



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUIZ FLÁVIO LUCIANO DE MELO

**EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA LIGNINA DA CASCA DO
COCO VERDE EM POLIURETANO**

FORTALEZA - CE

2013

LUIZ FLÁVIO LUCIANO DE MELO

**EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA LIGNINA DA CASCA DO
COCO VERDE EM POLIURETANO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do Título de Mestre em
Química ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do Ceará.
Área de concentração: Química dos Materiais

Orientadores: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida
Fechine

Co-Orientadora: Morsyleide Freitas Rosa.

FORTALEZA - CE

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

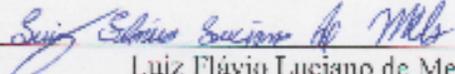
M485e Melo, Luiz Flávio Luciano de.
 Extração, caracterização e utilização da lignina da casca do coco verde em poliuretano / Luiz Flávio Luciano de Melo. – 2013.
 93 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Físico-Química e Analítica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2013.
Área de Concentração: Química de Materiais.
Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.
Coorientação: Profa. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.

1. Biomassa. 2. Lignina. 3. Físico-química. I. Título.

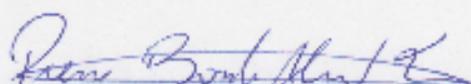
CDD 541.3

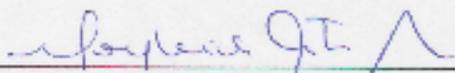
Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

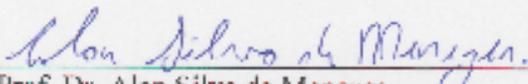

Luiz Flávio Luciano de Melo

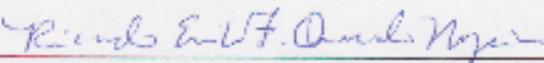
DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 23/08/2013.

EXAMINADORES:


Prof. Dr. Pierre Basilio Almeida Fechine
Universidade Federal do Ceará – UFC


Dra. Morsyleide de Freitas Rosa
Universidade Federal do Ceará – UFC


Prof. Dr. Alan Silva de Menezes
Universidade Federal do Maranhão – UFMA


Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará – UFC

Dedico este trabalho a minha esposa Liliane,
aos meus pais João e Maria, aos meus queridos
irmãos, aos meus bons amigos e ao criador de
todo(s) o(s) universo(s).

AGRADECIMENTOS

À minha linda esposa que sempre me acompanhou nesta jornada e sempre conseguiu me reerguer, mesmo quando meu peito estava destruído. Cada pedacinho da minha alma que você carinhosamente pôs no lugar me faz saber que não existe outro caminho senão você. Eu te amo.

Ao meu grande amigo Gilvan Nóbrega da Rocha que sempre poderá contar comigo em qualquer peleja, nesta vida e na próxima. És meu irmão e com certeza um de meus ídolos. Fico receoso em pensar que talvez eu não tenha como retribuir todos os favores que me fez, pois, infelizmente o ser humano ainda não vive 500 anos.

Ao meu pai e a minha mãe que sempre foram ótimos professores da matéria chamada amor. A vida, a escola, a academia ensinam muita coisa, mas nunca me ensinaram tanto quanto vocês. Eu os amo muito.

Aos meus irmãos Flávio Marcelo e Júnior pelos incansáveis debates sobre a teoria de tudo.

Às minhas cunhadas Janaína, Julyanna e Liana e à minha sogrinha Déia que torcem por mim.

Ao Professor Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, que sempre acreditou no meu trabalho e que considero um grande amigo.

À Pesquisadora Dra. Morsyleide de Freitas Rosa que me acompanhou na organização e execução deste trabalho. Obrigado por sua generosa atenção.

À Embrapa Agroindústria Tropical na qual desempenhei minhas atividades de pesquisa.

Aos vários laboratórios da UFC que viabilizaram muitas das análises realizadas neste trabalho. Aos colaboradores dos mesmos: Édipo (Raio X), Prof. Daniel, Patrícia e Karísia(CENAUREMN-CE), Rafael (LABPIN), Elis (BIOINORGÂNICA), Eufrásio (LPT).

Aos colaboradores: Nágila, Jéssica (um dia te pago!), Diego, André, Amanda (eterna novata), Celso e Edna da Embrapa Agroindústria Tropical.

Aos voluntários e amigos Gilvan Nóbrega e Natanael Wagner.

À Rosane Andrade Damasceno do SENAI CETAFR que me compreendeu e me ajudou em um dos momentos mais difíceis da minha vida. É exemplo de força, competência e coragem, que tenho a honra de observar e aprender mais um pouquinho. Precise e eu estarei lá.

“ O mundo não é um mar de rosas; é um lugar sujo, um lugar cruel, que não quer saber o quanto você é durão. Vai botar você de joelhos e você vai ficar de joelhos para sempre se você deixar. Você, eu, ninguém vai bater tão forte como a vida, mas não se trata de bater forte. Se trata de quanto você aguenta apanhar e seguir em frente, o quanto você é capaz de aguentar e continuar tentando. É assim que se consegue vencer.

Agora se você sabe do teu valor, então vá atrás do que você merece, mas tem que estar preparado para apanhar. E nada de apontar dedos, dizer que você não consegue por causa dele ou dela, ou de quem quer que seja. Só covardes fazem isso e você não é covarde, você é melhor que isso.”

(Rocky Balboa)

RESUMO

O coco (*cocos nucifera*) é uma fruta tropical de elevado poder econômico na esfera brasileira, sendo consumido largamente no estado imaturo, fase em que se apresenta com um expressivo volume de água em seu interior. Associado a este desempenho mercadológico, é notável o enorme volume de resíduo que este fruto deixa quando consumido. A casca corresponde a cerca de 85% do peso bruto do fruto e é associada a elevada resistência à degradação. O acúmulo deste material contribui para que a vida útil de aterros sanitários diminua, tornando o problema preocupante. Inserido nesta temática de reaproveitamento de biomassa, o coco foi estudado para se propor uma aplicação de alto desempenho. A caracterização físico-química do mesmo foi realizada, obtendo-se resultado percentual de lignina insolúvel da ordem de 28,27% o que o torna compatível para extração deste componente. No presente trabalho, lignina foi extraída de fibras de coco verde para posterior utilização em poliuretano. Visando um processo que não inutilizasse a fração de açúcares presentes, o processo utilizado para extração de lignina foi o organossolve com a utilização de ácido acético. O tratamento realizado mostrou um rendimento máximo apreciável de 78%, o que pode possibilitar o aproveitamento integral da fibra de coco dentro de uma abordagem de biorrefinaria. A lignina extraída pelo processo acetossolve, foi utilizada como fonte de hidroxilas para produção de poliuretano, uma vez que a lignina consiste em um polifenol aromático amorfo. As análises por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (NMR ^1H) e Infravermelho (FTIR) apresentaram perfis característicos da lignina, mostrando que o método empregado foi adequado para a sua extração. As amostras de poliuretano produzidas apresentaram dois eventos de degradação nas temperaturas de 325°C e 400°C, o que está de acordo com a literatura. A análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência do solvente de extração e do efluente de precipitação da lignina mostrou a presença de furfural e hidroximetilfurfural onde o primeiro apresentou um bom nível de produção de 604mg em cada 10 g de fibra de coco. A termogravimetria mostrou 2 eventos característicos de degradação na região de 320 e 400°C e a análise por FTIR mostrou uma reação completa de grupos isocianatos.

Palavra-chave: Lignina, organossolve, acetossolve, poliuretano, coco, biomassa.

ABSTRACT

The coconut (*Cocos nucifera*) is a tropical fruit of high economic power in the Brazilian sphere being consumed largely in an immature stage that presents with a significant volume of coconut water. Associated with this market performance, it is remarkable the considerable amount of waste that this fruit when is consumed. The shell represents about 85% of the gross weight of the fruit and is associated with an increased resistance to degradation. The accumulation of this material contributes to the life of landfills decreases, making the problem of concern. Inserted in this issue of the reuse of biomass, coconut has been studied intended to application of high performance. Its physicochemical characterization was performed bringing the percentage of insoluble lignin result in the order of 28.27% which makes it compatible for extraction of this component. In this study, lignin was extracted from green coconut fiber for subsequent use in polyurethane. Targeting a process that does not destroys the fraction of sugars present, the process used to extract lignin was organosolv using acetic acid. The treatment showed an appreciable maximum yield of 78%, which can enable full utilization of the coconut fiber within a biorefinery approach. The lignin extracted by the method acetosolv was used as a source of hydroxyl for the production of polyurethane, since lignin is a amorphous aromatic polyphenol. Analysis by Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen (^1H NMR) and Infrared (FTIR) showed characteristic profiles of lignin showing the extraction method was suitable for extraction of lignin. Polyurethane samples produced showed two degradation events in the ranges of 325 ° C and 400 ° C respectively, which is in agreement with the literature. Analysis by High Performance Liquid Chromatography of the solvent extraction and precipitation of lignin effluent showed the presence of furfural and hydroxymethylfurfural, where the first had a good production level of 604 mg in 10 g of coconut fiber. Thermal and spectroscopic characterizations were used to explore the behavior of the polyurethanes obtained.

Keyword: lignin, organosolv, acetosolv, polyurethanes, coconut biomass.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Constituintes do coco	19
Figura 2: Partes que compõem o coco.....	20
Figura 3: Coqueiro anão (acima) e coqueiro gigante (abaixo).....	21
Figura 4: Equipamento para beneficiamento da casca do coco verde desenvolvido pela EMBRAPA em conjunto com a FORTALMAG.....	23
Figura 5: Celobiose, unidade repetitiva da celulose.....	25
Figura 6: Interação de cadeias de celulose adjacentes.....	26
Figura 7: Esquema que demonstra a localização de componentes da fibra, como a celulose, as microfibrilas, as fibrilas e por fim a parede celular vegetal.	26
Figura 8: Molécula do furfural.....	28
Figura 9: Precursores da lignina. a) Álcool Sinapílico (S). b) Álcool Coniferílico (G). c) Álcool p-Coumarílico (H).	29
Figura 10: Sítios reativos de um fragmento de lignina.....	30
Figura 11: Reação sobre a ligação α -aril éter de uma unidade guaiacólica genérica pela formação de um intermediário quinona.	31
Figura 12: Mecanismo Sn2 sobre uma unidade guaiacólica genérica. Reação com acréscimo de catalisador ácido.	32
Figura 13: Protonação da ligação α -aril éter. Geração de carbocátion sujeito a reações de condensação.	32
Figura 14: Representação da unidade repetitiva de um poliuretano genérico. Nota-se a existência de um grupo di-isocianato ligado a outro grupo R' que terá a hidroxila característica responsável pela reação.	36
Figura 15: Formação de poliuretano quando o polioliol possui mais de dois sítios reacionais.....	37
Figura 16: Mecanismo genérico de reação isocianato-nucleófilo. Abaixo: equação reacional isocianato-álcool.....	37
Figura 17: Representação esquemática da formação de uretano oriundo da reação entre um álcool e um isocianato.....	38
Figura 18: Glicéride constituinte do óleo de mamona. A molécula abaixo possui dois sítios reacionais para formação de poliuretanos.	38
Figura 19: Fibra de coco verde moída.....	41
Figura 20: Licor negro. Solução acetossolve rica em lignina dissolvida.....	45

Figura 21: Fluxograma do processo de extração de lignina via utilização de ácido acético.....	47
Figura 22: Reação de acetilação.....	52
Figura 23: Lignina extraída com solução acetossolve.....	57
Figura 24: Gráficos gerados a partir da análise termogravimétrica em atmosfera inerte da amostra de lignina LIG 1:10, da fibra de coco verde bruta (BCB) e das amostras BCA 1:10, BCA1:20 e BCA 1:30.....	59
Figura 25: Análise termogravimétrica das ligninas acetossolve em atmosfera de ar sintético extraídas em proporções fibra:solvente diferentes.....	61
Figura 26: Difratoograma da amostra de lignina LIG 1:10 obtida pelo processo acetossolve.	62
Figura 27: Difratoograma da fibra de coco e das fibras tratadas pelo processo acetossolve. As fibras acetossolve são identificadas por BCA e a proporção fibra licor segue na ordem 1:10, 1:20 e 1:30.	63
Figura 28: Infravermelho da lignina extraída pelo processo acetossolve e dos bagaços fibrosos resultantes pós extração.	65
Figura 29: Gráfico de RMNH da lignina extraída da fibra de coco verde pelo processo acetossolve. A amostra foi dissolvida em DMSO deuterado.....	69
Figura 30: Distribuição de pesos moleculares das ligninas variando com o aumento de solvente.....	71
Figura 31: Espumas de poliuretano com óleo de mamona e lignina (LIG 1:10) com diferentes proporções estequiométricas. a) Poliuretano com MDI e OM. b) Poliuretano com MDI e proporção OM:LIG 0,85:0,15. c) Poliuretano com MDI e proporção OM:LIG 0,70:0,30. d) Poliuretano com MDI e proporção OM:LIG 0,55:0,45.	74
Figura 32: Espectros de infravermelho das amostras de poliuretano.....	76
Figura 33: Termogravimetria das amostras de poliuretano obtidos com MDI, óleo de mamona e lignina. a) Amostra OM100 contendo apenas óleo de mamona e MDI. b) Amostra OM85/LIG15 contendo óleo de mamona e lignina na porcentagem molar de hidroxilas de 85% de óleo de mamona e 15% de lignina. c) Amostra OM70/LIG30 contendo óleo de mamona e lignina na porcentagem molar de hidroxilas de 70% de óleo de mamona e 30% de lignina. d) Amostra OM55/LIG45 contendo óleo de mamona e lignina na porcentagem molar de hidroxilas de 55% de óleo de mamona e 45% de lignina.....	78

Figura 34: Termogravimetria e DSC das amostras de poliuretano.....	79
Figura 35: Termogravimetria das amostras de poliuretano em atmosfera de ar sintético.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação taxonômica do coqueiro	19
Tabela 2: Relação de açúcares que constituem as hemiceluloses.	27
Tabela 3: Consumo global de poliuretano.	35
Tabela 4: Consumo em função do tipo de poliuretano	35
Tabela 5: Distribuição das aplicações de poliuretano na América Latina.....	35
Tabela 6: Amostra de fibra de coco e amostras dos bagaços fibrosos obtidos pós extração de lignina.	44
Tabela 7: Identificação das amostras de lignina.....	46
Tabela 8: Tempo de retenção do das espécies furfural e HMF	51
Tabela 9: Caracterização lignocelulósica da fibra de coco verde.....	55
Tabela 10: Rendimento de extração de lignina obtida pelo processo acetossolve em proporções fibra: solvente de 1:10, 1:15, 1:20, 1:25 e 1:30.....	56
Tabela 11: Índice de hidroxilas das ligninas acetossolve da fibra de coco verde.....	58
Tabela 12: Teor de cinzas presentes em amostras de lignina acetossolve extraídas da fibra de coco verde.....	62
Tabela 13: Índices de cristalinidade para as fibras de coco resultantes do processo acetossolve, nas devidas proporções massa de fibra:volume de solução.	64
Tabela 14: Estiramentos correspondentes às ligações presentes nos materiais analisados.	66
Tabela 15: Presença de HMF e furfural no solvente acetossolve recuperado por evaporação rotativa.....	67
Tabela 16: Presença de HMF e furfural na água de precipitação da lignina.....	67
Tabela 17: Regiões de integração do gráfico de RMN H ¹ da lignina acetossolve.....	69
Tabela 18: Atribuição dos sinais gerados pela a análise de RMN ¹ H.....	70
Tabela 19: Integração dos sinais do Gráfico de RMN.	70
Tabela 20: Pesos moleculares das ligninas acetossolve da fibra do coco verde.	72
Tabela 21: Modos vibracionais característicos de poliuretanos. m: média, w: fraca, S: forte; vs: muito forte; s: Vibração de estiramento; ð: modo de dobra; v: estiramento; va: estiramento assimétrico;vs: estiramento simétrico, γ: torção fora do plano.....	74
Tabela 22: Análise dos eventos da análise termogravimétrica.....	81

