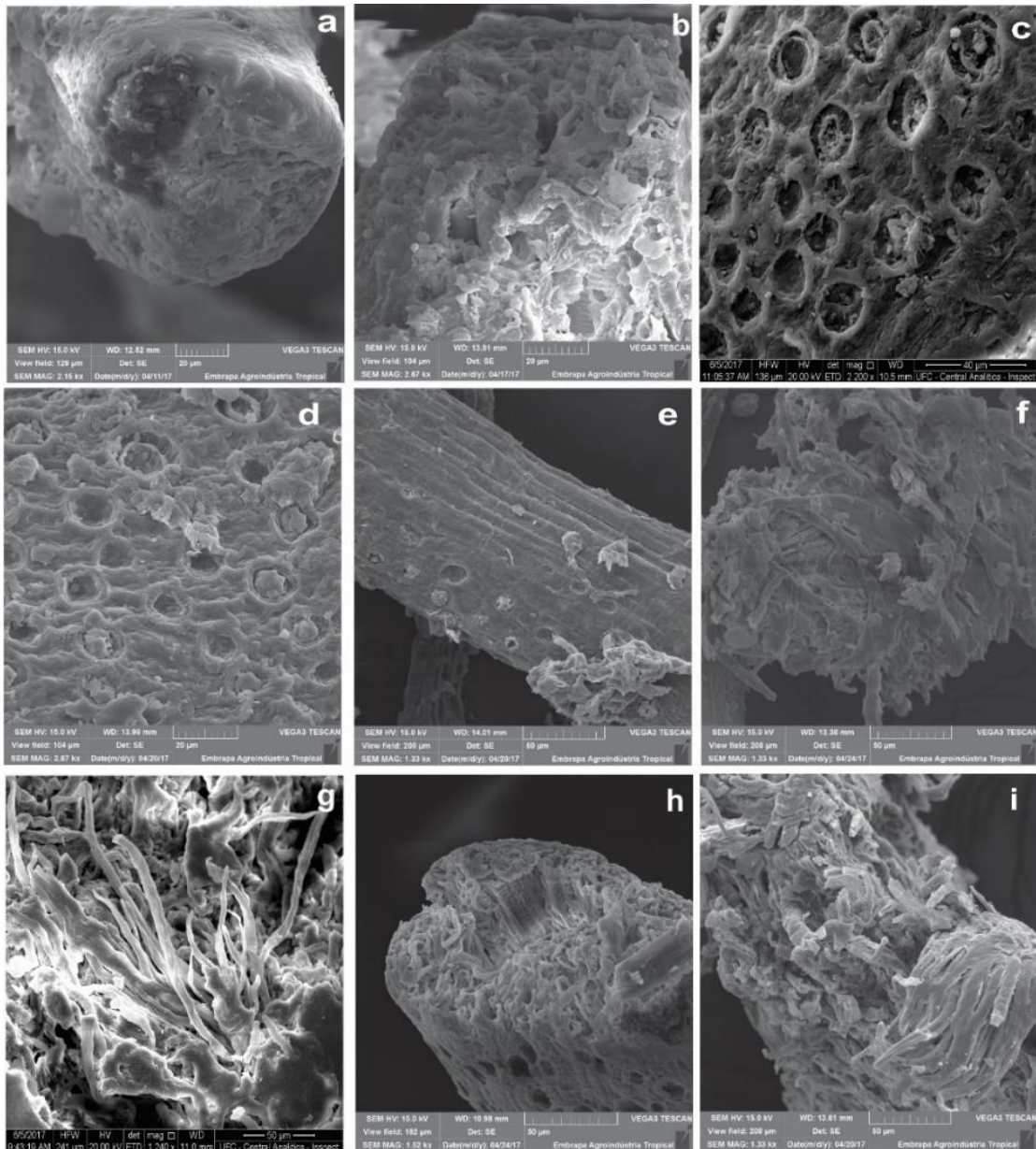
Através das micrografias das fibras, foi possível comparar a influência dos pré-tratamentos acetosolv (tanto das fibras explodidas quanto das fibras brutas), etanosolv, suas respectivas fibras branqueadas com as fibras naturais e explodidas (Figura 26). Inicialmente, as fibras naturais apresentaram-se bem empacotadas, com impurezas visíveis superficialmente (~14% de extrativos, 31% de lignina e 25% de hemiceluloses, Tabela 13) (Figura 26a). A medida que, as fibras foram submetidas aos pré tratamentos, percebe-se um gradual aumento da área superficial com fibras mais expostas (Figura 26b).

A polpação acetosolv, tanto nas fibras explodidas quanto nas fibras naturais, (Figura 26 c e d) promoveu uma maior desfibrilação do material apresentando pequenos orifícios superficiais, chamado de pits (SOUZA *et al.*, 2015). Ao passo que, as fibras da polpação etanosolv (Figura 26e) encontram-se mais empacotadas, possivelmente devido ao maior teor de extrativos (15%) frente as FEA (10%).

As fibras branqueadas apresentaram fibrilas desempacotadas e expostas superficialmente (Figuras 26f, g, i) devido ao aumento nos teores de alfa cellulose dos pré-tratamentos: acetosolv da fibra explodida (62%), acetosolv fibra bruta (60%) e etanosolv (55%). As fibras acetosolv branqueadas (Figura 26f) apresentaram aspecto mais compacto que as etanosolv branqueadas (Figura 26i) devido a maior severidade desse pré-tratamento. Apesar dos tratamentos organosolv, proporcionarem boa desfibrilação, vale ressaltar que as fibras acetosolv explodidas foram mais facilmente branqueáveis, passando apenas por um branqueamento, enquanto para as etanosolv foi necessária a realização de duas mercerizações (Figura 26 h), para remoção de lignina residual e hemiceluloses, aumento da rugosidade e consequentemente, obtenção de fibras com boa alvura (77%) frente as FEA (78%) e FBA (50,7%). Souza *et al.* (2016) e Chieng *et al.* (2017), depois de exaustivos pré-tratamentos, obtiveram a desfibrilação as fibras branqueadas após remoção de ligninas residuais, ceras, pectinas e outras impurezas que causavam a fibrilação das fibras sem pré-tratamento. As

polpações organosolv, branqueamentos e mercerizações causaram a quebra do complexo lignocelulósico, proporcionando fibras mais alinhadas e bem distribuídas individualmente.

Figura 26- MEV das FPMD: fibra bruta (a), fibra explodida (b), fibra explodida acetosolv (c), fibra bruta acetosolv (d), fibra explodida etanosolv (e), fibra explodida acetosolv branqueada (f), fibra bruta branqueada (g), fibra etanosolv mercerizada (h) e fibra explodida etanosolv branqueada (i).

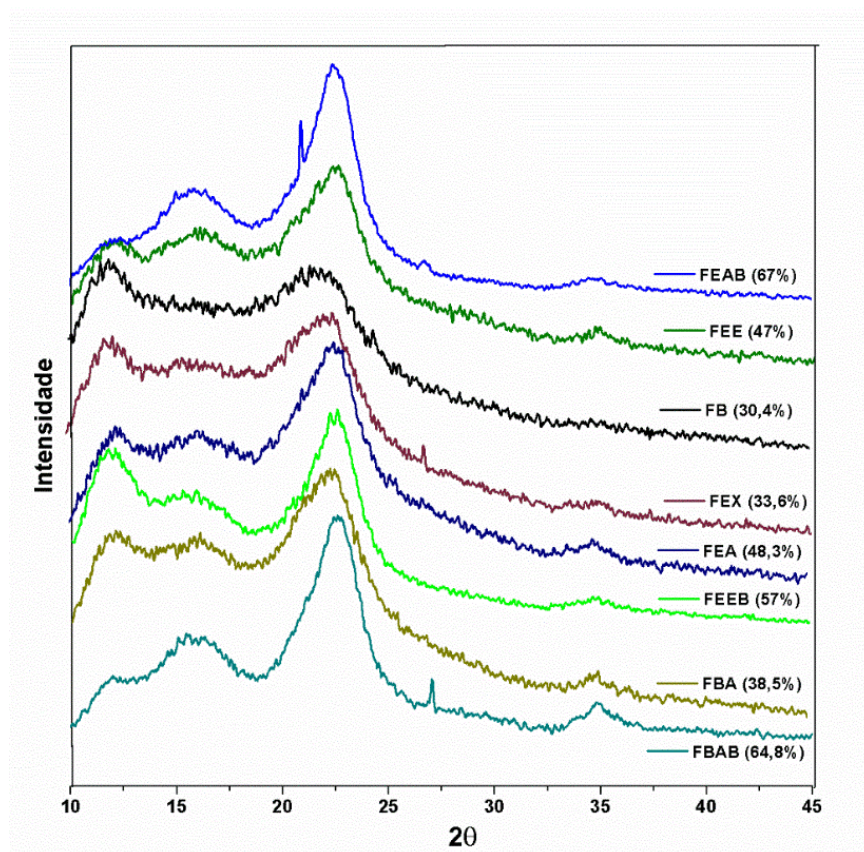


Fonte: elaborado pela autora.

4.1.4.2 Difração de raio-x (DRX)

Os pré-tratamentos químicos aumentaram os índices de cristalinidade (IC) das fibras de 30,4% nas FPMD naturais para 33,6% nas fibras explodidas, 48,3 % nas fibras explodidas acetosolv (FEA) para 38,5% nas fibras brutas acetosolv (FBA) e 47% nas fibras explodidas etanosolv (FEE) (Figura 27). Enquanto, nas fibras branqueadas o índice de cristalinidade aumentou, consideravelmente, para as FEAB (67%) e FBAB (64,8%) que para as fibras branqueadas etanosolv (57%). O IC das FEAB foi maior devido a remoção de componentes amorfos, como lignina e hemiceluloses, presentes inicialmente nas fibras brutas (~31 e 25%, respectivamente) e também nas fibras explodidas (~20% de hemicelulose) que antecederam a etapa de branqueamento. Corroborando-se a esse resultado, o aumento no teor de α -celulose nas fibras explodida acetosolv branqueada (~62%) frente ao menor valor nas fibras etanosolv branqueada (~55%), conforme Tabela 15. O aumento no índice de cristalinidade deve-se a maior exposição dos grupos OH da celulose, evidenciando as ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose, assim um elevado percentual de α -celulose reflete em bons índices de cristalinidade na matéria-prima (SOUZA *et al.*, 2016, ROSA *et al.*, 2010).

Figura 27- DRX das FPMD: fibra bruta (FB), fibra explodida (FE), fibra explodida acetosolv (FEA), fibra bruta acetosolv (FBA), fibra explodida etanosolv (FEE), fibra explodida acetosolv branqueada (FEAB), fibra bruta acetosolv branqueada (FBAB) e fibra explodida etanosolv branqueada (FEEB).



Fonte: elaborado pela autora.

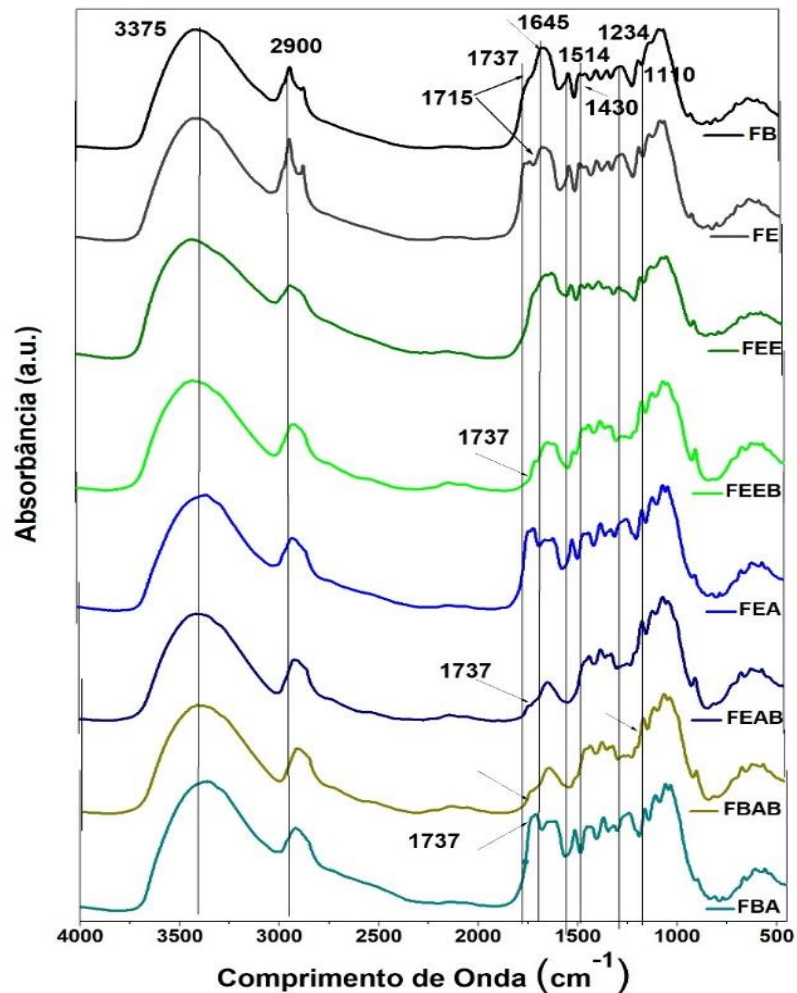
Os índices de cristalinidade, 67, 64,8 e 57%, das fibras branqueadas acetosolv (tanto explodida quanto bruta) e etanosolv, respectivamente, foram maiores para as fibras branqueadas acetosolv, que para outras fibras branqueadas: fibras da prensagem do mesocarpo do dendê (57-65%), FPMD (65%) e cacho vazios dos frutos vazios de dendê (58%) (CHIENG *et al.*, 2017; CHING, 2014). Percebe-se que os IC, das FEAB e FBAB, foram relativamente próximos em virtude do conteúdo de alfa celulose das respectivas fibras serem 62 e 60%, respectivamente. Entretanto, a intensidade do pico em $\theta=22^\circ$ (referente a região cristalina da celulose), na Figura 27, das FBAB foi menor (1085) frente as FEAB (1336), indicando uma menor cristalinidade nessas fibras. Corroborar-se a isso, o maior teor de lignina insolúvel, cerca de 9%, nas FBAB enquanto nas FEAB apresenta ~7%.

