



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

PRISCILLA FERNANDA DE OLIVEIRA FERREIRA

**PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA DO COCO USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS
PRÓTICOS PARA PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE E POSTERIOR
APLICAÇÃO COMO ESTABILIZANTE DE EMULSÕES**

FORTALEZA-CE

2021

PRISCILLA FERNANDA DE OLIVEIRA FERREIRA

PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA DO COCO USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS
PRÓTICOS PARA PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE E POSTERIOR APLICAÇÃO
COMO ESTABILIZANTE DE EMULSÕES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: termodinâmica e processos químicos.

Orientadora: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar

Coorientadora: Profa. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa

FORTALEZA-CE

2021

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)

F443p Ferreira, Priscilla Fernanda de Oliveira.
PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA DO COCO USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS
PRÓTICOS PARA PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE E POSTERIOR APLICAÇÃO COMO
ESTABILIZANTE DE EMULSÕES / Priscilla Fernanda de Oliveira Ferreira. – 2021.
91 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2021.
Orientação: Profa. Dra. Rílvia Saraiva Santiago Aguiar .
Coorientação: Profa. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.

1. Biomassa. 2. Líquidos iônicos próticos. 3. nanocelulose. I. Título.

CDD 660

PRISCILLA FERNANDA DE OLIVEIRA FERREIRA

PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA DO COCO USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS
PRÓTICOS PARA PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE E POSTERIOR APLICAÇÃO
COMO ESTABILIZANTE DE EMULSÕES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: termodinâmica e processos químicos.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Enrique Vilarrasa Garcia
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos
Embrapa Agroindústria Tropical

A Deus.

Aos meus pais, Sandra e Francisco.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, por ser o meu suporte e fortaleza em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Sandra e Francisco, que sempre investiram e incentivaram meus estudos, que sempre me apoiaram de todas as formas possíveis. Em especial, ao meu pai, que infelizmente não pôde ver a conclusão deste trabalho, mas que tinha o maior orgulho de dizer que teria uma filha mestre.

À minha irmã, Camila, que mesmo distante, sempre me incentivou e apoiou em tudo.

À profa. Rílvia, que desde a graduação admiro, por se mostrar sempre prestativa e humana, por apoiar minhas ideias e ajudar a orientar os rumos dessa pesquisa.

À profa. Morsy, por ter me apresentado o universo da biomassa de coco e da nanocelulose, por ter aceitado contribuir nesse trabalho, por toda a orientação prestada e por se mostrar sempre solícita em tirar dúvidas.

A todos os membros do GPTA, em especial, Aline, que me ajudou na produção dos LI's, e Carlinha que sempre estava disposta a ajudar nas dúvidas e nos experimentos. Também queria destacar Dani e Peterson que apesar de não trabalharem na mesma área sempre estavam ali para dar um suporte técnico e moral.

À Embrapa, por ceder a infraestrutura necessária para realização da pesquisa, bem como a todos os membros do LTB, que sempre foram cordiais e solícitos. Agradeço em especial à Jéssica, por ter me auxiliado e esclarecido muitas dúvidas relacionadas à biomassa e ao André, por ter me ajudado nos experimentos de emulsão e ter compartilhado seus conhecimentos comigo. Meu agradecimento ao Adriano, por sempre estar disponível a ajudar e pelo profissionalismo ao conduzir as atividades do LTB.

À Funcap, que foi a instituição que me concedeu a bolsa durante esse período e que possibilitou a conclusão desse trabalho.

Aos laboratórios que realizei análises complementares: Central Analítica pelos ensaios de MEV, CENAUREMN pelas análises de RMN e Laboratório de

Materiais Avançados pelas análises de TGA (e pela paciência e solicitude do Samuel em me ajudar na interpretação dos resultados)

À Laryssa e ao Anderson, por estarem sempre por perto, oferecendo apoio e consolo, obrigada pela amizade e incentivo de vocês.

A todos os que porventura esqueci de citar o nome e que contribuíram de alguma forma para esse momento.

“O principal composto orgânico da vida
são as percepções da alma”

Chagas Ferreira

RESUMO

Materiais lignocelulósicos são promissoras fontes de energia e de biomateriais. Nesse contexto, a biomassa proveniente do mesocarpo do coco verde, que naturalmente seria um resíduo alimentar, pode ser usada para produzir nanocelulose. Para isso, este trabalho propôs abordagens de pré-tratamento da biomassa de coco usando líquidos iônicos próticos (LIP's), solventes que possuem características específicas e de menor impacto do ponto de vista ambiental, seguido de hidrólise ácida, para se obter suspensões de nanocelulose. Assim, três LIP's acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAA), acetato de N-metil-2-hidroxi-etilamônio (M-2HEAA) e acetato de 2-hidroxi-dietilamônio (HDEAA)) foram produzidos em laboratório e devidamente caracterizados por meio de propriedades físico-químicas, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Foram adotadas duas metodologias de pré-tratamento: Metodologia A – tratamento da biomassa com os LIP's em reator numa proporção de 10% (m/m) a 130°C, 350 rpm, 6h, seguido de tratamento com hidróxido de sódio 2% (80°C, 2h); Metodologia B – inverteu-se a ordem da metodologia A e a temperatura adotada foi de 150°C. Após isso, as biomassas foram caracterizadas via composição química, FTIR, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA). Em seguida, as biomassas tratadas nas metodologias mencionadas foram submetidas à hidrólise ácida, usando-se ácido sulfúrico 64% (m/m) na proporção de 1:10 (g/ml) a 45 °C, por 3 horas. Ao final da hidrólise, a nanocelulose foi neutralizada e caracterizada por meio de potencial zeta, tamanho de partícula e ângulo de contato. Os resultados mostraram que o líquido iônico 2-HEAA foi o mais eficiente em remover frações de lignina e hemicelulose, o que foi comprovado por caracterização química e MEV. Ao se usar a Metodologia B, houve uma deslignificação de 17,4%, redução de 14% de hemiceluloses e ganho de 50,8% de celulose. Além disso, a hidrólise ácida forneceu uma suspensão de nanocelulose estável (potencial zeta de -34,6 mV) com partículas na escala nanométrica e mais resistentes termicamente. Por fim, a suspensão de nanocelulose obtida por essa metodologia foi testada como estabilizante de emulsões óleo em água, demonstrando resultados satisfatórios ao se usar uma concentração de 0,50%, a qual gerou uma emulsão estável por 14 dias (-47,5 mV de potencial zeta e diâmetro médio de 6,23µm).

Palavras-chave: biomassa, líquidos iônicos próticos, nanocelulose.

ABSTRACT

Lignocellulosic materials are promising sources of energy and biomaterials. In this context, the biomass from the mesocarp of coconut, which would naturally be a food residue, can be used to produce nanocellulose. For that, this work proposed approaches for pre-treatment of coconut biomass using protic ionic liquids (PIL's), solvents that have specific characteristics and less impact from the environmental point of view, followed by acid hydrolysis, to obtain nanocellulose suspensions. Thus, three PIL's 2-hydroxy-ethylammonium acetate (2-HEAA), N-methyl-2-hydroxy-ethylammonium acetate (M-2HEAA) and 2-hydroxy-diethylammonium acetate (HDEAA)) were produced in the laboratory and characterized by physicochemical properties, Fourier Transform Infrared Analysis (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR). Two pretreatment methodologies were adopted: Methodology A - biomass treatment with PIL's in a reactor in a proportion of 10% (m/m) at 130°C, 350 rpm, 6h, followed by treatment with 2% sodium hydroxide (80°C, 2h); Methodology B – the order of methodology A was inverted and the temperature adopted was 150°C. After that, the biomasses were characterized by chemical composition, FTIR, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermogravimetric Analysis (TGA). Afterwards, the biomasses treated in the mentioned methodologies were submitted to acid hydrolysis, using sulfuric acid 64% (m/m) in the proportion of 1:10 (g/ml) at 45 °C, for 3 hours. At the end of hydrolysis, the nanocellulose was neutralized and characterized by zeta potential, particle size and contact angle. The results showed that the ionic liquid 2-HEAA was the most efficient in removing lignin and hemicellulose fractions, which was confirmed by chemical characterization and SEM. When using Methodology B, there was a 17.4% delignification, a 14% reduction in hemicelluloses and a 50.8% gain in cellulose. Furthermore, acid hydrolysis provided a stable nanocellulose suspension (zeta potential of -34.6 mV) with particles in the nanometer scale and more thermally resistant. Finally, the nanocellulose suspension obtained by this methodology was tested as a stabilizer for oil-in-water emulsions, showing satisfactory results using a concentration of 0.50%, which generated a stable emulsion for 14 days (-47.5 mV of zeta potential and average diameter of 6.23 μm).

Keywords: biomass, protic ionic liquids, nanocellulose

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | – Estrutura química da celulose | 17 |
| Figura 2 | – Estrutura química da lignina | 20 |
| Figura 3 | – Representação do coco verde e suas partes | 22 |
| Figura 4 | – Estrutura do complexo lignocelulósico e secção transversal da microfibrila | 24 |
| Figura 5 | – Estrutura de LI's da 2ª geração | 28 |
| Figura 6 | – Mecanismo de dissolução da celulose em LI's | 30 |
| Figura 7 | – Estrutura dos íons dos LIP's sintetizados | 39 |
| Figura 8 | – Esquema de pré-tratamento: Metodologia A | 42 |
| Figura 9 | – Esquema de pré-tratamento: Metodologia B | 43 |
| Figura 10 | – FTIR dos LIP's..... | 51 |
| Figura 11 | – Espectro de ¹ H RMN em DMSO-d ₆ para os LIP's | 54 |
| Figura 12 | – Espectro de ¹³ C RMN em DMSO-d ₆ para os LIP's | 55 |
| Figura 13 | – Detalhes do pré-tratamento | 56 |
| Figura 14 | – FTIR para a biomassa de coco usando-se o LIP 2-HEAA (Met.A) | 59 |
| Figura 15 | – FTIR para a biomassa de coco usando-se o LIP M-2HEAA (Met.A) | 60 |
| Figura 16 | – FTIR para a biomassa de coco usando-se o LIP HDEAA (Met.A) | 60 |
| Figura 17 | – FTIR para a biomassa de coco usando-se o LIP 2-HEAA (Met.B) | 61 |
| Figura 18 | – Microscopia Eletrônica de Varredura das biomassas (Met. A) | 62 |
| Figura 19 | – Microscopia Eletrônica de Varredura das biomassas (Met. B) | 63 |
| Figura 20 | – Termogramas das biomassas de coco in natura e após os tratamentos com os LIP's | 64 |
| Figura 21 | – Curvas de dTGA das biomassas de coco in natura e após os tratamentos com os LIP's | 65 |
| Figura 22 | – Distribuição de tamanho de partícula para as nanoceluloses..... | 68 |
| Figura 23 | – Termograma das amostras de nanocelulose | 70 |
| Figura 24 | – Gráficos de dTGA das amostras de nanocelulose | 71 |
| Figura 25 | – MEV das nanoceluloses | 72 |
| Figura 26 | – Foto dos tubos de emulsão no 3ºdia | 73 |
| Figura 27 | – Foto dos tubos de emulsão no 14ºdia | 74 |
| Figura 28 | – Microscopia óptica das emulsões | 75 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabela 1 | – Principais indicadores da produção mundial de coco..... | 21 |
| Tabela 2 | – Composição química da biomassa do coco | 23 |
| Tabela 3 | – Principais métodos de pré-tratamento..... | 25 |
| Tabela 4 | – Revisão bibliográfica de pré-tratamentos com LIP's | 32 |
| Tabela 5 | – Propriedades físico-químicas dos LIP's | 50 |
| Tabela 6 | – Composição química da biomassa de coco | 57 |
| Tabela 7 | – Eventos térmicos das biomassas | 65 |
| Tabela 8 | – Rendimento da hidrólise ácida | 66 |
| Tabela 9 | – Potencial Zeta das suspensões de nanocelulose | 66 |
| Tabela 10 | – Ângulo de contato para as suspensões de nanocelulose | 69 |
| Tabela 11 | – Eventos térmicos das nanoceluloses | 71 |
| Tabela 12 | – Potencial zeta das emulsões | 75 |
| Tabela 13 | – D ₃₂ das emulsões | 76 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 2.1 | Biomassa lignocelulósica | 16 |
| 2.1.1 | <i>Celulose</i> | 16 |
| 2.1.2 | <i>Nanocelulose</i> | 18 |
| 2.1.3 | <i>Hemicelulose</i> | 19 |
| 2.1.4 | <i>Lignina</i> | 20 |
| 2.1.5 | <i>Biomassa de coco</i> | 21 |
| 2.1.6 | <i>Pré-tratamento</i> | 23 |
| 2.2 | Líquidos iônicos | 26 |
| 2.2.1 | <i>Influência dos cátions e ânions</i> | 28 |
| 2.2.2 | <i>Pré-tratamento com Líquidos Iônicos</i> | 29 |
| 2.2.3 | <i>Uso de LIP's no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos</i> | 32 |
| 2.2.4 | <i>Uso de LI's no pré-tratamento da fibra de coco</i> | 34 |
| 2.3 | Emulsões | 35 |
| 2.3.1 | <i>Introdução</i> | 35 |
| 2.3.2 | <i>Emulsões pickering</i> | 36 |
| 3 | METODOLOGIA | 38 |
| 3.1 | Material lignocelulósico | 38 |
| 3.2 | Produção dos Líquidos iônicos práticos (LIP's) | 38 |
| 3.3 | Caracterização dos LIP's | 39 |
| 3.3.1 | <i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i> | 39 |
| 3.3.2 | <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> | 40 |
| 3.3.4 | <i>Propriedades físico-químicas</i> | 40 |
| 3.4 | Métodos de pré-tratamento | 40 |
| 3.4.1 | <i>Metodologia A</i> | 40 |
| 3.4.2 | <i>Metodologia B</i> | 42 |
| 3.5 | Caracterização da biomassa do coco | 43 |
| 3.5.1 | <i>Determinação de Extrativos</i> | 43 |
| 3.5.2 | <i>Determinação de Holocelulose</i> | 44 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.5.3 | Determinação de α-celulose | 45 |
| 3.5.4 | Determinação do teor de lignina insolúvel | 45 |
| 3.5.5 | Teor de cinzas | 46 |
| 3.5.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 46 |
| 3.5.7 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 47 |
| 3.6 | Nanocelulose | 47 |
| 3.6.1 | Hidrólise ácida | 47 |
| 3.6.2 | Caracterização da nanocelulose | 48 |
| 3.6.2.1 | Potencial Zeta e tamanho de partícula | 48 |
| 3.6.2.2 | Ângulo de contato | 48 |
| 3.6.2.3 | Análise Termogravimétrica | 48 |
| 3.7 | Emulsões | 49 |
| 3.7.1 | Preparo das emulsões | 49 |
| 3.7.2 | Potencial Zeta | 49 |
| 3.7.3 | Microscopia Óptica | 49 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 50 |
| 4.1 | Caracterização dos LIP's | 50 |
| 4.1.1 | Propriedades físico-químicas | 50 |
| 4.1.2 | Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para os LIP's | 51 |
| 4.1.3 | Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 52 |
| 4.2 | Caracterização da biomassa do coco | 56 |
| 4.2.1 | Detalhes dos pré-tratamentos | 56 |
| 4.2.2 | Composição química da biomassa de coco | 57 |
| 4.2.3 | Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para biomassa de coco | 58 |
| 4.2.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a biomassa de coco | 61 |
| 4.2.5 | Análise termogravimétrica (TGA) da biomassa de coco | 63 |
| 4.3 | Nanocelulose | 66 |
| 4.3.1 | Potencial Zeta e tamanho de partícula | 66 |
| 4.3.2 | Ângulo de contato | 60 |
| 4.3.2 | Análise termogravimétrica | 69 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.3.3 | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> | 71 |
| 4.4 | Emulsões | 73 |
| 4.4.1 | <i>Estabilidade</i> | 73 |
| 4.4.2 | <i>Potencial Zeta</i> | 74 |
| 4.4.3 | <i>Microscopia Óptica</i> | 75 |
| 5 | CONCLUSÃO | 77 |
| | REFERÊNCIAS | 78 |
| | APÊNDICE A: TABELAS COM AS ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE FTIR PARA A BIOMASSA DE COCO | 85 |
| | APÊNDICE B: ESPECTROS DE FTIR PARA A BIOMASSA DE COCO | 87 |

1 INTRODUÇÃO

Os materiais lignocelulósicos podem ser obtidos de várias fontes como resíduos agrícolas e florestais, culturas energéticas e resíduos alimentares, municipais e industriais. Esses materiais são constituídos majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, que estão dispostos em uma matriz rígida e complexa, difícil de ser degradada em moléculas menores (recalcitrância) (LIMAYEM e RICKE, 2012; LEE *et al.*, 2014).

Dentre as matérias-primas da celulose, pode-se citar a biomassa do coco, sendo o Brasil o 5º maior produtor (2020) de coco (BRAINER; XIMENES, 2020), com cerca de 1,55 bilhões de frutos em 2019 (Sidra – IBGE). Entretanto, o consumo do coco é restrito à água e à polpa, de modo que cerca de 80-85% do peso do coco é resíduo, gerando um problema de cunho ambiental. Diante disso, é necessário desenvolver alternativas para aproveitar esse resíduo (fibras do coco que é um material lignocelulósico) para gerar produtos de valor agregado (ROSA *et al.*, 2002).

Uma das possíveis aplicações seria a transformação da biomassa de coco em nanocelulose. Vale ressaltar que, nas últimas décadas, o interesse pela nanotecnologia tem crescido, principalmente porque as propriedades físicas e/ou químicas dos materiais são potencializadas na escala nanométrica, de modo a fornecer melhor eficiência e desempenho dos materiais (CLARO; JORDÃO, 2018).

Nesse contexto, a nanocelulose destaca-se por apresentar propriedades singulares como: elevada área superficial, baixa densidade, transparência óptica, biodegradabilidade, baixa toxicidade, elevada resistência mecânica (comparável ao kevlar e ao aço) e biocompatibilidade. Essas características tornam esse material uma boa alternativa verde para formar compósitos e biomateriais que podem ser usados em diversas aplicações, como: construção civil, embalagens, indústria automobilística, transportes e aplicações médicas (SIRÓ; PLACKETT, 2010; CLARO; JORDÃO, 2018).

É importante destacar a aplicação recente da nanocelulose como estabilizante de emulsões pickering que é explorada pela indústria de cosméticos e alimentícia e será testada neste trabalho (TANG *et al.*, 2019)

As propriedades da estrutura da nanocelulose irão depender de vários fatores, como matéria-prima da celulose, processo de extração, bem como do tipo

de pré-tratamento usado para fracionar a biomassa lignocelulósica (Rosa *et al.*, 2010).

Para se obter a nanocelulose é necessário realizar uma etapa de pré-tratamento da biomassa usada como matéria-prima. O principal objetivo dessa etapa é acessar as microfibrilas de celulose que estão no interior da matriz lignocelulósica, o que só é possível com a remoção de frações de lignina e hemicelulose (LEE *et al.*, 2014)

Apesar de já existirem vários tipos de pré-tratamento, nas últimas décadas, os pesquisadores têm buscado métodos eficientes e menos impactantes do ponto de vista ambiental. Nessa perspectiva, surgiram os líquidos iônicos (LI's), sais líquidos (ponto de fusão abaixo de 100°C) que podem ser usados como solventes no pré-tratamento da biomassa. Os LI's despertam interesse por apresentarem baixa volatilidade, alta estabilidade térmica e química, baixa toxicidade, baixo custo e pela possibilidade de serem adaptáveis a diferentes aplicações (pela modificação da cadeia de cátions e ânions) (Halder *et al.*, 2019). Neste trabalho, optou-se pelo uso de líquidos iônicos próticos (LIP's), visto que eles são facilmente produzidos em laboratório e possuem baixo custo em relação aos líquidos iônicos apróticos (LIA's)

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o pré-tratamento das fibras do mesocarpo do coco usando diferentes líquidos iônicos próticos (LIP's). E os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- a) Produzir e caracterizar (propriedades físico-químicas, RMN e FTIR) três LIP's derivados de bases de aminas de diferentes cadeias;
- b) Determinar a influência dos diferentes LIP's na eficiência do pré-tratamento por meio de caracterizações da fibra após tratamento (caracterização química, MEV e TGA);
- c) Caracterizar a nanocelulose obtida por hidrólise ácida de fibras de coco pré tratadas com LIP's quanto à estabilidade da suspensão, estabilidade térmica, ângulo de contato e tamanho de partículas;
- d) Determinar o efeito da nanocelulose na estabilização de emulsão óleo em água

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa Lignocelulósica

Segundo Usmani *et al* (2017), biomassa pode ser definida como a massa total de todos os organismos, que geralmente são compostos por matéria orgânica e inorgânica. No entanto, na maioria das vezes, esse termo está relacionado a plantas ou resíduos vegetais, sendo assim, intitulado de biomassa lignocelulósica. Além disso, ela é vista como de grande potencial devido à sua natureza ecológica, baixo custo e ampla disponibilidade.

Limayem e Ricke (2012) e Lee *et al.* (2014) classificaram os principais tipos de biomassa lignocelulósica como: resíduos agrícolas (troncos de palmeira, cachos de frutos vazios, sabugo de milho, palha de milho, bagaço de cana, casca do coco, entre outros); resíduos florestais (coníferas e folhosas); culturas energéticas (gramíneas); resíduos alimentares; e resíduos municipais e industriais (resíduos de papel e madeira de demolição).

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por carboidratos poliméricos (celulose e hemicelulose) e por polímeros aromáticos (lignina). Também contém em menores quantidades pectinas, compostos inorgânicos, proteínas e extrativos (ceras e lipídios). Entretanto, a composição exata irá depender das espécies, do tecido da planta e das condições de crescimento (BRANDT *et al.*, 2013).

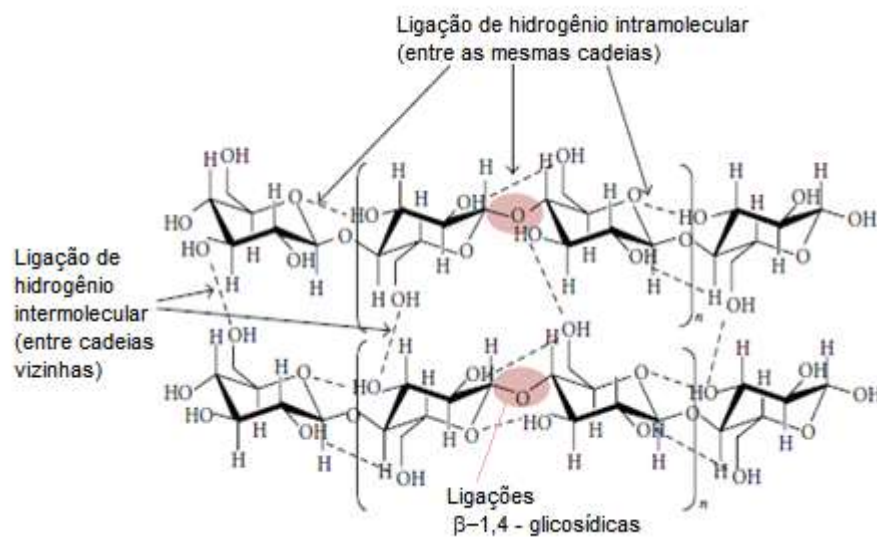
A tendência para o futuro é garantir uma bioeconomia que seja baseada em conceitos de biorrefinaria. A biorrefinaria, por sua vez, engloba um conjunto de operações unitárias e processos a fim de utilizar os constituintes da biomassa para produzir biocombustíveis e outros produtos agregados. O principal foco das pesquisas nessa área é no fracionamento da biomassa e posterior aplicação em biocombustíveis (bioetanol, biodiesel), químicos (vanilina, ácido succínico, entre outros), nanocelulose e biocompósitos (MAGALHÃES, 2017).

2.1.1 Celulose

A celulose é um componente estrutural das paredes celulares das plantas que possui uma longa cadeia linear composta por monômeros de glicose ($C_6H_{10}O$)

unidos por ligações β -1,4-glicosídicas que podem atingir milhares de unidades de glicose em comprimento. Além disso, as extensas ligações de hidrogênio entre as moléculas tornam a estrutura matricial forte e cristalina. Essas ligações cruzadas de numerosos grupos hidroxila constituem as microfibrilas que tornam a molécula mais forte e compacta (EBRINGEROVÁ; HROMÁDKOVÁ; HEINZE, 2005; LIMAYEM E RICKE, 2012). O grau da ordem estrutural dos monômeros irá determinar o grau de cristalinidade da celulose, quanto maior a cristalinidade, mais difícil a biodegradação se torna. Na parede celular da planta, essas microfibrilas altamente organizadas estão conectadas umas às outras por meio da hemicelulose e revestidas pela lignina (ROSATELLA, AFONSO, 2015) A Figura 1 representa a estrutura química das cadeias de celulose.

Figura 1 - Estrutura química da celulose



Fonte: Lee *et al* (2014) (adaptado)

A celulose é o componente presente em maior quantidade em torno de 35-50%, dependendo do tipo de biomassa (BRANDT *et al.*, 2013). Existem seis formas alomórficas de celulose, sendo a forma I naturalmente predominante e a forma II é a termodinamicamente mais estável (USMANI, 2017).

2.1.2 Nanocelulose

Segundo Lin e Dufresne (2014), a nanocelulose pode ser descrita como um produto ou extrato da celulose nativa (oriunda principalmente de plantas, animais e bactérias) que são compostos por estruturas em escala nanométrica (pelo menos uma das dimensões < 100 nm). Conforme Klemm *et al* (2011), a nanocelulose pode ser classificada em 3 tipos: (1) nanocristais de celulose (NCC) que também são chamados de celulose nanocristalina ou *nanowhiskers* de celulose; (2) nanofibrilas de celulose (NFC) também intituladas de celulose microfibrilada (MFC) ou nanofibras de celulose; (3) celulose bacteriana (BC) ou celulose microbiana.