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. <i>Histórico</i>	18
1.2. <i>Características gerais do coqueiro e seu fruto</i>	18
1.3. <i>Variedades de coqueiro</i>	20
1.4. <i>Mercado do coco</i>	22
1.5. <i>Obtenção da fibra de coco</i>	22
1.6. <i>Aplicações do coco verde</i>	23
1.7. <i>Fibras vegetais</i>	24
1.8. <i>Celulose</i>	25
1.9. <i>Hemiceluloses</i>	27
1.10. <i>Furfural</i>	27
1.11. <i>Lignina</i>	28
1.11.1. <i>Extrativos</i>	29
1.11.2. <i>Inorgânicos</i>	30
1.12. <i>Métodos de deslignificação</i>	30
1.12.1. <i>Delignificação organossolve</i>	31
1.12.2. <i>Usos e aplicações da lignina</i>	33
1.13. <i>Poliuretanos</i>	34
1.13.1. <i>Mercado</i>	34
1.13.2. <i>Química básica dos poliuretanos</i>	36
1.13.3. <i>Reações de isocianatos com álcoois</i>	38
2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS	39
2.1. <i>Objetivo geral</i>	40
2.2. <i>Objetivos específicos</i>	40

3. MATERIAIS E MÉTODOS

41

3.1. Caracterização da fibra da casca do coco verde	41
3.1.1. Determinação de umidade, cinzas e extrativos da fibra da casca do coco verde. .	42
3.1.2. Determinação de lignina insolúvel (Klason) da fibra da casca do coco verde.	42
3.1.3. Holocelulose	43
3.1.4. α -Celulose	43
3.1.5. Hemiceluloses.	44
3.2. Extração de lignina pelo processo organossolve.....	44
3.3. Análise termogravimétrica.....	48
3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das amostras de poliuretano	48
3.5. Difração de Raios-X.....	49
3.6. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	49
3.7. Ressonância magnética nuclear	49
3.8. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	50
3.9. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	51
3.10. Avaliação do índice de hidroxilas	52
3.11. Determinação do rendimento de extração de lignina com solução acetossolve.....	53
3.12. Acetilação da lignina acetossolve.....	53
3.13. Elaboração das amostras de poliuretano com lignina	54

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

55

4.1. Caracterização lignocelulósica	55
4.2. Rendimento da extração de lignina com solução acetossolve.....	56
4.3. Determinação do índice de hidroxilas.....	57
4.4. Análise termogravimétrica das fibras, bagaço e lignina extraída.	58
4.5. Análise termogravimétrica das ligninas.	60
4.6. Difração de Raio X	62
4.7. Espectroscopia na região do infravermelho.....	64
4.8. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	67
4.9. Ressonância magnética nuclear (RMN H^1)	68

4.10. Cromatografia de permeação em gel.....	71
4.11. Formulações de poliuretano obtidas.....	73
4.12. Infravermelho das amostras de poliuretano.....	74
4.13. Análise térmica das amostras de poliuretano.....	76
4.13.1. Termogravimetria das amostras de poliuretano em atmosfera inerte de N2.	77
4.13.2. DSC das amostras de poliuretano.....	78
4.13.3 Termogravimetria das amostras de poliuretano em atmosfera de ar sintético.....	79
5 CONCLUSÃO	82
PERSPECTIVAS	83
REFERÊNCIAS	84

1. INTRODUÇÃO

O reaproveitamento de resíduos naturais tem se tornado o tema de muitos trabalhos acadêmicos [1-4]. O montante de rejeitos agroindustriais gerados na produção de alimentos gera graves problemas ambientais e sociais. Este fato é conhecido para muitos tipos de resíduos, mas é notável essa característica no resíduo da casca do coco verde.

Este material possui um volume apreciável que é correspondente a aproximadamente 85% do peso bruto do fruto [5] e essa característica traz vários problemas associados ao destino final dessa biomassa. O principal problema associado ao seu descarte em lixões e aterros sanitários é o fato da fibra de coco possuir uma alta resistência ao desgaste natural, estimada em 8 anos. A consequência disto é o acúmulo deste material que contribui para reduzir a vida útil dos aterros sanitários [5].

Nos últimos anos foi possível observar um crescimento da oferta de coco com conseqüente prejuízo ambiental. A gestão inteligente desta biomassa pode dar destino tecnológico a estes rejeitos e fortalecer a sustentabilidade e a inovação no que tange a gestão de resíduos. Para a casca do coco é possível observar muitas aplicações que já estão difundidas no mercado, a exemplo do substrato para plantio [9-7] malha para cultivo de plantas, mantas geotêxteis, brickets para fornos [8], protetores acústicos, artesanato e muitas outras [8-9].

Como grande parte da biomassa gerada pelo agronegócio, a fibra de coco é composta basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Estudos comprovam que tais estruturas possuem potencial para diversos tipos de aplicações como reforço em compósitos, bioadesivos [10], produção de adoçantes dietéticos [11-12] reforço em termoplásticos [13], dentre outros. Em geral, os processos abordados na literatura para obtenção de celulose negligenciam a lignina. Tais processos não consideram o reaproveitamento integral das fibras naturais e ainda, geram como rejeito a lignina solubilizada em algum tipo de solvente. Este solvente rico em lignina solubilizada também não é aproveitado de maneira hábil, e acaba sendo queimado para fornecimento de energia no processo de obtenção de celulose. O foco deste trabalho é a recuperação da lignina da fibra de coco de maneira que seja possível agregar valor a esse relevante resíduo agroindustrial [14], [15]. Os esforços para o reaproveitamento da lignina são mundiais e visam o desenvolvimento de novos

materiais e novos produtos químicos, dando um destino mais elaborado a este importante biopolímero.

Existem vários processos que podem ser utilizados para obtenção de lignina, sendo geralmente caracterizados pelo tipo de agente químico utilizado. A lignina recuperada em cada um destes processos possui características distintas, sendo o solvente utilizado um fator de grande importância no estudo. Assim, temos os processos de soda, quando o agente utilizado é o hidróxido de sódio possuindo ou não antraquinonas [16]; o processo Kraft, quando o agente consiste de uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio [17-18] o processo lignossulfonado, quando uma solução de íons sulfito SO_2^- e bissulfito HSO_3^- [19] é utilizada; líquidos iônicos, quando são empregados sais orgânicos que permanecem em estado líquido em baixas temperaturas [20-21]; o processo organossolve, com a utilização de mistura de solventes [14]; dentre outros.

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado utilizando o ácido acético, como agente de solubilização da lignina da casca do coco verde, caracterizando-se assim como um processo organossolve, podendo ser referido como acetossolve. O poliuretano é o resultado de reações entre di-isocianatos e polióis (moléculas que possuem mais de uma hidroxila em sua composição) que formam uma sequência de reações de polimerização. Sendo a lignina um polifenol, é possível utilizá-la para produzir poliuretano. Para melhorar o desempenho utilizando polióis naturais foram formulados poliuretanos a partir da reação lignina - MDI – óleo de mamona (OM).

1.1. Histórico

O coqueiro é uma planta tropical predominante entre os trópicos de câncer e de capricórnio muito incidente na Ásia, África, América latina e no pacífico, estando muito presente na faixa costeira. Existem duas correntes de pensamento sobre a origem do coqueiro onde alguns estudiosos atribuem sua origem à região do pacífico e outros atribuem a Ásia [22].

1.2. Características gerais do coqueiro e seu fruto

Segundo Aragão [23] o gênero *Cocos* é constituído apenas pela espécie *Cocus nucífera L.* possuindo algumas variedades. As mais importantes do ponto de

vista agroindustrial são as Typicar e Nana. A taxonomia do coqueiro pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação taxonômica do coqueiro

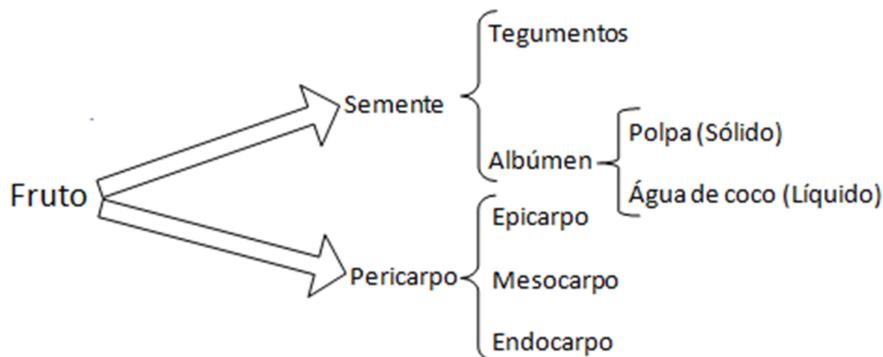
Divisão	Espermatófita
Classe	Angiosperma
Sub-classe	Monocotiledônea
Ordem	Palmales
Família	Palmae (Aracaceae)
Sub família	Cocoidae
Gênero	Cocos
Espécie	<i>Cocos nucífera, L.</i>

Fonte: Joly 1966.

De acordo com Aragão [24] o coco é formado por duas partes bem definidas sendo estas o pericarpo e a semente. Estas se dividem em subclasses que podem ser vistas na Figura 1. O pericarpo consiste na parte do fruto que envolve a semente e é dividido em três, o epicarpo, o mesocarpo e o endocarpo.

O epicarpo é a camada mais externa, sendo a parte lisa que envolve todo o fruto, também chamada de casca. O endocarpo é a parte que fica entre o epicarpo e o mesocarpo que é também a mais desenvolvida do fruto que, no caso do coco, consiste na região fibrosa [25-26]. O endocarpo do coco consiste na camada sólida e rígida que envolve a parte comestível do fruto.

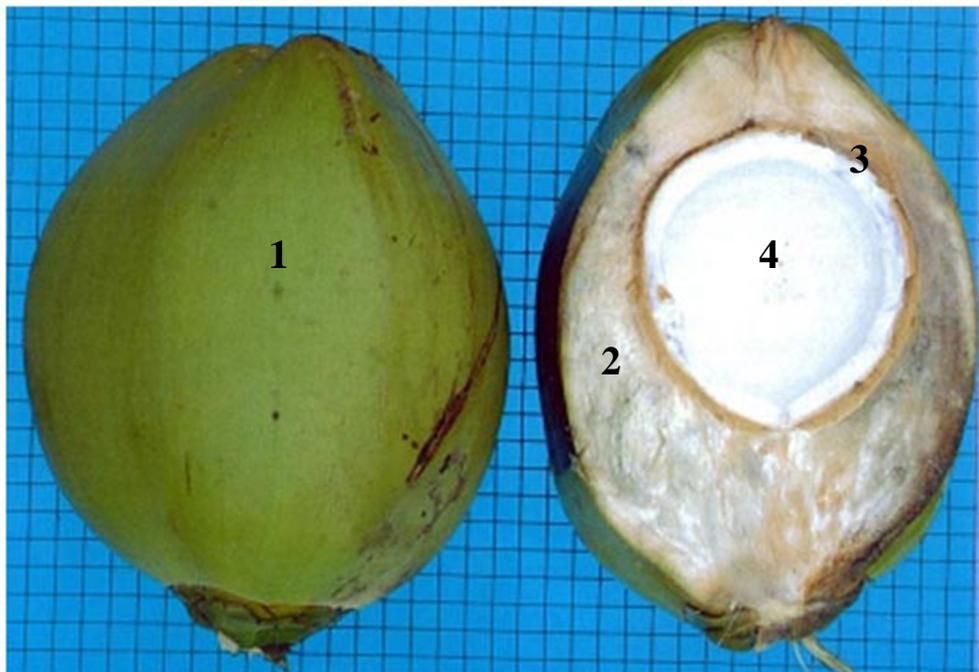
Figura 1: Constituintes do coco



Fonte: Próprio autor

A semente é dividida em duas partes chamadas de tegumentos e albúmen. A semente em si é toda a estrutura necessária para reproduzir o vegetal. Os tegumentos são estruturas que servem para proteger uma parte do vegetal, e no coco ele se apresenta como uma fina camada de cor marrom. O albúmen é um tecido que contém substâncias nutritivas na semente e, no caso do coco, existem dois, o albúmen líquido (Água de coco) e o sólido (polpa). Em média o albúmen líquido começa a se formar dois meses depois da inflorescência atingindo um volume máximo de 300 a 600ml que varia dependendo da variedade do coqueiro [24]. A Figura 2 apresenta de forma clara as partes que compõem o coco.

Figura 2: Partes que compõem o coco.



- | | | | |
|---|-----------|---|-----------|
| 1 | Epicarpo | 2 | Mesocarpo |
| 3 | Endocarpo | 4 | Albúmen |

Fonte: Agência Embrapa de Informação Tecnológica.

1.3. Variedades de coqueiro

As espécies que mais são usuais para o coqueiro são a *Typicar Nar* (gigante) e a *Nana Griff* (anão). O coqueiro gigante (*Typicar Nar*) possui cerca de 18 metros de altura com folhas de comprimento médio de 5 metros. Uma característica

da planta é o florescimento tardio que ocorre entre 6 a 8 anos após o plantio e sua produção contínua de flores chegando a produzir cerca de 80 frutos por ano.

O coqueiro anão (*Nana Griff*) possui cerca de 10 metros de altura com folhas de comprimento médio de 4 metros. Diferente da variedade gigante, o coqueiro anão floresce cedo cerca de 3 a 4 anos após o plantio produzindo um montante de 100 a 120 frutos por ano.

Os coqueiros do tipo anão e gigante ainda podem dar origem a híbridos como é o caso do cruzamento entre as duas referidas variedades. O resultado deste cruzamento é um coqueiro com características superiores aos de seus ascendentes. O coqueiro híbrido possui características de floração precoce de 3 a 4 anos, possui frutos maiores com maior teor de água (herdado do anão) e maior teor de polpa (herdado do gigante), possui uma produção anual por planta variando de 150 a 180 unidades. A Figura 3 mostra as duas variedades de coqueiro anão e gigante.

Figura 3: Coqueiro anão (acima) e coqueiro gigante (abaixo).