Os padrões de DRX observados ao longo dos pré-tratamentos das fibras foram característicos de celulose tipo I, com ângulos observados: 12°, 15°, 22°, e 35°, conforme Figura 27 (a). Esses ângulos são típicos de celulose com boa resistência mecânica, indicando assim, a boa integridade das fibras obtidas. A mercerização aplicada nas fibras etanosolv foi branda, não permitindo a conversão da celulose I em II, onde a mesma seria evidenciada com um ângulo duplo em 22°. O ângulo em 22° foi aumentando de intensidade a partir das fibras explodidas, indicando a evidenciação da celulose tipo I com aumento gradual na cristalinidade das fibras ao longo dos pré-tratamentos (CHIENG *et al.*, 2017). Os picos referentes aos ângulos em 12° e 15° concerne as regiões amorfas, referente a lignina e hemiceluloses residuais ainda remanescentes nas fibras ao longo dos pré-tratamentos, corroboram-se a isso as caracterizações químicas (Tabelas 13 e 15).

4.1.4.3 FTIR

A Figura 28 mostra os espectros das fibras naturais e pré-tratadas oriundas das FPMD. Todas as amostras apresentaram bandas em 3375 cm^{-1} referente a vibrações O-H das ligações intramoleculares presentes na cadeia da celulose (Tabela 16). A banda entre 2920-2850 cm^{-1} remete-se ao alongamento vibracional do C-H e CH₂OH (C6) presentes nos alomorfos de celulose I, quanto maior a intensidade dessa banda maior a evidência da remoção de constituintes amorfos e, conseqüentemente, maior o índice de cristalinidade (CIOLACU; CIOLACU; POPA, 2011; WANG *et al.*, 2018). Assim, a intensidade máxima dessa banda em 2900 cm^{-1} foi maior nas FEEB (IC= 57%), FEAB (IC= 67%), FBAB (65%), FEA (IC= 48,3%) e nas FEE (IC=47%).

Figura 28- FTIR das FPMD: fibra bruta (FB), fibra explodida (FE), fibra explodida acetosolv (FEA), fibra bruta acetosolv (FBA), fibra explodida etanosolv (FEE), fibra explodida acetosolv branqueada (FEAB), fibra bruta acetosolv branqueada (FBAB) e fibra explodida etanosolv branqueada (FEEB).



Fonte: elaborado pela autora.

Percebe-se através dos espectros de FTIR (bandas 899, 1431 e 1500 cm^{-1}) um gradual aumento de intensidade, com relação as fibras naturais, nas referidas bandas onde houve um maior aumento de intensidade nas fibras explodidas acetosolv que nas fibras explodidas etanosolv. A banda em 1429-1431 cm^{-1} , atribuído a vibração simétrica de deformação do grupamento CH_2 da celulose, refere-se a “banda de cristalinidade”, com maior intensidade nas fibras acetosolv, tanto explodidas quanto naturais, do que nas fibras explodidas etanosolv. A expressão que relaciona a razão de cristalinidade (RC) é atribuída entre a absorvância em 1430 cm^{-1} pela absorvância em 898/900 cm^{-1} , atribuído a C-O-C referente ao alongamento das ligações glicosídicas $\beta(1-4)$, concebida como banda amorfa, dessa forma essas vibrações se

relacionam: $RC = A_{1430}/A_{898}$ (CIOLACU; POPA, 2011). Isso pode ser claramente observado através do índice de cristalinidade das referidas estruturas.

Tabela 16- Frequências vibracionais (cm^{-1}) das ligações químicas nas FPMD naturais e branqueadas.

Faixa de Absorção (cm^{-1})	Atribuição	Componentes	Referências *
3375	O (3) H-O (5)	Ligação intramolecular na celulose	1
1430 e 1111	CH_2	Celulose I	2 e 3
1420	C-O-C	Celulose II	3
1105, 1155 e 1168	C-C e C-O-C	Hemicelulose	
1645	O-H	Água	3
1737	C=O	Extrativos, Hemicelulose	
1163-1170	SO_2	Sulfones	1 e 4
2918-2920	CH_2 e $\text{CH}_2\text{OH}(\text{C6})$		3

Fonte: elaborado pela autora.

* 1: SOUZA et al. (2016); 2: (WANG et al., 2018); 3: CIOLACU (2011); 4: (CHIENG et al., 2017).

A banda em 1514 cm^{-1} , correspondente as vibrações das ligações C=C do anel aromático da molécula de lignina, foi decrescendo ao longo dos pré-tratamentos e atingiu mínima intensidade nas fibras branqueadas e nanoceluloses. A presença de constituintes amorfos, como extrativos, hemiceluloses e lignina residual foi identificada na banda 1737 cm^{-1} , onde a intensidade foi máxima nas fibras naturais, explodidas e após polpações organosolv. Enquanto, nas fibras branqueadas a intensidade dessa banda foi minimamente identificada, mostrando assim, a efetiva remoção de constituintes residuais amorfos nas fibras após pré-tratamentos organosolv, e conseqüentemente, a obtenção de nanoceluloses com boa cristalinidade. Corroboram-se a esses resultados, a caracterização química apresentadas na Tabela 13.

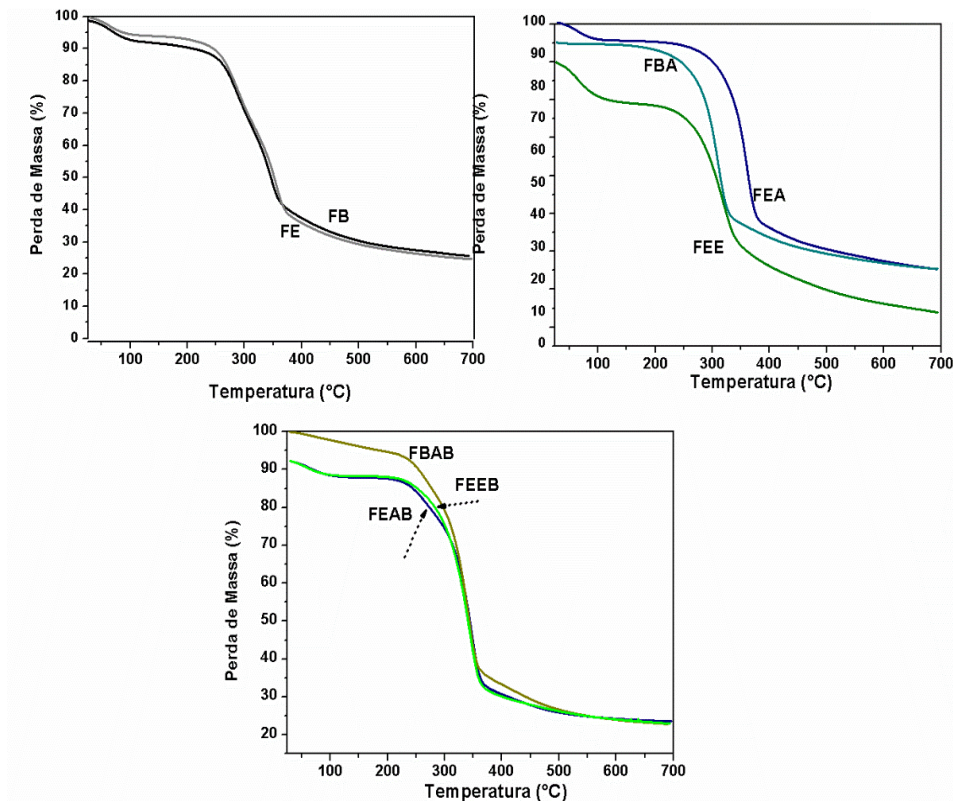
O processo de explosão a vapor aliado a deslignificação das polpações organosolv proporcionaram redução da banda 1715 cm^{-1} , frente as fibras naturais, referente aos grupos carbonilas (C=O) presentes nas hemiceluloses e lignina residual (CHIENG *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2016). A banda em 1234 cm^{-1} refere-se ao grupo siringil derivado do álcool sinapílico, precursor da molécula de lignina. Percebe-se a redução dessa banda ao longo dos pré-tratamentos, onde apresentou menor intensidade nas fibras branqueadas, em especial

FEAB, proporcionada pela polpação acetosolv devido a maior remoção efetiva de constituintes amorfos presentes inicialmente nas FPMD.

4.1.4.4 TGA das Fibras

As estabilidades térmicas das fibras foram avaliadas por termogravimetria, conforme Figura 29. Pôde-se perceber dois eventos térmicos principais nas fibras: naturais (FB), explodidas (FE), explodidas acetosolv branqueada (FEAB), bruta acetosolv branqueada (FBAB) e explodida etanosolv branqueada (FEEB). Enquanto nas fibras: explodidas acetosolv (FEA), naturais acetosolv (FBA) e explodidas etanosolv (FEE) apareceu apenas um evento térmico. Os eventos evidenciados nas fibras ocorreram nas seguintes faixas de temperaturas: 30-150, 200-312 e 312-426 °C. Essa degradação térmica crescente, refere-se à decomposição sequencial de múltiplos componentes presentes inicialmente nas fibras: hemiceluloses, celulose e lignina. As hemiceluloses, celulose e lignina degradam-se entre 200-310°C, 310-430 e 250-600°C, respectivamente (NORDIN *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2016).

Figura 29- TGA das FPMD: fibra bruta (FB), fibra explodida (FE), fibra explodida acetosolv (FEA), fibra bruta acetosolv (FBA), fibra explodida etanosolv (FEE), fibra explodida acetosolv branqueada (FEAB), fibra bruta acetosolv branqueada (FBAB) e fibra explodida etanosolv branqueada (FEEB).



Fonte: elaborado pela autora.

Para todas as amostras ocorreu um evento em 100°C e perda de massa, ~10%, remete-se a evaporação da água absorvida nas fibras (SOUZA *et al.*, 2016; CIOLACU *et al.*, 2010). Corroborar-se a isso, a vibração acentuada da banda 1645 cm^{-1} identificada na Tabela 16 do espectro de FTIR e através das caracterizações químicas (Tabela 13).

As FB, FE, FEAB, FBAB e FEEB apresentaram dois eventos:

- O primeiro ocorreu em torno de 200, 205, 217, 210 e 214°C, referente a degradação das hemiceluloses, com perda de massa de 24, 25, 10, 10 e 5,7%, com temperaturas máximas em 280, 285, 260, 253 e 247 °C, respectivamente. Percebe-se, um aumento gradual na estabilidade térmica e redução percentual das hemiceluloses ao longo dos pré-tratamentos. NORDIN *et al.* (2013) ao submeterem as fibras de dendê ao pré-tratamento com vapor superaquecido a pressão atmosférica, por 1 hora a 210°C, observou um evento térmico, nas DTG com intensidade máxima em 290°C, referente

a degradação das hemiceluloses, enquanto, no presente estudo, foi aplicado a temperatura de 210°C por apenas 3 minutos em reator fechado, obtendo uma maior estabilidade térmica.

- O segundo evento ocorreu nas FB, FE, FEAB, FBAB e FEEB em torno de 310, 315, 285, 265 e 280°C, referente a degradação majoritária da celulose com perda de massa de 30, 34, 58, 52 e 64% e intensidades máximas de degradação em 345, 350, 347, 340 e 342 °C, respectivamente. Percebe-se que as FBAB apresentaram uma menor temperatura de degradação térmica e menor perda de massa frente as demais fibras branqueadas, possivelmente, devido a não remoção de constituintes amorfos, como lignina e hemicelulose presentes nas fibras naturais. Apesar das FEEB passarem pelo mesmo processo de explosão a vapor, esse aumento de estabilidade nas FEAB ocorreu devido a polpação acetosolv proporcionar uma maior remoção de constituintes amorfos nas fibras explosivas frente a polpação etanosolv. Esses resultados são corroborados através do índice de cristalinidade das fibras: FEAB (IC= 67%), FEEB (IC= 57%) e FBAB (IC=65%).

As FEA, FBA e FEE apresentaram apenas um evento térmico principal com temperaturas iniciais em 250, 223 e 250°C, referente a degradação da celulose, com perdas de massa de 61, 60 e 44% e temperaturas máximas de degradação em 360, 350 e 315°C. Nota-se que houve uma maior remoção de constituintes amorfos nas fibras que passaram pela polpação acetosolv, promovendo maior evidência da celulose, e conseqüentemente, maior estabilidade dessas fibras. A faixa de temperatura entre 200-310°C, referente a degradação das hemiceluloses e extrativos, desapareceu nas FEA, FBA e FEE, onde não foi observado um evento único referente a degradação das hemiceluloses nessas fibras. Entretanto, na faixa de temperatura referente a degradação da celulose pode ocorrer, simultaneamente, a desestruturação das ligações glicosídicas intermolecular presentes tanto nas hemiceluloses quanto na celulose indicando que os tratamentos organosolv, acetosolv e etanosolv, foram eficazes na redução de boa parte dos constituintes amorfos (NORDIN *et al.*, 2013).

A lignina por apresentar uma estrutura complexa com vários grupos funcionais, contendo unidades fenil propanóides e oxigênio, apresenta uma larga faixa de degradação térmica, 250-600 °C, identificadas em especial na DTG das FB e FE através de uma linha de base larga. Dessa forma, a lignina começa a se degradar juntamente com as hemiceluloses e continuam se degradando lentamente até ~600 °C (NORDIN *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2016a; XIAO; SUN; SUN, 2001). Isso pode ser comprovado, também, através do conteúdo de cinzas

final nas fibras naturais, 27%, e nas fibras explodidas, 25%, devido a carbonização lenta da lignina ter se estendido até 700 °C.

4.1.4.5 Caracterizações das Ligninas Obtidas

As ligninas recuperadas dos licores das polpações acetosolv, Figura 30, tanto das fibras naturais (LAFB) quanto das fibras explodidas (LAFE) e etanosolv (LEFE), foram analisadas quanto o teor de lignina insolúvel, solúvel por FTIR e TGA.