Quanto aos métodos de obtenção de nanocelulose, eles consistem em converter moléculas de celulose de grandes unidades em unidades menores. No caso da celulose nanofibrilada é usada uma estratégia de desestruturação mecanicamente induzida, que envolve etapas de homogeneização a altas pressões e/ou moagem antes e/ou após tratamentos químicos ou enzimáticos. As NFC costumam ter diâmetro de 5-60 nm e comprimento de vários micrometros. Já para a produção de nanocristais de celulose, geralmente, uma estratégia de desestruturação quimicamente induzida é usada, tal como hidrólise ácida, com o objetivo de remover as regiões amorfas e preservar a estrutura cristalina. As NCC apresentam diâmetros da ordem de 5-70 nm e comprimento de 100-250 nm. Por fim, a nanocelulose bacteriana é tipicamente sintetizada a partir de bactérias, como *Acetobacter xilina*, e apresentam diâmetro de 20-100 nm e diferentes tipos de redes de nanofibras (KLEMM *et al.*, 2011; LIN e DUFRESNE, 2014).

Segundo Siró e Plackett (2010), a produção de fibras de celulose em nanoescala e o interesse de sua aplicação em materiais compósitos despertam crescente atenção por causa das propriedades singulares desses compostos tais como: alta resistência e rigidez, alta área superficial específica, propriedades reológicas, baixa densidade e biodegradabilidade, renovabilidade e biocompatibilidade (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; ROSA *et al.*, 2010; LIN; DUFRESNE, 2014).

Devido a essas excelentes propriedades, a nanocelulose é cotada para ser usada em diversas aplicações, como: indústria de embalagens (plástico), indústria automobilística (material de reforço), material compósito (ferrovias, aeronaves, sistemas de irrigação, móveis e artigos esportivos), biomedicina e como estabilizante de emulsões. (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; LIN; DUFRESNE, 2014).

Em 2019, o mercado de nanocelulose (NFC e NCC) foi cerca de 146,7 milhões de dólares com uma previsão de crescimento de CAGR (Compound Annual Growth Rate) de 21,4% no período de 2020-26 (PULIDINDI; PANDEY, 2021). No entanto, poucas empresas conseguem comercializar a nanocelulose e seus produtos de alto valor agregado com sucesso, como, por exemplo: Cellink, GrowInk e GrowDex (YU et al., 2021).

Um dos maiores obstáculos para a comercialização da nanocelulose em larga escala é o alto gasto de energia para a desintegração mecânica das fibras em nanofibras, envolvendo várias etapas. Devido a isso, pesquisadores têm investido na combinação de métodos químicos (pré-tratamento) com técnicas mecânicas para aumentar a eficiência da redução de tamanhos antes da homogeneização, o que ajuda a diminuir o consumo de energia (DUFRESNE, 2013; LEE *et al.*, 2014).

Nascimento (2014) avaliou diferentes rotas de obtenção de nanocelulose da fibra do coco após pré-tratamento das fibras com acetossolv+branqueamento: hidrólise com ácido sulfúrico (43,2% m/m), hidrólise com ácido sulfúrico (60% m/m), hidrólise com persulfato de amônio (1M) e ultrassom de alta intensidade. Como resultado, a nanocelulose obtida por ultrassom foi a que apresentou maior estabilidade térmica e índice de cristalinidade.

Almeida (2015) avaliou diferentes métodos de pré-tratamento para a biomassa de coco: merceirização + branqueamento com clorito de sódio, merceirização + branqueamento com peróxido de hidrogênio e acetossolv + branqueamento com peróxido de hidrogênio. Após isso, as biomassas tratadas foram submetidas à hidrólise ácida, obtendo-se nanocristais de celulose com lignina residual em diferentes concentrações, reflexo dos diferentes métodos de pré-tratamento utilizados.

2.1.3 Hemicelulose

A hemicelulose é uma classe heterogênea de polímeros que representa, em geral, de 15 a 35% da composição da biomassa vegetal. É composta por hexoses (D-glicose, D-galactose e D-manose), bem como pentose (D-xilose e L-arabinose) e pode conter ácidos açucarados (ácidos urônicos), tais como os ácidos D-glucurônico, D-galacturônico e metilgalacturônico. Uma vez que a hemicelulose possui grau de polimerização menor que a celulose, possui estrutura amorfa e pode

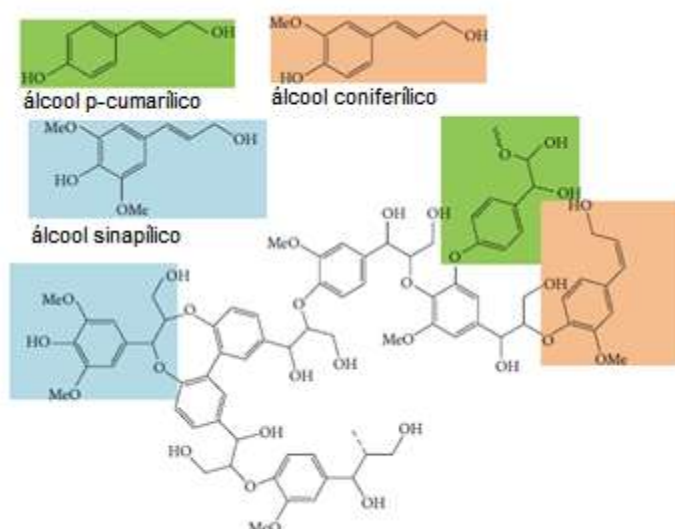
ser hidrolisada com mais facilidade (GÍRIO *et al.*, 2010; USMANI, 2017; LIMAYEM E RICKE, 2012).

É importante ressaltar que para aumentar a acessibilidade da celulose, grandes quantidades de hemicelulose devem ser removidas, visto que ela recobre as microfibrilas da celulose e limita a disponibilidade da fibra para hidrólise (HIMMEL *et al.*, 2007; MOOD *et al.*, 2013).

2.1.4 Lignina

A lignina, por sua vez, é um biopolímero aromático e rígido unido por ligações covalentes a xilanos (porção de hemicelulose), conferindo rigidez e alto nível de compactação à parede celular da planta. As ligninas são heteropolímeros constituídos por três monômeros de álcool hidroxicinamil (álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico), conforme a estrutura mostrada na Figura 2. Esses monômeros se diferenciam pelo número de grupos metoxi no anel benzênico e a quantidade deles depende basicamente do tipo de biomassa (LIMAYEM E RICKE, 2012; USMANI, 2017; Lee *et al.*, 2014).

Figura 2 - Estrutura Química da lignina



Fonte: Lee *et al* (2014) (adaptado)

Além disso, a lignina atua como uma barreira protetora para a permeabilidade e resistência das células vegetais contra ataques microbianos e,

assim, impede a destruição das células vegetais, por isso, é necessário que a lignina seja retirada para expor as microfibrilas de celulose e melhorar a etapa de hidrólise (Lee *et al.*, 2014).

2.1.5 Biomassa de coco

Cocos nucifera é uma espécie cultivada em cerca de 90 países, tendo como principal destinação a produção de óleo e copra (polpa seca usada para produção de óleo e coco desidratado). Os principais produtores mundiais são: Indonésia, Filipinas, Índia, Sri Lanka e Brasil, que apesar de estar na 5ª posição, é o que apresenta a mais elevada produtividade, conforme mostra a Tabela 1. Nacionalmente, a Região Nordeste é a maior produtora com 82,9% da área e 74,0% da produção nacional. Os estados com maior produção são Bahia, Sergipe e Ceará, em ordem decrescente. Além disso, é importante destacar que o principal direcionamento da produção nacional é para coco *in natura*, coco ralado, leite de coco, óleo de coco e água de coco, diferenciando-se nesse aspecto dos maiores produtores mundiais (BRAINER, 2018).

Tabela 1: Principais indicadores da produção mundial de coco

| Principais produtores mundiais | Área colhida | | | Quantidade produzida | | | Rendimento | | |
|--------------------------------|--------------|-------|-------|----------------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| | mil hectares | | | milhões de toneladas | | | kg/há | | |
| | 2010 | 2016 | 2017 | 2010 | 2016 | 2017 | 2010 | 2016 | 2017 |
| Indonésia | 2980 | 3150 | 3260 | 18 | 17,96 | 18,98 | 6040 | 5703 | 5823 |
| Filipinas | 3576 | 3565 | 3612 | 15,51 | 13,83 | 14,05 | 4337 | 3878 | 3889 |
| Índia | 1896 | 2082 | 2081 | 10,84 | 11,17 | 11,47 | 5718 | 5367 | 5512 |
| Sri Lanka | 395 | 409 | 409 | 1,99 | 2,52 | 2,58 | 5041 | 6166 | 6293 |
| Brasil | 275 | 216 | 234 | 2,84 | 2,65 | 2,34 | 10336 | 11320 | 10863 |
| Total mundial | 11782 | 12165 | 12339 | 60,37 | 59,75 | 61,1 | 5124 | 4912 | 4952 |

Fonte: Adaptado de Brainer (FAOSTAT, 2018)

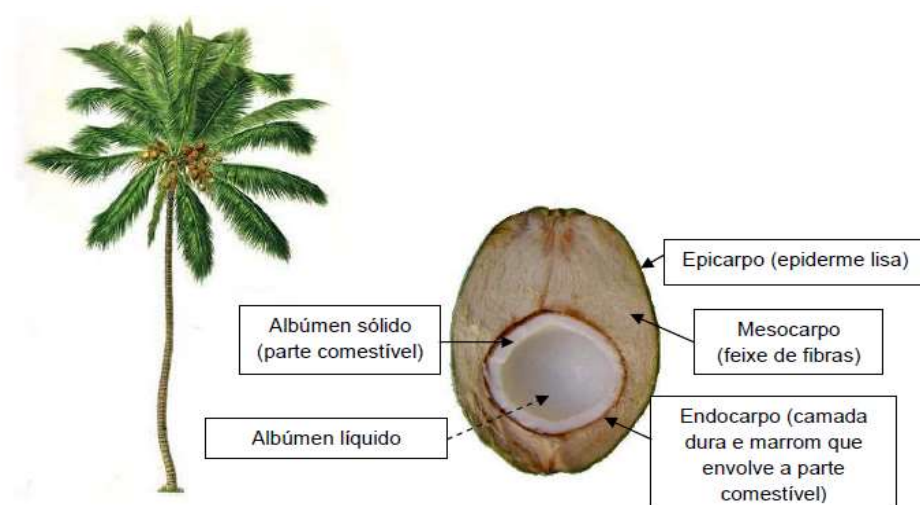
Convém destacar que as indústrias de processamento de coco, verde ou maduro, geram grandes quantidades de resíduos. No caso do coco maduro, as cascas, geralmente, são aproveitadas em caldeiras como combustível ou são processadas para beneficiamento das fibras. Já no caso do coco verde (usado para

consumo da água), a casca que corresponde a 80-85% do peso bruto do fruto geralmente é descartada (ROSA *et al.*, 2002).

Desse modo, o desenvolvimento de alternativas de aproveitamento da casca do coco verde favorece a redução dos resíduos sólidos e proporciona uma nova opção de rendimento aos sítios de produção (ROSA *et al.*, 2002). A proposta do presente trabalho é utilizar essa fibra do coco verde para a produção de nanocelulose, de modo a agregar valor ao que inicialmente seria um mero resíduo.

O coco verde pode ser dividido em 4 partes: albúmen, que é representada a parte comestível do coco; endocarpo, camada rígida que envolve o albúmen; mesocarpo, parte fibrosa, de onde provém a biomassa de coco; e epicarpo, referente à parte externa da casca do coco. Esse esquema está representado na Figura 3.

Figura 3 - Representação do coco verde e suas partes



Fonte: Benassi (2006)

A Tabela 2 apresenta alguns resultados de composições químicas para a biomassa das fibras do coco verde por diferentes autores.

Tabela 2: Composição química da biomassa do coco

| Composição química da fibra (%) | | | Referências |
|---------------------------------|--------------|---------|-------------------------------|
| Celulose | Hemicelulose | Lignina | |
| 32,50 | NI | 37,00 | Rosa et al. (2010) |
| 45,93 | NI | 43,14 | Brígida et al. (2010) |
| 35,00 | 22,00 | 36,00 | Nascimento et al. (2014) |
| 32,60 | 23,80 | 18,40 | Zakaria, Idris e Alias (2017) |
| 46,30 | 18,50 | 32,90 | Cheng et al. (2019) |

*NI = não informado

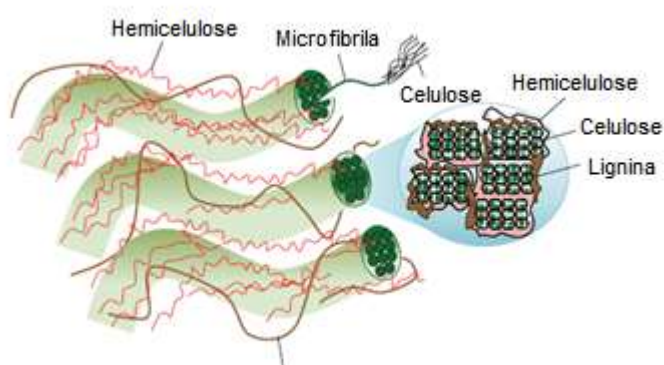
Fonte: Elaborada pela autora.

Essas diferenças na composição podem ser devido a diferentes fatores como: localização geográfica, idade, variedade, condições climáticas, entre outros. Sendo de suma importância a caracterização química e das propriedades físicas das fibras para se saber a aplicação mais adequada (JAYAPRABHA; BRAHMAKUMAR; MANILAL, 2011).

2.1.6 Pré-tratamento

A resistência natural das paredes celulares das plantas à desconstrução molecular é chamada de “recalcitrância da biomassa”. Isso porque a biomassa vegetal possui mecanismos químicos e estruturais para dificultar os ataques de animais e microorganismos aos seus açúcares estruturais (HIMMEL *et al.*, 2007). Celulose, hemicelulose e lignina estão interconectadas umas às outras por meio de numerosas interações covalentes e não-covalentes, dando origem a uma estrutura complexa (USMANI, 2017), como pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura do complexo lignocelulósico e secção transversal da microfibrila



Fonte: Lee *et al.* (2014) (adaptado)

Segundo Lee *et al.* (2014) vários fatores contribuem para a recalcitrância da biomassa, são eles: a alta quantidade de lignina; a proteção da celulose pela lignina; o revestimento da celulose pela hemicelulose; a alta cristalinidade e o alto grau de polimerização da celulose; a baixa acessibilidade da área superficial da celulose; e a forte resistência das fibras.

A fim de superar essa recalcitrância da biomassa, uma etapa de pré-tratamento é realizada, visando o fracionamento do complexo lignocelulósico em celulose, hemicelulose e lignina e o aumento da área superficial e da porosidade da celulose para posterior hidrólise. Assim, o pré-tratamento desfaz a rigidez macroscópica da biomassa e diminui as barreiras físicas ao transporte de massa (HALDER *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2014; HIMMEL *et al.*, 2007)

Rosatella e Afonso (2015) enumeraram os principais objetivos de se realizar um pré-tratamento: produzir sólidos digeríveis que aumentarão os rendimentos de açúcares durante a hidrólise enzimática (quando o objetivo final for a produção de biocombustíveis); minimizar a formação de inibidores para as etapas subsequentes; recuperar a lignina para convertê-la em moléculas que tenham valor agregado; e ser rentável. Lee *et al.* (2014) completa o raciocínio afirmando que se deve minimizar a produção de resíduos tóxicos e perigosos e evitar a degradação das estruturas ou a perda de celulose, hemicelulose e lignina.

Os pré-tratamentos podem ser classificados em quatro grupos: físicos, biológicos, químicos e físico-químicos. Os tratamentos físicos, tais como moagem, ultrassom e micro-ondas, geralmente aumentam a área da superfície e reduzem o

tamanho das partículas da biomassa. Além disso, eles conduzem à diminuição do grau de polimerização e descristalização da matéria-prima. Geralmente, são usadas combinações de pré-tratamentos físicos e outros pré-tratamentos. Os tratamentos biológicos usam vários microrganismos, como fungos marrons, brancos e lignolíticos. Durante o processo, os microrganismos produzem enzimas que degradam a estrutura lignocelulósica. Esses métodos de pré-tratamento alteram notavelmente a estrutura química e física da biomassa, o que melhora a hidrólise. Em contrapartida, os tratamentos químicos utilizam ácidos, álcalis ou solventes orgânicos para tratar a biomassa. Os tratamentos físicos-químicos, como sugere o nome, combinam tratamentos físicos e químicos, tais como explosão a vapor, explosão da fibra com amônia (AFEX) e o hidrotérmico (HALDER *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2014; MOOD *et al.*, 2013).

Lee *et al.* (2014) afirmam que os tratamentos químicos são as tecnologias mais populares de pré-tratamento no isolamento de fibras de celulose a nanocelulose porque é o método mais eficiente e rentável para a desconstrução de biomassa com condições menos severas.

Como o foco desse trabalho é o pré-tratamento usando líquidos iônicos, os outros métodos não serão discutidos em detalhes, porém, a Tabela 3 apresenta as principais vantagens e desvantagens para alguns deles.

Tabela 3: Principais métodos de pré-tratamento

| Pré-tratamento | | |
|---|--|---|
| Método | Vantagens | Desvantagens |
| Moagem | Aumento da área superficial; Diminuição da cristalinidade | Alto custo energético; não remove lignina |
| Microbiano (principalmente fungos) | Aumento da área superficial; redução da cristalinidade; alta remoção de lignina; sem requerimento de reagentes e necessidade de reciclagem | Elevado tempo de processo; necessidade de grande espaço para o processo; necessidade contínua de controle do crescimento dos microrganismos |
| Organosolv | Remove grande quantidade de lignina; diminuição do grau de cristalinidade e aumento da área superficial | Alto custo com solventes; caráter volátil dos solventes - riscos de operação; alto consumo energético; alto custo na recuperação de subprodutos |

| | | |
|--|--|---|
| Alcalino | Condições operacionais amenas; não exige reatores complexos; solubilização de lignina e grupos acetil | Alguns tratamentos exigem longos tempos de residência (dias); necessidade de neutralização da biomassa tratada; não gera compostos tóxicos; não inibe a fermentação |
| Ácido | Solubilização de hemiceluloses a aumento da acessibilidade da celulose; Redução moderada de lignina | Corrosão; toxicidade dos reagentes; formação de inibidores à fermentação; necessidade de um eficiente sistema de recuperação do ácido |
| Explosão a vapor | Aumento da área superficial com solubilização de hemicelulose; remoção moderada de lignina; baixo custo energético | Geração de componentes tóxicos; alta inibição à fermentação |
| Hidrotérmico | Aumento da área superficial com alta solubilização de hemicelulose; remoção baixa de lignina; não requer reagentes; baixa formação de componentes tóxicos e baixa inibição à fermentação | Exigência de grande demanda energética e de água |
| Expansão da fibra com amônia (AFEX) | Aumento da área superficial com moderada solubilização de hemicelulose; alta redução da cristalinidade da celulose; alta remoção de lignina; baixa geração de compostos tóxicos | Alto custo de reagentes; alto custo energético |

Fonte: Adaptado de Mood *et al* (2013) e Halder *et al* (2019)

2.2 Líquidos iônicos

Líquidos iônicos (LI's) podem ser definidos, de forma geral, como sais que possuem ponto de fusão abaixo de 100°C, sendo que, em sua maioria, são líquidos a temperatura ambiente (SUN *et al.*, 2011). Além disso, muitos LI's apresentam algumas propriedades interessantes para a aplicação como solventes, tais como: não inflamabilidade, pressão de vapor baixa ou desprezível e estabilidade química e térmica. Convém destacar que as propriedades físicas e químicas dos LI's podem ser ajustadas para uma aplicação específica variando-se as combinações de cátions e ânions, de modo que podem ser considerados solventes projetáveis (MARSH; BOXALL; LICHTENTHALER, 2004; SUN *et al.*, 2011; HALDER *et al.*, 2019).

Os líquidos iônicos são considerados uma alternativa aos solventes orgânicos voláteis, visto que apresentam baixas pressões de vapor, no entanto, alguns deles apresentam toxicidade semelhante aos solventes tradicionais

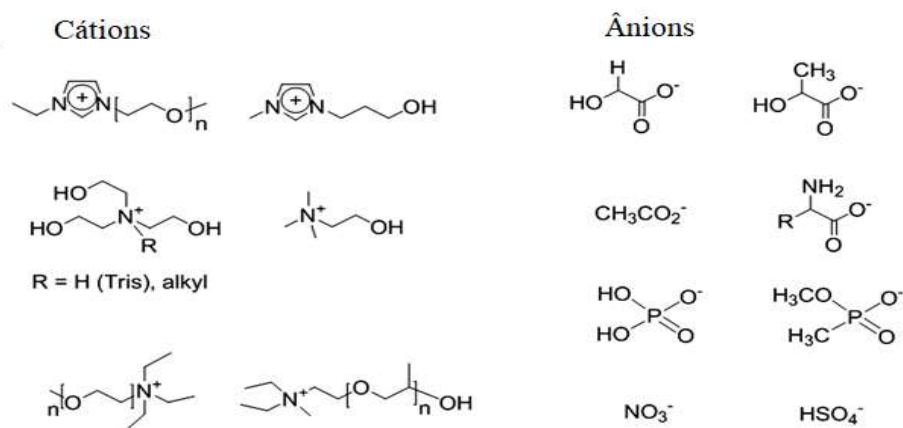
(MALLAKPOUR; DINARI, 2012). Apesar disso, os LI's têm alto potencial para serem usados no pré-tratamento da biomassa com eficiência energética dadas as características de baixa volatilidade, perfil de emissão, reciclabilidade e propriedades ajustáveis (HALDER *et al.*, 2019)

Os LI's podem ser divididos em 1^a e 2^a geração. A 1^a geração, também conhecida como líquidos iônicos apróticos (LIA's), é representada por cátions quaternários de amônio em conjunto com ânions relativamente caros e sua síntese é feita por meio da transferência de um grupo alquil para o sítio de nitrogênio da base através de reações SN₂, tendo alto custo de produção (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010). Além disso, os LIA's, principalmente os derivados de cátions imidazólio, exibem alta toxicidade para uma variedade de organismos aquáticos e são pouco biodegradáveis (SHELDON, 2015).

Já a 2^a geração, representada pelos líquidos iônicos próticos (LIP's), surgiu pela necessidade de se buscar LI's mais baratos, mais biodegradáveis e menos tóxicos. Os LIP's são caracterizados pela presença de um próton na cadeia da amina do cátion e sua síntese envolve a transferência direta de prótons de um ácido de Brønsted para uma base (ou uma base de Brønsted). Eles apresentam a vantagem de serem econômicos e facilmente preparados, pois sua formação não envolve a formação de subprodutos residuais, além disso, exibem melhor biodegradabilidade e menor toxicidade do que os sais quaternários correspondentes de amônio (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010; SHELDON, 2015). Alguns cátions e ânions de LI's da 2^a geração estão representados na Figura 5.

Pin *et al.* (2019) avaliaram que o custo dos LI's é de 2,50 - 50 \$/kg, no entanto, os LIP's podem custar de 0,5 - 1,0 \$/kg, desde que seja considerada uma taxa de 99% de reaproveitamento no processo de pré-tratamento. Desse modo, o preço dos LIP's é um pouco acima do relatado para o etanol (0,69 \$/kg) que costuma ser usado em processos clássicos de pré-tratamento como o organosolv. Entretanto, convém destacar que a valorização de co-produtos, que podem ser obtidos no processo, como a lignina, por exemplo, pode vir a compensar o custo da tecnologia empregada.

Figura 5 - Estruturas de LI's da 2ª geração



Fonte: Sheldon (2015)

2.2.1 Influência dos cátions e ânions

Como já foi mencionada, uma das maiores vantagens dos LI's é a possibilidade de ajustar suas propriedades por meio da escolha de diferentes ânions e cátions. Nesse contexto, várias pesquisas analisaram a influência dos ânions e dos cátions na dissolução da biomassa.

O ânion cloreto foi um dos primeiros a ser cotado para solubilizar a biomassa, visto que apresenta tamanho pequeno e forte eletronegatividade, o que consistiria em boa vantagem (DADI; VARANASI; SCHALL, 2006). No entanto, os LI's a base de cloreto apresentam altos pontos de fusão (70°C para o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio), o que pode ser visto como uma desvantagem técnica e possivelmente limitar a aplicação (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010). Além disso, esses LI's apresentam alta viscosidade e higroscopicidade, o que dificulta seu manuseio (ZHAO *et al.*, 2008) e a altas temperaturas produz alguns organo-halogenetos que contêm toxicidade e perigosidade incertas (GORMAN-LEWIS; FEIN, 2004).

Assim, novos ânions foram estudados para substituir o cloreto com a condição de possuírem viscosidade e pontos de fusão mais baixos e com polaridade suficiente para realizar o processo. Desse modo, surgiram LI's à base de formato, acetato e fosfato, mostrando potencial interessante de dissolver a celulose em condições amenas (CAO *et al.*, 2009; OLIVER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010). O líquido iônico aprótico, [Emim][Ac] (acetato de 1-etil-3-metilimidazólio), foi

considerado uma alternativa interessante devido às suas características de menor ponto de fusão, menor viscosidade e menos tóxico em relação aos LI's de cloreto, sendo hoje um dos LI's mais estudados para dissolução de celulose.

Zhao *et al.* (2012) investigou, por meio de simulação, a influência do tamanho das cadeias dos cátions na dissolução da biomassa. Eles concluíram que a presença de longas cadeias alquílicas nos cátions pode aumentar o impedimento estérico e dificultar que o ânion interaja com a celulose, diminuindo assim, a capacidade de dissolução dos LI's.