Fonte: Adelcoco

1.4. Mercado do coco

As características dos frutos das variedades gigante e anão possuem nichos diferentes de mercado. O coqueiro gigante produz frutos com maior teor de copra [27] (albúmen sólido) e o coqueiro anão produz fruto com maior teor de água (albúmen líquido). O coqueiro híbrido consegue reunir as melhores características genéticas de seus ascendentes atendendo tanto a demanda de mercado para copra quanto para a água de coco [28].

Do coco maduro é possível obter a copra, o óleo e leite de coco, coco ralado, ração e farinha de coco sendo este mais destinado ao ramo alimentício [24]. O coco verde oferece como principal produto a água de coco que constitui o seu albúmen líquido [23] [29].

1.5. Obtenção da fibra de coco

Para a obtenção da casca do coco verde é necessário fazer mão de uma estrutura de processo adequada para tal fim. O mesmo processo que obtém a fibra da casca do coco verde também obtém o pó da casca que é utilizado para adubagem.

A casca do coco verde deve ser coletada em até três dias após o consumo em virtude do apodrecimento da casca. Após o prazo de três dias, a casca passa a ser deteriorada por fungos e bactérias não sendo própria para o beneficiamento. O processo de beneficiamento da casca do coco verde ocorre em três etapas: a trituração, a prensagem e a seleção [30].

A trituração é a etapa em que a casca de coco é cortada e triturada com o auxílio de um rolo de facas fixas, procedimento este que possibilita a realização das etapas de prensagem e seleção. Após a trituração da casca de coco verde vem a etapa de prensagem que é utilizada para retirar a água contida no interior das fibras. A casca de coco verde possui 85% de umidade apresentando um elevado nível de salinidade o que é extremamente prejudicial para várias espécies de vegetais [30]. Esta etapa é de suma importância para o produto final, tanto para o pó, que será utilizado como adubo, quanto para fibra.

Após a fase da prensagem vem à fase da seleção que separa a fibra do pó. A máquina é equipada com um rolo de facas fixas e uma chapa perfurada e a

técnica consiste em turbilhonar o material ao longo de um eixo, fazendo com que o pó seja separado pela placa perfurada e a fibra saia no final do percurso da máquina. A Figura 4 mostra o equipamento que foi utilizado para a obtenção da fibra de coco sendo o mesmo desenvolvido pela empresa EMBRAPA em conjunto com a FORTALMAG.

Figura 4: Equipamento para beneficiamento da casca do coco verde desenvolvido pela EMBRAPA em conjunto com a FORTALMAG.



Fonte: FORTALMAG

Após o processamento tem-se um rendimento de produção de pó de 15% e um rendimento de fibra de 7,5% sobre a matéria prima inserida no processo [30]. O valor atualizado para o equipamento mostrado nessa figura é R\$ 77.350,00 com retorno do investimento estimado em 1 ano.

1.6. Aplicações do coco verde

Os produtos obtidos do beneficiamento da fibra de coco podem ser de utilidade para diversos segmentos industriais tais como agricultura, construção civil [31-32], plásticos [33-34] e borracha [33] [35]. Além de servir como insumo industrial, ainda pode dar origem a produtos confeccionados totalmente em fibra como é o caso da produção de mantas de fibra de coco. Essas mantas podem ser utilizadas em regiões que ficam sujeitas a erosão como é o caso dos taludes as margens de

estradas, ferrovias e parques urbanos. Taludes são regiões de declive acentuado que muitas vezes são artificiais, sendo uma região sujeita a deslizamentos de terra.

Outras aplicações para fibra de coco verde estão associadas à utilização em materiais compósitos. Um dos exemplos desta aplicação é a possível substituição da fibra de vidro por fibra de coco em peças plásticas. Na indústria da borracha é possível observar a utilização de fibra de coco, tanto o verde como o maduro, para várias aplicações como em solados de calçados, encostos de banco de carro e materiais destinados à construção civil [30].

Ainda no campo de compósitos, têm-se estudos que aplicam fibras naturais em materiais cerâmicos como concreto e cimento. O desenvolvimento do fibro-cimento e do fibro-concreto são tecnologias que podem contribuir para a solução dos problemas habitacionais, uma vez que a utilização da fibra de coco pode reduzir o preço do cimento e do concreto [36].

Objetos de utilidade podem ser confeccionados em fibra de coco. Assim muitos objetos feitos em cerâmica, plástico e aço podem ser substituídos por fibra de coco, é o caso do uso em placas, bastões, mantas, jarros, guarda-sol e muitos outros [36]. Estas características inserem a fibra de coco no mercado da utilização de fibras naturais. Além destas aplicações, o artesanato também é uma importante fonte do uso da fibra de coco verde, tendo como uma importante fonte de consumidores o turismo no Brasil. Os estados que mais consomem este tipo de produto são Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo e Bahia [28].

O pó da casca do coco verde também desempenha um importante papel no consumo da fibra de coco. O pó da fibra pode servir de massa moldável para formar muitos produtos e, além disso, pode ser utilizado como substrato para o cultivo de plantas [37]. O pó da fibra de coco verde pode ser aplicado como substrato agrícola desde que esteja livre da salinidade original do coco.

1.7. Fibras vegetais

Materiais lignocelulósicos são compósitos naturais que ocorrem praticamente em todo reino vegetal. A base desta estrutura é a celulose, que age como componente estrutural e confere flexibilidade e resistência. Em seguida vem a hemicelulose, que age como componente subestrutural da planta, interagindo com a celulose e lignina simultaneamente.

Por fim temos a lignina que envolve os dois últimos, agregando-os e conferindo muitas propriedades como resistência mecânica, impermeabilidade, proteção contra agentes externos como fungos e bactérias [33] [38].

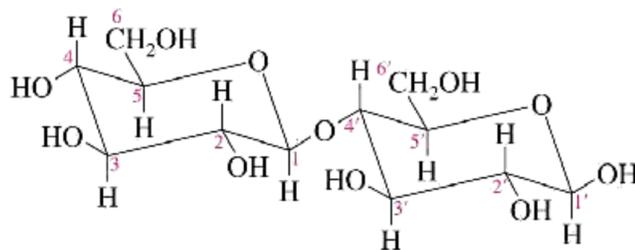
1.8. Celulose

A celulose é constituída de unidades de moléculas de celobiose (Figura 5) que são formadas devido à ligação de duas moléculas de glicose. Estas unidades de celobiose se ligam formando uma gigantesca cadeia molecular [39-40].

A celulose é descrita como um polímero de cadeia linear uniforme, onde cada molécula de glicose se une por intermédio da eliminação de uma molécula de água entre os grupos hidroxílicos dos carbonos 1 e 4 de moléculas adjacentes, dando origem ao monômero de celulose, que é a celobiose.

A celulose possui uma estabilidade peculiar que lhe é conferida devido à existência de grupos funcionais hidroxílicos ao longo de suas cadeias. Tais grupos hidroxílicos formam interações de hidrogênio de natureza intramolecular na própria cadeia, e intermolecular com cadeias adjacentes, conferindo um arranjo estável e muito organizado [38-39].

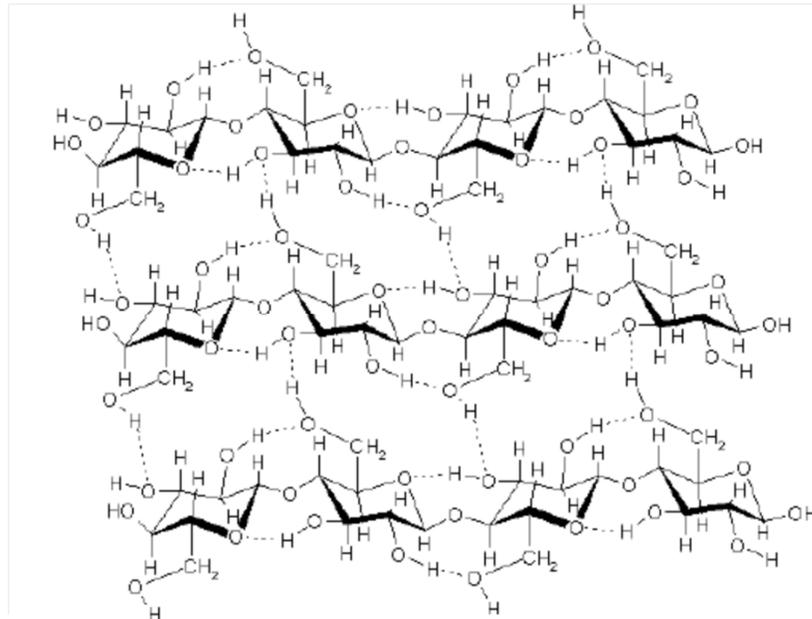
Figura 5: Celobiose, unidade repetitiva da celulose.



Fonte: Fengel, 2003

Os grupos funcionais hidroxila não só são responsáveis pela formação de estruturas supramoleculares, mas também por seu comportamento físico e químico [39]. A tendência que a celulose possui de interagir com moléculas adjacentes faz com que o arranjo de moléculas forme uma fibra resistente responsável por formar a parede celular da célula vegetal, como mostrado na Figura 6.

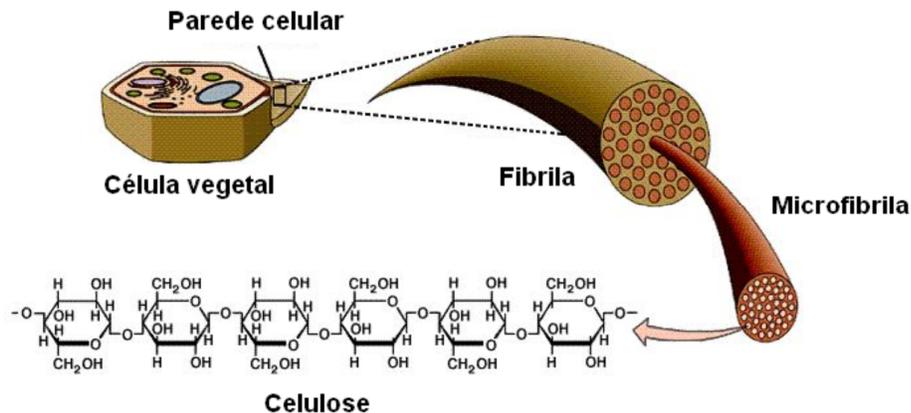
Figura 6: Interação de cadeias de celulose adjacentes.



Fonte: LUCIAN 2009.

Este conjunto de cadeias justapostas forma uma espécie de fio, que é chamado de microfibrila. Estas microfibrilas, que são cadeias de celulose interagindo mais intimamente, interagem com microfibrilas adjacentes em virtude da própria característica que a celulose possui de se aglomerar em virtude das referidas interações de hidrogênio. A interação de muitas microfibrilas de celulose dá origem às fibrilas. Estas compõem a parede celular da célula vegetal, como expresso na Figura 7 [33] [39].

Figura 7: Esquema que demonstra a localização de componentes da fibra, como a celulose, as microfibrilas, as fibrilas e por fim a parede celular vegetal.



Fonte : LUCIAN, 2009.

1.9. Hemiceluloses

Entre as regiões cristalinas de celulose existem cadeias de açúcares que crescem desordenadamente com características amorfas, interagindo com a celulose e com a lignina simultaneamente devido a também possuir grupos hidroxila. A existência destes grupos hidroxílicos e sua característica amorfa fazem com que as hemiceluloses ocorram com estreitas relações com a lignina [33] [39].

As hemiceluloses são divididas em pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxi-hexoses. A Tabela 2 mostra os açúcares constituintes da hemicelulose.

Tabela 2: Relação de açúcares que constituem as hemiceluloses.

Pentoses	Hexoses	Ácidos hexurônicos	Deoxi-hexoses
Xilose	Glicose	Ácido β -D-glucorônico	Ramanose
Arabinose	Manose	Ácido metil glucorônico	Fucose
Arabinofuranose	Galactose	Ácido Galacturônico	-

Fonte: Fengel 2003

1.10. Furfural

O furfural é produzido de resíduos agroindustriais que possuem açúcares pentoses, que são espécies formadas por anéis de cinco membros que compõem uma complexa classe de carboidratos. Estas espécies de anéis de cinco membros estão presentes em muitas estruturas de plantas como a palha do milho, o bagaço da cana de açúcar e a casca do arroz e outros [40].

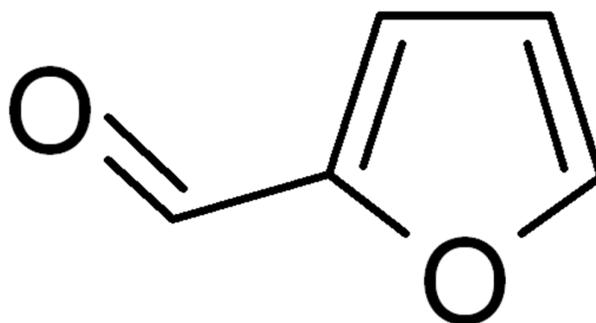
Os açúcares precursores da formação de furfural em tratamentos ácidos realizados sobre a biomassa vegetal são a xilose, a arabinofuranose e a arabinose. A desidratação destas espécies de açúcares geram o furfural.

A fórmula molecular do furfural é $C_5H_4O_2$ e, a temperatura ambiente, este composto se apresenta em fase líquida e aspecto transparente. Ao ser exposto a luz este tende a reagir espontaneamente com o oxigênio presente, fazendo com que a sua tonalidade mude para caramelo.

O furfural pode ser produzido por estruturas de açúcares pentoses submetidas a reações de hidrólise ácida e pode ser produzido praticamente por qualquer biomassa lignocelulósica que possua pentoses [41-42].

A molécula do furfural pode ser observada na Figura 8. Hoje já existem plantas de produção deste produto químico sendo de baixo custo e com capacidade de produção de até 6.000 toneladas de furfural por ano [43].

Figura 8: Molécula do furfural



Fonte: Próprio autor

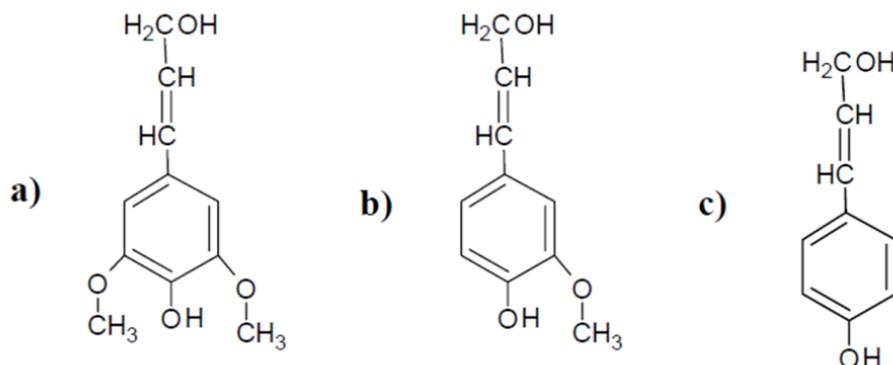
1.11. Lignina

Enquanto a celulose corresponde a um polímero linear formado por açúcares e a hemicelulose corresponde a vários açúcares que se distribuem em ramificações, a lignina é um polifenol aromático amorfo.