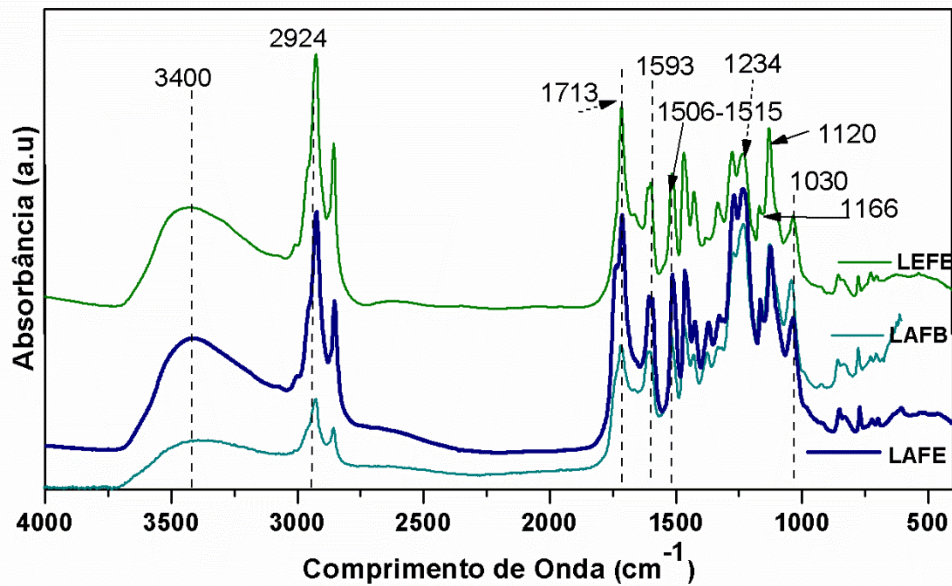
Figura 30- Ligninas extraídas das FPMD a partir das fibras explodidas acetosolv (LAFE), fibras brutas acetosolv (LAFB) e fibras explodidas etanosolv (LEFE).



Fonte: elaborado pela autora.

A Figura 31 apresenta os espectros de FTIR das ligninas obtidas no presente estudo. As bandas que caracterizam melhor as ligninas são 1593, 1506 e 1515 cm^{-1} , referentes as vibrações, C=C, do anel aromático (ZHOU *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2016). A banda em 1737 cm^{-1} , minimamente registrada, remete-se ao grupo C=O, possivelmente, de éster presente nos contaminantes como hemiceluloses e extrativos. A presença desses contaminantes residuais pôde ser comprovada através do teor de lignina insolúvel nas ligninas: LAFE (78%), LEFE (79%) e LAFB (74,5%).

Figura 31- FTIR das ligninas, LAFE, LEFE e LAFB, recuperadas das FPMD.

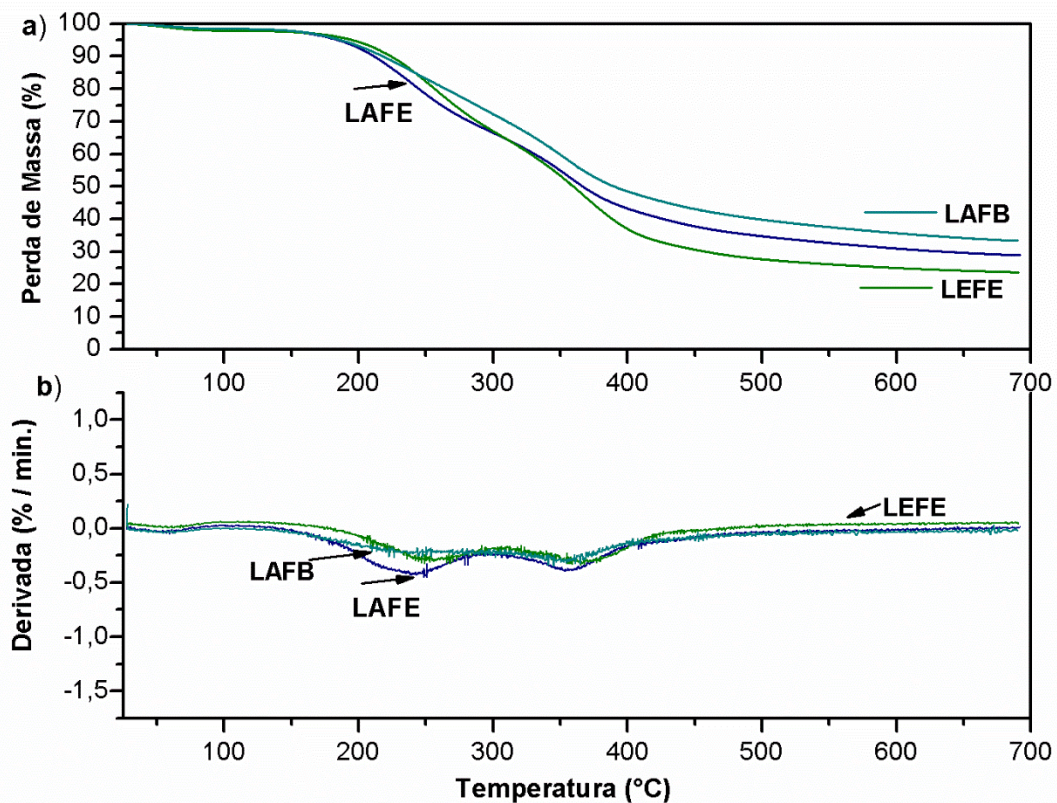


Fonte: elaborado pela autora.

As bandas em 3400 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento O-H fenólico nas moléculas de lignina, apresentaram decrescente intensidade nas LAFE, LEFE e LAFB. Outra banda presente em maior intensidade nas ligninas LAFE e LEFE apareceu em 1713 cm^{-1} , refere-se a carbonila presente nos precursores da lignina: ácidos p-cumarílico, ferúlico e sinápico. Em 1234 cm^{-1} , há uma evidência das vibrações do precursor siringil derivado do álcool sinápico. A banda em 1120 cm^{-1} corresponde a deformação do grupamento C-H pertencente aos grupos guaiacil e siringil. Um sinal moderado em 1166 cm^{-1} , de grupos hidroxilas fenólicas, foi detectado em todas as amostras. Apesar da utilização de métodos diferenciados para remoção de lignina, acetosolv e etanosolv, ambas as amostras apresentaram bandas características de lignina, sendo as maiores intensidades, na LAFE, de todos os constituintes que configuram a macromolécula de lignina (IBRAHIM *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2016a).

As estabilidades térmicas das ligninas foram investigadas por termogravimetria, através da Figura 32.

Figura 32- TGA (a) e DTG (b) das ligninas, LAFE, LEFE e LAFB, recuperadas das FPMD.



Fonte: elaborado pela autora.

Todas as três ligninas obtidas, LAFE, LAFB e LEFE, apresentaram três eventos característicos de lignina. O primeiro evento térmico, com pequena perda mássica de ~3% e temperatura final de degradação em 100°C, deve-se a evaporação de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros componentes voláteis (HUSSIN *et al.*, 2013).

O segundo evento nas ligninas LAFE, LAFB e LEFE ocorreu entre 150-300°C com temperatura máxima ($t_{máxima}$) de decomposição em 243, 230 e 250°C, respectivamente. A perda de massa, nesse segundo evento, das ligninas que passaram pelo mesmo processo de polpação acetosolv (LAFE e LAFB) e etanosolv foram próximas 30, 24 e 30%, respectivamente. Esse evento, remete-se à decomposição de hemiceluloses que ficaram solubilizadas nas moléculas de lignina durante o processo de polpação. A presença desses açúcares pode ser corroborada através da análise de FTIR, onde a banda referente as hemiceluloses ($1168\text{ cm}^{-1}/1737\text{ cm}^{-1}$) aparece, embora com mínima intensidade. A etapa de explosão a vapor promoveu a remoção de parte das hemiceluloses presentes nas fibras naturais, resultando em uma maior $t_{máxima}$ em ~250°C frente as ligninas extraídas das fibras brutas com $t_{máxima}$ ~ 230°C, possivelmente por

conta de componentes amorfos remanescentes nas ligninas durante a etapa de obtenção, complementa-se a isso a menor pureza na LAFB, 74%, com relação as LAFE e LEFE, ~79%.

O terceiro evento nas LAFE, LAFB e LEFE refere-se à decomposição majoritária da lignina, entre 300°C e 450°C, com temperaturas máximas de degradação em 357, 355 e 367 e com perda mássica de 30, 24 e 30%, respectivamente. Percebe-se um maior aumento na estabilidade térmica das ligninas LAFE e LEFE, frente as LAFB. Souza *et al.*(2016) ao submeterem as FPMD a polpação acetosolv (por 180 min. e concentração de ácido acético de 93% (m/m)) obteve $t_{\text{máxima}} \sim 365^\circ\text{C}$ e Hussin (2013) ao trabalhar com a lignina extraída das folhas do dendê, por tratamento organosolv, kraf e soda obteve $t_{\text{máxima}} \sim 350, 350$ e 370°C , respectivamente.

4.2 Etapa 2: influência da neutralização na extração de nanoceluloses a partir das fibras de dendê

4.2.1 MEV-FEG das nanoceluloses cristalinas e fibrilada

As Figura 33 mostram as microscopias das nanoceluloses cristalinas NCCA_D, NCCA_{OH}, NCCE_D, NCCE_{OH} e fibrilada NFCA. As imagens mostram que as NCC apresentaram características típicas de nanocristais com aparência pontiagudas, enquanto as nanofibriladas apresentaram aspecto emaranhado característico desse material, apresentando tanto regiões cristalinas quanto amorfas.

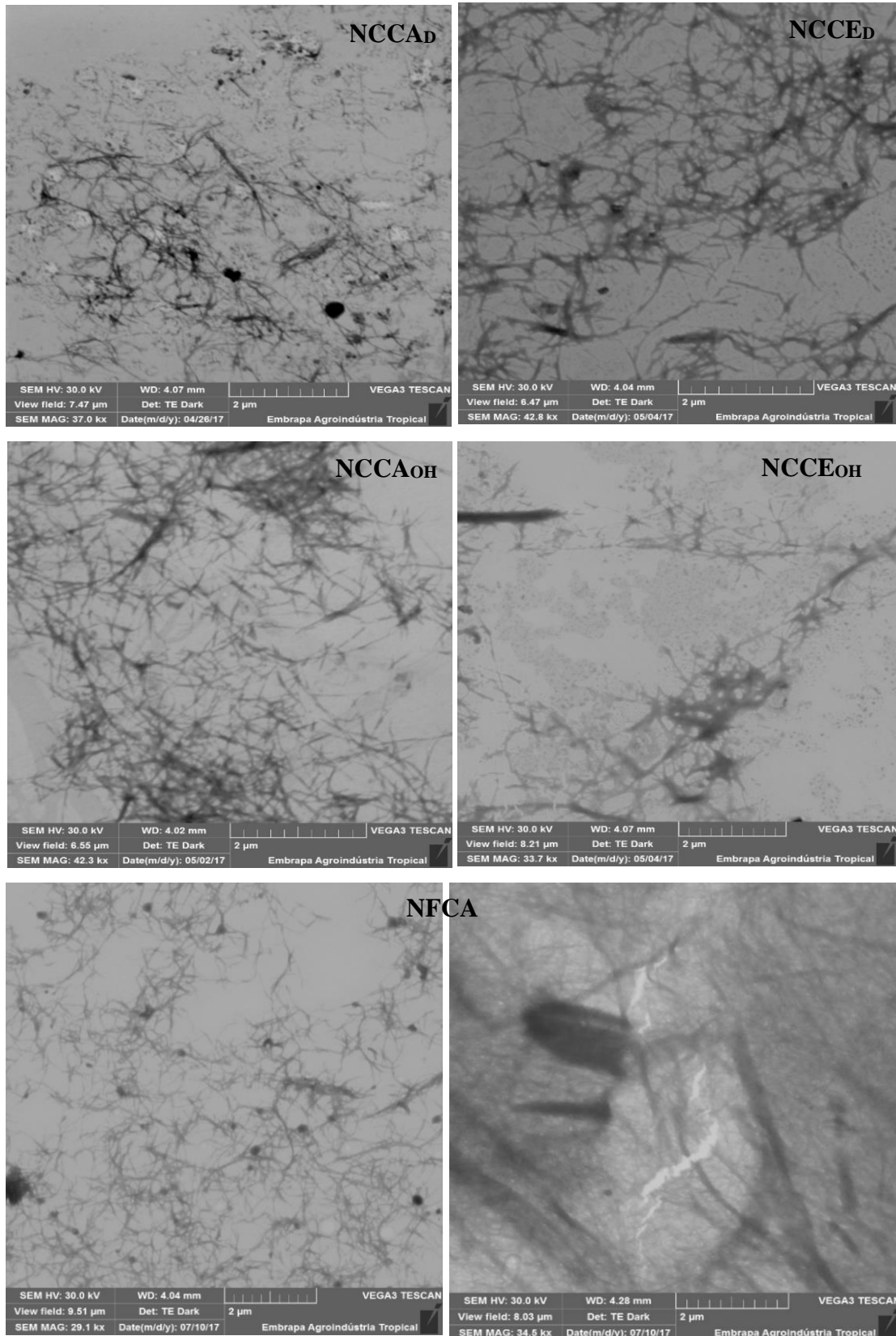
A partir da hidrólise das fibras branqueadas, FEAB e FEEB, foi possível obter nanoceluloses cristalinas, NCCA_D, NCCA_{OH}, NCCE_D e NCCE_{OH} com estruturas tipicamente agulhadas com boas dimensões nanométricas, em média: comprimentos (L) de 364, 345, 348 e 447 nm, diâmetros (D) de 14 e 14,5, 14 e 20 nm e razão de aspecto (L/D) 26, 25, 25 e 25 nm, respectivamente (Tabela 17). As dimensões dos nanocristais variam de acordo com o tipo de matéria-prima e do tratamento o qual foi aplicado nas fibras. Em geral, os comprimentos das nanoestruturas obtidas, no presente trabalho, apresentaram tamanhos longos entre 200-500 nm e diâmetros entre 7-20 nm que confirmaram a presença de NCC nas amostras, pois observou-se estruturas com pelo menos uma das dimensões <100 nm (ROSA *et al.*, 2010). Quanto a nanocelulose fibrilada, NFCA, não foi possível realizar as medições do comprimento, pois é característico desse tipo de material apresentar estruturas emaranhadas. Entretanto, foi possível as medições dos diâmetros que permaneceram em 16 nm. Segundo Dufresne (2013), a largura das NFC geralmente encontra-se na faixa entre 3 e 100 nm dependendo da fonte de celulose,

processo de desfibrilação, pré-tratamento e o comprimento pode ser considerado como sendo superior a 1 mm.