Recentemente, têm-se publicado vários estudos usando LIP's de baixo custo produzidos a partir de ácidos carboxílicos e aminas com potencial de extrair boas quantidades de lignina da biomassa lignocelulósica (ACHINIVU *et al.*, 2014; ANDRADE NETO *et al.*, 2016; REIS *et al.*, 2017; ROCHA *et al.*, 2017; RIBEIRO; LIMA; MORANDIM-GIANNETTI, 2017; MIRANDA *et al.*, 2019; PIN *et al.*, 2019).

2.2.2 Pré-tratamento com Líquidos Iônicos

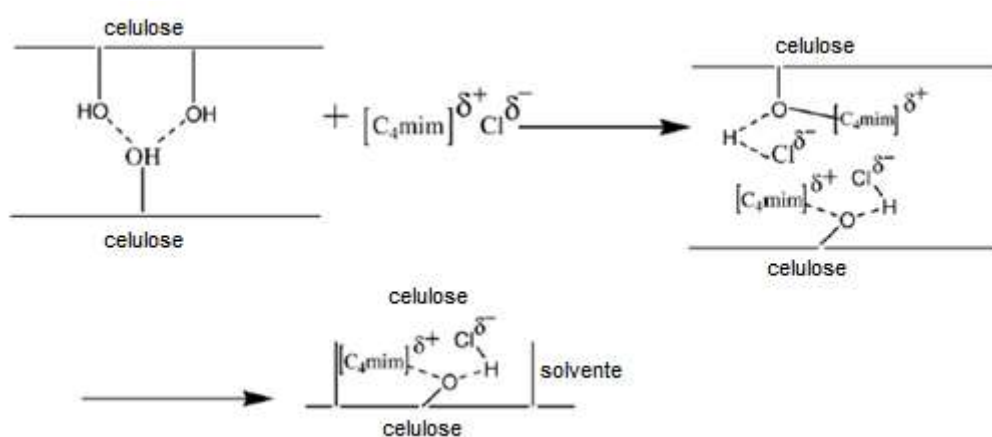
Segundo Brandt *et al.* (2013) existem duas abordagens distintas que usam LI's para desconstrução da biomassa. A primeira delas, chamada de Processo de Dissolução, envolve a solubilização completa da biomassa. Já a segunda abordagem, conhecida como Ionosolv, envolve o rompimento de ligações químicas e solubilização parcial da hemicelulose e lignina, permanecendo a celulose insolúvel.

As propriedades mais relevantes dos LI's para a dissolução e modificação funcional da celulose são suas características polares (parâmetro de Kamlet-Taft), a basicidade do ânion e sua habilidade de gerar ligações de hidrogênio. Entretanto, a mais importante delas é a capacidade do ânion de formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas das moléculas de celulose (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010).

Alguns estudos demonstraram por meio da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) que o ânion do LI atua como receptor de ligação de hidrogênio (ou centro doador de elétrons) e interage com os grupos hidroxilas da celulose de maneira estequiométrica para formar um complexo “doador de elétrons - receptor de elétrons” (REMSING *et al.*, 2006; FENG; CHEN, 2008), como pode ser visto na Figura 6. Acredita-se que o ânion tenha uma influência muito superior ao

cátion no processo de dissolução, de modo que o cátion atua apenas como um centro receptor de elétrons. Com a formação do complexo citado, a rede de ligações de hidrogênio nos monômeros glicosídicos é quebrada, resultando na solubilização da biomassa (FENG; CHEN, 2008; OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010)

Figura 6 - Mecanismo de dissolução da celulose em LI's



Fonte: Feng e Chen (2008) (adaptado)

Geralmente, o processo de pré-tratamento com LI's envolve as seguintes etapas: no estágio inicial a biomassa lignocelulósica é adicionada ao LI em uma determinada proporção de sólido/líquido e é tratada sob uma temperatura específica, durante um tempo determinado, frequentemente com agitação do meio; durante esse tempo ocorre a dissolução das frações da biomassa, que pode ser total ou parcial; em seguida, ocorre a etapa de regeneração da celulose tratada, em que é adicionado ao sistema um antissolvente (que pode ser água, etanol, acetona), que tem por finalidade precipitar a fração rica em celulose; após isso, a fração de biomassa regenerada é separada por filtração ou centrifugação e lavada para retirar os resíduos de solvente; o licor de LI e frações de lignina/hemicelulose é geralmente lavado com água, a fim de promover a separação da lignina e LI, seguido de centrifugação e posterior purificação do LI (LOPES *et al.*, 2013; HALDER *et al.*, 2019).

Estudos de pré-tratamento da biomassa com LI's pontuam alguns parâmetros de condições do processo que são importantes para se obter uma boa

eficiência de fracionamento do complexo lignocelulósico (LOPES *et al.*, 2013; ROSATELLA; AFONSO, 2015):

a) Tamanho da partícula: em teoria, um menor tamanho de partícula promove um aumento da área superficial disponível e facilita a difusão do LI no material lignocelulósico (BRANDT *et al.*, 2013), embora o tamanho ideal vá depender do tipo de biomassa e do LI escolhido (BAHCEGUL *et al.*, 2012). Ainda que a redução da partícula melhore a eficiência do tratamento, é uma operação questionável do ponto de vista de sustentabilidade devido aos altos custos envolvidos (Sun *et al.*, 2009).

b) Tipo e carga de biomassa no LI: o grau de recalcitrância é influenciado pelo tipo de biomassa, idade, tempo de colheita e condições de secagem de armazenamento, bem como diferentes características físicas e químicas (composição, área superficial acessível, cristalinidade) (LI *et al.*, 2010). Quanto à carga de biomassa, baixas concentrações favorecem a dispersão das moléculas no solvente e fornecem altas taxas de dissolução e regeneração. É óbvio que se deseja usar o máximo de massa de biomassa para uma quantidade fixa de LI, sem comprometer a eficiência do processo, no entanto, altas cargas de sólido podem ocasionar problemas de agitação e limitar a transferência de massa (LOPES *et al.*, 2013).

c) Temperatura: o aumento da temperatura promove o inchaço e a desintegração das matrizes dos biopolímeros, isso ocorre por causa da diminuição da viscosidade do LI, permitindo uma melhor difusão e ocasionando a quebra das ligações de hidrogênio presentes na biomassa. Entretanto, deve-se ter cuidado para que a alta temperatura não cause a degradação da celulose e, conseqüentemente, diminua a quantidade de material recuperado (SUN *et al.*, 2009).

d) Tempo: o tempo de duração do pré-tratamento está fortemente conectado à temperatura usada. Esperam-se bons resultados usando-se altas temperaturas e curtos tempos ou usando-se baixas temperaturas e tempos de reação mais longos (LOPES *et al.*, 2013). Longos tempos de reação favorecem a extração da lignina, no entanto, quando combinados com altas temperaturas, podem decompor e dissolver a lignina, prejudicando a quantidade e a qualidade da lignina recuperada (TAN; LEE, 2012).

O tratamento com LI's apresentam como vantagens em relação a outros métodos: condições mais brandas de processo e reagentes menos perigosos,

considerados verdes (devido à baixa pressão de vapor) e recicláveis. Como desvantagens alguns pesquisadores citam a incompatibilidade dos LI's com a enzima celulase (levando à sua desativação), alta viscosidade dos LI's e as baixas cargas de sólidos usadas, o que acarreta alto gasto de LI's (a maioria dos LI's usados comercialmente são apróticos, logo, apresentam alto custo) (MOOD *et al.*, 2013).

2.2.3 Uso de LIP's no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos

Nos parágrafos seguintes é feita uma revisão de literatura sobre o uso de LIP's no pré-tratamento de diferentes tipos de biomassa lignocelulósica. Além disso, na Tabela 4 contém um resumo dos principais pontos dessa revisão.

Tabela 4: Revisão bibliográfica de pré-tratamentos com LIP's

| Líquido iônico | Biomassa | Temperatura | Tempo | % Remoção de lignina | Referência |
|--|--------------------------|-------------|-------|---------------------------------|-------------------------------|
| [Py][Ac], [Mim][Ac] e [Pyrr][Ac] | Palha de milho | 90°C | 24h | 70% para o [Pyrr][Ac] | Achinivu <i>et al.</i> (2014) |
| 2-HEAA | Bagaço do caju | 130°C | 24h | 82,10% | Reis <i>et al.</i> (2017) |
| 2-HEAA, HDEAA, 2-HEAH e HDEAH. | Bagaço de cana de açúcar | 150 °C | 3,5h | 46,30% | Rocha <i>et al.</i> (2017) |
| (HBIMHSO ₄), (HMIMHSO ₄), (TEAHSO ₄) e (TEAMeSO ₃) | Algodão | 120°C | 4h | 35% para o HBIMHSO ₄ | Semerci e Güler (2018) |
| 11 LIP's diferentes | Bagaço de cana | 160°C | 3h | não informado | Pin <i>et al.</i> (2019) |
| 12 LIP's diferentes | Coroa do abacaxi | 100°C | 1h | 79,8% para o 2HEAPr | Miranda <i>et al.</i> (2019) |

Fonte: Autoria própria

Achinivu *et al.* (2014) estudaram o pré-tratamento da palha de milho com três diferentes LIP's, acetato de piridínio [Py][Ac], acetato de 1-metilimidazólio [Mim][Ac] e acetato de pirrolidínio [Pyrr][Ac], sob aquecimento (90°C) e agitação durante 24h. O LI [Pyrr][Ac] obteve o melhor desempenho extraindo mais de 70% da lignina.

Reis *et al.* (2017) avaliaram o pré-tratamento do bagaço do caju com acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAA) usando 3 metodologias diferentes, seguido de hidrólise enzimática. A maior remoção de lignina e melhor digestibilidade foram obtidas pelo método realizado em estufa a 130°C durante 24h com carga de sólidos de 8,7% (m/m). O teor de lignina reduziu de 42,28% para 7,57%.

Rocha *et al.* (2017) avaliaram a influência do comprimento da cadeia de cátions e ânions no pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar, seguido de

hidrólise enzimática. Eles testaram 4 LIP's: acetato de 2-hidroxi-etilamônio, acetato de 2-hidroxi-dietilamônio, hexanoato de 2-hidroxi-etilamônio e hexanoato de 2-hidroxi-dietilamônio, as condições de processo usadas foram rotaevaporador, 3,5 h, 150 rpm, 73,3 KPa, carga de sólidos de 5% (m/m) e 4 temperaturas distintas (75, 100, 125 e 150°C). O melhor resultado foi obtido para acetato de 2-hidroxi-etilamônio a 150°C atingindo-se uma conversão de 75,25% de glicose. Os autores também avaliaram o *scale-up* do processo e obtiveram um resultado superior (77,4% de glicose) à escala de laboratório, com a vantagem de aumentar a carga de sólidos para 10% (m/m).

Semerci e Güler (2018) pesquisaram o pré-tratamento de pedúnculos de algodão com diferentes LIP's: hidrogenossulfato de 1-butylimidazólio (HBIMHSO₄), hidrogenossulfato de 1-metylimidazólio (HMIMHSO₄), hidrogenossulfato de trietilamônio (TEAHSO₄) e metanossulfonato de trietilamônio (TEAMeSO₃), sob condições de 120°C, durante 4h, usando carga de sólidos de 15%(m/m). O melhor resultado obtido foi para o HBIMHSO₄, que mostrou maior extração de lignina (35%) e maior rendimento de glicose (84%).

Pin *et al.* (2019) testaram o desempenho de 11 LIP's (combinações de aminas com diferentes cadeias com ácido acético e ácido sulfúrico) no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, seguido de hidrólise enzimática. Os tratamentos foram realizados em um reator com aquecimento (as temperaturas foram específicas para cada LI: 10°C abaixo da degradação térmica dos acetatos e 120°C para os derivados de ácido sulfúrico), com tempos variáveis e carga de sólidos de 10% (m/m). Os LI's com acetato foram mais eficientes, gerando rendimentos de 72,1% de glicose e 45,9% de xilose para o N-metil-2-hidroxi-etilamônio [Me(NH₂)(CH₂)₂OH][OAc] a 160°C por 3h.

Miranda *et al.* (2019) estudaram o pré-tratamento da biomassa oriunda da coroa do abacaxi usando 12 diferentes combinações de LIP's (ácidos acético, propílico, butílico e pentanóico; bases: monoetanoamina, dietanoamina e metil-monoetanoamina). Os ensaios foram realizados a 100°C, durante 1h, com 3%(m/m) de carga de sólidos. O melhor resultado foi obtido por propionato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAPr), removendo 79,8% da lignina. A justificativa usada pelos autores para o pré-tratamento foi o uso posterior da fibra pré-tratada para imobilização de enzimas.

2.2.4 Uso de LI's no pré-tratamento da fibra do coco

Existem poucas publicações na literatura sobre o pré-tratamento da fibra de coco (ou da casca do coco) com LI's. Além disso, não foi encontrado, até o presente momento, a título de conhecimento desta autora, nenhum artigo que utilizava o tratamento de LIP isolado, como será visto a seguir.

Andrade Neto *et al.* (2016) realizaram uma polpação da fibra de coco com hidróxido de sódio (NaOH – 8%(m/m)), a 137°C, 2,5 atm, 400 rpm, por 6h, a fibra foi lavada e posteriormente tratada com acetato de n-butilamônio, um LIP, mantido a 90°C, 350 rpm, por 2h, em seguida foi realizada uma etapa de hidrólise com ácido acético. A polpação deslignificou a matéria-prima em 64,42% e aumentou a holocelulose em 13,50%. Não houve retirada significativa de lignina com a etapa de tratamento com LI, no entanto, houve alteração da cristalinidade da fibra, o que acarretou o aumento dos açúcares após a hidrólise: a fibra bruta, a polpa e a fibra tratada com LI foram hidrolisadas para produzir, respectivamente, 8,53%, 47,58% e 89,75% de açúcares redutores.

Reh, Zakaria e Zein (2016) estudaram o uso de quatro LIA's (cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio [Bmim][Cl], acetato de 1-butil-3-metil-imidazólio [Bmim][OAc], brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio [Bmim][Br], hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio [Bmim][PF₆]) após realizar a polpação da fibra de coco com hidróxido de sódio para produzir nanocelulose. O melhor resultado foi obtido para [Bmim][OAc], que produziu uma maior quantidade de fibras em escala nano.

Ribeiro, Lima e Morandim-Giannetti (2017) fizeram uma otimização das condições da polpação da fibra do coco seguida do tratamento com LI, acetato de n-butilamônio, seguido por hidrólise enzimática. Os autores concluíram que o LI favoreceu a hidrólise, promovendo maiores quantidades de glicose.

Zakaria, Idris e Alias (2017) investigaram a extração de lignina das fibras de coco variando-se condições do processo como cátions e ânions, tamanho da partícula, temperatura e tempo. Apenas LIA's foram usados no estudo, e o acetato de 1-butil-3-metilimidazólio foi o que forneceu maior extração (150°C, 2h) cerca de 10%.

2.3 Emulsões

2.3.1 Introdução

Emulsões podem ser definidas como sistemas termodinamicamente instáveis formados por gotículas dispersas de uma fase líquida em outra fase líquida, sendo ambas as fases imiscíveis, tal como água e óleo. A fase que forma as gotículas é chamada de dispersa, enquanto a fase na qual as gotículas estão dispersas é chamada de contínua (DICKINSON, 1992).

As emulsões podem ser aplicadas na indústria de alimentos (maionese, creme de leite, leite, molhos), cosméticos (cremes e loções), produtos farmacêuticos (hormônios), produtos agrícolas (alguns inseticidas e herbicidas), recuperação e processamento de petróleo, entre outros (BERTAN, 2018).

Os dois principais tipos de emulsões são óleo em água (O/A), na qual gotas de óleo estão dispersas na fase de água (contínua), e emulsões água em óleo (A/O), na qual gotas de água estão dispersas na fase de óleo (contínua) (BERTON-CARABIN; SCHROËN, 2015).

A fim de se evitar a separação das fases de uma emulsão, é comum usar aditivos, chamados de estabilizadores de emulsão. Geralmente, eles são divididos em duas classes: agentes espessantes – aumentam a viscosidade da fase contínua da emulsão, diminuindo, assim, a velocidade de formação ou sedimentação das gotículas, o que retarda a coalescência e possível floculação das gotas – exemplo: goma xantana; e agentes emulsificantes – moléculas anfifílicas, que têm afinidade tanto por moléculas polares como apolares, tendem a se adsorver na interface óleo-água, diminuindo a tensão interfacial e diminuindo a energia livre do sistema – exemplo: proteínas, polissacarídeos, fosfolipídeos e surfactantes de baixa massa molecular (BERTON-CARABIN; SCHROËN, 2015; BERTAN, 2018).

É importante mencionar que, nos últimos anos, alguns surfactantes usados como estabilizantes de emulsões causaram preocupações de cunho ambiental (Guo *et al*, 2021), bem como no âmbito da indústria alimentícia, visto que alguns deles causam alterações na microbiota intestinal, provocando inflamações (Naimi *et al*, 2021). Por isso, cresce o interesse em substituí-los por agentes alternativos, como as partículas coloidais.

Além disso, convém destacar também o apelo social por produtos derivados de processos com menor impacto ambiental e por alimentos que contenham menos ingredientes artificiais, o chamado “clean label” (MARUYAMA; STRELETSKAYA; LIM, 2021).

2.3.2 Emulsões Pickering

Emulsões Pickering são emulsões que são estabilizadas por partículas finamente divididas, que são parcialmente umedecidas por água e óleo, agindo como emulsificantes (AVEYARD; BINKS; CLINT, 2003). O ângulo de contato medido na fase aquosa expressa a molhabilidade das partículas nessa fase, assim, em geral, quando $\theta < 90^\circ$, emulsões óleo em água são formadas, se $\theta > 90^\circ$, emulsões água em óleo são favorecidas. Geralmente, costumam-se usar nanopartículas orgânicas e inorgânicas, tais como: carbonato de cálcio, sílica, grafeno, polímeros naturais (celulose, lignina), entre outras (Tang *et al.*, 2019).

É importante ressaltar que, diferente dos emulsificantes convencionais, em emulsões pickering, o sistema costuma ser mais estável devido à adsorção irreversível das partículas sólidas na interface óleo-água que exige superar uma barreira enérgica para ser desorvida (BERTON-CARABIN; SCHROËN, 2015).

Nos últimos anos, tem crescido o interesse em aplicar nanopartículas proveniente de fontes lignocelulósicas como estabilizantes de emulsões óleo em água, como pode ser visto a seguir.

Tang *et al.* (2019) modificaram a estrutura de nanofibras de celulose (NFC) obtidas da madeira, por meio da adição de grupos hidrofóbicos, a fim de se aumentar a molhabilidade na fase óleo, e realizaram uma hidrólise ácida para produzir nanocristais de celulose (NCC). Os resultados indicaram que os NCC modificados foram capazes de estabilizar emulsões de tolueno em água e de hexadecano em água, sendo que este último obteve estabilidade em relação à coalescência de mais de 5 meses.

Jutakrudsada *et al.* (2020) estudaram o uso de NCC provenientes do eucalipto e modificados com persulfato de amônia como estabilizante de emulsões óleo em água. Eles usaram diferentes concentrações de NCC e diferentes proporções de óleo-água, como resultado, eles concluíram que as emulsões

formadas eram estáveis sendo o melhor resultado obtido ao se usar 50% de óleo e uma concentração de 0,5% CNC modificado com pH ajustado em 7.

Lu *et al.* (2020) fracionaram o bagaço da maçã, por meio de moagem úmida, em partículas nanométricas e as testaram como estabilizantes de emulsões óleo em água. Eles avaliaram as emulsões testando diferentes tamanhos e concentrações das partículas, e concluíram que as partículas de menor tamanho (~550 nm) e a maior concentração testada (3,2% m/v) obtiveram maior estabilização, permanecendo assim por 30 dias.

3 METODOLOGIA

3.1 Material lignocelulósico

O material escolhido para o presente trabalho foi a biomassa de coco, obtida a partir das fibras da casca do coco verde, que foi cedida pela Embrapa Agroindústria Tropical.

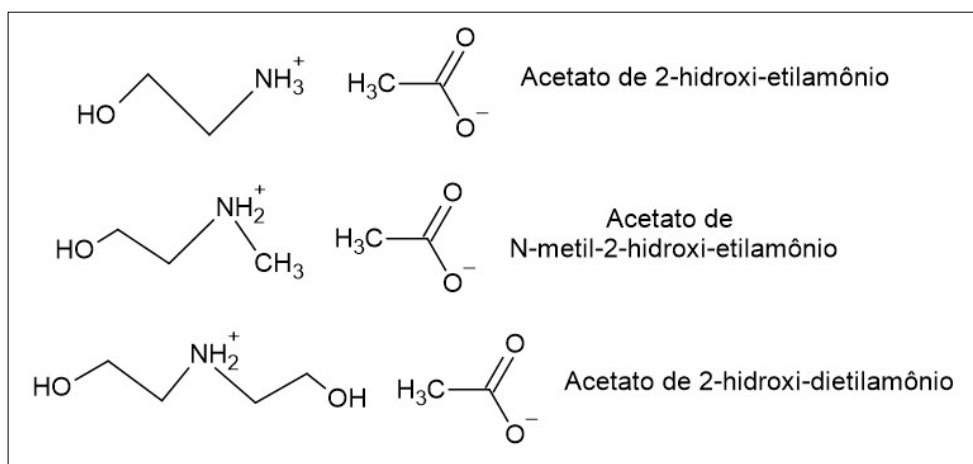
As fibras da casca de coco verde foram moídas em duas etapas, primeiro em um moinho de facas (Fritsch, Pulverisette 25) com peneira de 5 mesh e depois em moinho de facas (Fritsch, Pulverisette 16) com peneira de 20 mesh. Após isso, as fibras foram passadas em peneira vibratória (Fritsch, Analysette 3) e as frações que ficaram entre as peneiras de 35 e 60 mesh (500-250 μm) foram escolhidas para prosseguir o trabalho.

3.2 Produção dos Líquidos Iônicos Próticos (LIP's)

Três líquidos iônicos próticos foram sintetizados: acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAA), acetato de N-metil-2-hidroxi-etilamônio (M-2HEAA) e acetato de 2-hidroxi-dietilamônio (HDEAA). A escolha desses LIP's foi baseada em estudos da literatura (Rocha, 2016; Pin *et al.*, 2019) que apontavam o ânion acetato e cátions derivados de aminas como boas combinações para o pré-tratamento da biomassa, conforme mencionado na Revisão Bibliográfica. Além disso, os cátions escolhidos têm diferentes tamanhos de cadeia a fim de se investigar sua influência. As estruturas químicas dos cátions e dos ânions estão disponíveis na Figura 7. Todos os LIP's foram obtidos a partir de uma reação de neutralização na proporção molar de 1:1 (ácido:base), usando o ácido acético e como bases: etanolamina, 2-metil-aminoetanol e dietilamina, respectivamente. A metodologia usada para a produção de todos os LIP's foi baseada nos estudos de Álvarez *et al.* (2010) com adaptações: em um balão de 3 bocas contendo a base, sob agitação magnética e acoplado a um condensador (temperatura do banho a 5°C), o ácido foi adicionado lentamente de modo que a temperatura do sistema não ultrapassasse 30°C. Após o fim da titulação, o sistema permaneceu em agitação por 24h, para garantir que a reação se completasse. Em seguida, o LIP produzido foi mantido sob agitação durante 15 minutos em um Turrax, repouso de 10 minutos e depois mais 15 minutos de

agitação. Após isso, os teores de água foram medidos usando-se um titulador de Karl Fischer, os LIP's que apresentaram teor inferior a 1% de água foram armazenados em frasco âmbar para posterior uso, os LIP's que continham teor acima de 1% de água, foram secos em rotaevaporador a 60°C, 20 rpm, banho a 10°C, até que o teor de água fosse reduzido (<1%).

Figura 7: Estruturas dos LIP's sintetizados



Fonte: Autoria própria

3.3 Caracterização dos LIP's

Diversas análises foram realizadas a fim de caracterizar os LIP's que foram produzidos em laboratório.

3.3.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises foram realizadas no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) e foi usado um aparelho Bruker (Avance DRX 500). Foram usados cerca de 20mg de amostra que foram solubilizadas em DMSO deuterado.

3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR -ATR)

O equipamento usado para essa análise foi um espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier Cary 630 da Agilent Technologies que possibilita a leitura de amostras tanto líquidas quanto sólidas, sem nenhuma preparação prévia. Os espectros de transmitância foram coletados na faixa de 650-4000 cm^{-1} .

3.3.4 Propriedades físico-químicas

A densidade e viscosidade dos LIP's foram medidas, respectivamente, por meio de um densímetro (Anton Paar - DAS-5000) e um viscosímetro digital (Anton Paar - SVM 3000) em que cerca de 3 mL de amostra foi injetada. Já o índice de refração foi mensurado a partir de um refratômetro digital (Anton Paar – Abbemat 350) usando-se 2 mL de amostra, todas as análises foram feitas em duplicata. Por fim, a umidade foi obtida por meio de titulador Karl Fischer (Metrohm – 870KF titrino plus).

3.4 Métodos de pré-tratamento

Dois métodos distintos de pré-tratamento, usando-se os três LIP's já citados, foram realizados, em duplicata, a fim de se remover frações de lignina e hemicelulose e possibilitar a realização da hidrólise ácida. As metodologias adotadas, nomeadas de A e B, foram baseadas nos estudos de Rocha (2016) com adaptações e estão descritas a seguir.