A lignina é formada na estrutura da planta devido a uma polimerização desidrogenativa dos três monômeros de fenilpropano, o álcool p-coumarílico que é conhecido na literatura por unidade p-Hidroxifenil propano (H), álcool coniferílico conhecido como unidade Guaiacil (G) e álcool sinapílico que é conhecido como unidade Siringil (S) [10] conforme mostra a Figura 9.

Esta polimerização é mediada por enzimas [44-46]. Entre as unidades que compõem a lignina pode haver ligações carbono-carbono, ligações éter, ligações com grupos hidroxilas e com grupos fenólicos. Estas ligações cruzadas tornam a lignina um polímero altamente reticulado [10] [39] [47-48].

Figura 9: Precursores da lignina. a) Álcool Sinapílico (S). b) Álcool Coniferílico (G). c) Álcool p-Coumarílico (H).



Fonte: Próprio autor.

A lignina é um biopolímero com estrutura molecular complexa e variável que depende de vários fatores como espécie vegetal, localização, idade da planta, estação do ano, insumos da terra e outros [49-50]. Sua maior concentração no interior da planta pode ser encontrada na lamela média das células estando em menor concentração na parede secundária da célula vegetal [50-51].

A lignina extraída da fibra vegetal apresenta uma coloração escura, com tonalidade que pode variar de marrom claro a marrom escuro. Deve-se ter cuidado para o material extraído não oxidar uma vez que este composto possui elevado teor de ligações duplas presentes tanto nos anéis aromáticos como em cadeias alifáticas.

1.11.1. Extrativos

Extrativos correspondem a um grande número de diferentes compostos que podem ser encontrados na matriz lignocelulósica. Os extrativos são encontrados em canais resinosos e, em pequena parte, na lamela média e nas paredes celulares, [39] [52-53].

A maioria dos extrativos não são substâncias essenciais para a sobrevivência da planta e são classificados de maneira geral como resinas. Os componentes que fazem parte destas resinas podem ser terpenos, estilbenos, flavonóides, taninos, derivados da lignina, gorduras, ácidos carboxílicos de cadeia longa, graxas álcoois, esteroides e hidrocarbonetos de cadeia longa [39].

1.11.2. Inorgânicos

Corresponde à parte inorgânica da madeira ou outras espécies inorgânicas que de alguma forma entraram na estrutura da planta. A determinação desta carga inorgânica contida na matriz lignocelulósicas se dá por intermédio da calcinação da matéria orgânica.

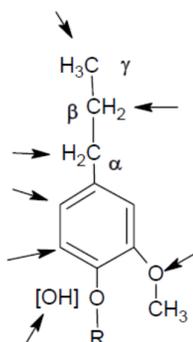
1.12. Métodos de deslignificação

A não elucidação da estrutura das ligninas e o desconhecimento de suas funcionalidades ainda são os principais motivos do seu subaproveitamento, o que conseqüentemente leva todas as atenções para celulose.

Uma vez que a celulose apresenta uma característica mais uniforme, peculiaridade esta que a lignina não possui, na maioria das vezes, a lignina é considerada um empecilho, algo que deve ser degradado para deixar a celulose mais acessível. O isolamento da celulose pode ocorrer por diferentes processos: Kraft, Lignossulfonados, Soda, Soda antraquinonas, líquido iônico e organossolve, cada um deles apresentando tipos de lignina extraída diferentes [54].

Métodos tradicionais de delignificação consistem em fragmentar a molécula de lignina ao máximo, fazendo com que estes fragmentos sejam capazes de se solubilizar em meio aquoso. Sabe-se que os fragmentos de lignina podem sofrer reações em quatro regiões: na sua cadeia carbônica lateral, nas hidroxilas [39] dos anéis fenólicos, nos núcleos aromáticos e em seus grupos metoxilas, como mostrado na Figura 10.

Figura 10: Sítios reativos de um fragmento de lignina



Fonte: Próprio autor.

Portanto, é importante conhecer os mecanismos reacionais que determinarão as propriedades da lignina obtida por cada método [39] [55]. Neste ponto, a delignificação organossolve seria capaz de solubilizar a lignina por compatibilidade física e não por fragmentação de sua molécula, tornando-se então o processo ideal. Infelizmente o solvente com esta capacidade ainda não foi encontrado não sendo possível ainda extrair lignina sem modificações [56].

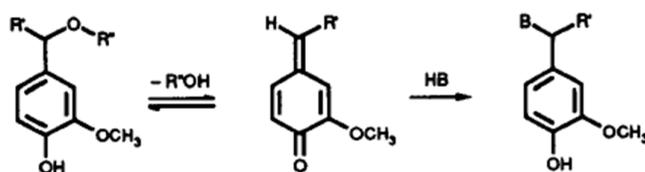
No presente trabalho, optou-se pelo método de delignificação organossolve, em razão das características da lignina obtida e de sua simplicidade, além de possuir um caráter sustentável, permitindo a reciclagem dos produtos químicos e, assim, diminuindo o impacto ambiental causado.

1.12.1. Delignificação organossolve.

A remoção de lignina de uma biomassa lignocelulósica, também chamada de delignificação, possui geralmente dois tipos de processos, os que ocorrem em fase aquosa e os que não ocorrem em fase aquosa. Para os processos de extração de lignina em que a água não é utilizada como meio reacional, dá-se o nome de processo organossolve. Sabe-se que existem alguns sítios reativos na lignina que são facilmente hidrolisáveis como é o caso das ligações α -aryl éter. Porém, as ligações β -aryl éter também são facilmente quebradas em muitos processos [56].

A maioria dos processos organossolve utiliza meio neutro com ou sem ácido como catalisador, mas, ainda que o meio empregado seja neutro, a delignificação irá produzir como subproduto das reações ácido acético acarretando a acidificação do meio [55] [57]. As reações sob a ligação α -aryl éter são mais fáceis de acontecer principalmente se houver a presença de hidroxila na posição *para* na unidade fenólica como mostrado na Figura 11.

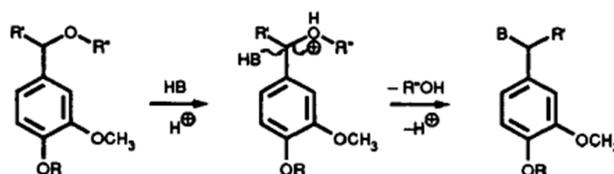
Figura 11: Reação sobre a ligação α -aryl éter de uma unidade guaiacólica genérica pela formação de um intermediário quinona.



Fonte: (McDonough, 1992)

O motivo pelos quais muitos processos de caráter organossolve utilizam catalisadores ácidos é para protonar o oxigênio das ligações éter da lignina [56]. Desta forma é possível perceber a ocorrência de reações tipo Sn2 como mostrado na Figura 12.

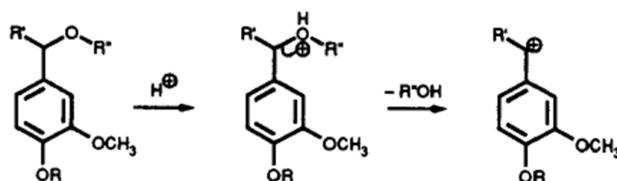
Figura 12: Mecanismo Sn2 sobre uma unidade guaiacólica genérica. Reação com acréscimo de catalisador ácido.



Fonte: (McDonough, 1992)

Outra reação que ocorre deixando a lignina propícia à reações de condensação acontece quando o oxigênio da ligação α -aryl éter é protonado transformando o substituinte resultante em bom grupo abandonador, deixando um carbocátion benzílico estabilizado por ressonância conforme a Figura 13.

Figura 13: Protonação da ligação α -aryl éter. Geração de carbocátion sujeito a reações de condensação.



Fonte: (McDonough, 1992)

Esta classe de ligninas é oriunda do processo que utiliza solventes orgânicos como meio de deslignificação, onde geralmente são utilizados água e catalisadores ácidos ou básicos [14] [54-55]. É imprescindível que este método de polpação possua um solvente volátil, uma vez que uma das etapas de obtenção de lignina consiste em vaporizar o solvente e concentrar o licor negro. O solvente vaporizado é então destilado para que seja possível sua reutilização no processo.

Nesta etapa, produtos químicos de alto valor agregado como furfural e hidroximetilfurfural [39] [58] podem ser obtidos.

O licor concentrado, quando o solvente é vaporizado, é diluído em água o que faz com que a lignina precipite sofrendo aglutinação. Esta aglutinação, que é resultado do caráter hidrofóbico que a lignina possui, faz com que esta possa ser recuperada facilmente com a utilização de filtros apropriados [51]. A fração de lignina precipitada corresponde a que possui maior massa molecular [59].

Vários solventes que podem ser utilizados para remoção de lignina podendo ser citados etanol, metanol, ácido acético, ácido fórmico, dentre outros [55]. É possível notar que alguns dos solventes citados possuem riscos associados como é o caso do etanol e do metanol. Tais solventes são interessantes para se utilizar no processo visto que possuem fácil recuperação e baixo custo, apresentando, porém risco de explosão e inflamabilidade.

1.12.2. Usos e aplicações da lignina

Muitos esforços no sentido de aproveitar a biomassa lignocelulósica integralmente encontram na lignina o principal obstáculo. Contudo, aplicações para este polímero já são realizadas em vernizes, pesticidas, inseticidas, aditivos para tintas, agentes aglomerantes, adubo dentre outros [60-65]. Temos como exemplos:

Aglomerante: A lignina pode ser utilizada como captadores de partículas quando esta se encontra úmida. Essa característica possibilita sua utilização em asfaltos e estradas carroçais onde atua como agregador de partículas.

Agente complexante: Grupos funcionais distribuídos ao longo da estrutura da lignina conferem uma ótima capacidade de complexar íons. Os grupos funcionais hidroxílicos possuem uma ótima afinidade por cátions de metais transformando a lignina em um possível agente para tratamento de efluentes.

Dispersante: Formulações de concretos com lignina evidenciaram um aumento da resistência e uma maior impermeabilidade, agindo também como agente de cura [61][66].

Formulação de Copolímeros: Formulações de copolímeros com lignina já são exploradas, principalmente no que tange a formulação de adesivos. Estudos com resinas fenol-formaldeído já conseguiram ultrapassar a marca dos 23% em substituição de fenol por lignina [67].

1.13. Poliuretanos

Poliuretanos podem ser obtidos pela poli-adição de um di-isocianato ou de um isocianato polifuncional com um poliol, devendo este possuir dois ou mais sítios reacionais para que possa ocorrer a propagação da reação [48]. Os poliuretanos foram desenvolvidos por Oto Bayer em 1937, desde então conquistaram todo o mercado mundial que movimenta bilhões de dólares.

Compostos isocianatos podem ser alifáticos ou aromáticos e os polióis podem possuir inúmeras características e funções químicas variadas [48]. Assim, podem ser fontes de hidroxila, os poliésteres, os poliéteres, os alcoóis, glicerídeos e outros. É necessário entender que o termo poliol é aplicado com a existência de hidroxilas capazes de polimerizar-se, ou seja, os poliéteres, por exemplo, obrigatoriamente deverão possuir sítios hidroxílicos capazes de reagir com os isocianatos [48] [68-69]. Assim, temos os termos para diversas matrizes podendo ser expressas como poliéster-polióis, policarbonato-polióis, poliéter-polióis e muitos outros. Esta variabilidade de composições que um poliuretano pode possuir influencia diretamente em suas propriedades físicas e químicas, tornando este material passível de ter diversas aplicações de alto desempenho. A maior aplicação de mercado dos poliuretanos está na confecção de espumas, voltadas tanto para aplicações comuns quanto para usos de maior complexidade, como em assentos, revestimentos de freezer, na construção civil, isolamentos térmicos e acústicos, em fios, tintas, impermeabilizantes e em diversas outras aplicações [70].

1.13.1. Mercado

O consumo mundial de poliuretanos teve início em 1937 chegando em 2010 a marca de 16.907.000 toneladas. Os maiores eixos consumidores de poliuretanos correspondem à América do Norte, Europa e Ásia, onde temos o maior volume de transações comerciais no continente asiático, e o maior lucro associado para a América do Norte e na Europa em virtude de suas aplicações tecnológicas possuírem maior complexidade. A Tabela 3 mostra a demanda mundial de poliuretanos e a Tabela 4 mostra o consumo quanto ao tipo [68].

Tabela 3: Consumo global de poliuretano.

Região	2000	2005	2010
América do Norte	2946	3745	4114
América do Sul	475	470	568
Oriente Médio e África	491	796	1175
Ásia Pacífico	1143	1932	2300
China	1679	2910	4300
Europa Ocidental	2831	3.295	3.626
Europa Oriental	356	602	825
TOTAL	9923	13752	16907

Fonte: Walter Dias Vilar. Química e tecnologia dos poliuretanos [68].

Tabela 4: Consumo em função do tipo de poliuretano

Produto	2000	2005	2010
Espumas flexíveis	3672	4944	5942
Espumas rígidas	2290	3423	4419
CASE	3485	4792	5877
Ligantes	476	592	669
TOTAL	9923	13752	16907

Fonte: Walter Dias Vilar. Química e tecnologia dos poliuretanos [68].

Os maiores consumidores de poliuretanos da América Latina são o Brasil e o México, o primeiro com a marca de 61 mil toneladas e o segundo com cerca de 32 mil toneladas. A Tabela 5 mostra a distribuição de aplicações neste mercado [68].

Tabela 5: Distribuição das aplicações de poliuretano na América Latina.

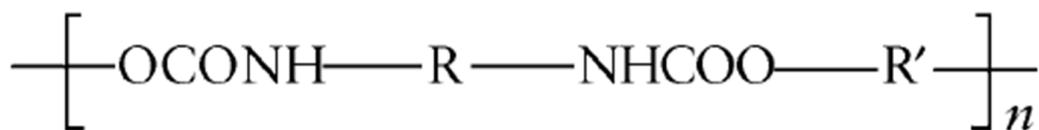
Aplicação	Porcentagem (%)
Espumas flexíveis	57
Espumas rígidas	16
Automotivo	10
Adesivos e selantes	4
Elastômeros e solados	7
Tintas e revestimentos	6

Fonte: Walter Dias Vilar. Química e tecnologia dos poliuretanos.

1.13.2. Química básica dos poliuretanos

Os poliuretanos consistem de um grupo de polímeros com cadeias heterogêneas possuindo basicamente a estrutura expressa na Figura 14.

Figura 14: Representação da unidade repetitiva de um poliuretano genérico. Nota-se a existência de um grupo di-isocianato ligado a outro grupo R' que terá a hidroxila característica responsável pela reação.



Fonte: IONESCU[44]

Grupos uretânicos (-NH-COO-) são derivados do ácido carbâmico (R-NH-COOH) que por sua vez é impossível de ser sintetizado em condições normais. Existe a possibilidade de sintetizar poliuretano de vários métodos. Porém, a maneira mais usada ainda é a reação de isocianatos com álcoois e água.

Os isocianatos também podem reagir com uréia, ácidos carboxílicos, grupos uretânicos, epóxidos, anidridos e muitos outros. Os poliuretanos são classificados geralmente como elastoméricos e rígidos, sendo exemplos de poliuretanos elastoméricos as espumas flexíveis, adesivos e elásticos.