As nanoestruturas cristalinas resultantes das fibras de dendê da literatura (FPMD), em geral, apresentam estruturas com comprimentos entre 170-290 nm, diâmetros entre 5-11 nm e razão de aspecto entre 26 e 35 (Souza *et al.*, 2016, 2015; Chieng *et al.*, 2017). Entretanto, essas nanoceluloses obtidas a partir das FPMD, apesar de apresentarem boa razão de aspecto em torno de 35, ficaram com coloração escura após 150 minutos de reação, indicando alto grau de componentes amorfos presentes na NCC (SOUZA *et al.*, 2015). Outros trabalhos relataram que a celulose microcristalina, sob condições similares de hidrólise, apresentou comprimentos entre 150-200, diâmetros entre 10-20 nm e razões de aspecto variando entre 10-20. Enquanto, para as NCC, obtidas a partir das fibras de coco, apresentaram 5 nm diâmetros e 24-54 como razão de aspecto (IOELOVICH, 2012; ROSA *et al.*, 2010a). A razão de aspecto está relacionada com a capacidade de reforço dos nanocristais quando incorporados em uma matriz polimérica, assim, quanto maior a razão de aspecto maior será a interação entre as nanoceluloses e a matriz polimérica (KLEMM *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2016).

As nanoceluloses que não foram dialisadas apresentaram rendimentos superiores, $NCCA_{OH}$ (87%) e $NCCE_{OH}$ (82%), com relação as NCC dialisadas, $NCCA_D$ (61%) e $NCCE_D$ (55%), uma vez que, durante a etapa de diálise e durante as centrifugações há perdas inerentes ao processo. A Figura 34 mostra o aspecto de todas as nanoceluloses obtidas no presente estudo. Souza (2016) e Bee (2015) ao trabalharem com NCC oriundos de hidrólise com H_2SO_4 da FPMD e de tecido de algodão obtiveram rendimentos inferiores aos do presente trabalho, 50 e 21,5 % após tempos prolongados de reação.

Figura 33- MEV-FEG das nanocelulosos cristalinas $NCCA_D$, $NCCA_{OH}$, $NCCE_D$, $NCCE_{OH}$ e fibrilada NFCA obtidas a partir das FPMD branqueadas.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 34- Macromoléculas das FPMD e seus derivados blocos de construção: fibra bruta (FB), fibra explodida acetosolv branqueada (FEAB), fibra explodida etanosolv branqueada (FEEB), nanocelulose cristalina acetosolv dialisada (NCCA_D), nanocelulose cristalina acetosolv NaOH (NCCA_{OH}), nanocelulose cristalina explodida etanosolv dialisada (NCCE_D), nanocelulose cristalina explodida etanosolv NaOH (NCCE_{OH}) e fibrilada (NFCA).



Fonte: elaborado pela autora.

4.2.2 Potencial Zeta (ζ)

A estabilidade de uma suspensão é avaliada quanto ao comportamento eletrostático das cargas em solução. Foram observadas suspensões estáveis dentre todas as analisadas no presente estudo: NCCA_D ($-48,6 \pm 2,6$ mV), NCCA_{OH} ($-47,8 \pm 1,8$ mV), NCCE_D ($-35,5 \pm 1,8$ mV), NCCE_{OH} ($-36,4 \pm 2,2$ mV) e fibrilada NFCA ($-25,8 \pm 2,6$ mV). Uma suspensão é considerada estável quando o valor em módulo for superior a 25 mV (MIRHOSSEINI *et al.*, 2008). Tais valores em módulo, são compatíveis aos encontrados por Souza *et al.* (2016) ao trabalharem com NCC (-40 mV) dialisada e NFC ($-22,4$ mV) a partir das fibras de dendê (FPMD). Percebe-se que as nanoceluloses cristalinas, em geral, apresentaram suspensões com maiores estabilidades de cargas frente a fibrilada (NFC). A presença de grupos sulfatos nas NCC aumenta as repulsões eletrostáticas mais do que nas NFC, onde as porções de carboxilato estavam presentes na superfície. A Tabela 17 faz uma comparação geral desses resultados.

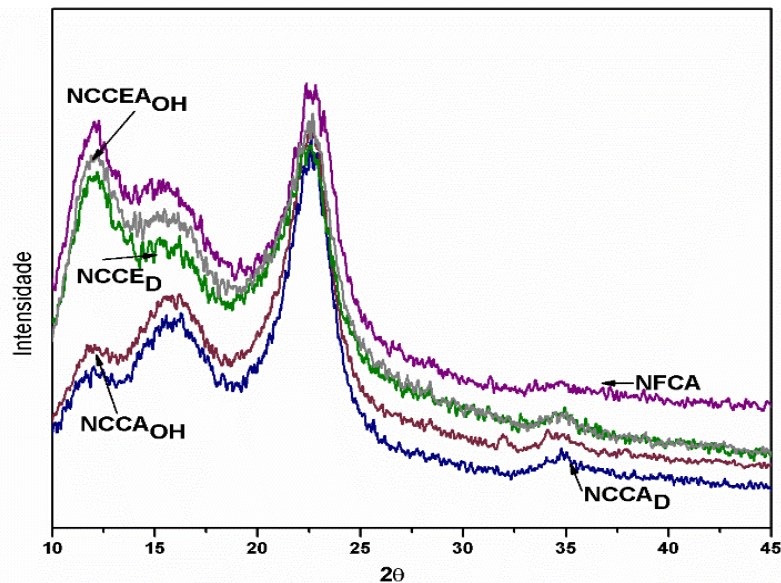
4.2.3 DRX

Os padrões de DRX observados nas nanoceluloses cristalinas NCCA_D, NCCA_{OH}, NCCE_D, NCCE_{OH} e fibrilada NFCA foram característicos de celulose tipo I, com ângulos observados: 12°, 15°, 22°, e 35°, conforme Figura 35. Esses ângulos são típicos de celulose com boa resistência mecânica, indicando assim, a boa integridade das nanoceluloses obtidas. Os picos referentes aos ângulos em 12° e 15° concerne as regiões amorfas, ainda remanescentes, presentes na estrutura da celulose, ratificam-se a isso as caracterizações químicas, Tabela 13.

O ângulo em 22° foi aumentando de intensidade e índice de cristalinidade a partir das NCCA_{OH} (69%), NCCA_D (68%) e reduzindo nas NFCA (58%), NCCE_D (56%) e NCCE_{OH} (49%), indicando, assim, a evidenciação da celulose tipo I com aumento gradual na cristalinidade das nanoestruturas ao longo dos pré-tratamentos (CHIENG *et al.*, 2017). O índice de cristalinidade das nanoestruturas obtidas das fibras acetosolv branqueadas (NCCA) foi maior, frente as NCCE, devido ao maior teor de α -celulose (62%) presente nas fibras branqueadas acetosolv frente os 55% de α -celulose nas fibras branqueadas etanosolv.

Souza *et al.* (2016) ao analisarem a NFCA, a partir das FPMD após microfuidização, obtiveram cristalinidade próxima (IC=61%) quanto a NFCA obtida no presente trabalho (IC=58%), onde foi utilizando um homogeneizador de alta rotação (Vitamix). A redução na cristalinidade das NFCA (58%) era esperada frente as fibras branqueadas FEAB (68%) que lhe antecederam o tratamento mecânico, apresentado na etapa 1, uma vez que pôde haver rompimento das regiões cristalinas da celulose.

Figura 35- DRX das nanoceluloses cristalinas $NCCA_D$, $NCCA_{OH}$, $NCCE_D$, $NCCE_{OH}$ e fibrilada NFCA obtidas a partir das FPMD branqueadas.



Fonte: Fonte: elaborado pela autora.

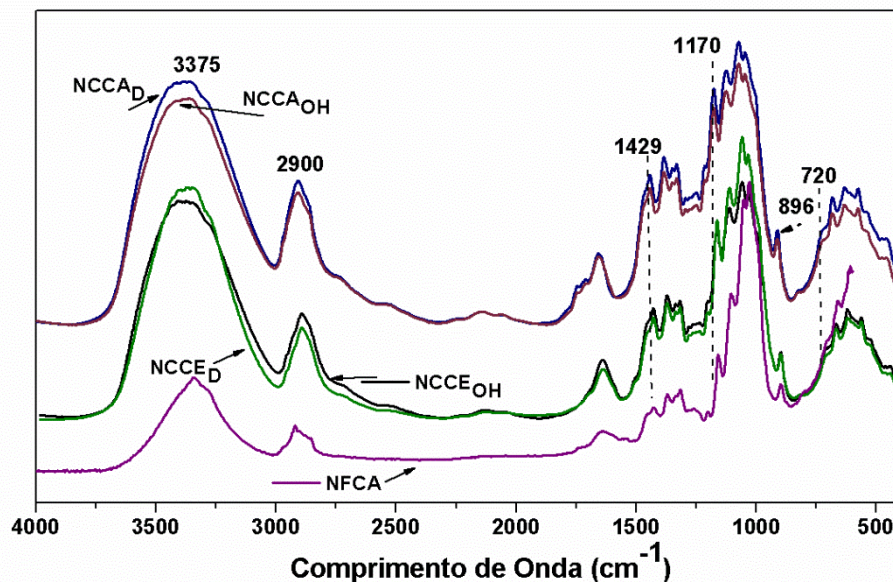
Souza *et al.* (2016) ao trabalharem com os NCC das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê obtiveram 70% de cristalinidade, mas para isso, a referida pesquisa aplicou nas matérias-primas pré-tratamentos severos com tempos de polpações prolongados (ácido acético 93% por 180 minutos). Entretanto, o presente estudo ao adicionar a etapa de explosão a vapor por apenas 3 minutos a 210 °C proporcionou uma polpação acetosolv mais branda, 80 % de ácido e 35 minutos, e com apenas um branqueamento acompanhado de hidrólise com H_2SO_4 de 70 minutos foi possível obter NCCA com boa cristalinidade (~69%). Dessa forma, complementa-se assim, que a adição do processo de explosão a vapor como pré-tratamento nas FPMD, do presente estudo, proporcionou nas etapas de polpações organosolv tratamentos mais brandos. Isso é observado quando se compara com trabalhos da literatura que submeteram as fibras de dendê a polpação acetosolv a exaustivas condições, tais como: cacho vazios dos frutos de dendê (86,25% ácido acético, 120 minutos) e fibras da prensagem do mesocarpo de dendê (93% ácido acético, 180 minutos) (Ferrer *et al.*, 2013; Souza *et al.*, 2016).

4.2.4 FTIR

A Figura 36 mostra os espectros das nanoceluloses cristalinas $NCCA_D$, $NCCA_{OH}$, $NCCE_D$, $NCCE_{OH}$ e fibrilada NFCA obtidos dos melhores pré-tratamentos a partir das FPMD. Todas as amostras apresentaram bandas em 3375 cm^{-1} referentes as vibrações O-H das ligações intramoleculares presentes nas cadeias da celulose, NCC e NFCA (OUN; RHIM, 2015; ROSA

et al., 2010; SOUZA *et al.*, 2016). A banda entre 2918-2920 cm^{-1} remete-se ao alongamento vibracional do C-H e CH_2OH (C6) existente nos alomorfos de celulose I, conforme a análise de DRX que reforça a presença desse tipo de conformação da celulose (CIOLACU; CIOLACU; POPA, 2011; WANG *et al.*, 2018). Geralmente, a celulose nativa é composta de duas formas cristalinas (estrutura triclinica de uma cadeia, $I\alpha$) e (estrutura monoclinica de duas cadeias, $I\beta$), que dependem da origem e do tipo de tratamento submetidos na celulose. A banda em 896 e 720 cm^{-1} reforça a pureza da celulose representada pela ligação C-H presente nas NCCA_D , NCCA_{OH} , NCCE_D , NCCE_{OH} e fibrilada NFCA.

Figura 36- FTIR das nanoceluloses cristalinas NCCA_D , NCCA_{OH} , NCCE_D , NCCE_{OH} e fibrilada NFCA obtidas a partir das FPMD branqueadas.



Fonte: elaborado pela autora.

A banda em 1429-1431 cm^{-1} foi atribuída a vibração simétrica do grupamento CH_2 da celulose, refere-se a “banda de cristalinidade”, onde se apresenta com maior intensidade nas NCCA que nas NCCE . Isso pode ser claramente observado através do índice de cristalinidade das referidas estruturas anteriormente discutidas (CIOLACU; CIOLACU; POPA, 2011).

A presença evidenciada das bandas, em 1163-1170 cm^{-1} , nas nanoceluloses remetem-se aos grupamentos sulfatos oriundos da hidrólise com ácido sulfúrico que atuaram também como retardante de temperatura, de acordo com a análise de TGA, discutida no item 4.2.5 (Souza *et al.*, 2016; Chieng *et al.*, 2017).