3.4.1 Metodologia A

A biomassa in natura foi misturada aos LIP's numa proporção de 10%(m/m), 12g de biomassa para 108g de LIP, em um reator de vidro de capacidade de 1L a 130°C, 350 rpm, durante 6h. Ao final do processo, água foi adicionada (dobro do volume de LI usado) e a amostra foi transferida para um béquer no qual permaneceu sob agitação magnética vigorosa por 30 minutos. Decorrido esse tempo, a amostra

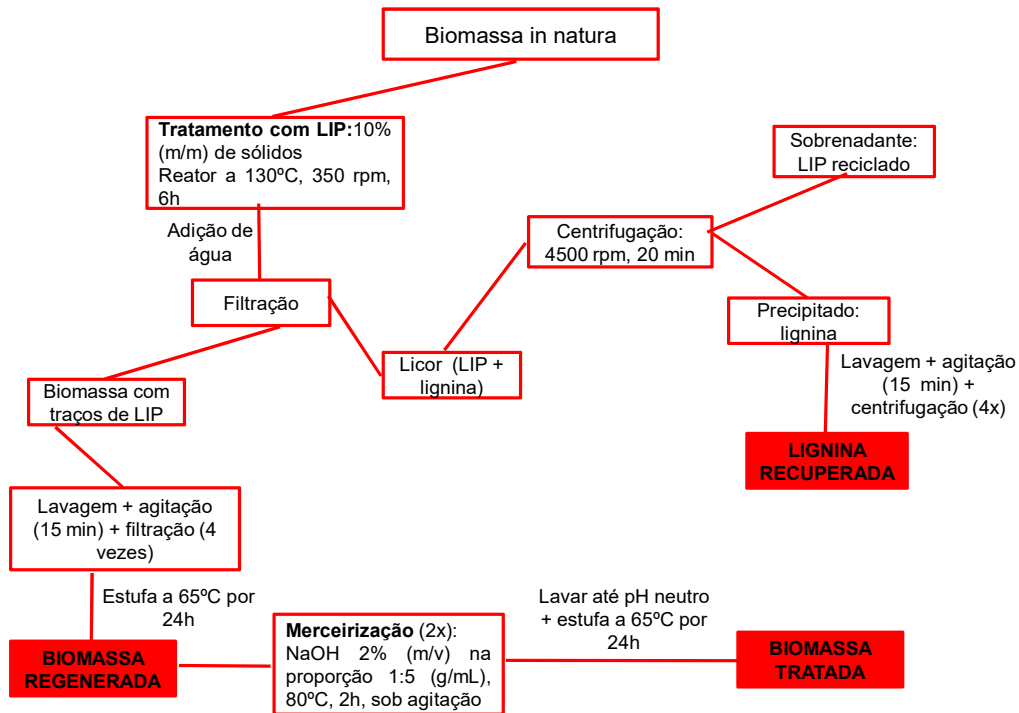
foi filtrada a vácuo, obtendo-se uma fração sólida rica em celulose (biomassa regenerada) e uma fração líquida rica em lignina, LIP e água (licor negro).

A fração sólida foi lavada com água e colocada novamente em um béquer sob agitação por 15 min, sendo novamente filtrada. A operação foi repetida até se obter pH neutro. Após a última filtração, a biomassa regenerada foi seca em estufa a 65°C até se obter massa constante.

O licor negro permaneceu sob refrigeração durante 15 horas. Após esse tempo, a solução foi centrifugada a 4500 rpm, 25°C, por 20 minutos. Após isso, o precipitado foi lavado, colocado em um béquer a 50°C, sob agitação, por 15 minutos. Em seguida, a amostra foi centrifugada novamente. A operação foi repetida até que a solução do sobrenadante ficasse límpida. Decorrida a última centrifugação, o precipitado foi transferido para estufa, a 65°C, até que a massa permanecesse constante.

Após o tratamento com o LIP, as amostras foram submetidas a uma etapa de Mercerização: a biomassa regenerada foi misturada a uma solução de NaOH 2% (m/v) numa proporção de 1:5 g/mL a 80°C, durante 2h, sob agitação. Ao término do tempo estipulado, a amostra foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH se tornasse neutro. Esse procedimento foi realizado 2 vezes. Então, a biomassa permaneceu em estufa a 65°C até que a massa ficasse constante.

Figura 8 – Esquema de pré-tratamento: Metodologia A

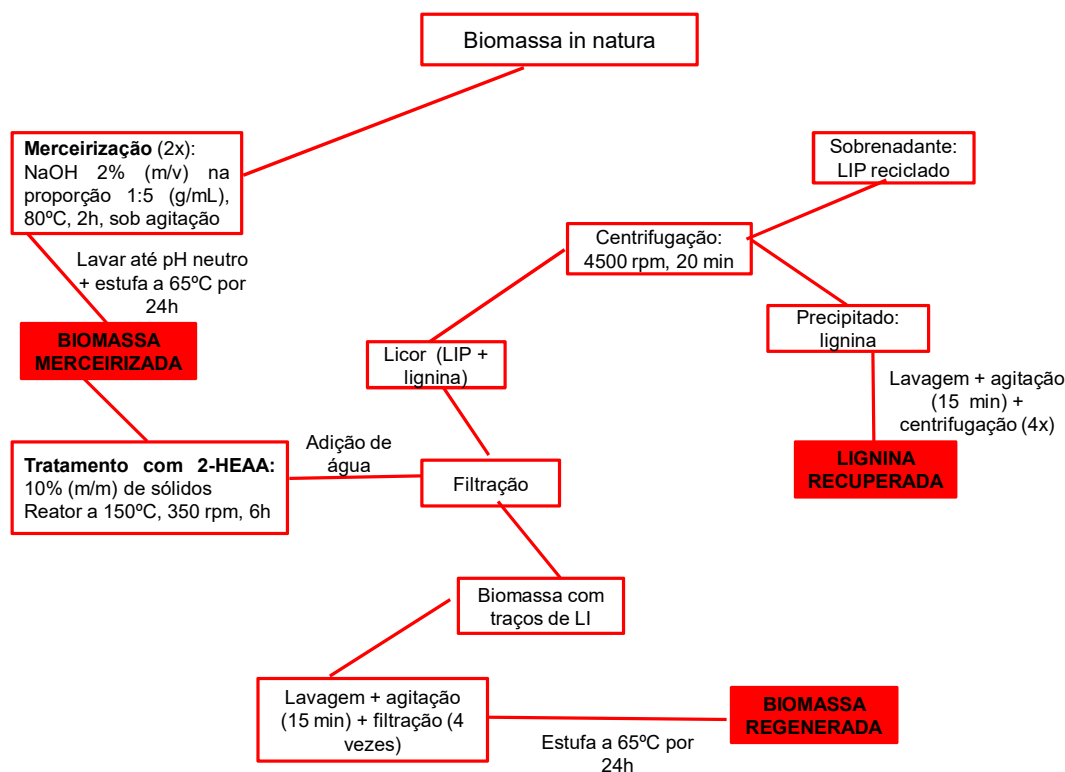


Fonte: Autoria própria

3.4.2 Metodologia B

Na primeira etapa da Metodologia B, a biomassa de coco in natura foi mercerizada, procedimento idêntico ao da Metodologia A. Já na segunda etapa, as amostras mercerizadas foram misturadas ao 2-HEAA numa proporção de 10% (m/m) em um reator de vidro de capacidade de 1L, a 150°C, durante 6h, sob agitação de 350 rpm. Os procedimentos seguintes foram idênticos aos da Metodologia A.

Figura 9 – Esquema de pré-tratamento: Metodologia B



Fonte: Autoria própria

3.5 Caracterização da Biomassa do Coco

As amostras foram caracterizadas de acordo com as normas TAPPI T 203 cm-99 (2009), T 204 cm-97(1997), T 211 om-02 (2002), T 222 om-02 (2002), T 550 om-03 (2008), adaptadas por Morais e colaboradores (2010).

3.5.1 Determinação de Extrativos

A análise foi realizada em um extrator do tipo Soxhlet. Cerca de 6g de amostra foram pesados em um papel filtro (previamente seco em estufa e pesado) e colocados dentro do soxhlet, com refluxo de etanol (350 ml). A amostra permaneceu no sistema até que se completassem 24 ciclos. Após esse tempo, a amostra foi seca em estufa a 105°C e a massa final da amostra foi medida.

$$TE (\%) = \frac{(P2 + P1 - P3) * 100}{P2} \quad (1)$$

onde:

TE: teor de extrativos em (%)

P1: massa do papel filtro

P2: massa inicial da amostra

P3: massa da amostra + papel após remoção dos extrativos

3.5.2 Determinação de Holocelulose

Cerca de 3g de amostra livre de extrativos foi colocada em um erlenmeyer e adicionou-se 120 mL água, o sistema foi mantido a 70°C e sob agitação magnética. Em seguida, adicionou-se 2,5g de clorito de sódio (NaClO₂) e 1mL de ácido acético ao sistema que permaneceu em reação durante 1h. Após isso, novamente, 2,5g de clorito de sódio (NaClO₂) e 1mL de ácido acético foram adicionados ao sistema que reagiu por 1h. O procedimento foi realizado mais uma vez (total de 3 vezes) e a reação seguiu por mais 3h. Ao término desse tempo, o erlenmeyer foi transferido para um banho de gelo por 30 min, após isso, a solução foi filtrada em um funil de vidro sinterizado (nº 2), previamente seco em estufa e pesado, e lavada até que o pH se tornasse neutro. O funil foi levado para uma estufa a 105°C por 24h. Após isso, o funil foi resfriado em dessecador, durante 30 min, e sua massa foi aferida.

$$TH (\%) = \frac{(P3 - P1) * 100}{P2} \quad (2)$$

onde:

TH: teor de holocelulose em percentual (%)

P1: massa do funil limpo e seco em estufa

P2: massa inicial da amostra

P3: massa do funil + massa da amostra final da análise

3.5.3 Determinação de α -celulose

Em um almofariz de porcelana foi colocado 1g da holocelulose obtida no procedimento anterior e adicionou-se 15 mL de uma solução de NaOH 17,5% (m/v), a amostra foi macerada por 8 min. Após isso, 40 mL de água foram adicionados ao almofariz e a amostra foi filtrada em um funil de vidro sinterizado (nº 2), previamente limpo e seco em estufa, e lavada até que o pH do filtrado fosse idêntico ao da água. Em seguida, o funil foi levado para uma estufa a 105°C por 24h. Após isso, o funil foi resfriado em dessecador, por 30 min, e sua massa foi medida.

$$TA(\%) = \frac{(P3-P1)*100}{P2} \quad (3)$$

onde:

TA: teor de α -celulose em porcentagem (%)

P1: massa do funil limpo e seco

P2: massa inicial da amostra de holocelulose

P3: massa do funil + massa de α -celulose após secagem

3.5.4 Determinação do teor de lignina insolúvel

Cerca de 1g de amostra livre de extrativos foi colocada em um almofariz ao qual se adicionou 17 mL de solução de H₂SO₄ 72% (m/m), então a amostra foi macerada, com o auxílio de um pistilo, por 15 min. Em seguida, a amostra permaneceu em reação por 24h. Ao término desse tempo, 306 mL de água foram adicionados à amostra, que foi transferida para um balão de fundo chato que permaneceu sob refluxo durante 4h. Após isso, aguardou-se o resfriamento da amostra, que foi filtrada em um funil de vidro sinterizado (nº 4), previamente limpo e seco, e lavada até que o pH do filtrado fosse igual ao pH da água. Em seguida, o funil foi levado para uma estufa a 105°C durante 24h. A amostra foi então resfriada em dessecador por 30 min e sua massa foi aferida.

$$TLI (\%) = \frac{(P_3 - P_1) * 100}{P_2} \quad (4)$$

onde:

TLI: teor de lignina insolúvel em porcentagem

P1: massa do funil limpo e seco

P2: massa inicial da amostra

P3: massa do funil + massa da amostra após estufa

TC: teor de cinzas da lignina em fração

3.5.5 Teor de cinzas

Primeiramente, cadinhos foram identificados e calcinados em mufla a 600°C por 30 min, tempo medido a partir do alcance da temperatura determinada. Em seguida, cerca de 1,5g de amostra foram pesadas no cadinho previamente calcinado que foi levado para a mufla a 600°C por 3h. Após a mufla ser desligada, aguardou-se 15 min, então a amostra foi retirada e levada para esfriar em um dessecador por 30 min. Em sequência, a amostra foi pesada.

$$TC (\%) = \frac{(P_3 - P_1) * 100}{(P_2 - P_1)} \quad (5)$$

onde:

TC: teor de cinzas em porcentagem

P1: massa do cadinho limpo e calcinado

P2: massa do cadinho + massa da amostra

P3: massa do cadinho + massa da amostra calcinada

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas na Central Analítica da UFC e foi usado o Microscópio Eletrônico de Varredura Quanta 450 FEG – FEI operando a 7kV. As amostras foram metalizadas com ouro.

3.5.7 Análise Termogravimétrica

As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Avançados localizado no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC. O analisador térmico usado foi o Netzsch STA 449F3 sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 40 mL/min, com rampa de aquecimento de 10°C/min, no intervalo de 25 - 800°C. Cerca de 10mg de amostra foram usadas.

3.6 Nanocelulose

As biomassas tratadas de acordo com as metodologias A e B foram transformadas em suspensões de nanocelulose, como está descrito a seguir.

3.6.1 Hidrólise ácida

As amostras obtidas dos tratamentos das metodologias A e B foram submetidas a um processo de hidrólise ácida baseado nos estudos de Rosa *et al* (2010) com adaptações. Em resumo, as fibras foram imersas em uma solução de H₂SO₄ 64%(m/m) numa proporção de 1:10 g/mL, o sistema foi mantido a 45°C, sob agitação magnética, e a reação ocorreu por 180 min. Após a hidrólise, a amostra foi lavada com 10 partes de água deionizada gelada e os cristais foram separados por centrifugação (12500 rpm, 4°C, 15 min), a centrífuga usada foi a de modelo CR 22GIII da Hitachi. A lavagem foi repetida 4 vezes. O precipitado resultante foi dialisado por 72h a fim de se obter pH constante. Em seguida, a amostra foi ultrassonicada (Desruptor de células ultrassônico UNIQUE DES500) durante 5 min, usando-se uma potência pulsada de 95% (475W) e uma ponteira de titânio de 13 mm de diâmetro.

O rendimento da nanocelulose foi calculado de duas formas, em relação à biomassa pré-tratada (R_{BM}) e em relação ao teor de celulose presente na biomassa pré-tratada (R_C) conforme as equações 6 e 7:

$$R_{BM}(\%) = \frac{m_N}{m_{BM}} * 100 \quad (6)$$

onde:

R_{BM} : rendimento em relação à biomassa pré-tratada

m_N : massa de nanocelulose obtida após a hidrólise

m_{BM} : massa de biomassa pré-tratada usada na hidrólise

$$R_C(\%) = \frac{m_N}{m_{BM} \cdot \frac{TC}{100}} * 100 \quad (7)$$

onde:

R_C : rendimento em relação ao teor de celulose da biomassa pré-tratada

TC : teor de celulose presente na biomassa

3.6.2 Caracterização da nanocelulose

3.6.2.1 Potencial Zeta e tamanho de partícula

A análise da estabilidade da suspensão e distribuição de tamanho das partículas foi medida por meio do equipamento Malverne 3000 Zetasizer NanoZS da Malverne instruments. As amostras foram diluídas (1:20) e foram feitas em triplicada.

3.6.2.2 Ângulo de contato

Três gotas das suspensões de nanocelulose foram previamente secas em lâminas de vidro (lavadas com etanol) em estufa a 50°C por 24h. O equipamento usado para medir o ângulo de contato das suspensões com a água foi o GBX Instrumentation Scientific acoplado a uma câmera Pixelink Nikon com sistema de análise de imagens, operado em atmosfera e a temperatura ambiente. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.7 Emulsões

3.7.1 Preparo das emulsões

As emulsões foram preparadas a partir da nanocelulose obtida da Met.B em três diferentes concentrações: 0,1%, 0,25% e 0,50% (m/m) na fase aquosa e

misturadas com óleo de girassol em uma proporção de 9:1 v/v. Após a mistura, as amostras foram homogeneizadas usando um Desruptor de células ultrassônico UNIQUE DES500 programado para uma potência de 99% (495W) durante 2 minutos. Em seguida, as amostras foram transferidas para tubos de ensaios que permaneceram estáticos a fim de se avaliar a estabilidade das emulsões ao longo do tempo.

3.7.2 Potencial Zeta

A análise da estabilidade das emulsões foi mensurada por meio do equipamento Malverne 3000 Zetasizer NanoZS da Malverne instruments. As amostras foram diluídas (1:50) e as análises foram realizadas em triplicada.

3.7.3 Microscopia óptica

As microscopias foram realizadas em dois momentos: no 3º dia – usando o Microscópio óptico (Nikon Eclipse E200) e no 14º dia – usando o Microscópio Óptico (ZEISS AXIO Imager A2) com câmera acoplada (ZEISS AxioCam ICc 5). De cada amostra foi retirada uma gota que foi espalhada com o auxílio de uma lamínula e as microscopias foram registradas usando lentes de aumento de 10x. A área das gotas foi estimada por meio do software ImageJ e o diâmetro médio das gotas de óleo ponderado pela área D_{32} foi calculado por meio da equação 8:

$$D_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (8)$$

onde n_i é o número de gotas identificadas com diâmetro d_i

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos LIP's

4.1.1 Propriedades físico-químicas

Algumas propriedades físico-químicas importantes dos LIP's produzidos tais como umidade, densidade (ρ), índice de refração (n) e viscosidade dinâmica (μ) foram obtidas a fim de compará-las com os dados disponíveis na literatura, conforme consta na Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas dos LIP's

| | 2-HEAA | M-2-HEAA | HDEAA |
|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Umidade (%) | 0,4125 ± 0,2440 | 0,440 ± 0,0141 | 0,1675 ± 0,1011 |
| ρ (g/cm ³) (25°C) | 1,150460 ± 0,002884 | 1,096153 ± 0,000028 | 1,172370 ± 0,000434 |
| n (25°C) | 1,468519 ± 0,000412 | 1,458955 ± 0,000007 | 1,478710 ± 0,000722 |
| μ (mPa/s) (25°C) | 2200,65 ± 280,23 | 728,81 ± 3,34 | 3716,3 ± 424,68 |
| μ (mPa/s) (40°C) | 690,31 ± 83,24 | 246,71 ± 7,12 | 1052,24 ± 104,17 |

Fonte: Autoria própria

As propriedades encontradas para o 2-HEAA e M-2HEAA estão coerentes com os valores encontrados por Pin (2017): densidade (25°C) – 1,1523 g/cm³ e 1,0959 g/cm³, respectivamente; viscosidade (40°C) – 462,78 mPa/s e 292,29 mPa/s, respectivamente. Além disso, Rocha (2016) encontrou um valor de 1,17651 g/cm³ para o HDEAA.

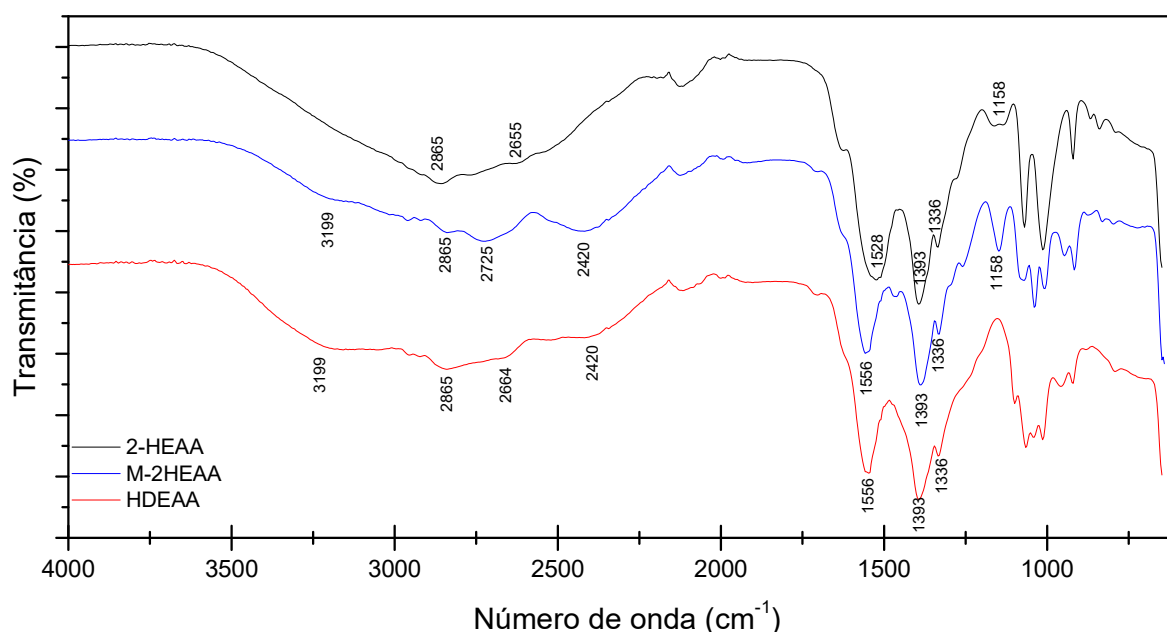
Em relação às estruturas dos LIP's analisados, era de se esperar que os que possuem maior cadeia, apresentassem uma maior viscosidade. No entanto, outros fatores, como a formação de ligações de hidrogênio pela molécula, podem aumentar essa resistência ao escoamento, é o que provavelmente acontece com o 2-HEAA. Apesar de sua cadeia catiônica ser menor que a do M-2HEAA, o 2-HEAA possui 3 hidrogênios ligados ao nitrogênio, de modo que consegue realizar mais ligações cruzadas, e, por isso, possui maior viscosidade. Já com relação ao HDEAA, o aumento da cadeia é o responsável pelo aumento da viscosidade.

É importante ressaltar também que, apesar de os três LIP's avaliados neste trabalho apresentarem uma alta viscosidade a 25°C, ela diminui significativamente com o aumento da temperatura, possibilitando-se assim seu uso como solvente na etapa de pré-tratamento.

4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para os LIP's

As análises de FTIR foram analisadas com base nos estudos de Alvarez (2010) e Rocha (2016) que analisaram os LIP's derivados de aminas que foram produzidos neste trabalho. Os espectros deslocados estão dispostos na Figura 10.

Figura 10: FTIR dos LIP's



Fonte: Autoria própria

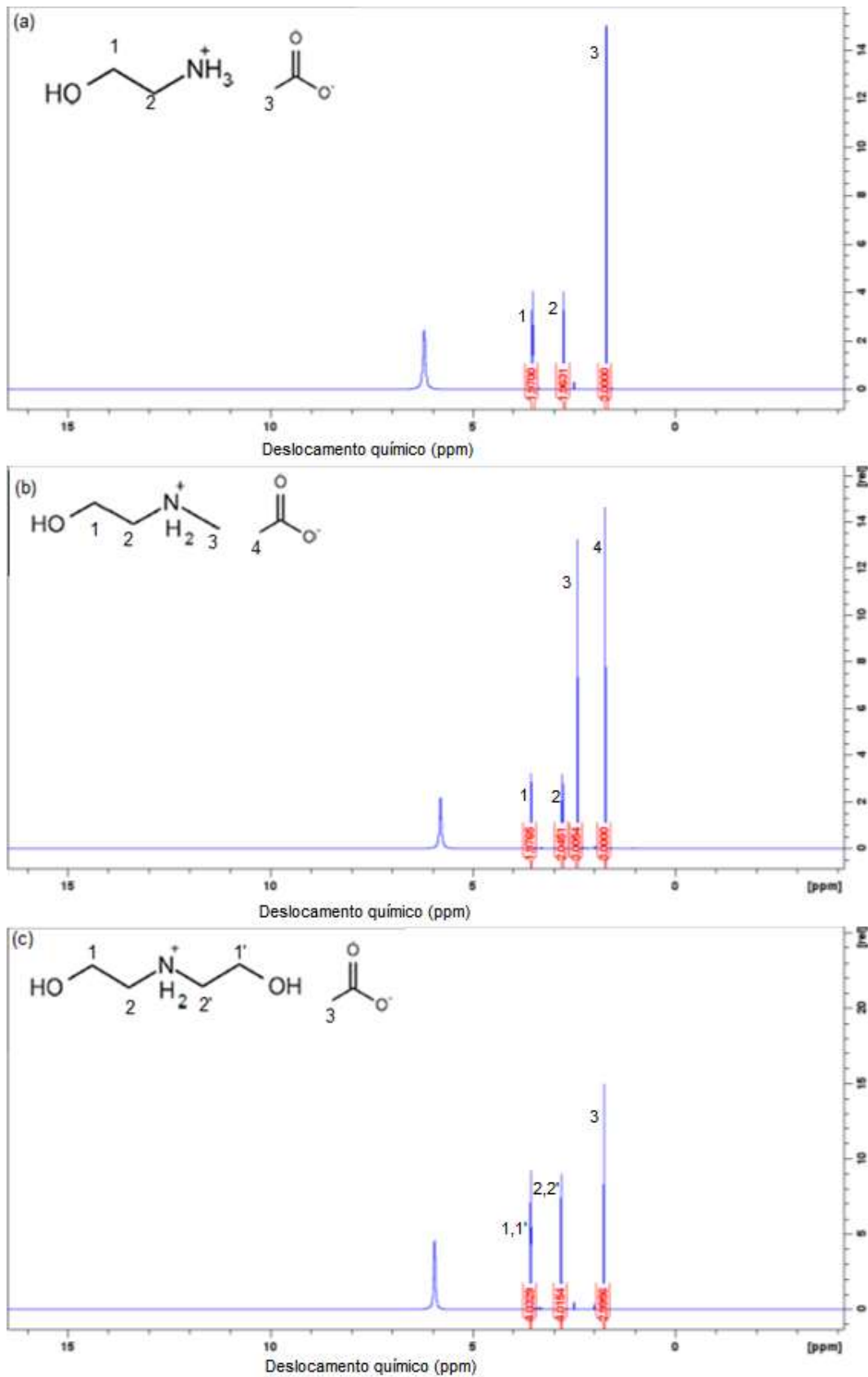
Ao se observar a Figura 10, nota-se que os espectros para os três LIP's apresentaram poucas diferenças. A primeira região que merece destaque no gráfico é a região representada pela banda larga entre 3500 e 2400 cm⁻¹ que é

característica do estiramento das ligações N-H da amônia e a vibração de alongamento referente às ligações O-H que podem estar conjugadas (ALVAREZ, 2010). Vale destacar que as diferenças do espectro nessa região estão relacionadas às diferenças estruturais, o HDEAA, por exemplo, apresenta 2 ligações O-H, por isso suas bandas são mais evidentes. Além disso, as bandas em torno de 2800-2900 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas das ligações C-H dos grupos metílicos. A segunda região que merece ser destacada ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) pode ser atribuída a uma combinação das bandas de estiramento do grupo C=O e das vibrações de curvatura do grupo N-H. Já a terceira região (faixa entre 1400-800 cm^{-1}) representa as vibrações de estiramento referentes às estruturas de C-C, C-O e C-N, que apresentam bandas numa faixa de valores muito próximas, sendo, por isso, inviável suas diferenciações. Por fim, a região de 2200-2400 cm^{-1} é provavelmente devido à interferência do gás carbônico do ar (ROCHA, 2016).