Para poliuretanos rígidos existem as espumas rígidas, peças sólidas, substitutos de peças estruturais e muito outros. Um esquema de reação na síntese de poliuretanos está mostrado na Figura 15 [48].

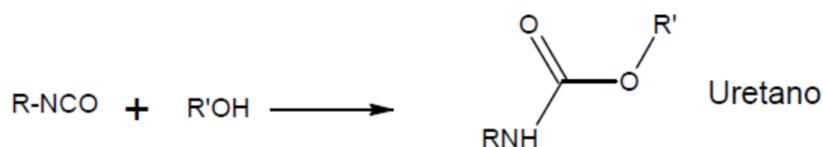
Poliois com menor número de hidroxilas (2 ou 3/molécula), com alta massa molar média, conduzem a poliuretanas elásticas. Poliois com baixa massa molecular média e alta quantidade de hidroxilas reativas (3 a 8/molécula) conduzem a poliuretanos rígidos, uma vez que ocorre uma maior incidência no número de ligações cruzadas associada à baixa flexibilidade das cadeias do polioliol, aumentando sua regularidade e favorecendo a geração de retículos.

1.13.3. Reações de isocianatos com álcoois

A reação de grupos isocianatos com álcoois é de caráter exotérmico que ocorre com a liberação de 24kcal/mol de grupamentos uretânicos formados. A reação basicamente ocorre com o ataque do oxigênio da hidroxila do álcool ao centro eletrofílico do isocianato sendo este o carbono ligado ao nitrogênio.

Ocorre então a formação de uma ligação entre o nitrogênio e o hidrogênio e outra entre o carbono e o oxigênio [71]. A representação esquemática da reação pode ser vista na Figura 17.

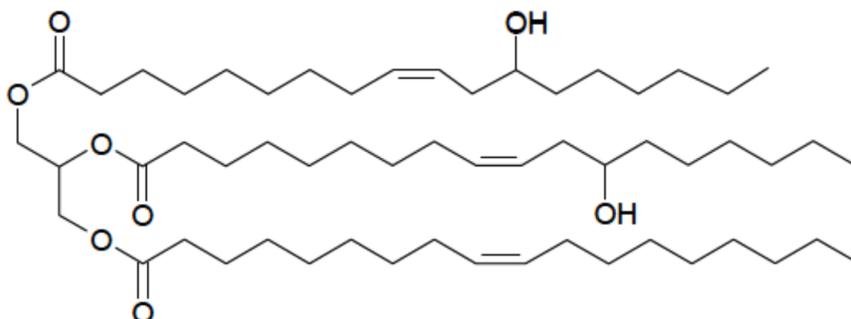
Figura 17: Representação esquemática da formação de uretano oriundo da reação entre um álcool e um isocianato.



Fonte: Próprio autor.

Na formulação das amostras de poliuretano produzidas neste trabalho foram utilizados como fontes de hidroxilas o óleo de mamona e a lignina extraída da casca do coco verde. A Figura 18 mostra a estrutura idealizada para ácido ricinoleico, proveniente do óleo de mamona, que pode também apresentar-se como triglicéride.

Figura 18: Glicéride constituinte do óleo de mamona. A molécula abaixo possui dois sítios reacionais para formação de poliuretanos.



Fonte: Ling Zhang 2008 [71].

O uso de ligninas em matriz de poliuretano já é Investigado na literatura que trata de materiais poliméricos. Como a lignina possui uma grande quantidade de hidroxilas em regiões aromáticas e alifáticas ela pode ser usada como substituinte de polióis em formulação de poliuretanos. Thring R.W. 2004 [72] preparou um filme de poliuretano utilizando lignina extraída pelo processo organossolve e polietileno glicol para adicionar segmentos flexíveis à matriz. Lignina Kraft foi utilizada por Hatakeyama H. 2010 [73] para produção de poliuretano utilizando polietileno glicol como solvente. Bonini C. et al 2005 [74] sintetizou um poliuretano elastomérico com lignina soda, polietileno adipato e etileno glicol como segmento flexível observando que adições superiores a 10% em massa de lignina ocorreu heterogeneidade de fases fazendo com que o desempenho mecânico fosse pobre. Li Y. 2012 [75], utilizou lignina Kraft submetida ao processo da oxipropilação para obter espuma de poliuretano rígida. Li Y. Posteriormente obteve uma espuma rígida de poliuretano com utilização de lignina etanolssolve, reforçada com nanocristais de celulose [75].

Desenvolvimentos de formulações de poliuretanos com lignina já encontraram caminhos para produzir o poliuretano termoplástico. Jeong H. 2013 [76] desenvolveu um poliuretano termoplástico com a utilização de lignina Kraft parcialmente acetilada e polietilenoglicol. Estas aplicações conferem um novo caráter à lignina no que tange a valor, onde na atualidade ela se torna matéria prima para processos de produção de poliuretanos.

2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

A lignina é um material renovável, presente em quase toda estrutura vegetal e possui alta disponibilidade industrial em virtude do processamento de biomassa. Portanto, a mesma pode deixar de ser vista como resíduo e pode ser explorada economicamente em aplicações de alto desempenho.

Tal procedimento pode ser inserido no contexto de biorrefinaria, uma vez que é possível aproveitar toda a biomassa com extração de lignina por métodos não destrutivos.

2.1. Objetivo geral

Promover a extração de lignina da fibra da casca do coco verde visando aplicação em poliuretano.

2.2. Objetivos específicos

Caracterizar a fibra de coco verde, estabelecer melhores condições de extração para lignina e aplicá-la em matriz de poliuretano. Para tal, foram seguidas as etapas abaixo.

- a) Caracterização lignocelulósica da fibra de coco;
- b) Processo de extração de lignina pelo método organossolve com a utilização de ácido acético;
- c) Determinação do índice de hidroxilas da lignina;
- d) Caracterização térmica da lignina por TG.
- e) Caracterização da lignina por FTIR, raios X,
- f) Caracterização da lignina por GPC;
- g) Caracterização por CLAE quanto à presença de furfural e hidroximetilfurfural do efluente de precipitação da lignina e do solvente recuperado;
- h) Caracterização da lignina por RMN ^1H e RMN ^{13}C ;
- i) Definição das formulações dos poliuretanos
- j) Caracterização térmica dos poliuretanos obtidos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta as caracterizações da lignina obtida pelo processo acetossolve e formulações de poliuretano que foram produzidos no trabalho. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física, o RMN das amostras de lignina foram realizadas no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN), a análise térmica foi realizada no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), a cromatografia de permeação em gel (GPC) foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Inovação (LabPIIn), o infravermelho foi realizado no Laboratório de Bioinorgânica, pertencentes à Universidade Federal do Ceará. Todas as outras análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa pertencente à empresa EMBRAPA Agroindústria Tropical.

3.1. Caracterização da fibra da casca do coco verde

A fibra de coco verde utilizada teve como origem a cidade de Paraipaba e foi cedida gentilmente pela empresa Paraipaba Agroindustrial, sendo o material moído na unidade de beneficiamento da casca do coco verde que fica localizada no bairro Jangurussu em Fortaleza, capital do estado do Ceará.

Os parâmetros analisados da fibra do coco verde foram umidade, cinzas, extrativos, holocelulose, α -celulose e lignina insolúvel. A caracterização lignocelulósica da fibra foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Biomassa situado na Embrapa Agroindústria Tropical. A fibra de coco verde foi moída até uma granulometria de 125 μ m com o auxílio de um moinho de facas (TECNAL) e de um jogo de peneiras vibratórias. A fibra de coco pode ser observada na Figura 19.

Figura 19: Fibra de coco verde moída



Fonte: Próprio autor.

3.1.1. Determinação de umidade, cinzas e extrativos da fibra da casca do coco verde.

Para determinação de cinzas foram colocados cinco cadinhos numa estufa à 120°C por 1h. Depois da secagem, os cadinhos foram transferidos para um dessecador à vácuo por 30 min para atingirem a temperatura ambiente, e logo após foram pesados. Foram colocados 2g de fibra em cada um deles e então levados para uma estufa à 120°C por 24h. Os cadinhos contendo as amostras foram então pesados e sua umidade calculada conforme a norma TAPPI 264 [77]. Os mesmos cadinhos com as amostras para determinação de umidade foram colocados em uma mufla a uma temperatura de 600°C por 5h conforme a norma TAPPI 211 [78].

A determinação de extrativos foi realizada através da destilação em refluxo. Foram colocados 4g de fibra de coco em papeis filtros previamente secos em uma estufa por 24h devidamente pesados. As amostras foram colocadas em aparatos de soxhlet dentro de papeis filtro. O solvente utilizado para extração foi uma mistura etanol e ciclohexano (1:1) e o tempo de extração foi de 10h. Os papéis contendo amostras foram então levados para uma estufa e secados a uma temperatura de 120°C por 24h. As amostras foram então colocadas num dessecador por 30min e então pesadas. A massa de extrativos foi calculada baseando-se pela norma TAPPI 204 [79].

3.1.2. Determinação de lignina insolúvel (Klason) da fibra da casca do coco verde.

Na determinação de lignina de Klason, segundo a norma TAPPI, 2002c [80] com modificações, foi utilizado cerca de 1 g de amostra moída, sem umidade nem extrativos. Esse material foi colocado em um almofariz onde foram adicionados 17 mL de ácido sulfúrico 72%*m/v* resfriado em geladeira entre 10°C e 15°C antes do uso. Após 15 minutos de agitação vigorosa com o pistilo, até não haver mais partículas visíveis não solubilizadas, foram marcados 24 h de espera para o início da próxima etapa.

Entre as duas etapas foi feita a pesagem do funil de vidro sinterizado, ASTM tipo C, de abertura de poro entre 10 e 16 micrometros. Decorrido o tempo de digestão, a polpa foi diluída com ácido sulfúrico a 4%, e o conteúdo foi transferido

para um balão de destilação mantendo o material sob aquecimento e refluxo por 4h, contadas a partir do início da fervura.

Finalizado o tempo de refluxo, o conteúdo do balão foi transferido para o funil. O material líquido recolhido foi mantido em um frasco protegido da luz e resfriado em geladeira até o momento da determinação.

A seguir, o funil foi levado para uma estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ ficando por 3h de secagem. Após este procedimento, a massa de lignina foi calculada por diferença de massa do conjunto funil-lignina, antes e depois da secagem.

3.1.3. *Holocelulose*

Foram colocados 3g de fibra em 120mL de água destilada em banho Maria, sob agitação magnética e a uma temperatura de 65°C . Foram adicionados 2,5g de NaClO_2 e 1mL de ácido acético glacial deixando por 1h em um recipiente fechado. Ao término da primeira hora, foram colocados mais 2,5g de NaClO_2 e mais 1mL de ácido acético glacial, deixando por mais 1h.

Após o término da segunda hora, foram colocados 2,5g de clorito de sódio e novamente mais 1mL de ácido acético glacial, deixando desta vez por 3h, totalizando 5h de tratamento oxidativo. Após o término do tratamento oxidativo, a fibra foi lavada com 2L de água destilada e filtrada com o auxílio de um funil de vidro sinterizado com abertura de poro de $40\mu\text{m}$. Após a filtração o material contido no funil foi levado para uma estufa a uma temperatura de 115°C .

O resultado do tratamento oxidativo foi uma mistura de celulose e hemiceluloses, sendo a massa de holocelulose determinada simplesmente conhecendo-se a massa do funil seco e a massa do funil seco com holocelulose [81].

3.1.4. α -Celulose

Com o auxílio de um almofariz, macerou-se 1g de holocelulose com 15mL de solução de NaOH 17,5% massa/volume por 10min. Após a maceração, transferiu-se o conteúdo para um funil de vidro sinterizado, com abertura de poro de $40\mu\text{m}$ de diâmetro e lavou-se com 2L de água destilada. A α -celulose juntamente

com o funil foram então levados para uma estufa a 115°C por 24h. Após a secagem, o funil foi pesado e a sua massa foi subtraída pela do funil seco [81].

3.1.5. Hemiceluloses.

Conhecendo-se a massa de holocelulose e de α -celulose é possível conseguir a massa de hemicelulose pela simples subtração da massa de holocelulose pela massa de α -celulose, uma vez que holocelulose corresponde à fração de carboidratos [81].

3.2. Extração de lignina pelo processo organossolve

Para a extração de lignina da casca do coco verde, foi realizada a moagem da fibra até que esta atingisse a granulometria de 125 μ m. Após a moagem da fibra com o auxílio de um moinho de facas tipo Willye (TECNAL TE-650) a fibra moída foi colocada em refluxo com solução de ácido acético 90% catalisada com uma pequena quantidade de HCl em uma proporção de 0,6%.

O procedimento foi realizado a uma temperatura de 120°C por 3h com a utilização de um banho de silicone para estabilizar a temperatura. A razão fibra:solvente foi então variada sendo respectivamente de 1:10; 1:15; 1:20; 1:25 e 1:30 com os bagaços resultantes nomeados de BCA 1:10, BCA 1:15, BCA 1:20, BCA 1:25 e BCA 1:30, conforme expresso na Tabela 6.

Tabela 6: Amostra de fibra de coco e amostras dos bagaços fibrosos obtidos pós extração de lignina.

Amostras	Identificação
BCB	Fibra de coco bruta
BCA 1:10	Bagaço acetossolve extraído na proporção de 1g de fibra de coco bruta para 10ml de solvente acetossolve
BCA 1:15	Bagaço acetossolve extraído na proporção de 1g de fibra de coco bruta para 15ml de solvente acetossolve

Continua

Tabela 7: Amostra de fibra de coco e amostras dos bagaços fibrosos obtidos pós extração de lignina. (continuação)

BCA 1:20	Bagaço acetossolve extraído na proporção de 1g de fibra de coco bruta para 20ml de solvente acetossolve
BCA 1:25	Bagaço acetossolve extraído na proporção de 1g de fibra de coco bruta para 25ml de solvente acetossolve
BCA 1:30	Bagaço acetossolve extraído na proporção de 1g de fibra de coco bruta para 30ml de solvente acetossolve

Fonte: Próprio autor.

O bagaço da fibra resultante do processo acetossolve foi lavado com solvente acetossolve previamente preparado até que a solução de saída não apresentasse cor, para evitar que a lignina precipitasse sobre as fibras quando estas fossem lavadas com água.

Após a extração de lignina pela solução acetossolve, o licor negro, que corresponde à fração rica em lignina solubilizada, foi então concentrado com o auxílio de um evaporador rotativo (FISATOM-801).

O licor negro concentrado foi então colocado em água na proporção 1:20 (v/v) a 80°C para que ocorresse a precipitação da lignina. A suspensão foi então filtrada em papel filtro com abertura de poro de 8µm e então secada. A Figura 20 mostra o licor negro de lignina extraída a partir do processo acetossolve.

Figura 20: Licor negro. Solução acetossolve rica em lignina dissolvida.



Fonte: Próprio autor.

As ligninas coletadas destes processos foram nomeadas de LIG 1:10, LIG 1:15, LIG 1:20, LIG 1:25 e LIG 1:30 conforme a proporção fibra:licor listada na Tabela 7.