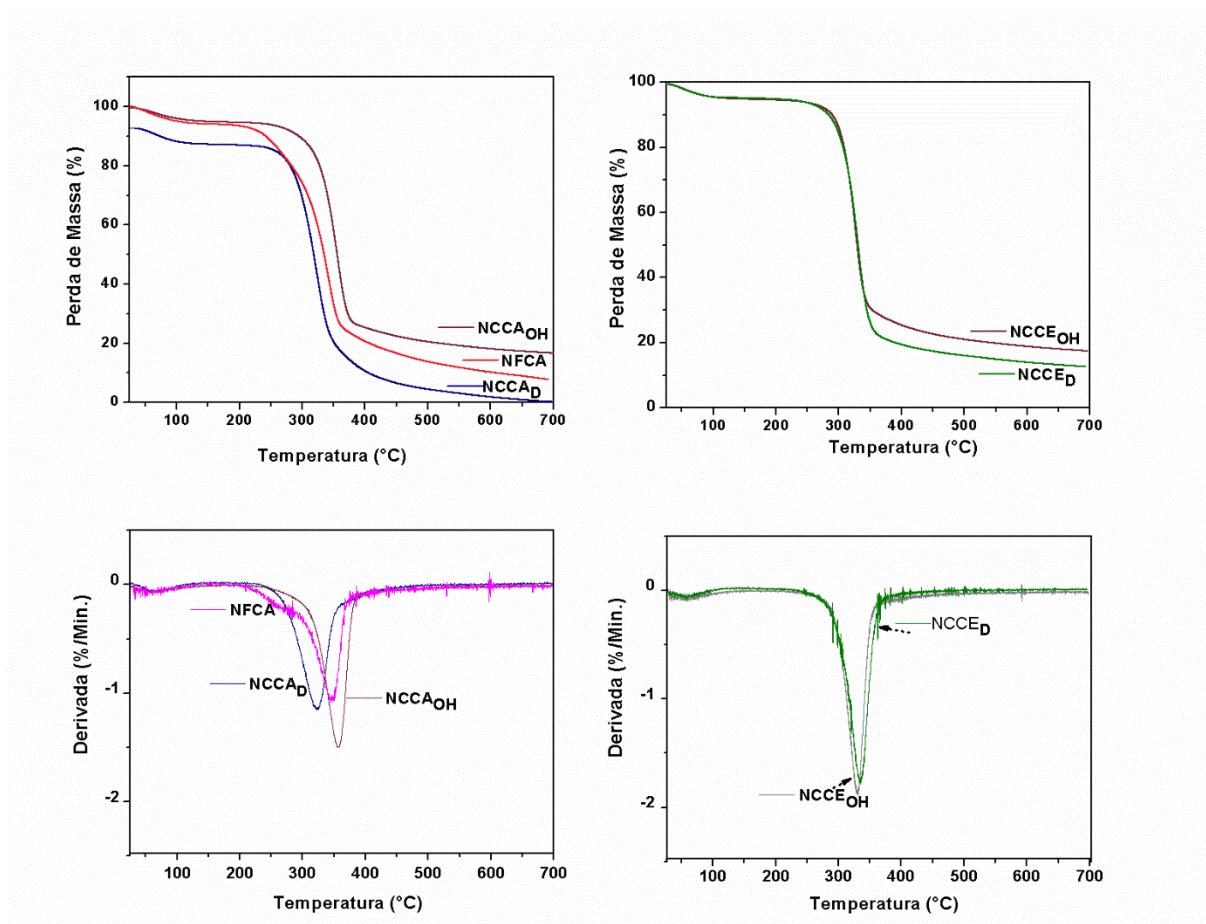
Os espectros de FTIR de todas as nanoestruturas obtidas não foram alterados significativamente em comparação com as fibras branqueadas que antecederam suas obtenções,

exceto as intensidades das bandas, o que indica que não houve mudanças estruturais após a hidrólise ácida, NCC, e tratamento mecânico, NFCA, das fibras.

4.2.5 TGA

As estabilidades térmicas das nanoceluloses cristalinas $NCCA_D$, $NCCA_{OH}$, $NCCE_D$, $NCCE_{OH}$ e fibrilada NFCA foram avaliadas através da análise termogravimétrica, conforme Figura 37 e Tabela 17. Um evento comum a todas as amostras com temperatura em torno de 100°C foi atribuído a umidade residual na superfície das nanoceluloses devido ao seu caráter hidrofílico.

Figura 37- TGA das nanoceluloses cristalinas $NCCA_D$, $NCCA_{OH}$, $NCCE_D$, $NCCE_{OH}$ e fibrilada NFCA obtidas a partir das FPMD branqueadas.



Fonte: elaborado pela autora.

O evento principal referente a degradação majoritária da celulose ocorreu nas $NCCA_D$, $NCCA_{OH}$, $NCCE_D$, $NCCE_{OH}$ e fibrilada NFCA, apresentando temperatura inicial ($t_{inicial}$) de 250 , 270 , 260 , 270 e 285°C com perda de massa de 72 , 71 , 75 , 69 e 56% e intensidades máximas ($t_{máxima}$) de degradação em 325 , 356 , 335 , 328 e 342°C , respectivamente.

Pôde-se perceber um aumento na estabilidade térmica dos $NCCA_{OH}$ ($t_{máxima}$ em $\sim 356^{\circ}C$) frente aos $NCCA_D$ ($t_{máxima} \sim 325^{\circ}C$) e também entre a NFCA ($t_{inicial}$ em $\sim 285^{\circ}C$) frente as demais NCC, para o evento principal da Figura 37. O aumento na estabilidade térmica da $NCCA_{OH}$ frente a $NCCA_D$ pôde ser atribuído aos resquícios de NaOH não removidos durante a etapa de lavagens com água, onde o sódio (Na^+) pode ter substituído o H^+ ligado as hidroxilas da molécula de celulose impedindo a desidratação catalisada pelo ácido sulfúrico (OUN; RHIM, 2015; ROSA *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2016). Quanto a maior estabilidade das NFCA, frente as demais NCC, deve-se a estrutura emaranhada da nanocelulose fibrilada aliada a fibrilas longas com maior área superficial, e conseqüentemente, maior grau de fibrilação. Além disso, espera-se que os grupos carboxila e os grupos sulfatos da superfície presentes nos nanocristais de celulose (NCC) proporcionem temperaturas de degradação reduzidas devido a baixa energia de ativação da decomposição dos grupos sulfatos (JIANG; HSIEH, 2013).

Souza *et al.* (2016) ao pesquisarem a nanocelulose cristalina dialisada das FPMD, onde foi aplicado uma severa polpação acetosolv, obteve $t_{máxima}$ de $317^{\circ}C$, valor este um tanto inferior quando se comparado aos resultados obtidos no presente trabalho, tanto para as $NCCA_D$ ($325^{\circ}C$) quanto para a $NCCA_{OH}$ ($356^{\circ}C$). Oun e Rhim (2015) ao trabalharem com NCC do línter de algodão, neutralizadas com NaOH, obteve como $t_{inicial}$ de decomposição térmica $275^{\circ}C$ e para os NCC obtidos por diálise $258^{\circ}C$. Quanto as nanoceluloses oriundas da polpação etanosolv apresentaram o mesmo comportamento térmico frente as obtidas da polpação acetosolv com uma $t_{inicial}$ de $270^{\circ}C$, para as $NCCE_{OH}$, e $t_{inicial}$ de $260^{\circ}C$, para as $NCCE_D$. Entretanto, o aumento na estabilidade foi mais acentuado nas NCCA que nas NCCE devido a maior remoção de componentes amorfos através da polpação acetosolv seguida de branqueamento. Corrobora-se a isso, os resultados expostos na etapa 1 anteriormente descrita.

As etapas de centrifugações e lavagens das nanoceluloses neutralizadas foram eficazes para remoção do excesso de hidróxido de sódio, principalmente para $NCCA_{OH}$, isso pôde ser comprovado a partir do percentual de cinzas resultantes no final da degradação térmica dessas nanoceluloses: $NCCA_{OH}$ (16,8%) e $NCCE_{OH}$ (17%), com relação as nanoceluloses dialisadas: $NCCA_D$ (15%) e $NCCE_D$ (13%). Enquanto, a nanocelulose fibrilada apresentou 16% de conteúdo de cinzas.

O efeito dos grupos sulfato na estabilidade térmica foi observado entre as quatro NCC, onde esse grupamento atuou como retardante de chama reduzindo as temperatura iniciais de degradação das nanoceluloses cristalinas, $NCCA_D$ ($250^{\circ}C$), $NCCA_{OH}$ ($270^{\circ}C$), $NCCE_D$

(260°C) e NCCE_{OH} (270°C), com relação as respectivas fibras branqueadas que antecederam a hidrólise ácida: FEAB (280 °C) e FEEB (265°C) (SOUZA *et al.*, 2016, OUN; RHIM, 2015).

A nanocelulose fibrilada (NFCA) obtida por tratamento mecânico a partir da polpa acetosolv branqueada (FEAB) apresentou um evento térmico com t_{inicial} em 215°C e perda de massa de 12%, referente a degradação das hemiceluloses remanescentes nas fibras branqueadas. A NFCA passou por tratamento mecânico, sem a utilização de H_2SO_4 , por isso a temperatura de decomposição do evento referente a degradação majoritária da celulose ($t_{\text{máxima}}$ em 342°C) ser maior do que todas as NCC's, exceto a NCCA_{OH} . Esse mesmo comportamento foi observado por Souza *et al.* (2016) ao trabalharem com nanoestruturas cristalinas e fibriladas a partir das FPMD, onde a NFC foi obtida através de microfluidizador de alta pressão, enquanto as nanofibrilas de celulose do referente trabalho utilizaram um homogeneizador de alta potência para obtenção do mesmo produto.

O bom rendimento de extração dos NCCA_{OH} , obtidos a partir das fibras de dendê, associado a uma boa estabilidade térmica e um bom índice de cristalinidade, comprovaram que a etapa de diálise pôde ser dispensada do processo sem causar prejuízo na qualidade final dos NCC's obtidos. A Tabela 17 abaixo faz um compativo geral com os principais resultados, anteriormente discutidos, das nanoestruturas obtidas no presente estudo com os obtidos em trabalhos anteriormente publicados, assim como, um comparativo com outras fontes da literatura.

Tabela 17- Comparação das caracterizações (rendimento, comprimento (L), diâmetro (D), razão de aspecto (L/D), potencial zeta (ζ), índice de cristalinidade (IC) e temperatura inicial e máxima de degradação térmica das nanoestruturas obtidas no presente trabalho com outros anteriormente publicados.

NCC (obtida via H ₂ SO ₄)	Pré-Tratamentos aplicados nas fibras	Rendimento (%)	L	D	L/D	ζ (mV)	IC ^c (%)	T _I (°C)	T _M (°C)	Ref.
NCC _D	Acetosolv ^a	50± 2,1	290	11	26	-40,6	70	250	317	1
NCC _{OH}	Acetosolv ^b	87± 5,1	345	14,5	25	-47,8	69	270	356	PT
NCC _D	Acetosolv ^e	61	364	14	26	-48,6	68	250	325	PT
NCCE _{OH}	Etanosolv	82±4,2	447	20	25	-36,4	49	270	328	PT
NCCE _D	Etanosolv ^d	55	348	14	25	-35,5	56	260	335	PT
OPEFB ¹	Clorito de sódio e hidróxido de potássio	31- 80	-	2,05	-	-	57-54	225-230	-	3
FPMD ²	Hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio	-	171	5	35	-26	71	288	350	4
OPMF ³	Hidróxido de sódio, ácido acético e clorito	-	-	4,5	-	-	78	300	350	5
OPMF ³	Hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio	-	104	9	12	-	70	-	-	6

^a: Acetosolv, rota de Souza et al. (2016); ^b: Acetosolv, rota otimizada; ^c: De acordo com Segal et al. (1959) ^e: Acetosolv, rota de NCC obtida por diálise, ^f: Etanosolv, rota de NCC obtida por diálise.

Rendimento(%): Com base na massa seca de entrada de fibra branqueada e saída de nanocelulose.

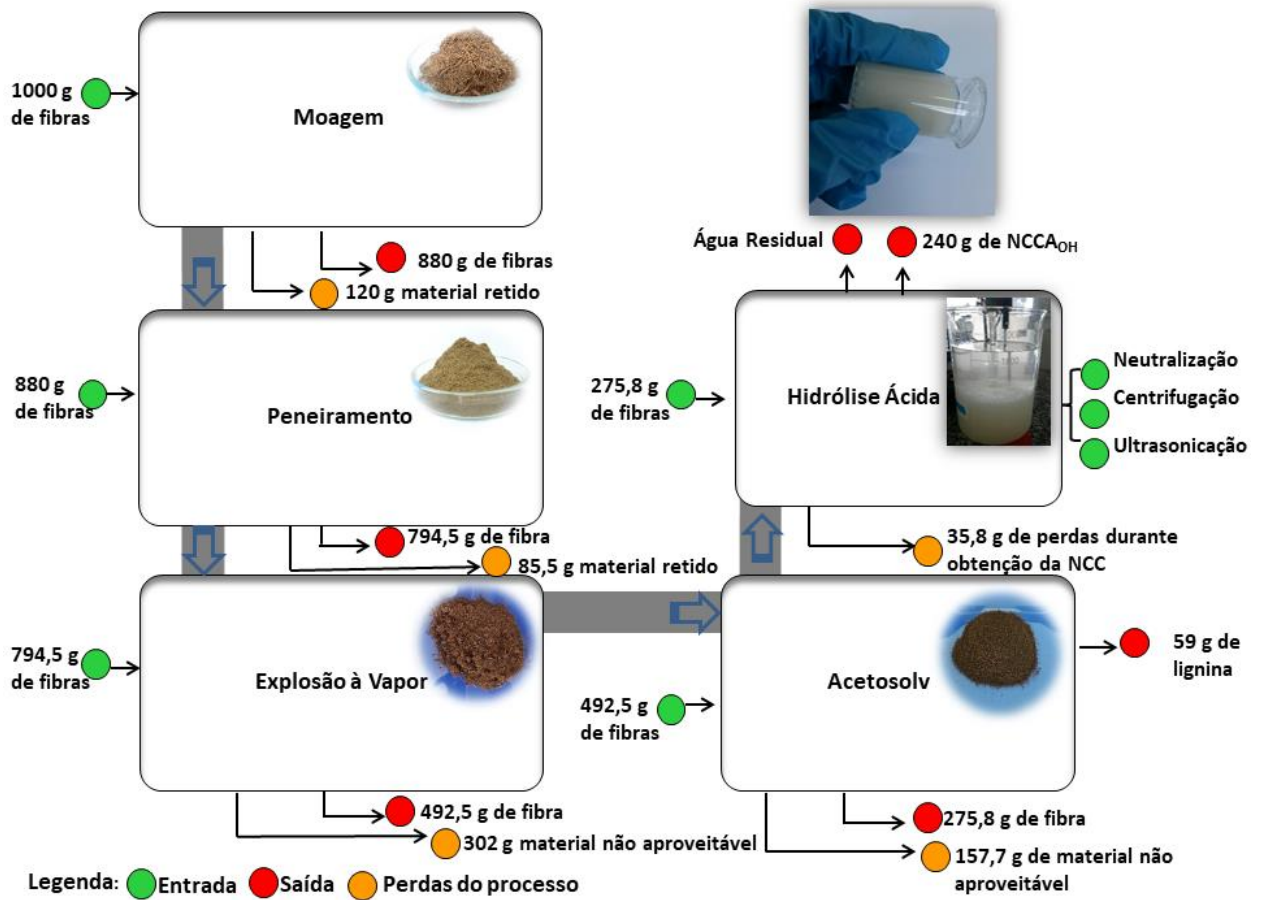
L/D (razão de aspecto): Comprimento(L) e Diâmetro, L/D > 13 significa uma medição indireta que avalia a capacidade dos NCC atuarem como agente de reforço quando incorporados em matriz polimérica.