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Figura 11 apresenta os espectros de ^1H RMN e a Figura 12, os espectros de ^{13}C RMN para os LIP's produzidos neste trabalho. Os espectros obtidos estão em conformidade com os resultados encontrados por Pin (2017) e Rocha (2016). Os picos encontrados em 2,5 ppm no espectro da figura 11 e 40 ppm na figura 12 (representado por D) são referentes ao DMSO-d6 que foi usado como solvente.

Figura 11 – Espectro de ^1H RMN em DMSO-d₆ para os LIP's: a) 2-HEAA; b) M-2HEAA; c) HDEAA

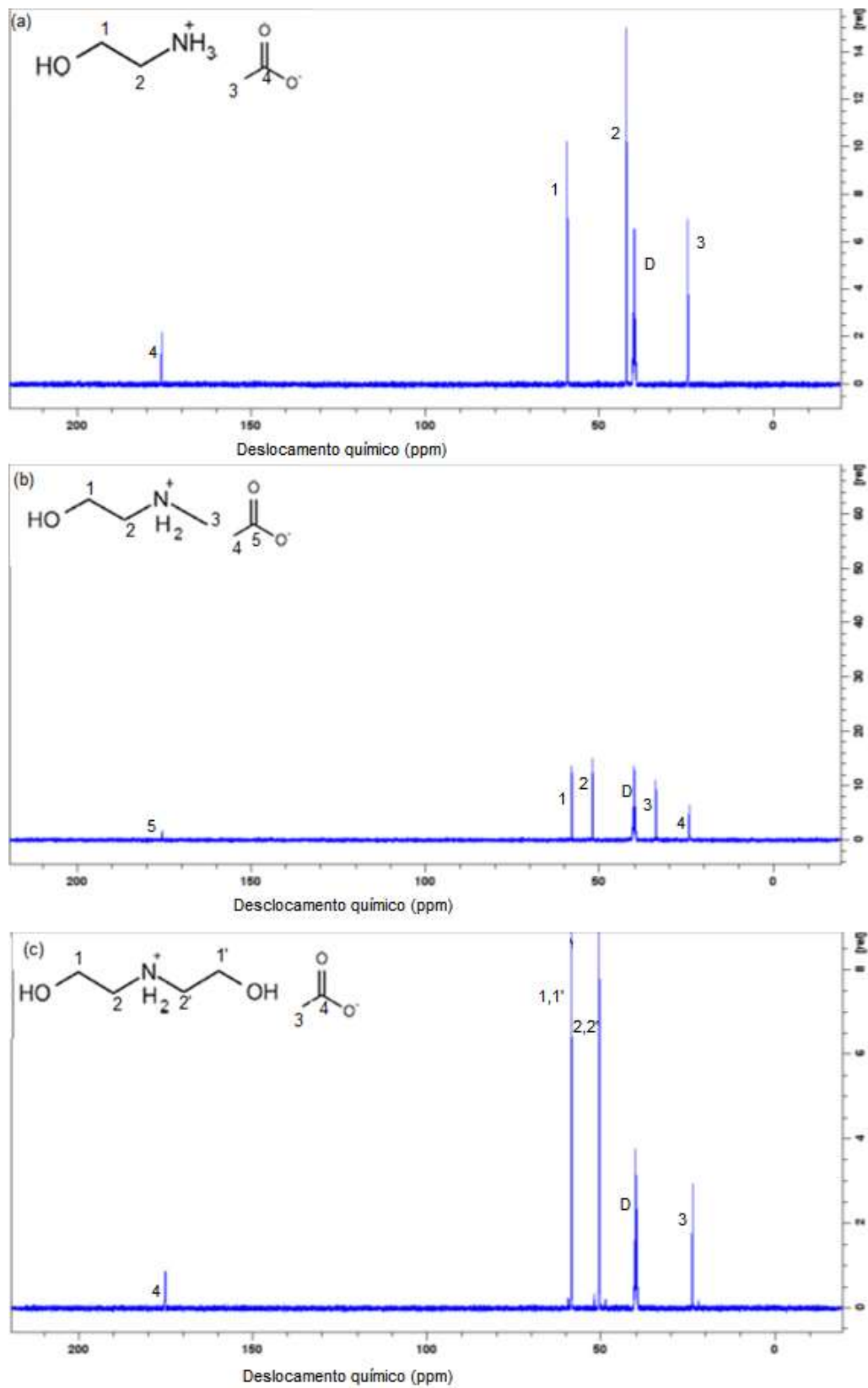


Fonte: Autoria própria

Além disso, na Figura 11: (a) o singlete em 6,21 ppm é referente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio e os tripletos presentes em 3,52 e 2,77 ppm são dos hidrogênios pertencentes aos grupos metílicos. Já o singlete em 1,70 ppm está relacionado ao hidrogênio do grupo metílico do ânion; (b) o singlete em 5,80 refere-se aos hidrogênios ligados ao nitrogênio e os tripletos presentes em 3,57 e 2,80 ppm são referentes aos hidrogênios dos grupos metílicos. Além desses, há ainda 2 singletos: um em 2,43 ppm relativo aos hidrogênios do grupo metílico ligado ao nitrogênio e outro em 1,74 ppm referente aos hidrogênios do grupo metílico do ânion; (c) o singlete em 5,95 ppm é referente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio e os dois tripletos em 3,57 e 2,82 ppm são dos hidrogênios dos grupos metílicos que são representados por dois picos devido à simetria da molécula. Já o singlete em 1,77 ppm representa a colaboração do hidrogênio da metila do ânion.

A Figura 12 mostra a contribuição de cada átomo de carbono ligado à estrutura da molécula. Essas análises são importantes para ratificar que os LIP's foram produzidos, isto é, que houve a reação de neutralização e formação do sal, além de assegurar não haver água no solvente.

Figura 12 – Espectro de ^{13}C RMN em DMSO-d6 para os LIP's: a) 2-HEAA; b) M-2HEAA; c) HDEAA



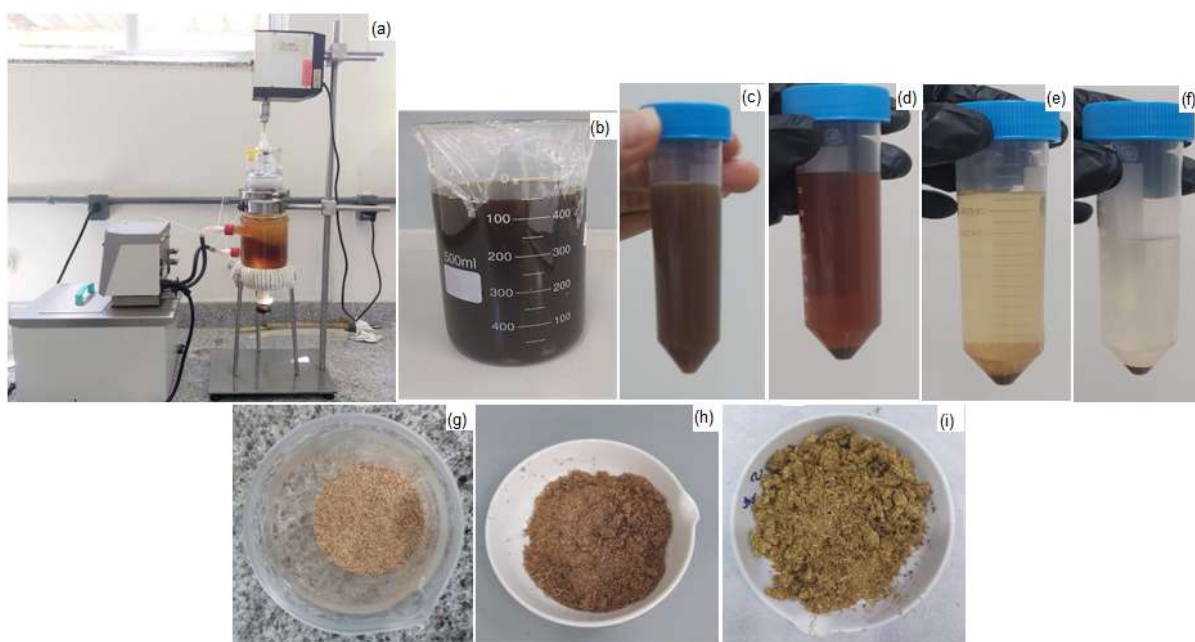
Fonte: Autoria própria

4.2 Caracterização da biomassa de coco

4.2.1 Detalhes dos pré-tratamentos

A Figura 13 apresenta registros de algumas etapas do pré-tratamento. Em (a) é possível ver o reator acoplado a um banho de óleo e a um agitador; em (b) nota-se a mudança de coloração do LIP para uma cor marrom escura, característica da remoção de frações de lignina; de (c) a (f) é possível acompanhar as etapas de centrifugação e lavagem da lignina; de (g) a (i) mostram-se as diferenças visuais da biomassa: em (g) é possível ver que a biomassa é mais fina, assemelhando-se a um pó; após o tratamento com LIP (h) ocorre um inchaço e escurecimento da biomassa em virtude das mudanças estruturais e de uma possível deposição de lignina residual; após a merceirização (i) ocorre um clareamento da biomassa devido a essa etapa proporcionar uma remoção de hemiceluloses.

Figura 13 – Detalhes do pré-tratamento



Fonte: Autoria própria

Legenda: a) reator usado no pré-tratamento; b) licor negro rico em lignina e LIP; c) Licor negro após 1ª centrifugação; d) Lignina após lavagem e 2ª centrifugação; e) Lignina após lavagem e 3ª centrifugação; f) Lignina após lavagem e 4ª centrifugação; g) biomassa in natura; h) biomassa após tratamento com LIP; i) biomassa após merceirização

4.2.2 Composição química da biomassa de coco

É importante destacar que após a 1ª etapa da Metodologia A, ou seja, apenas o pré-tratamento com os LIP's, as biomassas foram caracterizadas quanto à porcentagem de lignina, obtendo-se os seguintes resultados: $25,0 \pm 0,2$ para 2-HEAA, $28,2 \pm 0,7$ para o M-2HEAA e $30,0 \pm 2,0$ para o HDEAA. Os resultados mostraram baixas remoções de frações de lignina em relação à biomassa in natura ($30,5 \pm 0,3$) e indicaram que o aumento da cadeia do cátion desfavorece a deslignificação da biomassa, resultado semelhante ao encontrado por Rocha (2016).

A Tabela 6 mostra os resultados da composição química da biomassa de coco in natura e após as metodologias A e B.

Tabela 6: Composição química da biomassa de coco

| | | Caracterização da biomassa do coco | | | | | | | |
|--------|---------|------------------------------------|----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|---------------|-------------------|
| | | Fibra | % de sólidos | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) | Extrativos (%) | Cinzas (%) | Balanco total (%) |
| | | Bruta | 100 | $32,5 \pm 1,8$ | $27,0 \pm 0,6$ | $30,5 \pm 0,3$ | $4,8 \pm 0,2$ | $4,5 \pm 0,1$ | 99,3 |
| Met. A | 2-HEAA | 49,1 | 50 | 20,4 | 26,5 | 1,31 | ND | 98,2 | |
| | M-2HEAA | 51,8 | $49,9 \pm 0,0$ | $19,5 \pm 0,3$ | $28,4 \pm 0,3$ | $2,90 \pm 0,1$ | ND | 100,7 | |
| | 2-HDEAA | 56,1 | $46,3 \pm 0,6$ | $21,8 \pm 0,3$ | $27,3 \pm 0,5$ | $3,1 \pm 0,3$ | ND | 98,4 | |
| Met. B | NaOH 2% | ND | $42,2 \pm 1,1$ | $23,9 \pm 1,3$ | $28,3 \pm 1,1$ | $0,1 \pm 0,1$ | ND | 94,6 | |
| | 2-HEAA | ND | $49,0 \pm 0,2$ | $23,2 \pm 1,0$ | $25,2 \pm 0,2$ | $3,8 \pm 1,2$ | ND | 101,2 | |

Legenda: ND – não determinado

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar na Tabela 6 que todos os tratamentos removeram frações de hemicelulose e lignina. Dentre os LIP's que foram usados na Metodologia A, o 2-HEAA obteve o melhor desempenho removendo cerca de 13% de lignina e 24% de hemicelulose, além de se obter um aumento de 54% no teor de celulose.

Convém ressaltar que a Metodologia B foi realizada apenas para o 2-HEAA, por ter sido o LIP com melhor desempenho na Metodologia A, e tinha por objetivo avaliar se a mudança na ordem do pré-tratamento (realizar primeiro a merceirização e depois o tratamento com o LIP) e o aumento da temperatura iriam melhorar a remoção de lignina e hemicelulose. No entanto, não houve uma alteração expressiva na composição química da biomassa resultante (redução de 17% de lignina e 14% de hemicelulose, aumento de 51% de celulose), de modo que, a ordem dos processos não influenciou significativamente o resultado, bem como o aumento da temperatura de 130°C para 150°C.

Os resultados de remoção de lignina e hemicelulose estão aquém de outros já reportados na literatura:

Andrade Neto *et al.* (2016) obtiveram uma deslignificação de 64% na biomassa do coco ao usar um tratamento de NaOH 8% (m/m) a 137°C, durante 6h, 400 rpm e 2,5 atm. Após isso, eles trataram a biomassa resultante com o LIP acetato de n-butilamônio a 90°C, por 2h, 350 rpm, no entanto, não houve remoção significativa de lignina. Almeida (2015) obteve uma deslignificação de: 36% após pré-tratamento da biomassa de coco com merceirização + branqueamento com clorito de sódio, 57% após merceirização + branqueamento com peróxido de hidrogênio e 94% após pré-tratamento de acetosolv + branqueamento com peróxido de hidrogênio. Nascimento (2014) conseguiu uma deslignificação de 46% usando o processo organosolv de ácido acético 93% e 0,3% de ácido clorídrico e ganho de 32,3% no percentual de α -celulose após o tratamento.

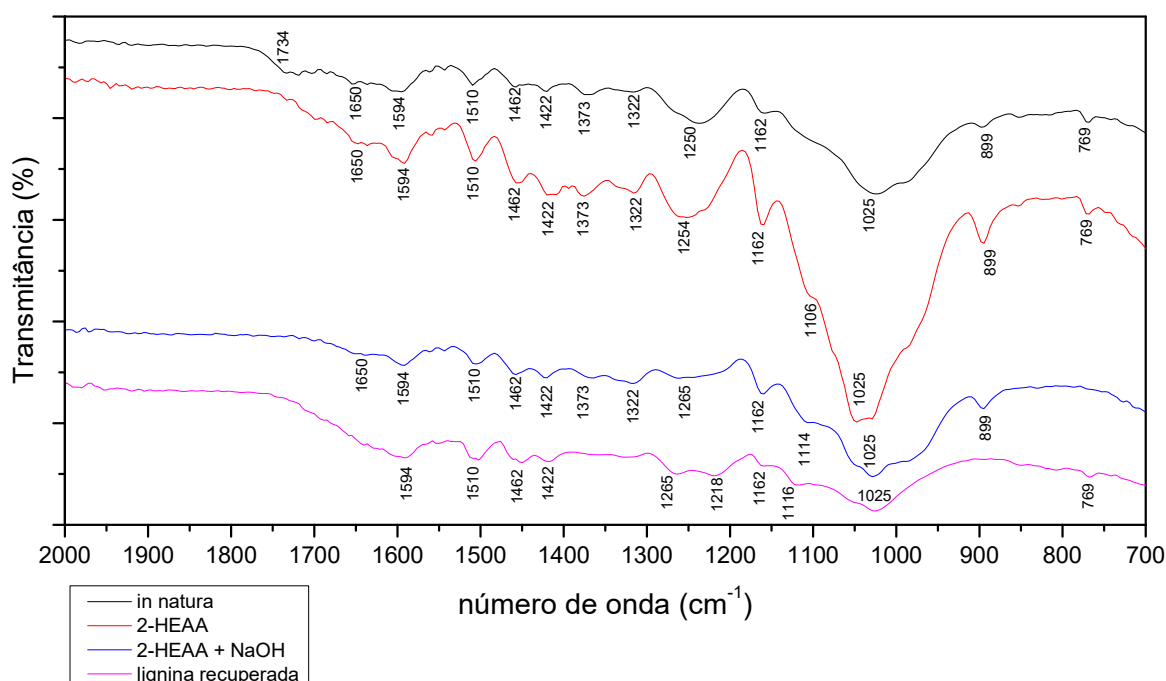
A baixa remoção de lignina obtida neste trabalho pode ser atribuída às condições brandas utilizadas: baixa concentração de NaOH no tratamento alcalino e uma baixa proporção de biomassa:LIP (1:10). Além disso, é importante destacar que uma alta concentração de hidróxido de sódio pode ser prejudicial à qualidade final da celulose, visto que diminui a resistência térmica da fibra.

4.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para biomassa de coco

A Figura 14 apresenta os espectros (deslocados) de FTIR para a biomassa in natura, biomassa tratada apenas com o 2-HEAA, biomassa tratada com o 2-HEAA seguida de tratamento com NaOH e lignina recuperada. Além disso, no Apêndice A, a tabela A1, baseada nos estudos de Rosa *et al.* (2010), ilustra todas as bandas tipicamente encontradas para a biomassa de coco e suas respectivas atribuições e, no Apêndice B, o gráfico B1 mostra o espectro completo (4000-600 cm^{-1}). Com base nisso, é possível observar que a banda de 769 (deformação C-H da lignina para fora do plano) desaparece após os tratamentos empregados e ocorre uma suavização dos demais picos referentes à vibração C=C do esqueleto aromático da lignina (1594, 1510 e 1452), indicando que frações de lignina e hemiceluloses foram removidas, ratificando-se, assim, o resultado obtido na caracterização química. Ademais, em relação à lignina recuperada é possível notar a ausência da banda de

899 (vibração do anel glicosídico) e a diminuição expressiva das bandas de 1373 e 1322 (atribuída à vibração "wagging" de CH₂ de celulose).

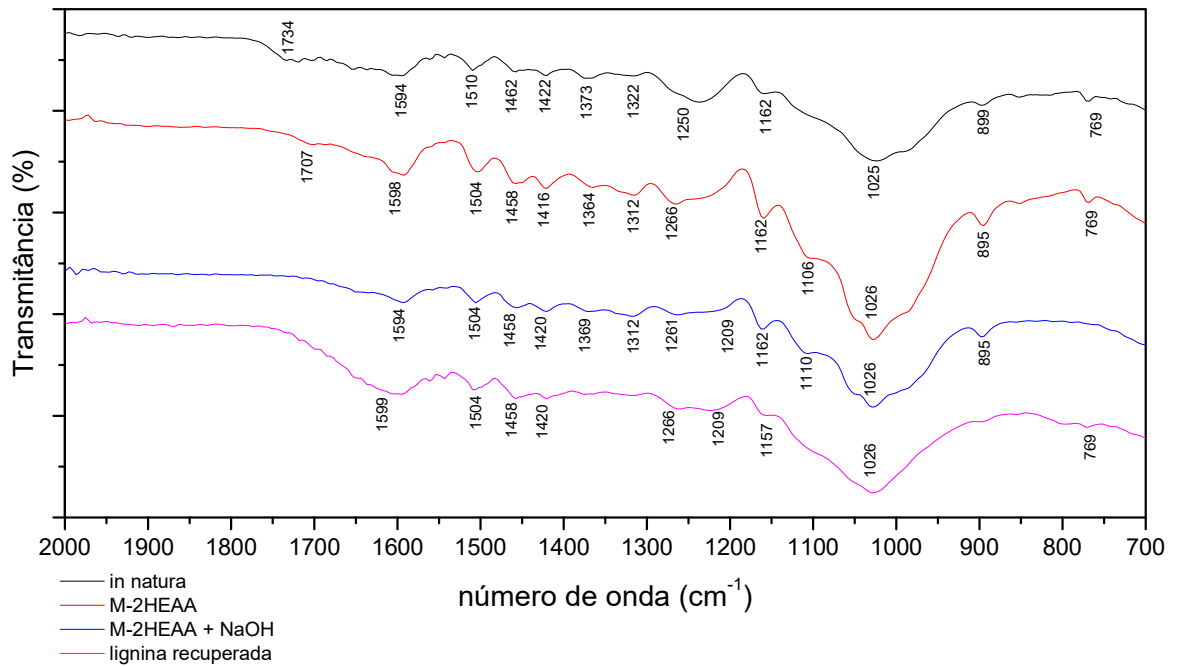
Figura 14: FTIR para a BM de coco usando-se o LIP 2-HEAA (Met. A)



Fonte: Autoria própria

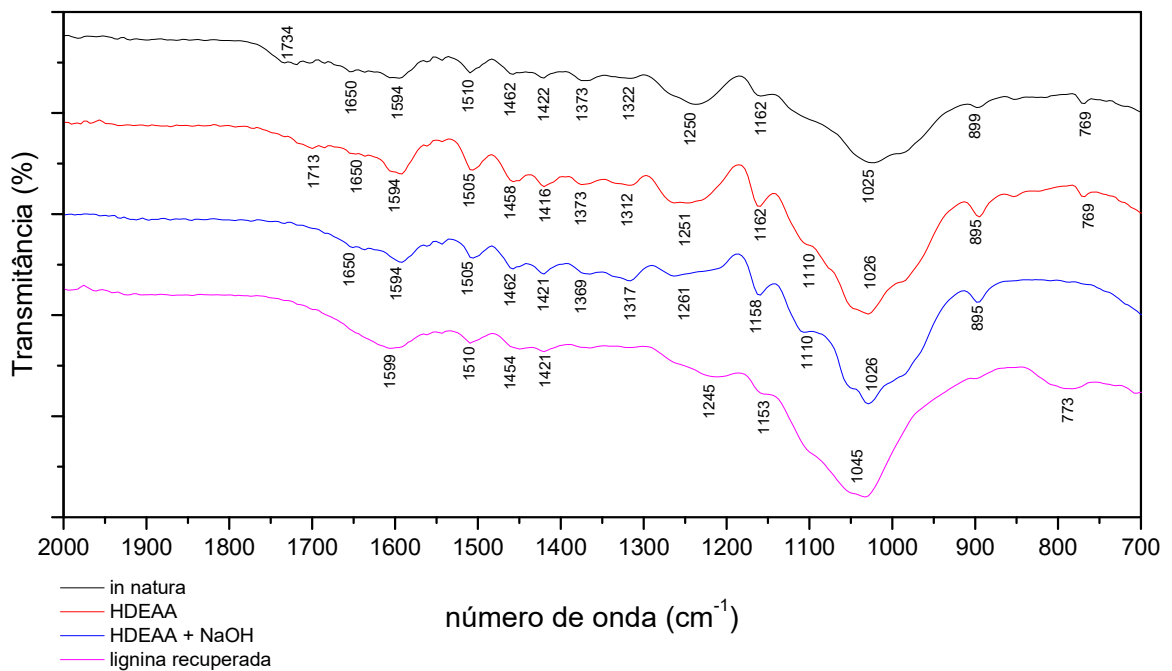
Os comportamentos de aparecimento/desaparecimento das bandas relativas à celulose e lignina foram similares em todos os pré-tratamentos, como se pode verificar nas Figuras 15, 16 e 17. Além disso, no Apêndice A (tabela A2-A4), estão disponíveis as tabelas detalhadas com as bandas da biomassa de coco e suas respectivas atribuições e, no Apêndice B (gráficos B2-B4) estão disponíveis os espectros completos. A curva azul representa a biomassa final, após os dois tratamentos, é possível notar o desaparecimento de 769 (deformação C-H da lignina para fora do plano) além do aparecimento da banda de 1110 (vibração do anel glicosídico da celulose), confirmando que houve uma remoção parcial de lignina e hemicelulose. Em relação à lignina recuperada, é possível notar a ausência das bandas de 899 (vibração do anel glicosídico) e de 1322 (vibração "wagging" de CH₂ de celulose) e a presença da banda de 769 (deformação de C-H da lignina para fora do plano).