Tabela 8: Identificação das amostras de lignina.

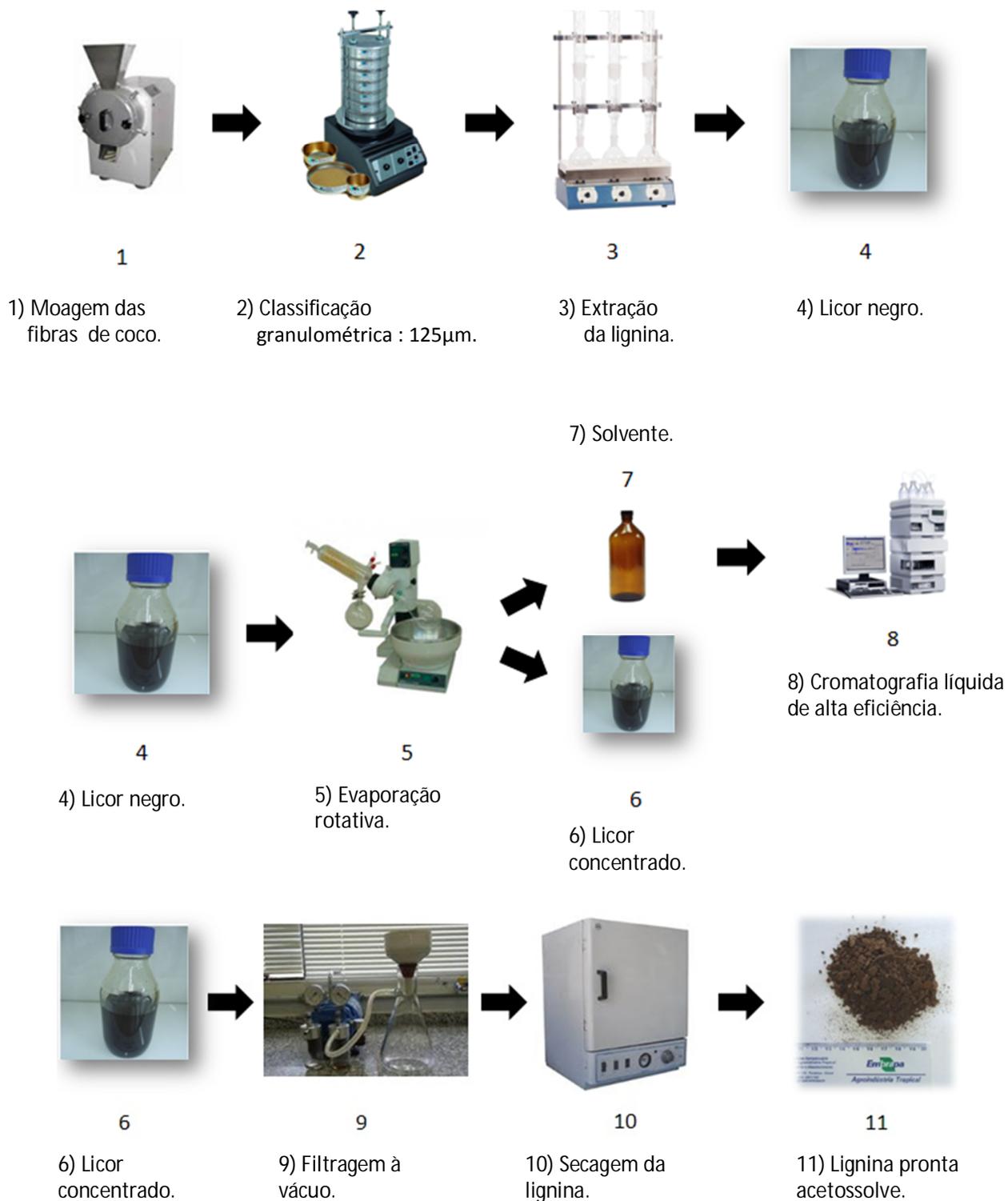
Amostras	Identificações
LIG 1:10	Lignina acetossolve extraída na proporção fibra:licor 1g de fibra para 10 ml de solvente
LIG 1:15	Lignina acetossolve extraída na proporção fibra:licor 1g de fibra para 15 ml de solvente
LIG 1:20	Lignina acetossolve extraída na proporção fibra:licor 1g de fibra para 20 ml de solvente
LIG 1:25	Lignina acetossolve extraída na proporção fibra:licor 1g de fibra para 25 ml de solvente
LIG 1:30	Lignina acetossolve extraída na proporção fibra:licor 1g de fibra para 30 ml de solvente

Fonte: Próprio autor

A lignina acetossolve extraída da casca do coco verde foi caracterizada quanto a seus grupos hidroxílicos, teor de cinzas, massa molar numérica média, massa molecular ponderal média, polidispersividade, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho e calorimetria exploratória diferencial.

O fluxograma do procedimento para extração de lignina via processo organossolve com utilização de ácido acético pode ser visto na Figura 21.

Figura 21: Fluxograma do processo de extração de lignina via utilização de ácido acético.



Fonte: Próprio autor

3.3. Análise termogravimétrica.

A análise termogravimétrica dos materiais foi realizada com o auxílio de um equipamento TGA/SDTA 851 METTLER TOLEDO de modo a averiguar o comportamento dos materiais fibrosos, o comportamento da lignina e das amostras de poliuretanos desenvolvidas, diante do aumento de temperatura sob atmosfera controlada.

Foram analisadas as amostras fibrosas BCB, BCA 1:10, BCA 1:20, BCA 1:30, a lignina obtida na proporção fibra:licor 1:10 (LIG 1:10) e as amostra de poliuretano OM100, OM85LIG15, OM70LIG30 e OM55LIG45. As condições de análise para todas as amostras fibrosas e para lignina tiveram um aquecimento de 25°C a 800°C, e para os poliuretanos o aquecimento foi de 25 a 900°C.

A taxa de aquecimento para os ensaios foi de 10°C/mim, as massas das amostras corresponderam a 5mg, e foram utilizadas a atmosfera inerte (N₂) para checar o perfil de degradação unicamente pela elevação da temperatura e a atmosfera de ar sintético para avaliar os perfis de degradação em atmosfera próxima a real. O fluxo de gás utilizado foi de 50 ml/mim em porta amostra de alumina. Os resultados das análises termogravimétricas podem ser vistos na Figura 24.

A análise termogravimétrica possibilita checar a estabilidade que a fibra possui quando submetida a um aumento de temperatura. A degradação térmica das fibras pode ser determinada pelo T(onset) e pode tornar evidente algumas aplicações ou apenas justificar qualitativamente uma mudança no material.

3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das amostras de poliuretano

O DSC das amostras de poliuretano foi realizado com o auxílio de um equipamento PERKIN ELMER STA munido com o software STA 6000 versão 1 06. A razão de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, sendo as amostra de 5mg de massa aquecidas de 30°C a 900°C em cadinhos de alumina em atmosfera não hermética.

3.5. Difração de Raios-X

A difração de raios-X das fibras e da lignina foi realizada com o auxílio de um difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MDP – Panalytical, em tubo de cobalto com tensão de 40kV e corrente de 40mA.

Sendo uma característica inerente das fibras celulósicas a existência de zonas de elevada organização, denominadas regiões cristalinas e zonas de baixa organização denominadas regiões amorfas.

Foram realizadas as medidas de difração de raios-X da fibra bruta e das fibras que foram submetidas ao tratamento acetossolve, objetivando determinar o índice de cristalinidade (C) das fibras obtidas.

O C pode ser obtido de acordo com a Equação 1, onde o C expressa o índice de cristalinidade aparente, definida por Segal [82] e colaboradores, I_{200} representa a intensidade do pico correspondente aos planos na amostra com índices de Miller 200 em ângulo de 2θ entre 22 a 24° e $I_{\text{não cristalino}}$ significa a difração do material não cristalino, que é obtido em torno de 18° em ângulo de 2θ no vale entre os picos característicos de fibras lignocelulósicas.

$$C = \frac{100 (I_{200} - I_{\text{não cristalino}})}{I_{200}} \% \quad \text{eq. 1}$$

3.6. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras BCB, BCA 1:10, BCA 1:20, BCA 1:30 e a lignina foram analisadas por um espectrofotômetro Perkin Elmer 2000 na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram prensadas em disco (10 μm de amostra pra 100mg de KBr) para as análises.

3.7. Ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H permite quantificar o conteúdo de prótons pertencentes aos distintos grupos funcionais e identificar estruturas características da lignina [83].

As amostras foram analisadas em um espectrômetro da marca Bruker, modelo Avance DPX-300, pertencentes ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN-UFC). O programa utilizado foi o TOPSPIN, versão 3.0. A frequência utilizada foi de 400 MHz para RMN ¹H. A temperatura da análise foi de 25°C. A massa da amostra foi de 30mg dissolvida em 0,6 mL de DMSO deuterado.

3.8. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel foi realizada para determinar a distribuição de pesos moleculares das ligninas das amostras LIG1:10, LIG 1:15, LIG 1:20, LIG 1:25 e LIG 1:30. A análise foi realizada com o auxílio de um sistema de cromatografia de permeação em gel SHIMADZU, munido com detector SPD-20A UV-Vis, sendo o comprimento de onda analisado na faixa de 254nm.

O solvente utilizado como fase móvel foi o THF (TEDIA grau HPLC). O volume de injeção das amostras foi de 20µl e o fluxo de fase móvel de 1ml.min⁻¹ em uma coluna PHENOMENEX POLISEP GFC PLINEAR. A temperatura utilizada na análise foi de 40°C. O solvente utilizado para solubilizar a lignina também foi o THF.

Os dados foram analisados quanto a sua massa molar ponderal média (*M_w*) conforme a Equação 2 e quanto a massa molar numérica média (*M_n*) conforme a Equação 3.

$$M_w = \frac{\sum NiMi^2}{\sum NiMi} \quad \text{eq. 2}$$

$$M_n = \frac{\sum NiMi}{\sum Ni} \quad \text{eq. 3}$$

Com o conhecimento de *M_w* e *M_n* é possível calcular a polidispersividade (*P*) dos oligômeros de lignina conforme expresso na Equação 4.

$$P = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{eq. 4}$$

P = polidispersividade.

M_w = Massa molar média.

M_n = Massa molar numérica média.

M_i = massa das cadeias poliméricas da fração *i*.

N_i = Número de cadeias poliméricas da fração *i*.

3.9. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de furfural (FUR), hidroximetilfurfural (HMF) e açúcares presentes. Para o solvente acetossolve recuperado após o processo de extração de lignina foi feita a cromatografia para determinar furfural e HMF, já para a água de precipitação da lignina foram feitas análise de açúcares presentes, furfural e HMF.

As concentrações de furfural e HMF foram determinadas por HPLC, sob as seguintes condições: coluna Agilent Zorbax SB C-18 mantida a 25 °C; detector ultravioleta/visível Varian a 276 nm, tendo acetonitrila/água (2:8) com 1% de ácido acético como eluente em fluxo de 0,7 mL.minuto⁻¹. O volume de amostra injetada foi de 20 µL. As amostras foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose ME25 com 0,45 µm e D13 mm [58]. O tempo de retenção para esta metodologia está expresso conforme a Tabela 8.

Tabela 9: Tempo de retenção do das espécies furfural e HMF

Composto	Tempo de retenção (min)
HMF	3,4
Furfural	5,5

A metodologia e os acessórios para determinação da concentração de açúcares presentes foram: Pré-coluna Varian PL Hi-Plex Ca Guard (50 x 7.7mm), coluna Varian PL Hi-Plex Ca 8µm (300 x 7.7mm) mantida a 60 °C; detector de índice de refração, tendo como fase móvel água grau Mili-Q filtrada com fluxo de 0,5 mL.min⁻¹. O volume de amostra injetada foi de 20 µL. As amostras foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose ME25 com 0,45 µm e D13 mm e cartucho C18.

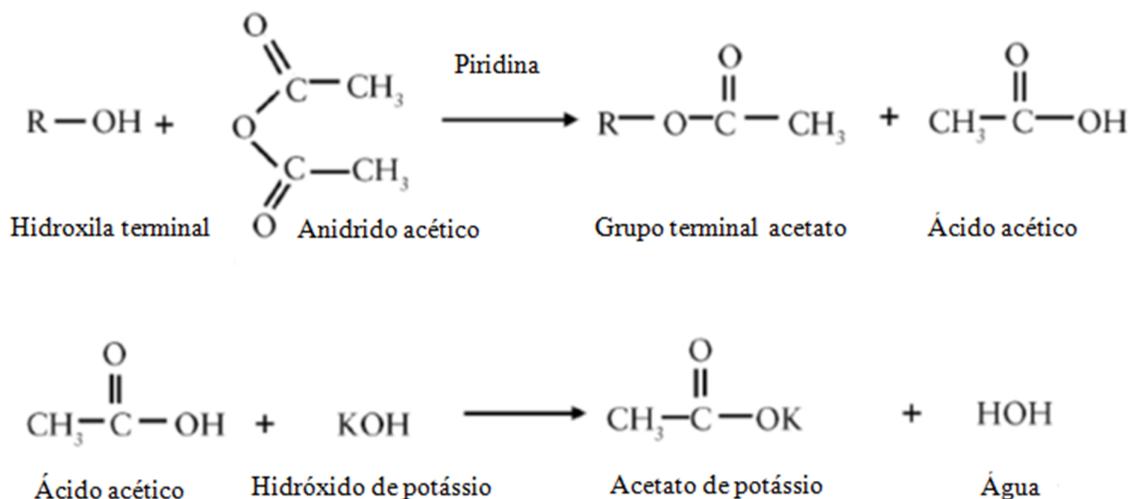
3.10. Avaliação do índice de hidroxilas

A avaliação do índice de hidroxilas é muito importante uma vez que as reações de polimerização ocorrem preferencialmente entre isocianatos e hidroxilas. A metodologia requer o uso de uma mistura acilante que irá por sua vez reagir com os grupamentos hidroxílicos da amostra. A reação de acilação consiste em transformar os grupos hidroxílicos em grupos ésteres o que acarreta em um consumo da mistura acilante. A quantidade de mistura acilante consumida pode ser determinada através de uma titulação potenciométrica com a utilização de NaOH padronizado. Assim a lignina extraída da casca do coco e o óleo de mamona foram caracterizados quanto ao índice de hidroxilas.

A determinação do índice de hidroxilas foi realizada com a utilização de uma mistura acilante composta de piridina e anidrido acético na proporção de 200g para 15ml de anidrido acético. Em um balão de fundo chato com boca esmerilhada foram adicionados 1,5 g de substrato [54] (lignina ou óleo de mamona) sendo adicionados 25ml de mistura acilante.

O sistema foi então deixado em refluxo sob agitação magnética por 1h a uma temperatura de 60°C. Transcorrido o tempo de reação, foram adicionados 25ml de piridina e 50ml de água deionizada e 3 gotas de indicador fenolftaleína. A mistura foi então titulada potenciometricamente com hidróxido de potássio 1M. As reações presentes neste procedimento seguem na Figura 22.

Figura 22: Reação de acetilação



Fonte: Próprio autor.