ζ : Potencial Zeta avalia a estabilidade da suspensão (> -25 mV a suspensão é considerada estável) (Mirhosseini et al., 2008). T_I: Temperatura inicial; T_M: Temperatura final (temperaturas referentes a degradação majoritária da celulose presente nos nanocristais). ¹OPEFB (cachos vazios dos frutos de dendê); FPMD² (fibra da prensagem do mesocarpo do dendê); OPMF³ (fibra do mesocarpo do dendê).

Referências: 1 (SOUZA et al., (2016)); PT (presente trabalho); 3 (FAHMA et al., (2010)); 4 (SOUZA et al., (2015)), 5 (CHIENG et al., (2017)) e 6 (CAMPOS et al., (2017)). Fonte: elaborado pela autora.

A Figura 38 mostra o balanço de massa para o processo de obtenção de nanocelulose cristalina com as massas de entrada e saída de cada operação unitária da melhor rota tecnológica: NCC_{OH}.

Figura 38- Fluxograma do Balanço de massa para o processo acetosolv NCCA_{OH}.



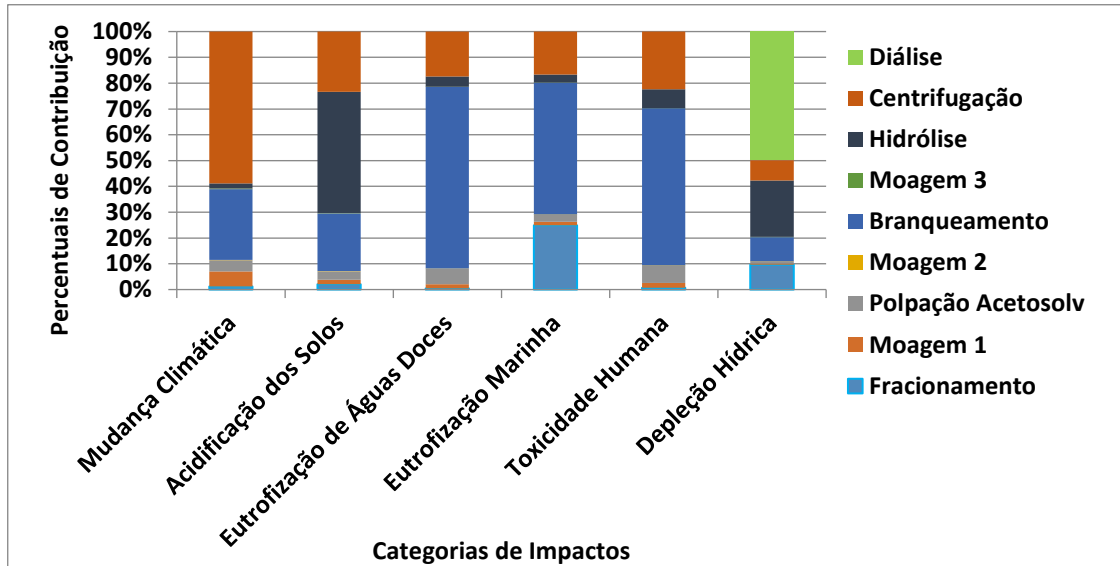
Fonte: elaborado pela autora.

4.3 Avaliação do ciclo de vida (ACV) dos processos de obtenção de NCCBA_D (Souza, 2016), NCCA_{OH} e NCCE_{OH}

A rota tecnológica de obtenção dos NCCBA_D foi publicada por Souza *et al.* (2016) e os inventários de cada rota estão apresentados nos anexos. Esse processo de Souza *et al.* (2016) foi utilizado como referência, uma vez que partiu do mesmo as propostas de melhorias das etapas de obtenção de NCC, para identificação de pontos críticos e definição de alterações na rota tecnológica visando a melhoria do seu desempenho ambiental. Foi possível identificar que o branqueamento e a centrifugação foram as etapas ambientalmente mais críticas desse processo, para todas as categorias, exceto Depleção Hídrica, cuja origem desse impacto foi o elevado consumo de água na diálise (Figura 39). Os impactos causados pelo branqueamento, em todas as categorias analisadas, foram relacionados principalmente à produção de energia

elétrica brasileira que utiliza um mix de diferentes fontes (como hidrelétrica, carvão mineral e gás natural), assim como, a produção de peróxido de hidrogênio utilizado no branqueamento.

Figura 39- Processo de Souza *et al.* (2016) para obtenção dos NCCBA_D



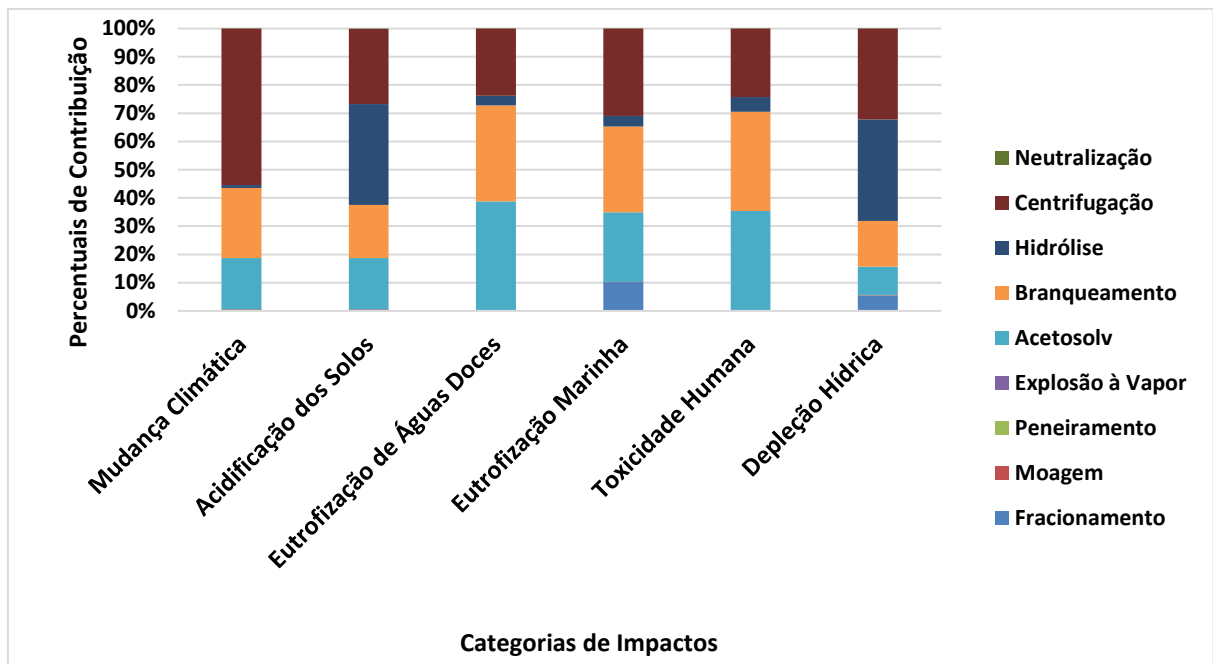
Fonte: elaborado pela autora.

A partir da avaliação ambiental analisada (Figura 39) observou-se a necessidade de modificar o branqueamento, a centrifugação e a diálise para melhorar o desempenho ambiental dessas etapas críticas identificadas. Assim, foi necessário otimizar as polpações que antecederam essas etapas, com o intuito de minimizar a severidade, proporcionando a remoção da lignina residual, e conseqüentemente, distribuir os impactos ambientais nas demais etapas para obtenção de 1 grama de NCC. Dessa forma, foram estabelecidas mudanças nos pré-tratamentos como a inclusão da explosão a vapor, para fragilizar as fibras, e promover polpações (acetosolv e branqueamento) menos agressivas, assim como, a inserção para efeito comparativo da polpação etanosolv.

Nesse sentido, foram aplicadas melhorias no pré-tratamento acetosolv (como redução de tempo e concentração de ácido acético) para obtenção da NCCA_{OH}, Figura 40, no branqueamento (como redução na concentração de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio), assim como, a inclusão de um novo pré-tratamento etanosolv para obtenção da NCCE_{OH} (Figura 41). Tudo isso, com o intuito de avaliar qual o solvente, e conseqüentemente, qual o melhor processo proporcionaria menos impactos para o meio ambiente. E, por último, a substituição da etapa de diálise responsável por quase 50% da depleção hídrica do processo inicial (Figura 38), por neutralização com NaOH 2% (v/v). Ressalta-se que a retirada da etapa da diálise proporcionou redução de custos com água, aumentando a produtividade e gerando

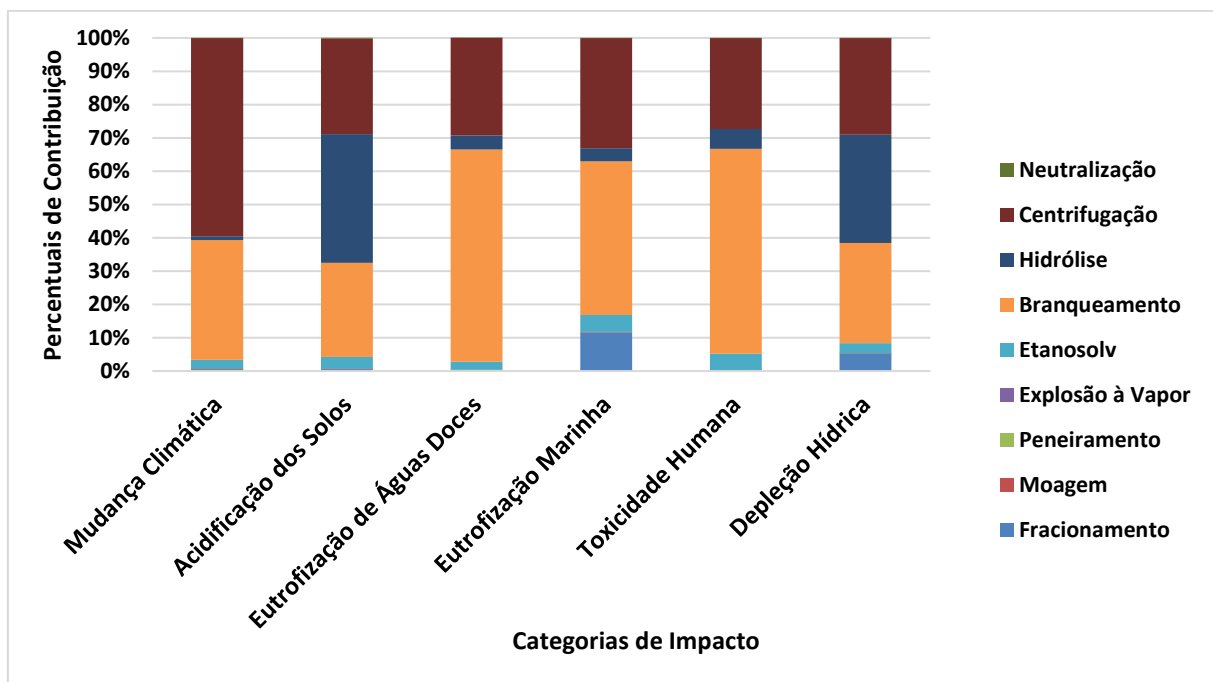
menor passivo ambiental. Principalmente na região nordeste, onde a carência de água torna-se acentuada a cada ano.

Figura 40- Processo de obtenção de $NCCA_{OH}$, acetosolv, otimizado no presente estudo.



Fonte: elaborado pela autora.

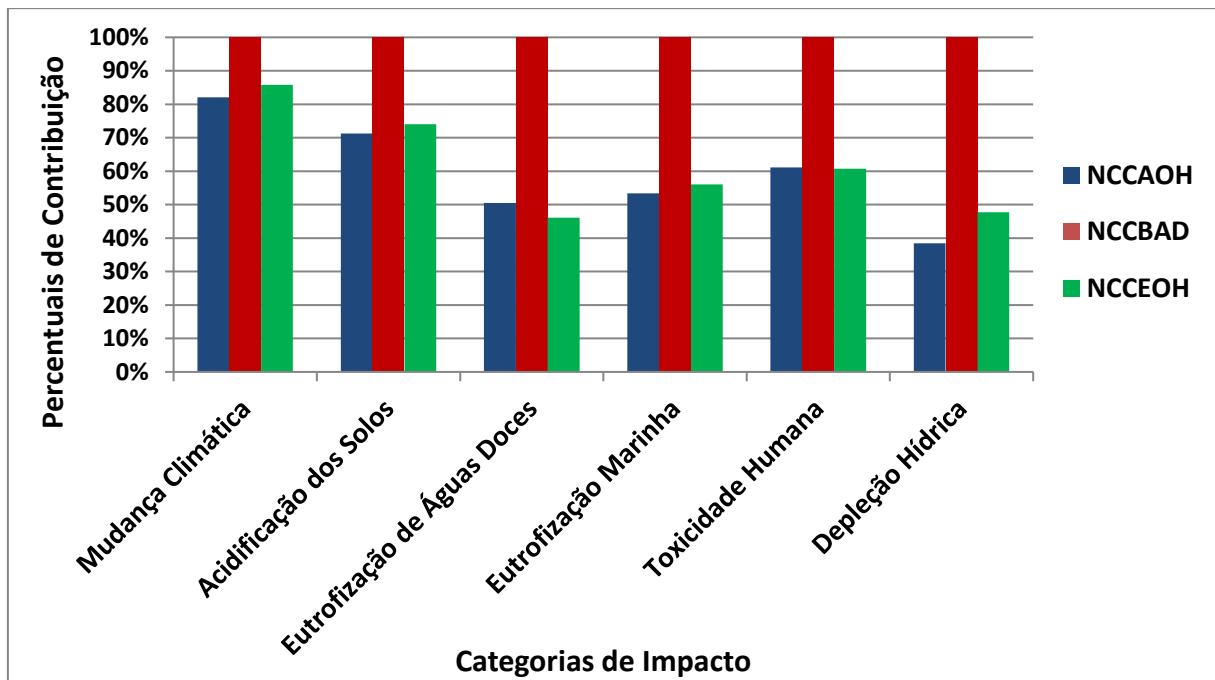
Figura 41- Processo de obtenção de $NCCE_{OH}$, etanosolv, otimizado no presente estudo



Fonte: elaborado pela autora.