Figura 15: FTIR para a BM de coco usando-se o LIP M-2HEAA (Met. A)



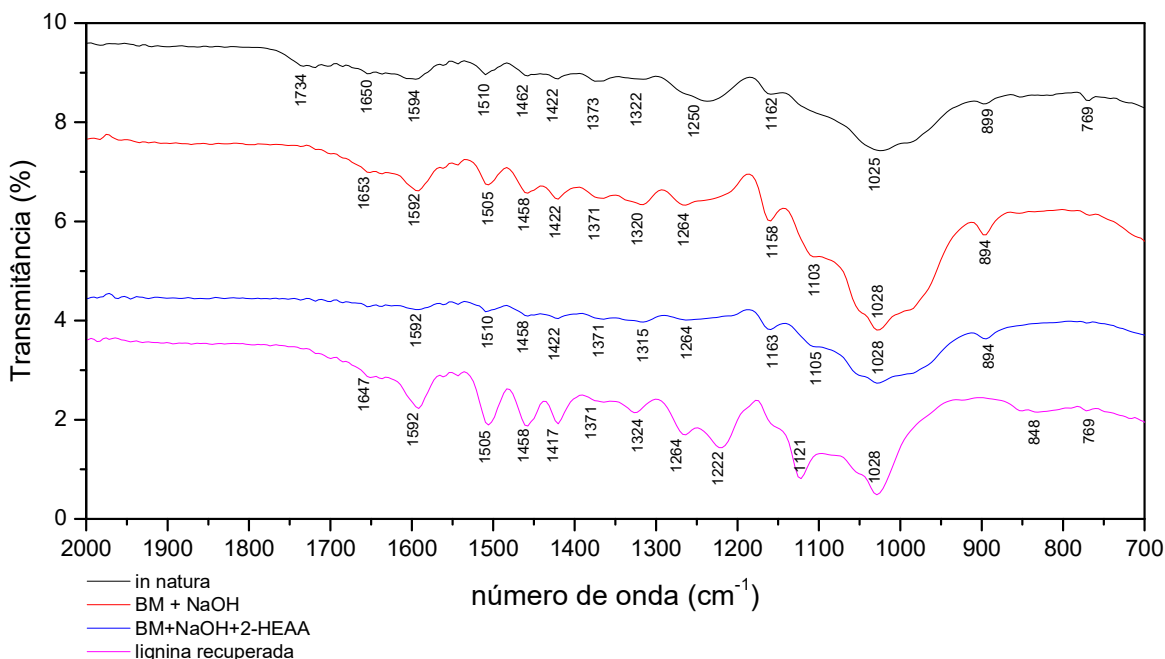
Fonte: Autoria própria

Figura 16: FTIR para a BM de coco usando-se o LIP HDEAA (Met. A)



Fonte: Autoria própria

Figura 17: FTIR para a BM de coco usando-se o LIP 2-HEAA (Met. B)

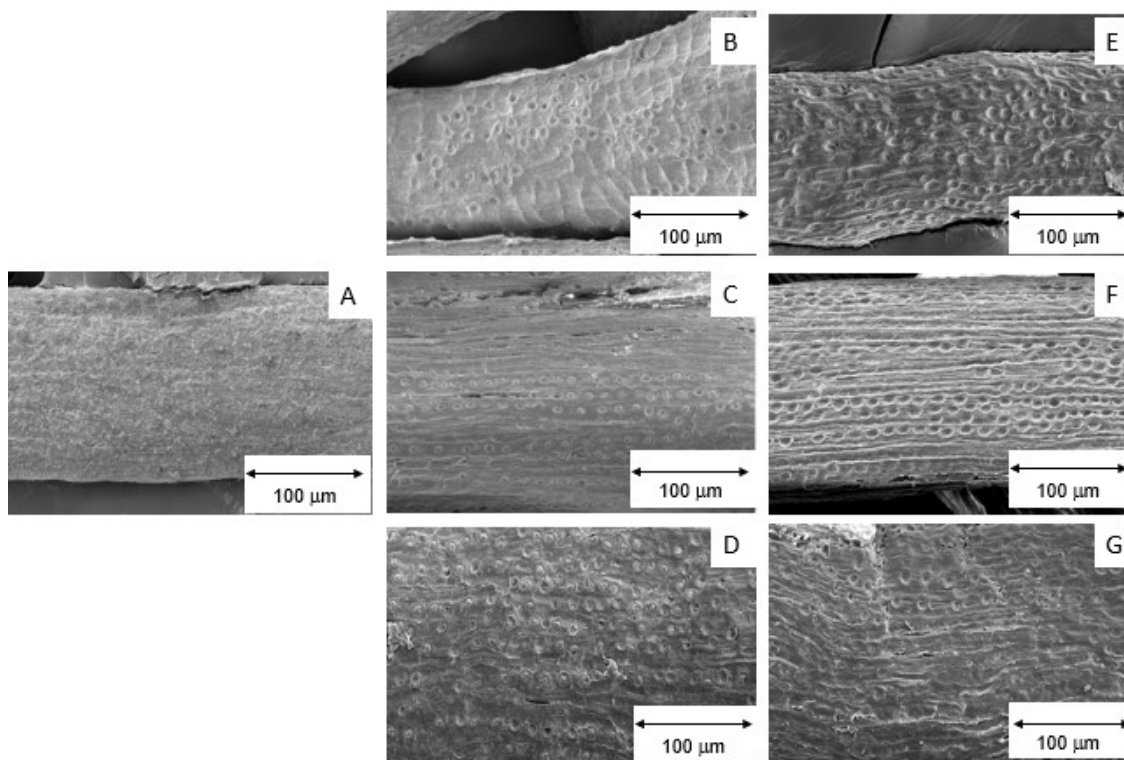


Fonte: Autoria própria

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a biomassa de coco

A Figura 18 mostra os resultados de MEV para as biomassas in natura e para as biomassas tratadas segundo a metodologia A. É possível observar pela micrografia A, referente à biomassa in natura, a ausência de poros ou pites e a preservação da estrutura das fibras. Além disso, após os tratamentos com os LIP's (figura 18: B, C, D) houve o aparecimento de poros e pites, o que indica a remoção de frações de lignina (Miranda *et al*, 2019) e também de ceras e sujidades. Além disso, esse efeito foi potencializado após a etapa de tratamento com o NaOH (figura 18: E, F, G), o que ratifica os resultados encontrados previamente. Em termos de eficiência, as micrografias mostram que o LIP 2-HEAA foi o que mais modificou a superfície da biomassa, indicando maior remoção de frações de hemicelulose e lignina, enquanto o HDEAA foi o menos eficiente. Essa modificação superficial é importante, pois evidencia que as fibras estão mais expostas a um ataque ácido, o que viabiliza a etapa de hidrólise.

Figura 18 – Microscopia Eletrônica de Varredura das biomassas (Met. A)

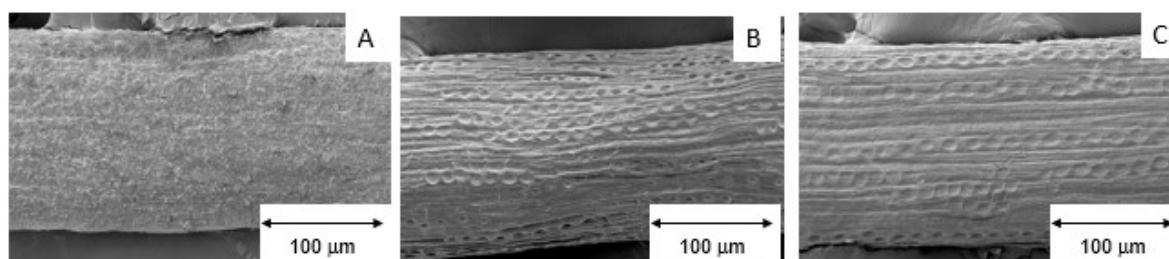


Fonte: Autoria própria

Legenda: A – in natura; B – biomassa tratada apenas com 2-HEAA; C – biomassa tratada apenas com M-2HEAA; D – biomassa tratada com HDEAA; E – biomassa tratada com 2-HEAA + NaOH; F - biomassa tratada com M-2HEAA + NaOH; G - biomassa tratada com HDEAA + NaOH

A Figura 19 mostra os resultados de MEV para a biomassa in natura e após os tratamentos segundo a metodologia B. Os resultados foram semelhantes aos encontrados na metodologia A, indicando que os tratamentos com NaOH e 2-HEAA removeram frações de lignina e hemicelulose ao modificar a estrutura superficial da fibra.

Figura 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura das biomassas (Met. B)



Fonte: Autoria própria

Legenda: A – biomassa in natura; B – biomassa tratada apenas com NaOH; C – biomassa tratada com NaOH + 2-HEAA

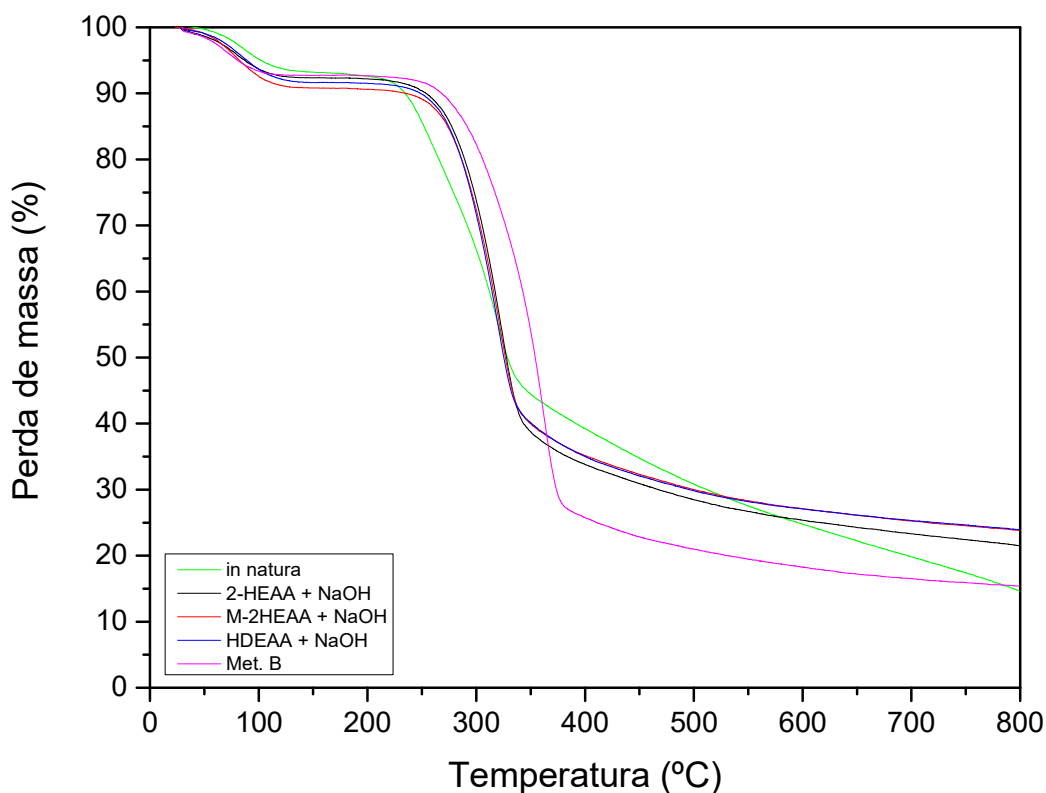
4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA) da biomassa de coco

As Figuras 20 e 21 apresentam os resultados da TGA e da dTGA (primeira derivada) realizadas para a biomassa in natura e após os pré-tratamentos já mencionados.

É possível observar em todas as amostras uma pequena perda de massa em temperaturas inferiores a 100°C, que pode ser atribuída à evaporação da água. Além disso, os pré-tratamentos causaram um deslocamento das curvas para a direita, indicando que proporcionaram um aumento da estabilidade térmica da fibra, sendo o pré-tratamento da Met.B, o que resultou em maior ganho.

Esse aumento de estabilidade pode ser atribuído à remoção de parcelas de lignina e hemicelulose, conforme já relatado por Nascimento (2014) e Rosa *et al.* (2010).

Figura 20 – Termogramas das biomassas de coco in natura e após os tratamentos com LIP's.

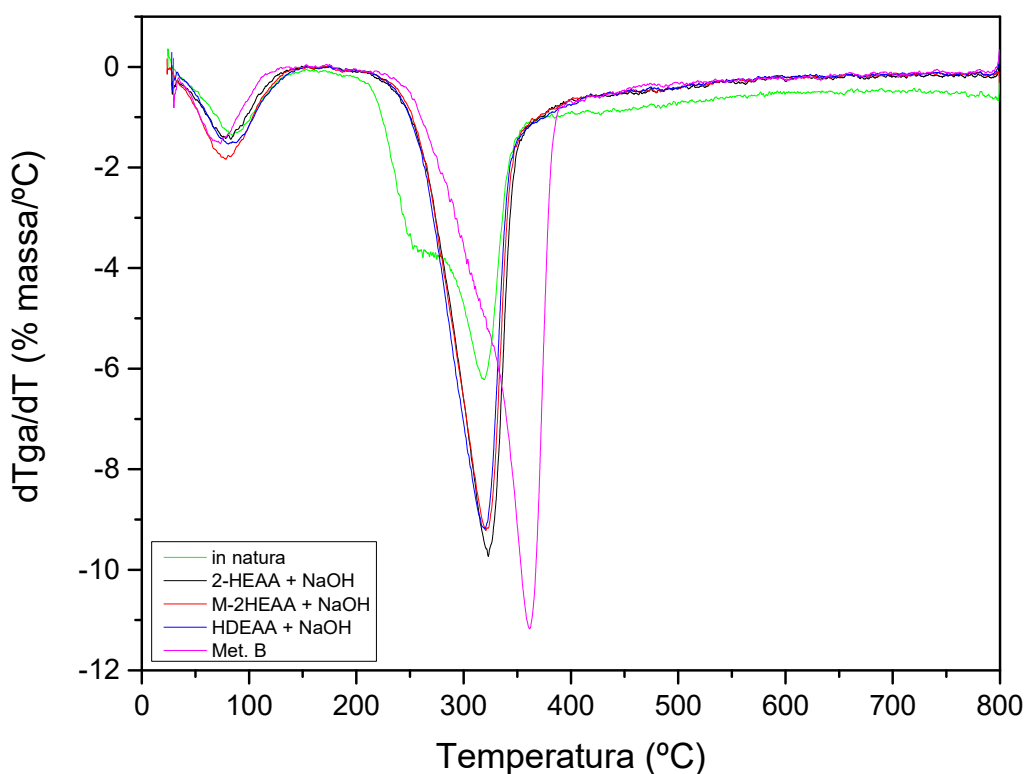


Fonte: Autoria própria

Segundo Yang *et al.* (2007), as frações da biomassa decompõem-se em diferentes faixas de temperatura: a hemicelulose é a primeira a sofrer decomposição numa faixa de 220-315°C, tendo sua temperatura de pico em 268°C; já a celulose degrada de 315-400°C, com temperatura máxima em 355°C; por fim, a lignina é a mais difícil de se decompor, englobando uma larga faixa desde a temperatura ambiente até 900°C. Desse modo, a partir da Figura 21, foi possível interpretar os eventos térmicos das biomassas analisadas, conforme está expresso na Tabela 7.

É importante notar que a biomassa in natura apresentou além da evaporação da água, dois eventos distintos: o primeiro iniciado em 219°C, pode ser atribuído à decomposição de frações de hemiceluloses, tendo pico máximo em 266°C; o segundo evento, iniciou-se em 278°C, com pico máximo em 319°C, sendo relacionado à celulose. Além disso, foi necessário realizar uma convolução de Gauss na curva, visto que o 2º evento iniciou sem que o 1º houvesse sido concluído.

Figura 21 – Curvas de dTGA das biomassas de coco in natura e após os tratamentos com LIP's.



Fonte: Autoria própria

Tabela 7: Eventos térmicos das biomassas

| Amostras | 1º evento | | | 2º evento | | |
|-----------------|-----------|--------|-------|-----------|--------|-------|
| | % massa | Tonset | Tmax | % massa | Tonset | Tmax |
| in natura | 23,6 | 218,5 | 266,2 | 59,5 | 278,1 | 319,1 |
| 2-HEAA + NaOH | 67,9 | 258,0 | 323,0 | | | |
| M-2-HEAA + NaOH | 65,2 | 252,5 | 320,8 | | | |
| HDEAA + NaOH | 67,2 | 252,5 | 319,6 | | | |
| Met.B | 75,36 | 261,1 | 361,4 | | | |

Fonte: Autoria própria

Em relação às biomassas após os pré-tratamentos, é possível notar que houve apenas um evento térmico, que foi iniciado em uma temperatura superior ao da biomassa in natura, isso pode ter ocorrido devido à remoção de frações de hemicelulose, o que ratifica os resultados encontrados nas análises anteriores. Além disso, a biomassa originada da met. B merece destaque por ter apresentado uma temperatura máxima de 361°C, bem acima das demais, evidenciando sua melhor resistência térmica.

4.3 Nanocelulose

A Tabela 8 apresenta os resultados dos rendimentos da hidrólise ácida a partir da biomassa pré-tratada. Os resultados obtidos foram parecidos com os encontrados por Almeida (2015) que produziu nanocristais a partir da biomassa do coco usando três pré-tratamentos distintos seguidos de hidrólise ácida, conseguindo um rendimento em relação à fração inicial de fibra tratada (R_{bm}) de 38,4%, 24% e 25%. Já Nascimento (2014), que usou a biomassa de coco tratada via acetossolv e utilizou diferentes rotas para obter os nanocristais (hidrólise ácida com diferentes concentrações de ácido e ultrassom de alta potência), conseguiu rendimentos em relação à quantidade de celulose presente na biomassa pré-tratada (R_c) de 60%, meio de ultrassom de alta potência no qual se conseguem rendimentos bem superiores aos obtidos pela hidrólise ácida. Diante disso, nota-se que os valores encontrados no presente trabalho estão de acordo com alguns rendimentos, via hidrólise ácida, já reportados na literatura.

Tabela 8: Rendimento da hidrólise ácida

| | amostra | Rbm (%) | Rc (%) |
|-------|---------|---------|--------|
| | 2-HEAA | 20 | 40 |
| Met.A | M-2HEAA | 25 | 50 |
| | HDEAA | 20 | 44 |
| Met.B | 2-HEAA | 30 | 62 |

Fonte: Autoria própria

4.3.1 Potencial Zeta e tamanho de partícula

A Tabela 9 apresenta os resultados do potencial zeta medido a partir das suspensões de nanocelulose. A análise de potencial zeta mede a magnitude das cargas de atração ou repulsão entre as partículas o que tem impacto direto na estabilidade de emulsões, suspensões e dispersões. Segundo Zhou (2012) um valor de potencial (em módulo) abaixo de 15 mV indica início de aglomeração, enquanto valores acima de 30 mV resultam em estabilidade. Desse modo, é possível concluir que as suspensões em análise são estáveis visto que apresentaram módulo superior a 30 mV. No entanto, a amostra de M-2-HEAA (Met. A) apresentou uma variação muito grande nas triplicatas, de modo que seu potencial não foi reprodutivo, por isso, esse sistema foi descartado nas análises seguintes.

Tabela 9: Potencial Zeta das suspensões de nanocelulose

| | Amostra | Potencial Zeta (mV) |
|--------|---------|---------------------|
| | 2-HEAA | -32,3 ± 1,1 |
| Met. A | M-2HEAA | -43,7 ± 8,0 |
| | HDEAA | -33,4 ± 0,6 |
| Met. B | 2-HEAA | -34,6 ± 1,6 |

Fonte: Autoria própria

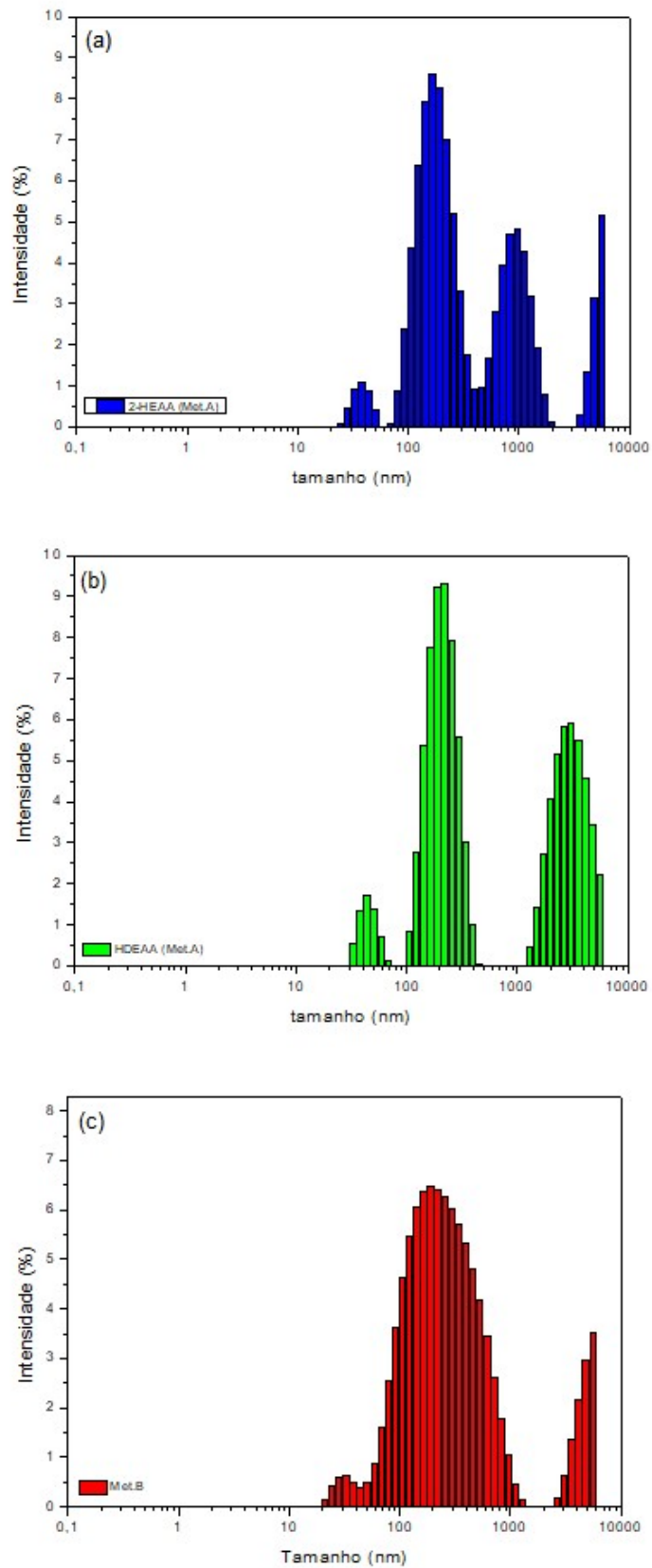
Esses valores de potencial estão semelhantes aos encontrados por Almeida (2015): -37,0 mV, -36,6 mV, -65,9 mV, nos quais os dois primeiros valores se referem a suspensões de nanocelulose com lignina residual e o último valor é em relação a uma amostra de nanocelulose sem lignina. Enquanto Nascimento (2014) obteve valores de -49,6 mV, -55,1 mV, -28,3 mV e -22,7 mV, sendo os dois últimos usando o ultrassom de alta potência. Diante desses resultados, é possível inferir que a

presença de lignina na nanocelulose diminui o valor do potencial zeta, no entanto, ainda assim, resulta em suspensões estáveis.

A análise de tamanho de partículas deve ser avaliada com cuidado, visto que o equipamento em questão admite que todas as partículas dispersas são esféricas, o que não é verdade para o caso das nanoceluloses, que possuem formato de bastonetes, assim, essa análise é superdimensionada. Além disso, por se tratar de suspensões polidispersas, as partículas maiores são mais sensíveis à técnica que as menores, de modo que nada se pode afirmar em relação à quantidade, apenas se pode garantir que existem partículas de determinado tamanho (Nomura *et al.*,2021). A Figura 20 mostra as distribuições de tamanho de partículas para as suspensões de nanoceluloses após cada um dos tratamentos realizados.

Desse modo, é possível confirmar a presença de partículas na escala nanométrica (< 100 nm), sugerindo que os pré-tratamentos realizados, ainda que não tenham removido grandes frações de hemicelulose e lignina, foram suficientes para assegurar a efetividade da hidrólise ácida e, por conseguinte, conversão de celulose em nanocelulose.

Figura 22 – Distribuição de tamanho de partícula para as nanoceluloses



Fonte: Autoria própria

Legenda: (a) – nanocelulose 2-HEAA; (b) – nanocelulose HDEAA; (c) – nanocelulose Met.B

4.3.1 Ângulo de contato

A Tabela 10 apresenta os valores de ângulo de contato obtidos para os sistemas em análise. Todas as amostras apresentaram valores $< 90^\circ$, o que denota uma maior afinidade pela água. A amostra de 2-HEAA (Met. B) foi a mais hidrofílica possivelmente em razão da maior remoção de lignina.