3.11. Determinação do rendimento de extração de lignina com solução acetossolve.

Rendimento obtido pelo processo de extração foi calculado objetivando saber qual processo foi o mais eficiente na extração e como este poderia ser mais bem utilizado de maneira a minimizar a quantidade de reagentes empregada.

Após o processo de extração via solvente acetossolve nas proporções fibra:licor de 1:10; 1:15; 1:20; 1:25 e 1:30, o bagaço fibroso resultante foi submetido a determinação de lignina insolúvel.

Após a extração e coleta da lignina acetossolve e da obtenção da lignina insolúvel do bagaço fibroso resultante da extração, temos:

$$M_{t \text{ lig}} = m_{Lig \text{ Ext}} + m_{Lig \text{ ins}} \quad \text{eq. 5}$$

O rendimento de extração da lignina acetossolve é então calculado com base na Equação 6.

$$R = \frac{m_{Lig \text{ Ext}} \times 100}{M_{t \text{ lig}}} \quad \text{eq. 6}$$

Onde:

$M_{t \text{ lig}}$ = Massa total de lignina presente na fibra de coco

$m_{Lig \text{ Ext}}$ = Massa de lignina extraída

$m_{Lig \text{ ins}}$ = Lignina insolúvel

R = Rendimento

3.12. Acetilação da lignina acetossolve.

A lignina foi acetilada colocando-se 1g de lignina para reagir com uma solução acilante de piridina-anidrido acético na proporção de 1:1, por 48h. Após a acetilação, a lignina foi purificada com exaustivas lavagens com éter etílico conforme reportado por [84] para que pudesse ser caracterizada por RMN ^1H .

3.13. Elaboração das amostras de poliuretano com lignina

As formulações foram elaboradas a partir de óleo mamona (OM), 4,4-difenil metano diisocianato (MDI) e lignina (LIG) acetossolve da fibra da casca do coco verde. Foi escolhida a amostra de lignina LIG 1:10 para promover as reações. As proporções OM: LIG utilizadas nas formulações foram: 1,0:0; 0,85:0,15; 0,7:0,3 e 0,55:0,45.

As amostras de poliuretano correspondente a formulação 1,0:0 foram confeccionadas em temperatura de 50°C em 50min de reação. As demais formulações com lignina foram elaboradas pelo método do pré-polímero, que consiste em iniciar a reação com um determinado polioliol e o isocianato em excesso. Após um período de tempo adiciona-se o outro polioliol à reação.

A lignina foi solubilizada em N,N-dimetilformamida e foi colocada para reagir com MDI em excesso a uma temperatura de 70°C por 1,5h em recipiente fechado. Transcorrido o tempo, adicionou-se o OM ao meio reacional. Após cerca de 10min é possível perceber o aumento da viscosidade do meio, evidenciando o término da segunda etapa da reação que ocorrem entre o pré-polímero de lignina e o óleo de mamona e entre o excesso de MDI e o óleo de mamona. Os moldes foram preenchidos e postos em uma estufa a 70° por 48h para a cura e eliminação do solvente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados podem ser divididos em quatro etapas predominantes: caracterização da fibra de coco verde, extração da lignina, caracterização da lignina extraída e formulações de poliuretanos. A caracterização lignocelulósica revela os componentes da fibra e mostra viabilidade da utilização da fibra de coco para obtenção de lignina. O processo de extração deve ser eficiente para retirada da lignina presente, sendo o processo acetossolve o escolhido para tal fim.

A lignina obtida necessita de uma série de caracterizações prévias antes da incorporação em poliuretano, tais como índice de hidroxilas, para estabelecer proporções estequiométricas e peso molecular, para verificar a variação da lignina em função dos métodos de extração.

4.1. Caracterização lignocelulósica

A Tabela 9 mostra a caracterização lignocelulósica da fibra de coco verde bruta. Nela estão apresentados os teores dos componentes da casca do coco, onde a lignina representa 28,27 % do material. Este valor encontrado para a fibra de coco encontra-se abaixo do reportado por outros trabalhos tais como o de Khalil A. 2006 [85] e Corradini et al 2009 [5], que apontam o teor de lignina para a fibra de coco de 33 e 37% respectivamente.

O teor de lignina mostra-se elevado quando comparado ao teor de outras estruturas vegetais como a bananeira (*M. Cavendishii*) que apresenta o teor de lignina no engaço de 8,79% [86], o línter do algodão que não apresenta lignina e a fibra do sisal (*Agave sisalana*), que apresenta cerca de 10,7 % [87]. Portanto, a casca de coco se apresenta como uma excelente fonte de lignina quando comparada a outras fibras.

Tabela 10: Caracterização lignocelulósica da fibra de coco verde.

Biomassa	Porcentagem (%)	Desvio padrão	Norma
Umidade	10,5	±0,08	[77]
Cinzas	1,8	± 0,02	[78]
Extrativos	10,78	± 0,42	[79]

continua

Tabela 11: Caracterização lignocelulósica da fibra de coco verde. (continuação)

Holocelulose	48,28	$\pm 0,08$	[81]
Hemicelulose	25,30	$\pm 0,15$	[78-79]
Celulose	22,90	$\pm 0,31$	[81]
Lignina	28,27	$\pm 0,5$	[80]

Fonte: Próprio autor

Rivera et al 2013 [88], caracterizou cinco biomassas lignocelulósicas com intuito de isolar e caracterizar as ligninas obtidas por extração etanossolve em microondas. As cinco biomassas foram: palha de trigo, palha de triticales, resíduo do milho, cana e cânhamo. O valor máximo de lignina encontrado foi de 23% para cana onde no mesmo trabalho é apontada como uma fonte de lignina promissora. Estes valores de lignina para outras espécies elevam ainda mais a importância da lignina da casca do coco verde.

4.2. Rendimento da extração de lignina com solução acetossolve.

A Tabela 10 mostra o rendimento de extração de lignina nas amostras BCA 1:10, BCA 1:20 e BCA 1:30 e a Figura 23 mostra a lignina extraída.

Tabela 12: Rendimento de extração de lignina obtida pelo processo acetossolve em proporções fibra: solvente de 1:10, 1:15, 1:20, 1:25 e 1:30.

Proporção fibra:solvente (g:ml)	Rendimento (%)	Desvio padrão
1:10	47,04	$\pm 0,25$
1:15	68,79	$\pm 0,10$
1:20	77,04	$\pm 0,13$
1:25	77,80	$\pm 0,09$
1:30	78,24	$\pm 0,09$

Fonte: Próprio autor.

Figura 23: Lignina extraída com solução acetossolve.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com os resultados, nota-se um aumento na extração de lignina com o acréscimo de solvente acetossolve. Porém, quando é comparada a quantidade extraída na proporção de 1:20 e 1:30, é possível perceber que não houve um salto apreciável na extração da lignina. Pode-se inferir que a proporção ideal para processamento seria de 1:20, uma vez que há o aumento da extração de lignina e uma diminuição apreciável do uso de reagente.

Em termos de processabilidade, notou-se por observação do experimento que as proporções de 1:25 e 1:30 obtiveram uma melhor mistura de maneira a facilitar a convecção do processo. Possivelmente, no procedimento utilizando a proporção 1:10, pode ter ocorrido a saturação do solvente ou o volume de solvente não foi capaz de promover uma conversão satisfatória para promover a extração no tempo empregado. Tendo em vista que a porção de lignina extraída atingiu certa linearidade, não foi realizada a extração em proporções fibra-solvente com maior quantidade de solvente acetossolve.

4.3. Determinação do índice de hidroxilas

O índice de hidroxilas determinado pela metodologia descrita no item 3.10 para as ligninas das amostras LIG 1:10, LIG 1:15, LIG 1:20, LIG 1:15 e LIG 1:30 para o óleo de mamona está expresso na Tabela 11.

Tabela 13: Índice de hidroxilas das ligninas acetossolve da fibra de coco verde.

Amostras	Índice de hidroxilas (mgKOH)	Desvio padrão
LIG 1:10	210,00	± 0,02
LIG 1:15	210,86	± 0,03
LIG 1:20	211,74	± 0,03
LIG 1:25	212,01	± 0,09
LIG 1:30	212,91	± 0,02
Óleo de mamona	187,95	± 0,05

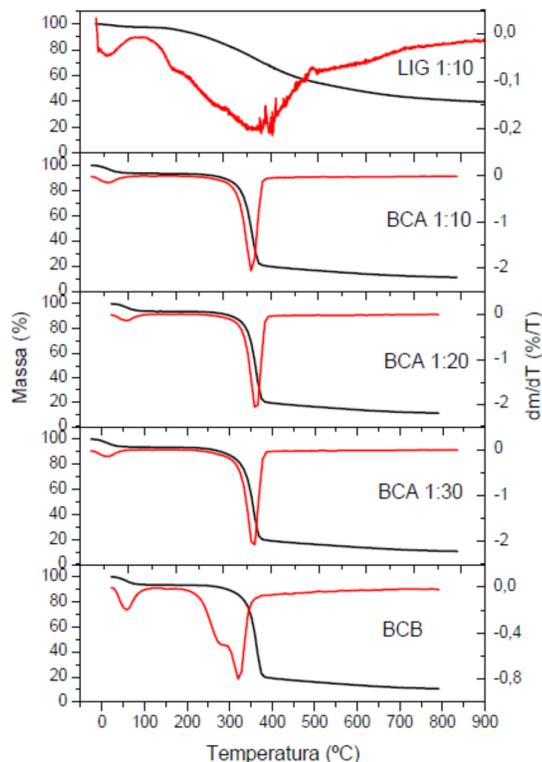
Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostram um aumento no índice de hidroxilas das ligninas em função do aumento da quantidade de solvente empregado na extração. Esse aumento pode estar relacionado à diminuição da massa molar ponderal média (Mw), evidenciada na Tabela 20. Pode estar associado a reações tipo Sn2 ou de adição nucleofílica onde a água age como nucleófilo nas reações, conforme o item 1.9.2.

4.4. Análise termogravimétrica das fibras, bagaço e lignina extraída.

A análise termogravimétrica das fibras bruta e tratada com solução acetossolve evidenciou uma maior estabilidade térmica das fibras resultantes. Este fato pode ser explicado pelo aumento do teor de celulose das fibras, reconhecidamente mais estável termicamente, em virtude de sua maior regularidade e empacotamento. Possivelmente esta maior estabilidade expressa no termograma da Figura 24 está associada à perda de extrativos e açúcares das hemiceluloses, o que indica que apesar do tratamento na proporção de 1:10 não ter obtido um rendimento satisfatório na extração de lignina ainda pode extrair significativamente hemicelulose e extrativos.

Figura 24: Gráficos gerados a partir da análise termogravimétrica em atmosfera inerte da amostra de lignina LIG 1:10, da fibra de coco verde bruta (BCB) e das amostras BCA 1:10, BCA1:20 e BCA 1:30.



Fonte: Próprio autor

Na fibra de coco bruta, tem-se perda inicial de umidade e possivelmente alguns extrativos do intervalo de 22°C a 117°C seguido da degradação térmica na temperatura de 212°C a 279°C que pode estar associado à degradação de regiões amorfas que são mais susceptíveis ao aumento de temperatura. Em 303°C temos um evento bem pronunciado que indica a degradação da celulose.

A análise termogravimétrica da lignina acetossolve expressa no termograma na parte superior da Figura 23, mostra a perda de umidade da amostra no intervalo de 23°C a 100°C. A etapa mais evidente de degradação da lignina está em torno de 210°C. Esta degradação também é verificada no termograma correspondente a fibra de coco, isto pode indicar que a lignina manteve certas características após a extração. A massa de resíduo de lignina está na faixa de 30% e a faixa de degradação mostra que as temperaturas se sobrepõem o que está em consonância com a literatura [88].

Segundo Haihua Wang e Goyal [57] a lignina obtida pelo processo organossolve é conhecida por ter as melhores propriedades de uso e por possuir poucas modificações quando comparado a outras ligninas técnicas.

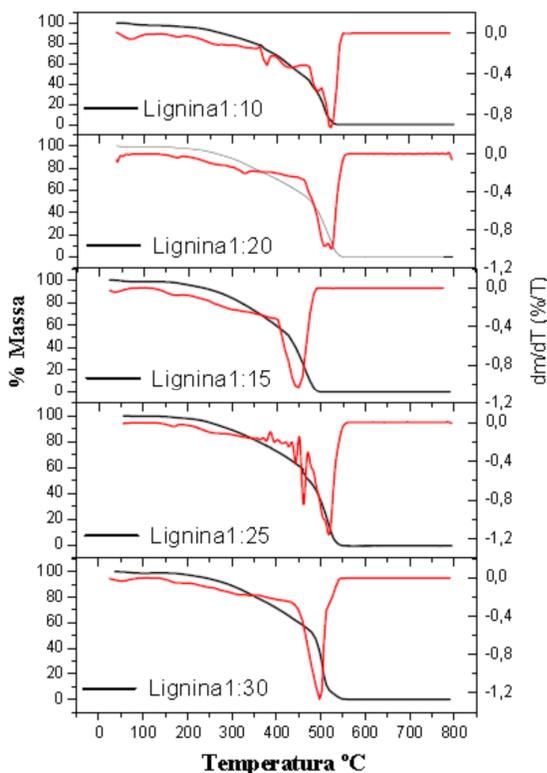
A termogravimetria das amostras de bagaço da fibra de coco acetossolve mostra um aumento de estabilidade quando comparado com a fibra de coco bruta. É possível observar a ocorrência de degradação em um único evento bem definido na região de 370 °C em todas as amostras submetidas ao ensaio. Esta degradação em evento único evidencia um bagaço com baixo teor de região amorfa como lignina e hemiceluloses.

4.5. Análise termogravimétrica das ligninas.

A análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético das ligninas obtidas mostra uma perda de massa da ordem de 3,6% com o aumento de temperatura até 200°C.

Esta perda de massa é muito próxima para todas as ligninas analisadas. De acordo com estes resultados, é possível inferir que a lignina pode ser utilizada em processos industriais que possuem a temperatura de trabalho próxima a 200°C. Os termogramas das ligninas podem ser vistos na Figura 25.

Figura 25: Análise termogravimétrica das ligninas acetossolve em atmosfera de ar sintético extraídas em proporções fibra:solvente diferentes.



Fonte: Próprio autor

Esta resistência térmica observada para a lignina de coco acetossolve representa uma ótima característica para a produção de poliuretanos, onde não há necessidade de temperaturas muito elevadas. A cura de resinas de poliuretano se dá geralmente na faixa de 50° a 90°C. Sucessíveis eventos de degradação das ligninas podem ser observados.

A determinação de cinzas da lignina mostra um teor na faixa de 0,006% para a lignina acetossolve. A avaliação do teor de cinzas na lignina é muito importante devido à incidência de cinzas estarem associadas à presença de sais [55]. Isso não é desejável, uma vez que os cátions podem estar unidos a oxigênios por interações eletrostáticas, o que causa interferência no meio reacional [54][51]. A Tabela 12 mostra o teor de cinzas da lignina acetossolve do coco.

Tabela 14: Teor de cinzas presentes em amostras de lignina acetossolve extraídas da fibra de coco verde.