A avaliação dos impactos ambientais comparativa das três rotas de obtenção de nanoceluloses (NCCBA_D (Souza *et al.*, 2016), NCCA_{OH} e NCCE_{OH}) permitiu identificar que a etapa convencional de diálise contribuiu, significativamente, na categoria de impacto depleção hídrica em virtude do consumo excessivo de água na diálise da rota proposta por Souza *et al.* (2016). Enquanto, os impactos nas demais categorias apresentaram-se bem maiores para a rota convencional, NCCBA_D, devido a maior severidade aplicada nos pré-tratamentos. A avaliação dos impactos ambientais das rotas tecnológicas de obtenção dos NCC, do presente trabalho, permitiu avaliar que as NCCA_{OH} resultantes dos pré-tratamentos, acetosolv/ branqueamento/ hidrólise, aplicados nas fibras explodidas foi ambientalmente menos impactante em todas as categorias de impacto que o processo proposto por Souza *et al.* (2016) (Figura 42).

Figura 42- Processo de obtenção dos NCCBA_D, NCCA_{OH} e NCCE_{OH}



Fonte: elaborado pela autora.

O desempenho ambiental da melhor rota tecnológica do presente estudo, NCCA_{OH}, está aliado ao seu melhor desempenho químico e energético frente Souza *et al.* (2016), pois removeu mais eficazmente, em condições mais brandas, os componentes amorfos como lignina, hemiceluloses e extrativos, presentes nas fibras de dendê, permitindo a obtenção de nanoestruturas com boas propriedades físico-químicas, anteriormente discutidas (Tabela 13).

A Tabela 18 apresenta ainda uma análise comparativa com os valores dos impactos gerados dos resultados das rotas propostas por NCCA_{OH}, NCCE_{OH} e Souza *et al.* (2016).

Percebe-se que o processo de NCCE_{OH} apresentou, principalmente, maior impacto na categoria depleção hídrica que a rota NCCA_{OH} , devido a maior severidade daquele processo. Esse comportamento deve-se a polpação etanosolv (NCCE_{OH}) ser mais branda, utilizando solventes mais fracos, menos eficientes para efetiva remoção da abundante presença de grupos cromóforos nas fibras de dendê, acarretando menor remoção de lignina (18%) e hemicelulose da polpa gerada, quando comparada à polpação acetosolv (38%) (NCCA_{OH}). Dessa forma, o branqueamento da polpa oriunda do pré-tratamento etanosolv precisou ser realizado sob condições muito mais severas (dobro de tempo e reagentes) a fim de prover fibra branqueada de qualidade semelhante à proveniente do branqueamento pós-acetosolv. Além disso, foi necessário um maior tempo de reação, e conseqüentemente, maior consumo energético e demanda de água para diluição de reagentes e preparo de soluções.

Tabela 18- Comparação do impactos gerados e análise de erro entre os processos de obtenção de 1g de NCC.

Categoria de Impacto	Unidade*	NCCA_{OH}	NCCE_{OH}	NCCBA_{D}	$\text{NCCBA}_{\text{D}} > \text{NCCA}_{\text{OH}}$	$\text{NCCE}_{\text{OH}} > \text{NCCA}_{\text{OH}}$
Mudança Climática	kg CO ₂ eq	0,57	0,59	0,69	100%	81,60%
Acidificação dos Solos	kg SO ₂ eq	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	100%	78,60%
Eutrofização de Águas Doces	kg P eq	$7,92 \cdot 10^{-5}$	$7,23 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	100%	15,70%
Eutrofização Marinha	kg N eq	$4,71 \cdot 10^{-5}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	100%	86,60%
Depleção Hídrica	m ³	$5,46 \cdot 10^{-3}$	0,015	$1,42 \cdot 10^{-2}$	100%	100%

***Unidades:** kg CO₂, SO₂, P, N e 1,4-DCB eq (quilograma de dióxido de carbono, dióxido de enxofre, fósforo, nitrogênio e 1,4-diclorobenzeno equivalente, respectivamente). Fonte: elaborado pela autora.

Através da análise de erro, por meio de 1000 simulações de Monte Carlo (Tabela 18) pôde-se confirmar que o processo de produção de NCCA_{OH} , do presente estudo, apresentou impacto ambiental menor que NCCBA_{D} , Souza *et al.* (2016), em mais de 95% das simulações em todas as categorias de impactos analisadas, confirmando seu melhor desempenho ambiental. Entretanto, não houve diferença significativa entre os processos NCCA_{OH} e NCCE_{OH} . Apesar das avaliações ambientais entre os processos propostos não apresentarem diferenças significativas, os aspectos técnicos das NCCA_{OH} superaram as propriedades físico-químicas das NCCE_{OH} tornando-o melhor tecnicamente, conforme discutido ao longo do trabalho.

Assim, pôde-se perceber que é significativa a diferença entre os impactos causados pelo NCCBA_{D} (Souza *et al.*, 2016) e NCCA_{OH} . Por exemplo, nas categorias mudanças

climáticas e depleção hídrica, o processo $NCCA_{OH}$ apresentou menores impactos, 0,57 Kg de CO_2 e 0,005 m³ de água, respectivamente, frente $NCCBA_D$ 0,69 Kg de CO_2 e 0,042 m³ de água.

Considerando o desempenho ambiental das rotas tecnológicas previamente utilizadas na obtenção de NCC, a partir de resíduos da agroindústria, é possível confirmar que as etapas de pré-tratamento são as mais impactantes para o meio ambiente. Com relação ao consumo de energia e água, estes foram os mais significativos em estudos anteriores e tiveram grande contribuição no impacto da rota $NCCBA_D$ (Freitas, 2016). Contudo, com a otimização da etapa de polpação e remoção da diálise foi possível reduzir esses impactos em $NCCA_{OH}$ e NCC_{EOH} . Desse modo, $NCCA_{OH}$ propõe uma melhoria em um ponto crítico encontrado neste, e em outros, estudos voltados para obtenção de NCC a partir de resíduos.

Além disso, assim como em Nascimento *et al.* (2016), foi possível observar que a utilização de produtos químicos essenciais para obtenção dos NCC contribui significativamente para os impactos ambientais. Dessa forma, com a adição da explosão a vapor, processo de natureza física, foi observada uma melhoria no desempenho ambiental do processo. A Tabela 19 apresenta um comparativo geral das diferentes fontes de obtenção de NCC e as etapas mais impactantes dos processos. Percebe-se que dependendo da fonte lignocelulósica e formas de obtenção das nanoestruturas, onde varia o grau de dificuldade de cada etapa de processamento, as rotas tecnológicas apresentam diferentes etapas mais ou menos impactantes.

Tabela 19 – Estudos comparativos de ACV para obtenção de NCC de diversas fontes

Estudos	Consideração da ACV			
	Matéria-prima	Unidade funcional	Escopo	Etapa mais impactante
NCCA _{OH}	Fibras de dendê	1g de nanocristais de celulose	Berço ao portão	Branqueamento e centrifugação
Figueirêdo <i>et al.</i> (2012)	Fibras de algodão	1g de nanocristais de celulose	Berço ao portão	Irrigação agrícola
Li <i>et al.</i> (2013)	Polpa de madeira	10g de celulose microfibrilada	Berço ao portão	Polpação etanosolv
Arvidsson; Nguyen; Svanstrom <i>et al.</i> , (2015)	Polpa de madeira	1kg de celulose microfibrilada	Berço ao portão	Carboximetilação
Piccino <i>et al.</i> , (2015)	Resíduos alimentares	1g de nanofibrilas	Berço ao portão	Tratamento enzimático e eletrofiação
Piccino <i>et al.</i> , 2018 <i>et al.</i> (2018)	Resíduos de cenoura	1kg de celulose microfibrilada	Berço ao portão	Funcionalização da celulose
Nascimento <i>et al.</i> 2016a	Fibras de coco	1g de nanocristais de celulose	Berço ao portão	Polpação acetosolv
(Prasad <i>et al.</i> (2016)	Palha de milho	1kg de açúcares fermentáveis	Berço ao portão	-

Fonte: elaborado pela autora.

A rota tecnológica (NCCA_{OH}) ressalta-se dentre as demais como um possível processo para escalonamento. Entretanto, apesar da etapa de branqueamento desse processo ter apresentado melhorias frente a rota inicial (NCCBA_D) como redução de insumos, um tipo de pré-tratamento, supostamente, a ser testado nas fibras de dendê seria o processo enzimático para despolimerização da biomassa. Entretanto, esse tipo de pré-tratamento apresenta o inconveniente de manipular microorganismos vulneráveis nas condições ambientais, além disso, geraria maiores custos para o processo.

5 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a explosão a vapor foi um pré-tratamento eficaz aplicado nas fibras da prensagem do mesocarpo do dendê, eliminando parte das hemicelulose presentes na fibra não tratada, auxiliando nos processos organosolv, acetosolv e etanosolv, para obtenção de polpa celulósica e recuperação da lignina. Foi possível, ainda, comprovar a eficácia da etapa de explosão a vapor quando se comparou as caracterizações físico-químicas das fibras naturais submetidas a polpação acetosolv com as fibras explodidas que passaram pelas mesmas condições de extração acetosolv. A melhor condição de polpação acetosolv aplicada nas fibras explodidas foi definida como 35 minutos com 80% (m/m) de ácido acético, enquanto na polpação etanosolv a condição otimizada foi de 60 minutos e NaOH 4% (v/v) com etanol 95% (v/v).

As ligninas recuperadas de ambos os pré-tratamentos apresentaram boa estabilidade térmica e boa pureza, confirmando a efetiva recuperação desse co-produto com amplas possibilidades de aplicações tecnológicas.

O processo acetosolv aplicado nas FPMD explodidas foi mais eficaz quando comparado ao etanosolv, para produzir fibras branqueadas com maior teor de α -celulose (62%), boa alvura (~79%), boa estabilidade térmica e maior cristalinidade (67%). Enquanto, as fibras etanosolv branqueadas apresentaram menor teor de α -celulose (55,5%) e menor cristalinidade (57%). Assim, para fibras com elevado teor de lignina como as FPMD, o pré-tratamento acetosolv aplicado nas fibras branqueadas aliado a explosão a vapor foi mais eficaz e aplicado para obtenção de nanoceluloses cristalina e fibrilada, NFCA, com boas cristalinidades (69 e 58%), bons diâmetros (14,5 e 16 nm), respectivamente, e visivelmente mais claras que a nanocelulose obtida através do processo etanosolv.

A retirada da etapa de diálise substituída por neutralização dos NCC com NaOH foi ratificada sem proporcionar mudanças nas propriedades físico-químicas das nanoceluloses. Onde foi possível obter, para as $NCCA_{OH}$ e $NCCE_{OH}$, os maiores rendimentos (87 e 82%) e estabilidades térmicas com $t_{iniciais}$ (270 e 270°C) frente as nanoceluloses dialisadas, $NCCD$ e $NCCE_D$, com rendimentos (61 e 55%) e $t_{iniciais}$ (250 e 260°C), respectivamente.

Assim, nanoceluloses cristalinas ($NCCA_{OH}$ e $NCCE_{OH}$) e fibrilada (NFCA), obtidas a partir das polpas branqueadas de dendê, apresentaram bons aspectos físico-químicos,

comprovando a eficácia dos pré-tratamentos aplicados nas fibras inicialmente explodidas. Contudo, dentre as nanoestruturas neutralizadas com NaOH, a que apresentou melhor desempenho ambiental, por meio da ACV, foi a $NCCA_{OH}$. As nanoceluloses obtidas pela polpação acetosolv (NCC_{OH} e NCFA) apresentaram características morfológicas adequadas, alta estabilidade em suspensão, boa cristalinidade (69 e 58%) e foram visivelmente mais claras que a nanocelulose obtida pelo processo etanosolv. Além disso, a substituição da etapa de diálise pela neutralização com NaOH melhorou a estabilidade térmica e rendimento de obtenção de nanocelulose.

Dessa forma, a rota tecnológica para obtenção nanocelulose cristalina a partir da polpação acetosolv apresentou pré-tratamento mais eficaz, reduzindo o tempo das posteriores operações unitárias e promovendo, em geral, menos impactos para o meio ambiente.

Enfim, a utilização da ferramenta análise do ciclo de vida, permitiu identificar os pontos críticos como branqueamento e diálise, apoiando ações de melhorias inerentes aos processos em estudo integrados (físico-químicos). Dessa forma, instigou melhorias tanto nos aspectos ambientais quanto no custo-benefício para um possível escalonamento da melhor rota proposta.

REFERÊNCIAS

AGROPALMA. Disponível em: <www.wp-technology.com/solvent-aplm>. Acesso em: 12 dez. 2017.

ALVES, K. de F. **Avaliação ambiental dos processos de obtenção de nanocristais de celulose a partir de fibras de dendê**. 2016. 90 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental)- Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

ANALISE DO CICLO DE VIDA. Disponível em: <[Fonte://sites.google.com/site/medioquestoesambientais/analise-do-ciclo-de-vida](https://sites.google.com/site/medioquestoesambientais/analise-do-ciclo-de-vida)>. Acesso em: 15 abr. 2018.

ARVIDSSON, R.; NGUYEN, D.; SVANSTRÖM, M. 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, 2015.

ASSIS, C. A. de. *et al.* Conversion Economics of Forest Biomaterials: Risk and Financial Analysis of CNC Manufacturing. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 4, p. 682–700, 1 jul. 2017.

AVALIAR O CICLO DE VIDA. Disponível em: <[Fonte:https://pt.linkedin.com/pulse/como-avaliar-o-ciclo-de-vida-para-atender-iso-140012015-brant](https://pt.linkedin.com/pulse/como-avaliar-o-ciclo-de-vida-para-atender-iso-140012015-brant)>. Acesso em: 25 maio 2018.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Polymers from renewable resources, in Comprehensive Polymer Science, First Supplement**. Oxford, 1992, p. 528–573.

CAMPOS, A. de. *et al.* Bionanocomposites produced from cassava starch and oil palm mesocarp cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 330–336, 2017.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, jul. 2010.

CHIENG, B. *et al.* Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Oil Palm Mesocarp Fiber. **Polymers**, v. 9, n. 8, p. 355, 2017.

CHING, Y. C.; NG, T. S. Effect of preparation conditions on cellulose from oil palm empty fruit bunch fiber. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 6373–6385, 2014.

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

DAGNINO, E. P. *et al.* Optimization of the soda-ethanol delignification stage for a rice husk biorefinery. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 156–165, 2017.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n.

6, p. 220–227, 2013.

EUROPEAN COMMISSION - JOINT RESEARCH CENTRE - INSTITUTE FOR ENVIRONMENT AND SUSTAINABILITY. **Framework and Requirements for Life Cycle Impact Assessment Models and Indicators**. Europa: [s.l: s.n.], 2010. 104 p.