Tabela 10: Ângulo de contato para as suspensões de nanocelulose

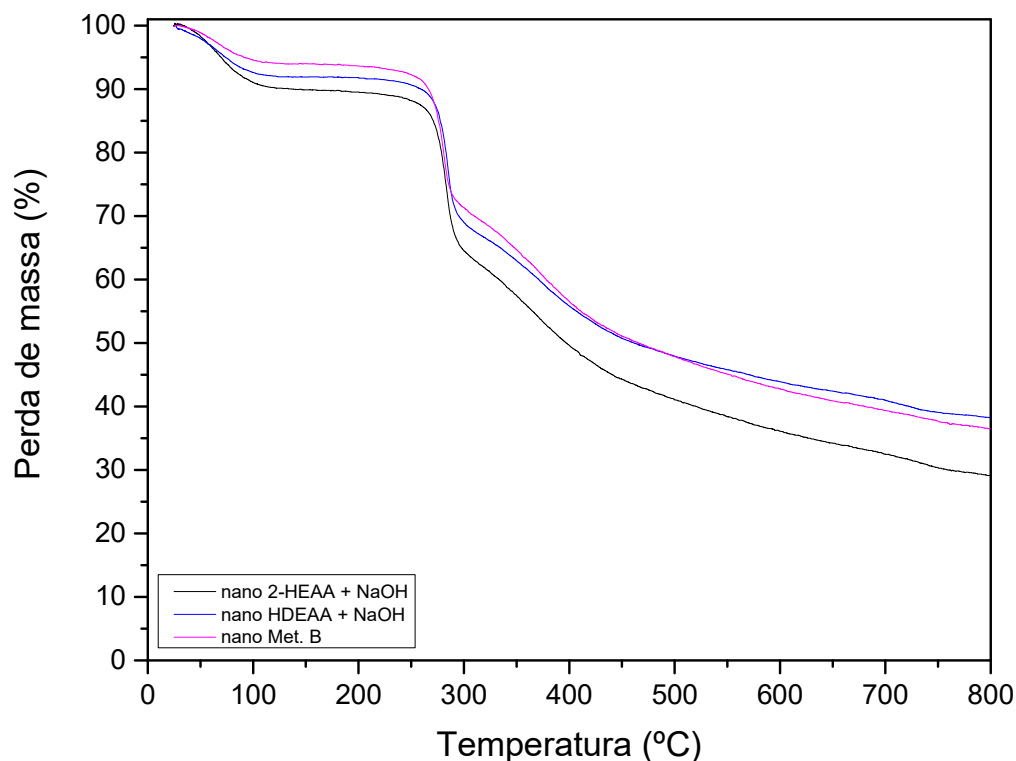
| | Amostra | Ângulo de contato |
|-------|---------|-------------------|
| Met.A | 2-HEAA | $68,8 \pm 1,1$ |
| | HDEAA | $53,4 \pm 1,3$ |
| Met.B | 2-HEAA | $51,7 \pm 0,8$ |

Fonte: Autoria própria

É importante ressaltar que essa análise é relevante para se determinar a aplicação que será dada às suspensões de nanocelulose. Segundo Tang *et al* (2019) emulsões pickering são estabilizadas por partículas sólidas, no caso em questão por cristais de nanocelulose com lignina residual, que precisam possuir molhabilidade nas duas fases, o que é expresso pelo ângulo de contato na fase aquosa. Além disso, quando $\theta < 90^\circ$, emulsões óleo em água são favorecidas, no entanto, se $\theta > 90^\circ$, emulsões água em óleo tendem a ser formadas (AVEYARD; BINKS; CLINT, 2003). Diante o exposto, a aplicação escolhida para as suspensões de nanocelulose foi como estabilizante de emulsões óleo em água, visto que as amostras são hidrofílicas.

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As Figuras 21 e 22 mostram os resultados da Análise termogravimétrica e da 1ª derivada em atmosfera inerte para as amostras de nanocelulose. Observa-se que após a etapa de hidrólise, o comportamento térmico das amostras apresentou-se muito semelhante, como pode ser visto no gráfico.

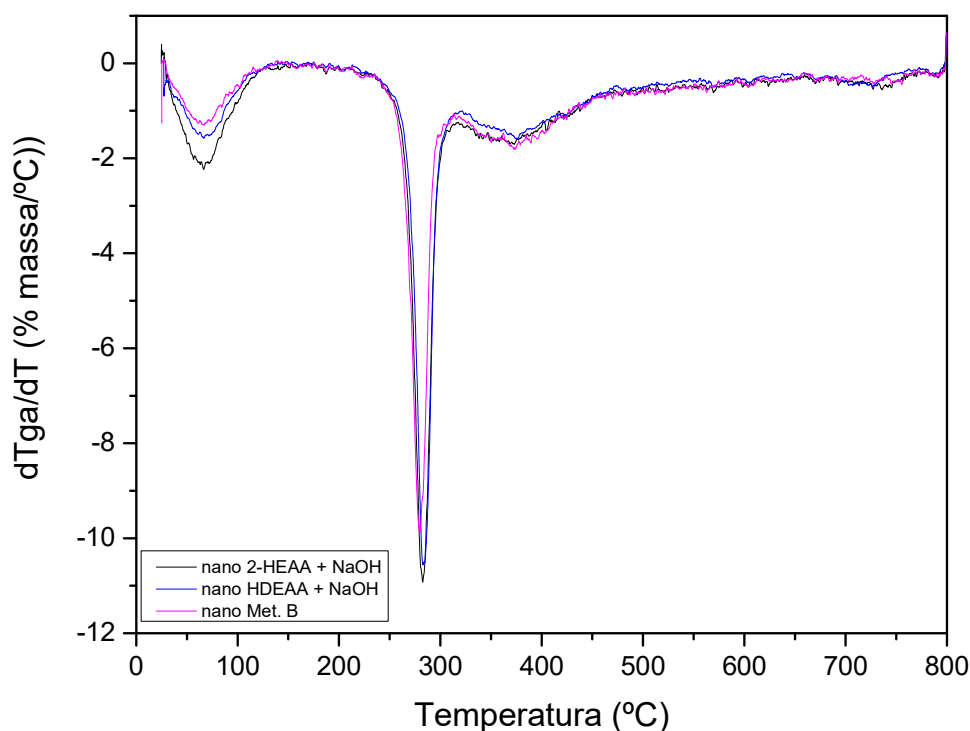
Figura 23 – Termograma das amostras de nanocelulose

Fonte: Autoria própria

Quanto à quantidade de eventos térmicos, é possível identificar um evento em temperaturas inferiores a 100°C, relativo à evaporação da água, e mais dois eventos, o 1º iniciando em 260°C, com pico em 280°C e o 2º evento iniciando em 320°C, com temperatura máxima em 373°C. Além disso, não houve diferença significativa da resistência térmica em relação às fibras tratadas com LIP's (antes da hidrólise).

Em relação a trabalhos já publicados, as nanoceluloses apresentaram temperaturas de degradação superiores às encontradas por Nascimento (2014) – $T = 227,8^{\circ}\text{C}$, ao realizar hidrólise ácida. Essa diferença de temperatura pode estar relacionada à maior quantidade de lignina residual contida nos nanocristais obtidos das fibras tratadas com os LIP's.

Figura 24 – Gráficos de dTGA das amostras de nanocelulose



Fonte: Autoria própria

Tabela 11: Eventos térmicos das nanoceluloses

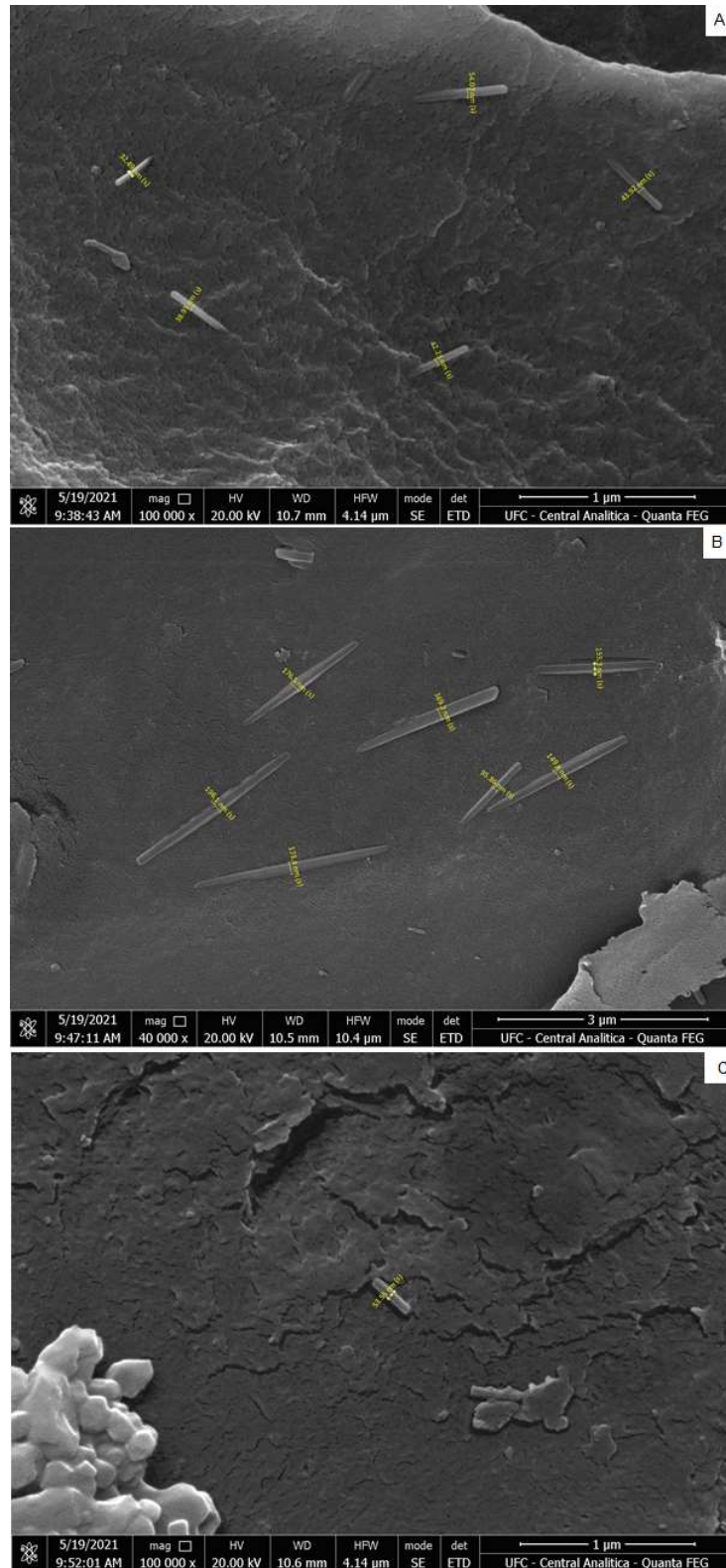
| Amostras nano | 1º evento | | | 2º evento | | |
|---------------|-----------|--------|--------|-----------|--------|-------|
| | % massa | Tonset | Tmax | % massa | Tonset | Tmax |
| 2-HEAA + NaOH | 35,8 | 261,1 | 282,6 | 56,7 | 320,3 | 372,8 |
| HDEAA + NaOH | 32,8 | 257,8 | 282,8 | 52,3 | 327,4 | 375,7 |
| Met.B | 28,9 | 263,00 | 280,00 | 50,7 | 320,5 | 372,7 |

Fonte: Autoria própria

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 25 mostra as microscopias das nanoceluloses obtidas após a hidrólise ácida das fibras tratadas com os LIP's. Convém ressaltar que as nanofibras liofilizadas se aglomeram com facilidade, o que dificultou a medição dos tamanhos das partículas.

Figura 25 – MEV das nanoceluloses



Fonte: Autoria própria

Legenda: A – nanocelulose de 2-HEAA+NaOH;

B – nanocelulose de HDEAA+NaOH;

C – nanocelulose Met.B.

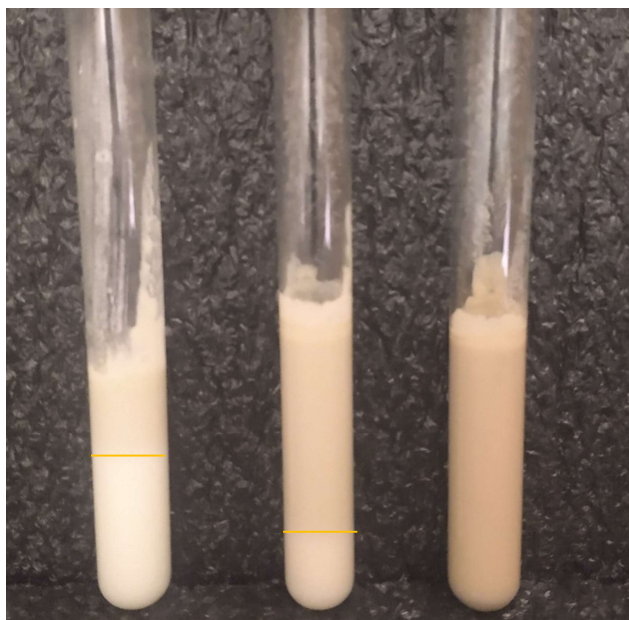
A medição do diâmetro é importante para confirmar o resultado da análise de distribuição de partículas, que indicava que havia partículas de dimensão nanométrica (< 100 nm). Desse modo, o diâmetro médio para a nanocelulose obtida a partir do tratamento do 2-HEAA + NaOH, HDEAA+NaOH e Met. B foram, respectivamente, 55,85 nm, 159,4 nm e 68,6 nm.

4.4 Emulsões

4.4.1 Estabilidade

A estabilidade das emulsões foi avaliada inicialmente de forma visual por meio de registro fotográfico no dia 03, conforme mostra a Figura 26. É possível notar uma diferença de coloração nas emulsões a 0,1% e 0,25%, nas quais a fase inferior é mais clara que a superior, o que pode sugerir um fenômeno de desestabilização da emulsão. Nenhuma alteração de coloração, aparecimento de óleo ou gotas visíveis foi notado no tubo de 0,50% de concentração.

Figura 26 – Foto dos tubos de emulsão no 3º dia



Fonte: Autoria própria

Legenda: tubos (esquerda para direita) – emulsão a 0,1% de nanocelulose, emulsão a 0,25% de nanocelulose e emulsão a 0,50% de nanocelulose.

A fim de se acompanhar a estabilidade, novos registros fotográficos foram feitos no 14^o dia, como mostra a Figura 27. Por meio dela, é possível identificar o aparecimento de duas regiões distintas no 3^o tubo (0,5% de concentração). Também é possível notar que à medida que a concentração de nanocelulose nas emulsões foi aumentada, a fase inferior tornou-se menor, indicando maior estabilidade.

Figura 27 – Foto dos tubos de emulsão no 14^o dia



Fonte: Autoria própria

Legenda: tubos (esquerda para direita) – emulsão a 0,1% de nanocelulose, emulsão a 0,25% de nanocelulose e emulsão a 0,50% de nanocelulose.

4.4.2 Potencial Zeta

O potencial zeta das emulsões foi medido a fim de se ter uma análise quantitativa da estabilidade, conforme está exposta na Tabela 12. É importante mencionar que as alíquotas de amostra foram retiradas da fase de maior extensão de cada amostra. Conforme a tabela, pode-se observar que todas as emulsões apresentaram módulo de potencial acima de 30 mV, sugerindo que são estáveis. Além disso, após 14 dias, os potenciais não apresentaram modificações significativas em seus valores, ou seja, mantiveram valores de potencial considerados estáveis.

Tabela 12: Potencial zeta das emulsões

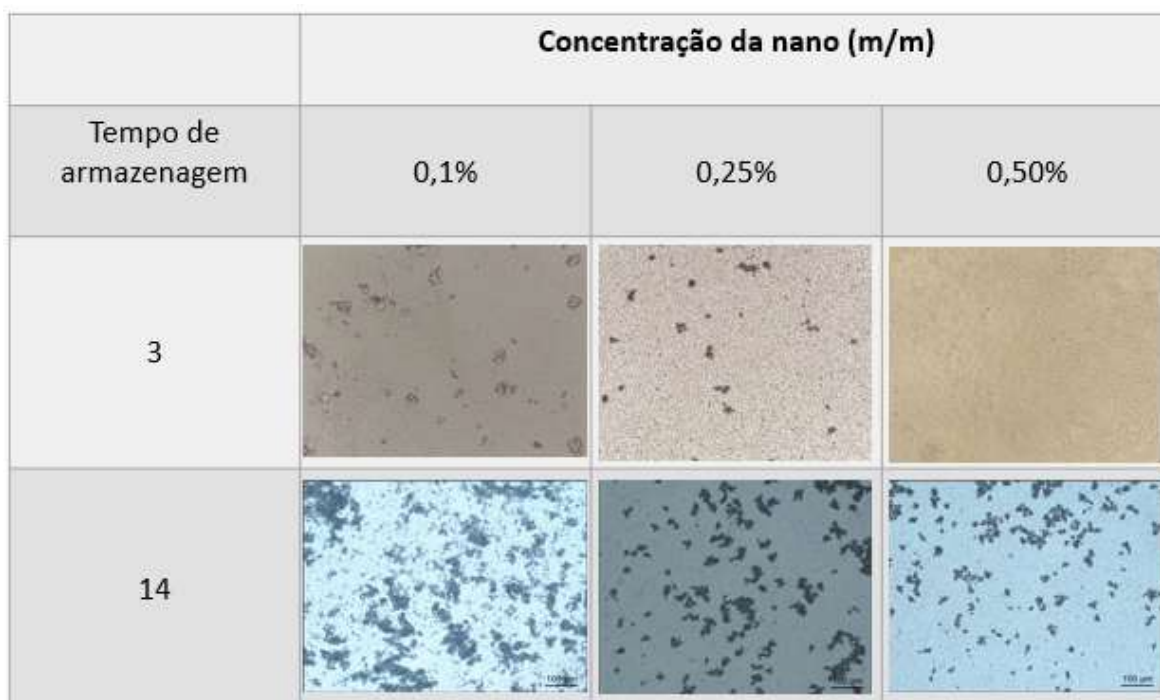
| Concentração (%) | Potencial (mV) - 1º dia | Potencial (mV) - 14º dia |
|------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0,1 | -58,8 | -58,5 |
| 0,25 | -53,5 | -51,2 |
| 0,5 | -47,3 | -47,9 |

Fonte: Autoria própria

4.4.3 Microscopia óptica

As microscopias das emulsões no dia 03 e no dia 14 estão dispostas na Figura 28. Por meio delas, é possível observar que o aumento da concentração da nanocelulose proporcionou uma diminuição do tamanho aparente das gotas e que a quantidade de gotas visíveis aumentou ao longo do tempo.

Figura 28 – Microscopia óptica das emulsões



Fonte: Autoria própria

A Tabela 13 apresenta os valores dos diâmetros médios calculados para as gotas baseados na área superficial. De acordo com a Tabela 13, é possível inferir que o aumento da concentração de nanocristais, contribui para diminuição do

diâmetro das gotas. Além disso, dentre as concentrações estudadas, a de 0,50% de nanocelulose foi a que apresentou melhor desempenho, visto que o tamanho das gotas se manteve praticamente o mesmo.

Tabela 13: D₃₂ das emulsões

| Concentração (m/m) | D32 (µm) - 3º dia | D32 (µm) - 14º dia |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| 0,10% | 6,29 | 8,72 |
| 0,25% | 6,15 | 8,46 |
| 0,50% | 6,17 | 6,29 |

Fonte: Autoria própria

Rosa *et al.* (2020) avaliaram a estabilidade de emulsões pickering usando celulose bacteriana fibrilada e obtiveram diâmetros relativamente maiores do que os aqui reportados. A melhor condição obtida naquele trabalho foi um diâmetro de 8 µm que se manteve por 14 dias ao usar 0,50% de concentração.

Vale ressaltar que o menor diâmetro (6,17 nm) obtido no presente trabalho pode ser atribuído à presença de lignina residual na nanocelulose, visto que a lignina, como foi reportado por Guo *et al.* (2021), auxilia a adsorção da nanocelulose na interface óleo-água, promovendo a estabilização da emulsão de forma mais eficaz. Desse modo, a presença residual de lignina contribui positivamente para a estabilização da emulsão. Além disso, o uso do ultrassom também pode ter contribuído para uma maior fragmentação das gotas.

5 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos até o momento, é possível concluir que o líquido iônico 2-HEAA foi o mais eficiente em deslignificar a biomassa de coco, houve uma deslignificação de 17,4%, redução de 14% de hemiceluloses e ganho de 50,8% de celulose, ao se adotar a Metodologia B. Também foi possível observar que, ao se inverter a ordem dos processos e usar a Metodologia A, não houve uma variação significativa da composição química, sendo o resultado semelhante à Metodologia B. No entanto, ao se realizar a análise termogravimétrica, as fibras obtidas pela Metodologia B apresentaram uma temperatura de degradação máxima superior à A.

É importante salientar que, embora as metodologias adotadas não tenham removido altos percentuais de lignina como os encontrados na literatura, os tratamentos alteraram a superfície da biomassa de coco, o que pode ser confirmado pelas análises de MEV. Além disso, a hidrólise ácida foi efetiva ao produzir suspensões na escala nanométrica, como foi possível comprovar por meio da análise de tamanho de partícula e MEV dos nanocristais.

Por fim, a suspensão de nanocelulose obtida da Met. B foi empregada como estabilizante de emulsões óleo em água em diferentes concentrações. Os resultados mostraram que, ao se usar uma concentração de 0,5% de nanocristais, emulsões estáveis foram formadas, o que foi confirmado por meio da análise de potencial zeta (-47,5 mV) e o diâmetro médio da gota (6,23 μm) não foi alterado ao longo de 14 dias.

Desse modo, o presente trabalho apresenta o uso dos LIP's no pré-tratamento da biomassa de coco, como uma via alternativa que pode ser explorada e otimizada, em face aos tratamentos tradicionais, por se considerada de menor impacto ambiental. Além disso, mostrou-se a possibilidade da aplicação dos nanocristais como estabilizantes de emulsões pickering, apresentando resultados satisfatórios mesmo em baixas concentrações.

REFERÊNCIAS

- ACHINIVU, Ezinne C. et al. Lignin extraction from biomass with protic ionic liquids. **Green Chem.**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.1114-1119, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3gc42306a>.
- ALMEIDA, Jessica Silva de. **EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA FIBRA DE COCO UTILIZANDO DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS**. 2015. 62 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Uece, Fortaleza, 2015.
- ÁLVAREZ, Víctor H.; DOSIL, Noelia; GONZALEZ-CABALEIRO, Rebeca; MATTEDI, Silvana; MARTIN-PASTOR, Manuel; IGLESIAS, Miguel; NAVAZA, José M.. Brønsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: synthesis and physical properties .. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [S.L.], v. 55, n. 2, p. 625-632, 11 fev. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jc900550v>.
- ANDRADE NETO, José Carlos de et al. Synthesis and characterization of new low-cost ILs based on butylammonium cation and application to lignocellulose hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 143, p.279-287, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.069>.
- AVEYARD, Robert; BINKS, Bernard P; CLINT, John H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. **Advances In Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 100-102, p. 503-546, fev. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0001-8686\(02\)00069-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0001-8686(02)00069-6).
- BAHCEGUL, Erinc et al. Different ionic liquids favor different lignocellulosic biomass particle sizes during pretreatment to function efficiently. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 14, n. 7, p.1896-1903, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2gc35318k>.
- BENASSI, Antonio Carlos. **CARACTERIZAÇÕES BIOMÉTRICA, QUÍMICA E SENSORIAL DE FRUTOS DE COQUEIRO VARIEDADE ANÃ VERDE**. 2006. 114 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2006.
- BERTAN, David William. **Produção e caracterização de celulose cristalina e amorfa e de partículas de quitosana para aplicação de emulsões óleo em água**. 2018. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.
- BERTON-CARABIN, Claire C.; SCHROËN, Karin. Pickering Emulsions for Food Applications: background, trends, and challenges. **Annual Review Of Food Science And Technology**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 263-297, 10 abr. 2015. Annual Reviews. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-food-081114-110822>.
- BRAINER, Maria Simone de Castro Pereira. PRODUÇÃO DE COCO: O NORDESTE É DESTAQUE NACIONAL. **Caderno Setorial ETENE**, Fortaleza, v. 3, n. 61, p.1-25, dez. 2018. Mensal.

BRAINER, Maria Simone de Castro Pereira; XIMENES, Luciano F.. PRODUÇÃO DE COCO – SOERGUMENTO DAS ÁREAS TRADICIONAIS DO NORDESTE. **Caderno Setorial Etene**, Fortaleza, v. 5, n. 127, p. 1-15, ago. 2020.

BRANDT, Agnieszka et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 15, n. 3, p.550-585, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2gc36364j>.

BRÍGIDA, A.i.s. et al. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 79, n. 4, p.832-838, 17 mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.005>.

CAO, Yan et al. Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 147, n. 1, p.13-21, abr. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.011>.

CLARO, Francine Ceccon; JORDÃO, Caroline. Nanocelulose. **Opiniões: Florestal: celulose, papel, carvão, siderurgia, painéis e madeira**, Ribeirão Preto, v. 53, n. 15, p.45-46, set. 2018. Disponível em: <<https://revistaonline.revistaopinioes.com.br/revistas/flo/168/>>. Acesso em: 29 nov. 2019.

CHENG, Fangchao et al. Organosolv fractionation and simultaneous conversion of lignocellulosic biomass in aqueous 1,4-butanediol/acidic ionic-liquids solution. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 138, p.1-10, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111573>.

DADI, Anantharam P.; VARANASI, Sasidhar; SCHALL, Constance A.. Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step. **Biotechnology And Bioengineering**, [s.l.], v. 95, n. 5, p.904-910, 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.21047>.

DICKINSON, Eric. **An Introduction to Food Colloids**. Oxford, UK: Oxford University Press, 1992.

DUFRESNE, Alain. Nanocelulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, [s.l.], v. 16, n. 6, p.220-227, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>.

EBRINGEROVÁ, Anna; HROMÁDKOVÁ, Zdenka; HEINZE, Thomas. Hemicelulose. **Polysaccharides I**, [s.l.], p.1-67, ago. 2005. Springer-Verlag. <http://dx.doi.org/10.1007/b136816>.

FAOSTAT. **Dados de produção de coco do Brasil em 2017**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/?#data/QC>>. Acesso em: 29 nov. 2019.

FENG, Li; CHEN, Zhong-lan. Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 142, n. 1-3, p.1-5, ago. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2008.06.007>.

GÍRIO, F.m. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 13, p.4775-4800, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.088>.

GORMAN-LEWIS, Drew J.; FEIN, Jeremy B.. Experimental Study of the Adsorption of an Ionic Liquid onto Bacterial and Mineral Surfaces. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 38, n. 8, p.2491-2495, abr. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es0350841>.

GUO, Shasha; LI, Xia; KUANG, Yishan; LIAO, Jianming; LIU, Kai; LI, Jun; MO, Lihuan; HE, Shuaiming; ZHU, Wenyuan; SONG, Junlong. Residual lignin in cellulose nanofibrils enhances the interfacial stabilization of Pickering emulsions. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 253, p. 117223, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117223>.