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

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

FERRER, A. *et al.* Acetosolv pulping for the fractionation of empty fruit bunches from palm oil industry. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 115–120, 2013.

FREITAS, T. D. S. X. **Avaliação do ciclo de vida da produção de nanocristais de celulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê**. 2016. 64f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental)- Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

GHAFFAR, S. H.; FAN, M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. **Biomass and Bioenergy**, v. 57, p. 264–279, 2013.

GU, H. *et al.* LCA Study for Pilot Scale Production of Cellulose Nano Crystals (CNC) from Wood Pulp. **LCA XV Paper Proceedings – A“Bright”Green”Future**, p. 33–42, 2015.

HUSSIN, M. H. *et al.* Physicochemical characterization of alkaline and ethanol organosolv lignins from oil palm (*Elaeis guineensis*) fronds as phenol substitutes for green material applications. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 23–32, 2013.

IBRAHIM, M. N. *et al.* Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 112–119, 2011.

IOELOVICH, M. Study of Cellulose Interaction with Concentrated Solutions of Sulfuric Acid. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2012, p. 1–7, 2012.

JIANG, F.; HSIEH, Y. LO. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 32–40, 2013.

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

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

KALIA, S. *et al.* Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review. **International Journal**

of **Polymer Science**, v. 2011, 2011.

KARGARZADEH, H. *et al.* Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, v. 132, p. 368–393, 6 dez. 2017.

KAUSHIK, A.; SINGH, M. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization. **Carbohydrate research**, v. 346, n. 1, p. 76–85, 3 jan. 2011.

KEKÄLÄINEN, J. **Assessment of Environmental Impacts with Life Cycle Methods in Nanotechnology Industry**. 2013. 44f. Tese (Department of Physics). University of Jyväskylä, 2013.

KIM, H. Y. *et al.* Relationship between characteristics of ethanol organosolv lignin and the productivity of phenolic monomers by solvolysis. **Fuel**, v. 186, p. 770–778, 2016.

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

KONG, S.-H. *et al.* Biochar from oil palm biomass: A review of its potential and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 729–739, 2014.

KUKLE, S. *et al.* The effect of steam explosion treatment on technical hemp fibers. **Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference**, v. 1, p. 230–237, 2011.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

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

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose : Structure and Chemical Process Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose : v. 2014, n. July, p. 1–14, 2014.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose : Structure and Chemical Process. **Hindawi Publishin** v. 2014, n. July, p. 1–14, 2015.

LI, Q. *et al.* Nanocellulose life cycle assessment. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 8, p. 919–928, 2013.

LÓPEZ, F. *et al.* Cellulosic pulp from *Leucaena diversifolia* by soda-ethanol pulping process. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 22–29, 2011.

LU, P.; HSIEH, Y. LO. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 564–573, 2012.

- MIRHOSSEINI, H. *et al.* Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 315, n. 1–3, p. 47–56, 2008.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil : A Critical Review. **Energy & Fuesl**, v. 20, n. 4, p. 848–889, 2006.
- MORAIS, J. P. S. *et al.* Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 229–235, 2013.
- NASCIMENTO, D. M. do. *et al.* A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part II: Environmental assessment of technological pathways. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 58–65, 2016.
- NETO, F. P. M. **Explosão a vapor como método de obtenção lignina e polpa celulósica**. 2016. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- NORDIN, N. I. A. A. *et al.* Modification of oil palm mesocarp fiber characteristics using superheated steam treatment. **Molecules**, v. 18, n. 8, p. 9132–9146, 2013.
- OUN, A. A.; RHIM, J. Effect ion of cotton linter cellulose nanocrystals on the properties of agar-based. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 20–29, 2015.
- PEDERSEN, M.; MEYER, A. S. Lignocellulose pretreatment severity - relating pH to biomatrix opening. **New Biotechnology**, v. 27, n. 6, p. 739–750, 2010.
- PICCINNO, F. *et al.* Life cycle assessment of a new technology to extract, functionalize and orient cellulose nanofibers from food waste. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 6, p. 1047–1055, 2015.
- PICCINNO, F. *et al.* Predicting the environmental impact of a future nanocellulose production at industrial scale: Application of the life cycle assessment scale-up framework. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 283–295, 2018a.
- PRASAD, A. *et al.* Life cycle assessment of lignocellulosic biomass pretreatment methods in biofuel production. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 21, n. 1, p. 44–50, 2016.
- QUINTANA, V. M. A. **Aprovechamiento integral del bagazo de la piña de Agave tequilana Weber : Caracterización de fracciones lignocelulósicas obtenidas por um proceso organosolv**. 2012. 59f . Tese (Ciencias en Desarrollo de Productos Bióticos). INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, Yautepec, Morelos, 2012.
- ROBLES, D. J. *et al.* Isolation and characterization of lignins from wheat straw: Application as binder in lithium batteries. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 909–918, 2017.
- ROSA, M. F. *et al.* Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n.

1, p. 83–92, 2010a.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, 786-794, 1959.

SHARMA, A. K. *et al.* Pilot scale soda-anthraquinone pulping of palm oil empty fruit bunches and elemental chlorine free bleaching of resulting pulp. **Journal of Cleaner Production**, v. 106, p. 422–429, 2014.

SHATALOV, A. A.; PEREIRA, H. Arundo donax L. reed: New perspectives for pulping and bleaching, Part 3: Ethanol reinforced alkaline pulping. **Tappi J.**, v. 3, n. 2, p. 27–31, 2004.

SHATALOV, A. A.; PEREIRA, H. Papermaking Fibers From Giant Reed (Arundo Donax L.) By Advanced Ecologically Friendly Pulping and Bleaching Technologies. **BioResources**, v. 1, n. 1, p. 45–61, 2007.

SHATALOV, A. A.; PEREIRA, H. Arundo donax L. reed: New perspectives for pulping and bleaching. 5. Ozone-based TCF bleaching of organosolv pulps. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 3, p. 472–478, 2008.

SHIRKOLAEI, Z. Y. Comparative study on hydrogen peroxide bleaching of soda-organosolv and Kraft rice straw pulps. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 16, n. 2, p. 181–187, 2009.

SILVA, R. M.; ALVIM, R. DE C.; DOMINGUEZ, D. S. Estudo da resistência mecânica de um compósito cimentício leve reforçado com fibras de piaçava. **Revista Educação, Tecnologia e Cultura - E.T.C.**, v. 12, n. 12, p. 25–32, 2016.

SINGH, S. K.; DHEPE, P. L. Bioresource Technology Isolation of lignin by organosolv process from different varieties of rice husk : Understanding their physical and chemical properties. **Bioresource Technology**, v. 221, p. 310–317, 2016.

SIRÓ, I.; PLACKETT. **Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review**. *Celulose*, v.17, p. 459-494, 2010.

SOUZA, N. F. *et al.* 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, 2015.

SOUZA, N. F. *et al.* Fibrous residues of palm oil as a source of green chemical building blocks. **Industrial Crops and Products**, v. 94, 2016.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products**, v. 27, n. 2, p. 202–207, 2008.

TAPPI. T 236 cm-85. **Kappa number of pulp**, 1993.

TAPPI. T 203 cm-99. **Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp**, 2009.

- TAPPI. T 204 cm-97. **Solvent extractives of wood and pulp**, 1997.
- TAPPI. T 211 om-02. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C**, 2002.
- TAPPI. T 236 cm-85. **Kappa number of pulp**, 1993.
- TAPPI. T 413 om-93. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 900°C**, 1993.
- TAPPI. T 421 om-02. **Moisture in pulp, paper and paperboard**, 2002.
- TAPPI. T 524 om-07. **Color of paper and paperboard**. 2007.
- Technical Association for the worldwide pulp, paper and converting industry**. TAPPI Standard Test Methods. Atlanta. 1994.
- TEIXEIRA, E. D. M. *et al.* Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63–66, 2011.
- TEJADO, A. *et al.* Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655–1663, 2007.
- USDA. Soybean Trade Growth: A Story of Brazil, the United States, and China. **Foreign Agricultural Service/USDA**, p. 1–35, 2017.
- WANG, W. *et al.* All cellulose composites based on cellulose diacetate and nanofibrillated cellulose prepared by alkali treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, n. July 2017, p. 297–304, 2018.
- WANG, X. *et al.* Impact of oxygen-reinforced alkali extraction on eucalyptus sulfate pulp for viscose fiber production. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2558–2567, 2013.
- WANROSLI, W. *et al.* Influences of the operating variables of acetosolv pulping on pulp properties of oil palm frond fibres. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 13, n. 2, p. 193–202, 2011.
- WANROSLI, W. D.; ZAINUDDIN, Z.; LEE, L. K. Influence of pulping variables on the properties of *Elaeis guineensis* soda pulp as evaluated by response surface methodology. **Wood Science and Technology**, v. 38, n. 3, p. 191–205, 2004.
- XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 307–319, 2001.
- XU, J.; SUN, Y.; SUN, R. Ionic Liquid Pretreatment of Woody Biomass To Facilitate Biorefinery: Structural Elucidation of Alkali-Soluble Hemicelluloses. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, p. 1035–1042, 2014.

YOKOYAMA, T.; KADLA, J.F.; CHANG, H.M. **Microanalytical method for the characterization of fiber components and morphology of woody plants**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p.1040-1044, 2002.

ZAINUDDIN, Z. *et al.* Wavelet neural networks applied to pulping of oil palm fronds. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 23, p. 10978–10986, 2011.

ZHENG, Y.; PAN, Z.; ZHANG, R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 2, n. 3, p. 51–68, 2009.

ZHIQIANG, L. *et al.* Ethanosolv with NaOH pretreatment of moso bamboo for efficient enzymatic saccharification. **BioResources**, v. 8, n. 3, p. 4711–4721, 2013.

ZHOU, G.; TAYLOR, G.; POLLE, A. FTIR-ATR-based prediction and modelling of lignin and energy contents reveals independent intra-specific variation of these traits in bioenergy poplars. **Plant Methods**, v(x), p.1-10, 2011.

ANEXO A - INVENTÁRIO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NCCBA_D (SOUZA, 2016) – Dados primários

Entradas e saídas	Processo NCCB _D (SOUZA, 2016)							
	Moagem 1	Polpação Acetosolv	Moagem 2	Branqueamento	Moagem 3	Hidrólise ácida	Ultrassom / Centrifugação	Diálise
Entradas								
Fibra bruta (g)	16,4551	-	-	-	-	-	-	-
Ácido clorídrico (g)	-	1,16	-	-	-	-	-	-
Ácido acético (g)	-	140,93	-	-	-	-	-	-
Água destilada (g)	-	2190,32	-	422,92	-	-	-	7226,75
Peróxido de hidrogênio (g)	-	-	-	67,74	-	-	-	-
Hidróxido de sódio 4% (g)	-	-	-	129,26	-	-	-	-
Ácido Sulfúrico 72% (g)	-	-	-	-	-	56,24	-	-
Água deionizada (ml)	-	-	-	-	-	371,82	385,60	-
Energia (kWh)	0,1420	3	0,0040	0,26	0,0040	0,02	1,48	-
Saídas								
Fibra moída (g)	15,2010	-	-	-	-	-	-	-
FPMD acetosolv (g)	-	6,45	-	-	-	-	-	-
FPMD acetosolv moída (g)	-	-	6,45	-	-	-	-	-
Licor negro (g)	-	333,01	-	-	-	-	-	-

FPMD branqueada (g)	-	-	-	3,15	-	-	-	-
FPMD branqueada moída (g)	-	-	-	-	3,15	-	-	-
Polpa hidrolisada (g)	-	-	-	-	-	366,44	-	-
Nanocristais (g)	-	-	-	-	-	-	-	1,00
Cargas ambientais	DBO (mg O ₂)	DQO (mg O ₂)	Fenol (mg)	Amônia (mg NH ₃ - N)	Nitrogênio total (mg NH ₃ - N)		Fósforo total (mg P)	
Efluente 1	-	4,0963	0,00029	0,00152	0,00061		0,00096	
Efluente 2	1,56327	4,9024	0,00221	0,00817	0,01564		0,02748	
Efluente 3	-	0,08360	-	-	-		-	

Fonte: Freitas (2016).

Saídas	Moagem	Peneiramento	Explosão a Vapor	Polpação Acetosolv	Branqueamento	Hidrólise	Centrifugação e ultrassonicação	Neutralização
Efluente (ml)				750,2614				
Ácido acético (g)				15,3582				
Fibra moída (g)	16,6622							
Fibra peneirada (g)		15,0647						
Fibra explodida (g)			10,0065					
Fibra pós-acetosolv (g)				5,6381				
Fibra branqueada (g)					2,8539			
Polpa hidrolisada (ml)						340,6979		
Solução de nanocristais (ml)							82,5934	
Nanocristais de celulose (g)								1
Licor negro (g)				159,0359				
Efluentes	Moagem	Peneiramento	Explosão a Vapor	Polpação Acetosolv	Branqueamento	Hidrólise	Centrifugação e ultrassonicação	Neutralização
DQO Filtrada				6410,9977				
DQO Total				9099,0477				

Fonte: Alves (2016).

**ANEXO C – INVENTÁRIO MACROPROCESSO DE OBTENÇÃO DE NCCE_{OH} – POLPAÇÃO ETANOSOLV,
PRESENTE ESTUDO - DADOS PRIMÁRIOS (CONTINUAÇÃO)**

Saídas	Moa- gem	Peneiramen-to	Explosão a Vapor	Polpação Etanosolv	Branqueamen-to	Hidrólise	Centrifugação e ultrassonicação	Neutralização
Efluente (ml)				1390,206546				
Álcool etílico (g)				37,5356				
Fibra moída (g)	38,5910							
Fibra peneirada (g)		34,8910						
Fibra explodida (g)			23,1758					
Fibra pós-etanosolv (g)				15,8987 (3,7% na alocação)				
Fibra branqueada (g)					2,8539			
Polpa hidrolisada (ml)						340,6979		
Solução de nanocristais (ml)							82,5934	
Nanocristais de celulose (g)								1
Licor negro (g)				507,4254 (96,3% na alocação)				
Efluentes	Moa- gem	Peneiramen-to	Explosão a Vapor	Polpação Acetosolv	Branqueamen-to	Hidrólise	Centrifugação e ultrassonicação	Neutralização
DQO Filtrada				92,5084				

Fonte: Alves (2016).