HALDER, Pobitra et al. Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 105, p.268-292, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.052>.

HIMMEL, M. E. et al. Biomass Recalcitrance: Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production. **Science**, [s.l.], v. 315, n. 5813, p.804-807, 9 fev. 2007. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1137016>.

JAYAPRABHA, J. S.; BRAHMAKUMAR, M.; MANILAL, V. B.. Banana Pseudostem Characterization and Its Fiber Property Evaluation on Physical and Bioextraction. **Journal Of Natural Fibers**, [s.l.], v. 8, n. 3, p.149-160, jul. 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15440478.2011.601614>.

JUTAKRIDSADA, Pasakorn; PIMSAWAT, Nutsupa; SILLANPÄÄ, Mika; KAMWILAIK, Khanita. Olive oil stability in Pickering emulsion preparation from eucalyptus pulp and its rheology behaviour. **Cellulose**, [S.L.], v. 27, n. 11, p. 6189-6203, 15 maio 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-020-03206-6>.

KLEMM, Dieter et al. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 50, n. 24, p.5438-5466, 20 maio 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201001273>.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K.. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: structure and chemical process. **The Scientific World Journal**, [S.L.], v. 2014, p. 1-20, 2014. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/631013>.

LI, Chenlin et al. Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: Biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 13, p.4900-4906, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.066>.

LIMAYEM, Alya; RICKE, Steven C.. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 38, n. 4, p.449-467, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.002>.

LIN, Ning; DUFRESNE, Alain. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 59, p.302-325, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025>.

LOPES, Andre M da Costa et al. Ionic liquids as a tool for lignocellulosic biomass fractionation. **Sustainable Chemical Processes**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.1-31, 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1186/2043-7129-1-3>.

LU, Zhiqiang; YE, Fayin; ZHOU, Gaojuan; GAO, Ruiping; QIN, Dingkui; ZHAO, Guohua. Micronized apple pomace as a novel emulsifier for food O/W Pickering emulsion. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 330, p. 127325, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127325>.

MAGALHÃES, Washington Luiz Esteves. Lignina e nanocelulose. **Opiniões: Florestal: celulose, papel, carvão, siderurgia, painéis e madeira, Ribeirão Preto**, v. 49, n. 14, p.10-11, set. 2017. Disponível em: <<https://revistaonline.revistaopinioes.com.br/revistas/flo/151/#page/1>>. Acesso em: 03 nov. 2019.

MALLAKPOUR, Shadpour; DINARI, Mohammad. Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects. **Green Solvents II**, [s.l.], p.1-32, 2012. Springer Netherlands. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-2891-2_1.

MARUYAMA, Sara; STRELETSKAYA, Nadia A.; LIM, Juyun. Clean label: why this ingredient but not that one?. **Food Quality And Preference**, [S.L.], v. 87, p. 104062, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodqual.2020.104062>.

MARSH, K.n; BOXALL, J.a; LICHTENTHALER, R. Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 219, n. 1, p.93-98, maio 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.003>.

MIRANDA, Rita de C.m. et al. Pineapple crown delignification using low-cost ionic liquid based on ethanolamine and organic acids. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 206, p.302-308, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.112>.

MOOD, Sohrab Haghghi et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 27, p.77-93, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.033>

MORAIS, J.P.S.; ROSA, M.F.; MARCONCINI, J.M. Procedimento para análise lignocelulósica. EMBRAPA Algodão. Campina Grande-PB, 2010.

NAIMI, Sabrine; VIENNOIS, Emilie; GEWIRTZ, Andrew T.; CHASSAING, Benoit. Direct impact of commonly used dietary emulsifiers on human gut microbiota. **Microbiome**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 1-19, 22 mar. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/s40168-020-00996-6>.

NASCIMENTO, Diego M. et al. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 110, p.456-463, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.053>.

NOMURA, Daniela A. *et al.* **Espalhamento Dinâmico de Luz**. São Paulo: Usp, -. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/374074/mod_resource/content/1/DLS.pdf. Acesso em: 13 jan. 2021.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D.. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 373, n. 1-2, p.1-56, 31 jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.008>.

PEREIRA, Camila Lúcio. **Aproveitamento do resíduo do coco verde para a produção de compósitos destinados à construção rural**. 2012. 137 f. Tese (Doutorado) - Curso de Zootecnia, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

PIN, Thaynara Coradini. **AVALIAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS PARA O PRÉ-TRATAMENTO DE BAGACO DE CANA-DE-AÇÚCAR**. 2017. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2017.

PIN, Thaynara C. et al. Screening of protic ionic liquids for sugarcane bagasse pretreatment. **Fuel**, [s.l.], v. 235, p.1506-1514, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.122>.

PULIDINDI, Kiran; PANDEY, Hemant. **Nanocellulose Market Size by Product (Nano fibrillated Cellulose, Nanocrystalline Cellulose), by Application (Composites, Paper Processing, Food & Beverages, Paints & Coatings, Oil & Gas, Personal Care), Industry Analysis Report, Regional Outlook, Growth Potential, Price Trend, Competitive Market Share & Forecast, 2020 – 2026**. Disponível em: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/nanocellulose-market>. Acesso em: 01 mar. 2021.

REH, Nur Asilah; ZAKARIA, Ridzuan; ZEIN, S.h.s.. Effect of ions in ionic liquids on the characteristics of cellulose from coconut husk fibres. **International Journal Of Biomedical Engineering And Technology**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.80-94, 2016. Inderscience Publishers. <http://dx.doi.org/10.1504/ijbet.2016.076734>.

REIS, Carla Luzia Borges et al. Pretreatment of cashew apple bagasse using protic ionic liquids: Enhanced enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 224, p.694-701, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.019>

REMSING, Richard C. et al. Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ^{13}C and $^{35/37}\text{Cl}$ NMR relaxation study on model systems. **Chemical Communications**, [s.l.], n. 12, p.1271-1273, 2006. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b600586c>.

RIBEIRO, William Cesar de Oliveira; LIMA, Ana Cristina da Silva; MORANDIM-GIANNETTI, Andreia de Araújo. Optimizing treatment condition of coir fiber with ionic liquid and subsequent enzymatic hydrolysis for future bioethanol production. **Cellulose**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.527-536, 14 nov. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-017-1554-9>.

ROCHA, Enio Gomes de Azevedo. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, USO E RECICLO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS NO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR VISANDO A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO**. 2016. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2016.

ROCHA, E.g.a. et al. Evaluation of the use of protic ionic liquids on biomass fractionation. **Fuel**, [s.l.], v. 206, p.145-154, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.014>.

ROSA, Morsyleide de Freitas et al. **Utilização da Casca de Coco como Substrato Agrícola**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2002.

ROSA, M.f. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 81, n. 1, p.83-92, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>.

ROSA, Morsyleide de Freitas *et al.* **Emulsões Estabilizadas por Celulose Bacteriana Nanofibrilada: Efeito do Grau de Oxidação**. Boletim de pesquisa e desenvolvimento 210. ed. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2020.

ROSATELLA, Andreia A.; AFONSO, Carlos A. M.. CHAPTER 2. The Dissolution of Biomass in Ionic Liquids Towards Pre-Treatment Approach. **Green Chemistry Series**, [s.l.], p.38-64, set. 2015. Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/9781782622598-00038>.

SAMIR, My Ahmed Said Azizi; ALLOIN, Fannie; DUFRESNE, Alain. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 6, n. 2, p.612-626, mar. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm0493685>.

SEMERCİ, Işık; GÜLER, Fatma. Protic ionic liquids as effective agents for pretreatment of cotton stalks at high biomass loading. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 125, p.588-595, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.09.046>.

SHELDON, Roger A.. CHAPTER 9. Ionic Liquids in the Biorefinery: How Green and Sustainable Are They?. **Green Chemistry Series**, [s.l.], p.258-280, set. 2015. Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/9781782622598-00258>.

SIRÓ, István; PLACKETT, David. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, [s.l.], v. 17, n. 3, p.459-494, 21 fev. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>.

SUN, Jian et al. One-pot integrated biofuel production using low-cost biocompatible protic ionic liquids. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 19, n. 13, p.3152-3163, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7gc01179b>.

SUN, Ning et al. Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 11, n. 5, p.646-655, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b822702k>.

SUN, Ning et al. Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass? **Chem. Commun.**, [s.l.], v. 47, n. 5, p.1405-1421, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0cc03990j>.

TAN, Hui Teng; LEE, Keat Teong. Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on biomass and enzymatic hydrolysis. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 183, p.448-458, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.086>

USMANI, M.a. et al. Biomass-based composites from different sources. **Lignocellulosic Fibre And Biomass-based Composite Materials**, [s.l.], p.45-76, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-100959-8.00004-4>.

YANG, Haiping; YAN, Rong; CHEN, Hanping; LEE, Dong Ho; ZHENG, Chuguang. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, [S.L.], v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

ZAKARIA, Siti Mastura; IDRIS, Azila; ALIAS, Yatimah. Lignin Extraction from Coconut Shell Using Aprotic Ionic Liquids. **Bioresources**, [s.l.], v. 12, n. 3, p.5749-5774, 26 jun. 2017. BioResources. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.12.3.5749-5774>.

ZHAO, Hua et al. Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 10, n. 6, p.696-705, 2008. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b801489b>.

ZHAO, Yuling et al. Effects of Cationic Structure on Cellulose Dissolution in Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study. **Chemphyschem**, [s.l.], v. 13, n. 13, p.3126-3133, 21 jun. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201200286>.

ZHOU, Y. M. *et al.* Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. **Express Polymer Letters**, [s. /], v. 6, n. 10, p. 794-804, 19 fev. 2012.

APÊNDICE A: TABELAS COM AS ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE FTIR PARA A BIOMASSA DE COCO

Tabela A1: Picos obtidos para BM usando-se o LIP 2-HEAA (Met.A)

| in natura | 2-HEAA | 2-HEAA + NaOH | Lignina | Atribuições |
|-----------|--------|---------------|---------|--|
| 3332 | 3316 | 3334 | 3334 | Deformação axial O-H |
| 2903 | 2978 | 2889 | 2922 | Deformação axial C-H |
| - | 2899 | - | 2848 | |
| 1734 | - | - | - | Def. axial C=O de hemicelulose e lignina |
| 1650 | 1650 | 1650 | - | Def. O-H devido à água |
| 1594 | 1594 | 1594 | 1594 | |
| 1510 | 1510 | 1510 | 1510 | Vibração C=C do esqueleto aromático da lignina |
| 1462 | 1462 | 1462 | 1462 | |
| 1422 | 1422 | 1422 | 1422 | Def. angular C-H de celulose, hemicelulose e lignina |
| 1373 | 1373 | 1373 | - | |
| 1322 | 1322 | 1322 | 1322 | Vibração "wagging" de CH ₂ de celulose |
| 1250 | 1254 | 1265 | 1265 | Def. axial C-O de hemicelulose e lignina |
| 1162 | 1162 | 1162 | 1162 | Def. assimétrica de C-O-C de celulose, hemicelulose e lignina |
| 1025 | 1025 | 1025 | 1025 | Def. C-O de celulose, hemicelulose e lignina |
| 899 | 899 | 899 | - | Vibração do anel glicosídico e def. axial C-H de celulose e hemicelulose |
| 769 | 769 | - | 769 | Def. de C-H da lignina para fora do plano |

Fonte: Autoria própria

Tabela A2: Picos obtidos para BM usando-se o LIP M-2HEAA (Met.A)

| in natura | M-2HEAA | M-2HEAA + NaOH | Lignina | Atribuições |
|-----------|---------|----------------|---------|--|
| 3332 | 3326 | 3326 | 3326 | Deformação axial O-H |
| 2903 | 2894 | 2885 | 2922 | Deformação axial C-H |
| - | - | - | 2842 | |
| 1734 | 1707 | - | - | Def. axial C=O de hemicelulose e lignina |
| 1650 | - | 1650 | - | Def. O-H devido à água |
| 1594 | 1598 | 1594 | 1599 | |
| 1510 | 1504 | 1504 | 1504 | Vibração C=C do esqueleto aromático da lignina |
| 1462 | 1458 | 1458 | 1458 | |
| 1422 | 1416 | 1420 | 1420 | Def. angular C-H de celulose, hemicelulose e lignina |
| 1373 | 1384 | 1369 | - | |
| 1322 | 1312 | 1312 | - | Vibração "wagging" de CH ₂ de celulose |
| 1250 | 1266 | 1261 | 1266 | Def. axial C-O de hemicelulose e lignina |
| 1162 | 1162 | 1162 | 1162 | Def. assimétrica de C-O-C de celulose, hemicelulose e lignina |
| - | 1106 | 1110 | - | Vibração do anel glicosídico da celulose |
| 1025 | 1026 | 1026 | 1026 | Def. C-O de celulose, hemicelulose e lignina |
| 899 | 895 | 895 | - | Vibração do anel glicosídico e def. axial C-H de celulose e hemicelulose |
| 769 | 769 | - | 769 | Def. de C-H da lignina para fora do plano |

Fonte: Autoria própria

Tabela A3: Picos obtidos para BM usando-se o LIP HDEAA (Met.A)

| in natura | HDEAA | HDEAA + NaOH | Lignina | Atribuições |
|-----------|-------|--------------|---------|--|
| 3332 | 3330 | 3317 | 3310 | Deformação axial O-H |
| 2903 | 2974 | | 2913 | Deformação axial C-H |
| - | 2899 | 2894 | | |
| 1734 | 1713 | - | - | Def. axial C=O de hemicelulose e lignina |
| 1650 | 1650 | 1650 | - | Def. O-H devido à água |
| 1594 | 1595 | 1594 | 1599 | |
| 1510 | 1505 | 1505 | 1510 | Vibração C=C do esqueleto aromático da lignina |
| 1462 | 1458 | 1462 | 1454 | |
| 1422 | 1416 | 1421 | 1421 | Def. angular C-H de celulose, hemicelulose e lignina |
| 1373 | 1373 | 1369 | - | |
| 1322 | 1312 | 1317 | - | Vibração "wagging" de CH ₂ de celulose |
| 1250 | 1251 | 1261 | 1245 | Def. axial C-O de hemicelulose e lignina |
| 1162 | 1162 | 1158 | 1153 | Def. assimétrica de C-O-C de celulose, hemicelulose e lignina |
| - | | 1110 | - | Vibração do anel glicosídico da celulose |
| 1025 | 1026 | 1026 | 1045 | Def. C-O de celulose, hemicelulose e lignina |
| 899 | 895 | 895 | - | Vibração do anel glicosídico e def. axial C-H de celulose e hemicelulose |
| 769 | 769 | - | 773 | Def. de C-H da lignina para fora do plano |

Fonte: Autoria própria

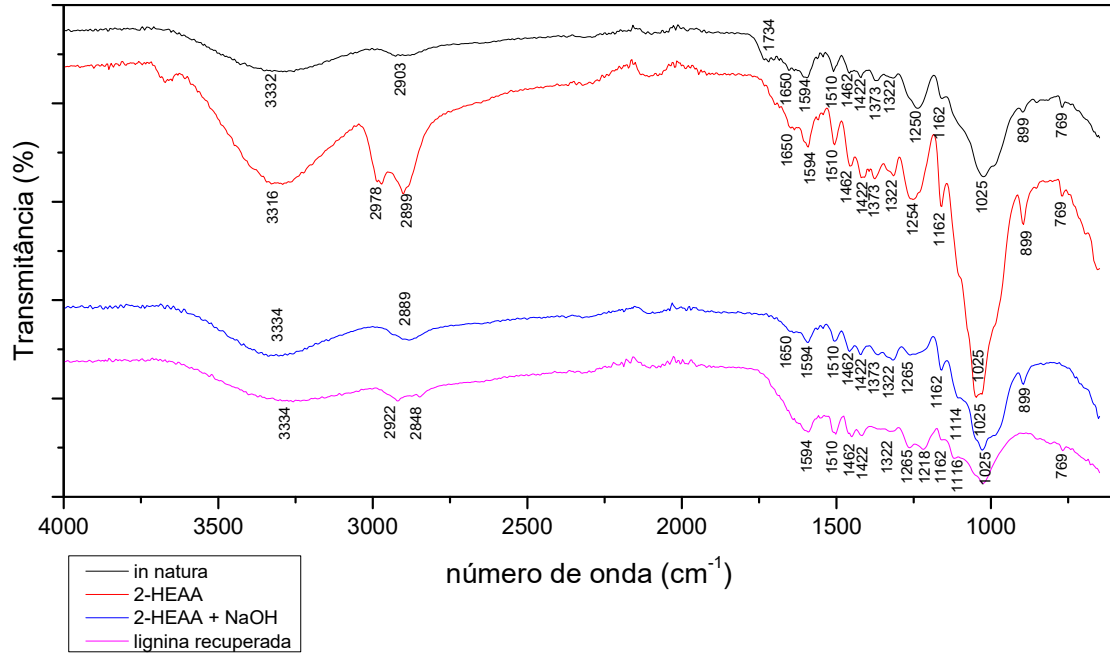
Tabela A4: Picos obtidos para BM usando-se o LIP 2-HEAA (Met.B)

| in natura | NaOH | NaOH + 2-HEAA | Lignina | Atribuições |
|-----------|------|---------------|---------|--|
| 3332 | 3317 | 3331 | 3345 | Deformação axial O-H |
| 2903 | 2887 | 2887 | 2938 | Deformação axial C-H |
| - | - | - | 2841 | |
| 1734 | - | - | - | Def. axial C=O de hemicelulose e lignina |
| 1650 | 1653 | - | 1647 | Def. O-H devido à água |
| 1594 | 1592 | 1592 | 1592 | |
| 1510 | 1505 | 1510 | 1505 | Vibração C=C do esqueleto aromático da lignina |
| 1462 | 1458 | 1458 | 1458 | |
| 1422 | 1416 | 1422 | 1417 | Def. angular C-H de celulose, hemicelulose e lignina |
| 1373 | 1373 | 1371 | 1371 | |
| 1322 | 1312 | 1315 | 1324 | Vibração "wagging" de CH ₂ de celulose |
| 1250 | 1251 | 1264 | 1264 | Def. axial C-O de hemicelulose e lignina |
| 1162 | 1162 | 1163 | | Def. assimétrica de C-O-C de celulose, hemicelulose e lignina |
| - | | 1105 | 1121 | Vibração do anel glicosídico da celulose |
| 1025 | 1026 | 1028 | 1028 | Def. C-O de celulose, hemicelulose e lignina |
| 899 | 894 | 894 | - | Vibração do anel glicosídico e def. axial C-H de celulose e hemicelulose |
| 769 | - | - | 848 | Def. de C-H da lignina para fora do plano |

Fonte: Autoria própria

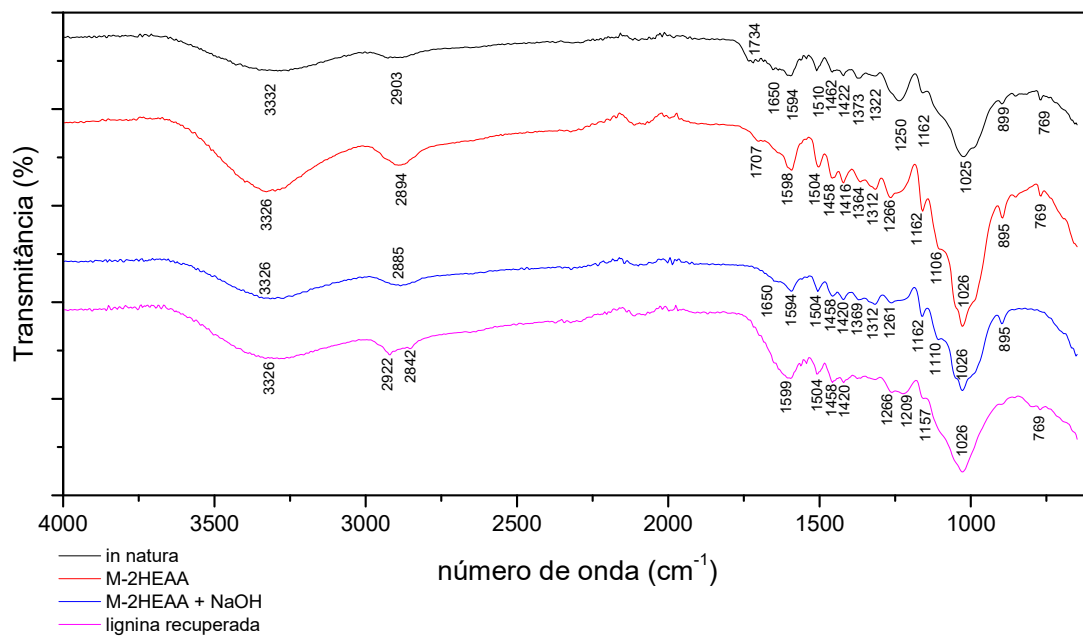
APÊNDICE B: ESPECTROS DE FTIR PARA A BIOMASSA DE COCO

Gráfico B1: FTIR da biomassa do coco usando 2-HEAA (Met.A)



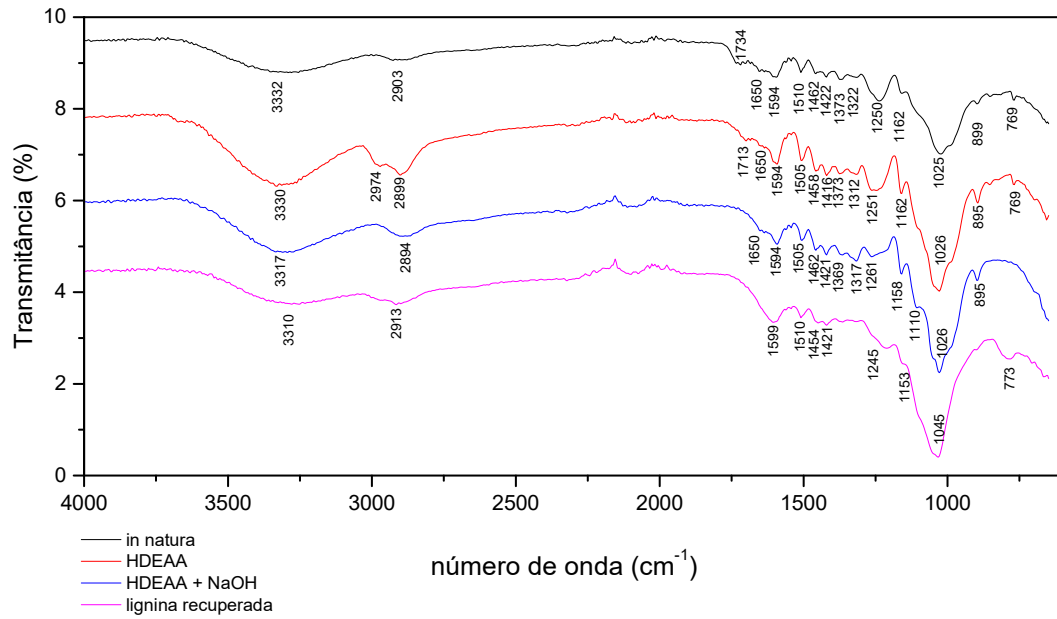
Fonte: Autoria própria

Gráfico B2: FTIR da biomassa do coco usando M-2-HEAA (Met.A)



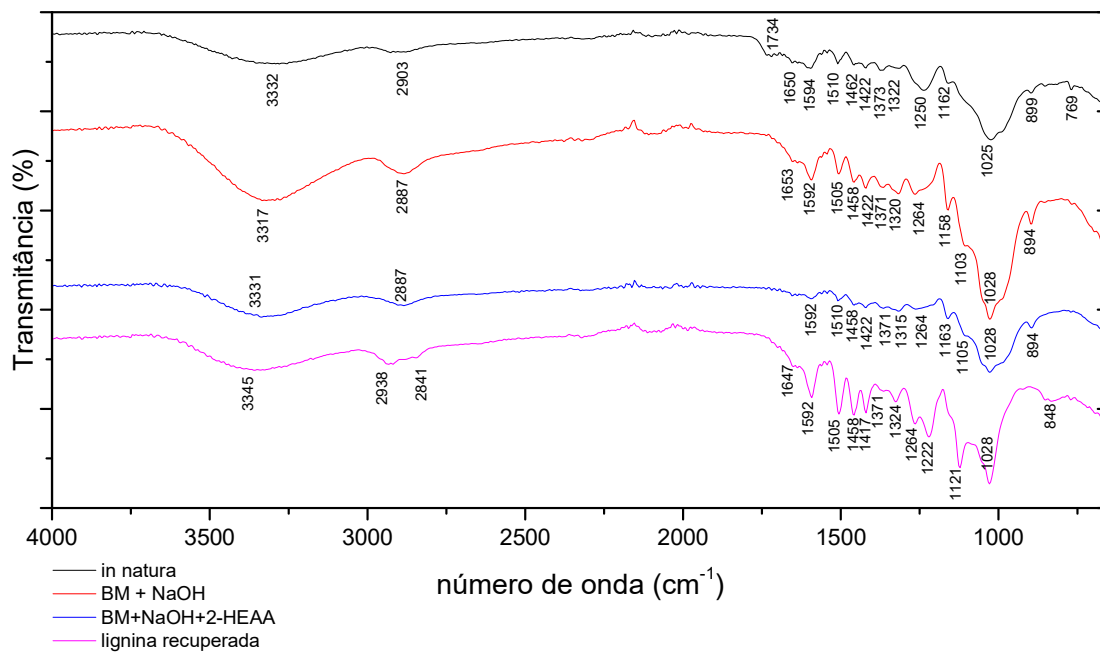
Fonte: Autoria própria

Gráfico B3: FTIR da biomassa do coco usando HDEAA (Met.A)



Fonte: Autoria própria

Gráfico B4: FTIR da biomassa do coco usando 2-HEAA (Met.B)



Fonte: Autoria própria