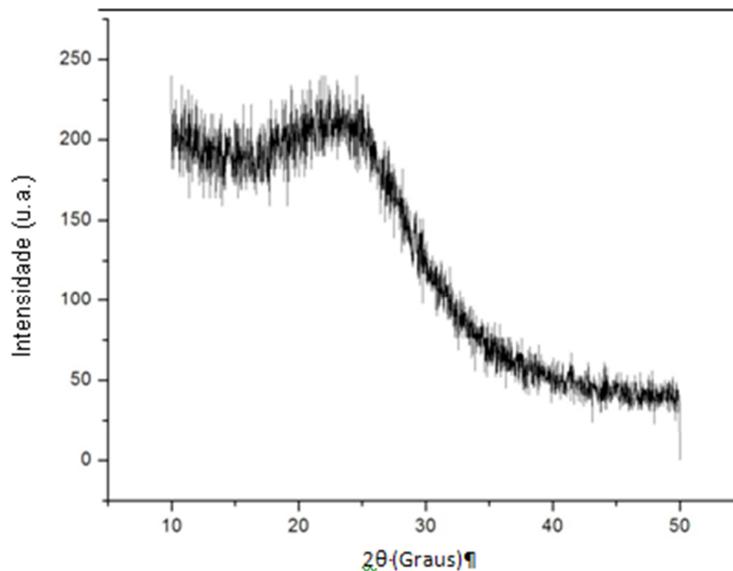
Amostras	Teor de cinzas (%)	Desvio padrão
LIG 1:10	0,006	0,0001
LIG 1:15	0,006	0,0002
LIG 1:20	0,006	0,0003
LIG 1:25	0,005	0,0002
LIG 1:30	0,006	0,0001

Fonte: Próprio autor

4.6. Difração de Raio X

As análises de DRX foram processadas em tubo de cobalto para o intervalo em 2θ de 5 a 50° sendo obtidos os gráficos referentes à lignina, a fibra bruta e as fibras tratadas com solução acetossolve nas proporções de 1:10, 1:20 e 1:30 em razão massa de fibra:volume de solução. A Figura 26 mostra o difratograma da lignina acetossolve do coco.

Figura 26: Difratograma da amostra de lignina LIG 1:10 obtida pelo processo acetossolve.



Fonte: Próprio autor.

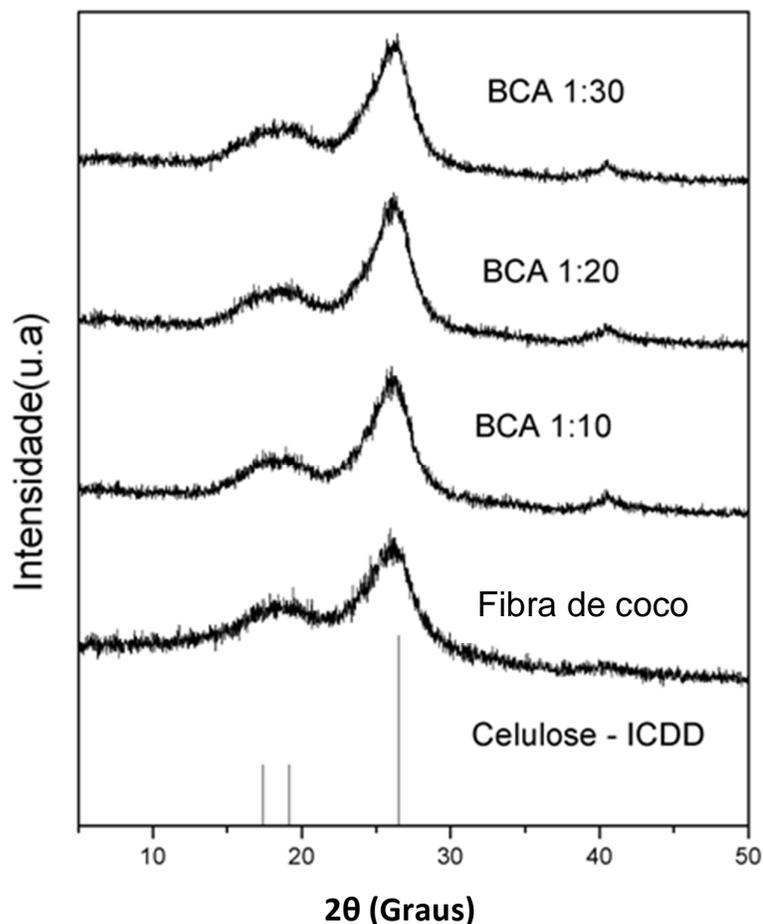
O difratograma do material obtido pelo processo acetossolve evidencia a característica amorfa da lignina. Tal comportamento já era esperado o que dá

indícios qualitativos que a espécie obtida é de fato lignina. Os gráficos gerados para fibra de coco bruta e para as fibras tratadas com processo acetossolve, estão expressos na Figura 27.

Os picos principais característicos da celulose nos ângulos $17,3^\circ$ e $19,03^\circ$ que estão convolucionados e o pico mais intenso no ângulo de $26,5^\circ$ estão presentes nesses resultados. O difratograma de fibras lignocelulósicas segue o mesmo padrão devido à presença da região amorfa, principalmente lignina, remanescente do processo de extração [89].

Utilizando a fórmula empírica desenvolvida por Segal [82] e colaboradores, foram obtidos os índices de cristalinidade das fibras que estão expressos na Tabela 13.

Figura 27: Difratograma da fibra de coco e das fibras tratadas pelo processo acetossolve. As fibras acetossolve são identificadas por BCA e a proporção fibra licor segue na ordem 1:10, 1:20 e 1:30.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 15: Índices de cristalinidade para as fibras de coco resultantes do processo acetossolve, nas devidas proporções massa de fibra:volume de solução.

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
Fibra de coco bruta	40,04
BCA1:10	50,62
BCA 1:20	54,96
BCA1:30	55,80

Fonte: Próprio autor

O índice de cristalinidade aumentou em virtude do acréscimo de solução, isto indica que para o tempo de 3h de processamento, o tratamento na proporção 1:30 removeu mais quantidade de material amorfo. Nota-se também que os valores não ficaram tão destoantes quando se analisa as proporções 1:20 e 1:30, o que mostra que o aumento da proporção de solvente não foi significativamente melhor para retirada de uma quantidade maior de lignina.

Estes resultados estão em conformidade com a Tabela 10. A literatura mostra que os resultados estão em ressonância com o trabalho de Rosa et al 2010 [90] que mostra a fibra de coco possuindo cristalinidade de 38,9% e a celulose obtida com 52,6% de cristalinidade. Os nanocristais de celulose obtidos no mesmo trabalho trazem um índice de cristalinidade de 65,9% diminuindo o índice com o aumento excessivo do tempo de hidrólise ácida.

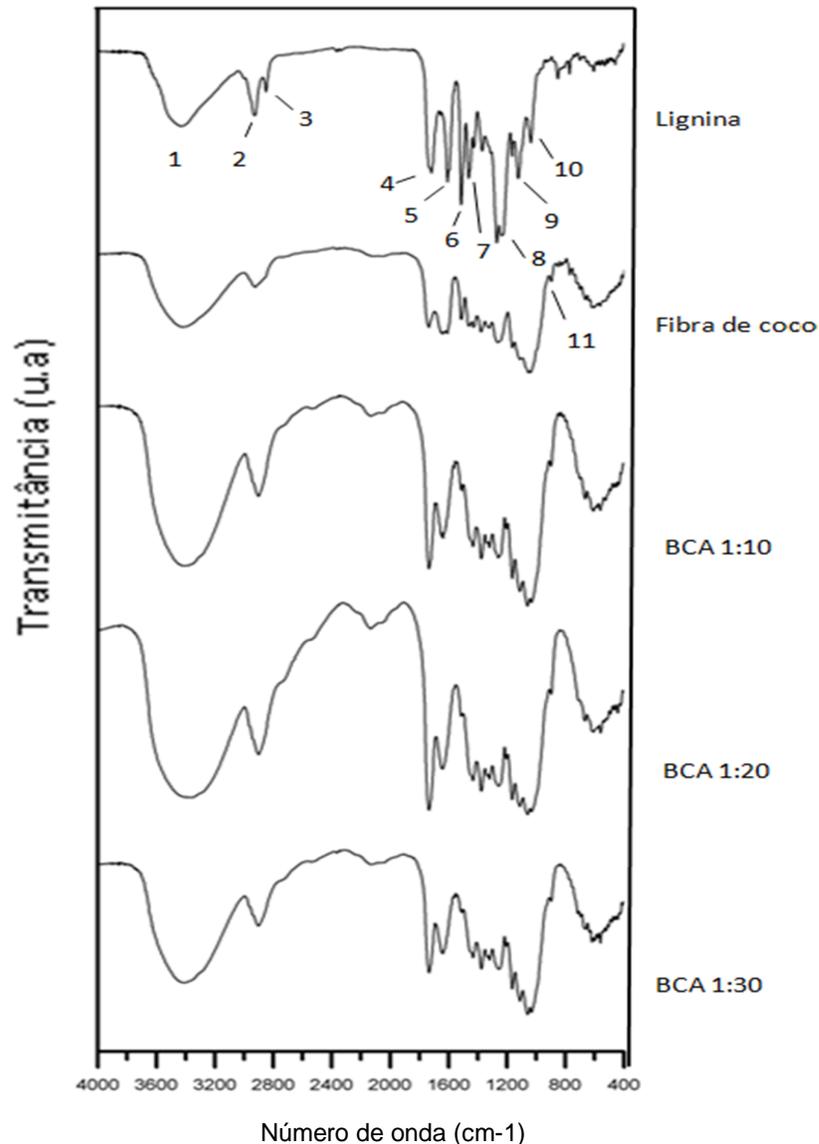
Benini [91] apresenta índices de cristalinidade da fibra do coco e de sua celulose de 43% e 60%, respectivamente. Machado [92] mostra resultados similares, sendo 40% e 59,9%, respectivamente. Os valores mostram-se condizentes com o encontrado para a polpação acetossolve, uma vez que o bagaço obtido possui cristalinidade inferior a da celulose e dos nanocristais e superior a da fibra de coco.

4.7. Espectroscopia na região do infravermelho

A análise do espectro de absorção da lignina foi realizado na região de 4000 a 400cm⁻¹, como mostra a Figura 28. A banda larga que pode ser observada em 3400cm⁻¹, correspondente a banda 1, é atribuída tanto à umidade da lignina quanto ao alto teor de hidroxilas presente no material. Seguindo para região de 2925cm⁻¹ e 2850cm⁻¹, temos as bandas 2 e 3 que são relativas a vibração

característica ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H. A banda intensa presente em 1718cm^{-1} (banda 4), mostra claramente a existência de carbonila e logo em seguida temos as bandas na região de 1608cm^{-1} e 1514cm^{-1} (banda 5 e 6), que estão relacionadas à presença de ligações C=C presentes nos anéis aromáticos da lignina. A vibração de dobramento da ligação CH_2 pode ser observada na região de 1463cm^{-1} e a banda relativa ao estiramento da ligação éter C-O pode ser observada em 1269cm^{-1} . O espectro de infravermelho obtido está de acordo com o observado na literatura [89] [93].

Figura 28: Infravermelho da lignina extraída pelo processo acetossolve e dos bagaços fibrosos resultantes pós extração.



Fonte: Próprio autor.

A comparação entre os espectros de infravermelhos presentes na Figura 28 correspondentes à fibra de coco bruta e submetida ao processo acetossolve, não apresentou mudanças significativas, pois no final do procedimento restou a fibra de coco com baixo teor de lignina e hemiceluloses.

Contudo, é notável a maior absorção de umidade da fibra tratada com solução acetossolve, uma vez que a lignina tem como uma de suas atribuições conferir impermeabilidade à fibra vegetal.

Quanto à intensidade do modo vibracional relativo a ligações duplas entre carbonos C=C (1608cm^{-1} , banda 5) é possível notar que no gráfico da lignina, estase apresenta mais saliente dentre todos os colocados. Os modos vibracionais obtidos da fibra bruta, do bagaço acetossolve e da lignina podem ser vistos na Tabela 14.

Tabela 16: Estiramentos correspondentes às ligações presentes nos materiais analisados.

Bandas	Ligação	Número de onda (cm^{-1})
1	O-H	3400
2 e 3	C-H	2925 e 2850
4	C=O	1718
5	C=C	1608
6	C=C	1514
7	CH ₂	1463
8	C-O	1269
9	C-O-C	1169
10	C-O	1060
11	β -Glicosídica	904

Fonte (Barreto, 2011)

Os resultados do infravermelho das fibras de coco estão em conformidade com os reportados por Barreto et al [89]. É ainda possível notar que no gráfico da lignina não ocorre a banda 11 característica da ocorrência de ligação β -Glicosídica, que está associada à incidência de açúcares presentes. Pode-se inferir que não há ocorrência de açúcares presentes.

4.8. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência foi realizada para caracterizar o solvente que é recuperado após o processo de evaporação rotativa a pressão reduzida e a água de precipitação da lignina acetossolve. Esta técnica ainda foi utilizada para checar a presença de açúcares presentes na água de precipitação da lignina, e checar a presença de açúcares nas referidas soluções.

As espécies procuradas nos experimentos foram: furfural (FUR), hidroximetilfurfural (HMF) e açúcares. A concentração das espécies furfural e HMF nos solventes acetossolve recuperados de cada processo está expressa na Tabela 15, a concentração de HMF e furfural presente na água de precipitação da lignina está expressa na Tabela 16.

Tabela 17: Presença de HMF e furfural no solvente acetossolve recuperado por evaporação rotativa.

Amostras	HMF (mg/L)	FUR (mg/L)	Volume de Solvente recuperado (mL)
Solvente recuperado 1:10	17,6	1359,0	180
Solvente recuperado 1:15	25,0	1073,3	270
Solvente recuperado 1:20	17,2	1019,9	360
Solvente recuperado 1:25	10,0	931,1	425
Solvente recuperado 1:30	6,3	650,8	540

Fonte: Próprio autor.

Tabela 18: Presença de HMF e furfural na água de precipitação da lignina.

Amostras	HMF (mg/L)	FUR (mg/L)	Volume de água de precipitação (mL)
Água de precipitação da lignina 1:10	23,67	949,73	400
Água de precipitação da lignina 1:15	15,22	636,10	600
Água de precipitação da lignina 1:20	12,21	470,81	800

Continua

Tabela 19: Presença de HMF e furfural na água de precipitação da lignina. (*continuação*)

Água de precipitação da lignina 1:25	9,23	374,88	1000
Água de precipitação da lignina 1:30	7,36	311,84	1200

Fonte: Próprio autor

Os resultados mostram que as espécies furfural e HMF estão presentes tanto no solvente acetossolve recuperado por evaporação rotativa quanto na água de precipitação da lignina. A presença de furfural e HMF é decorrente da degradação de açúcares pentoses e hexoses, respectivamente. É interessante notar a elevada produção de furfural que ocorreu, mostrando, em termos quantitativos, que para 10g de fibra de coco verde aproximadamente 224mg e 380mg de furfural ficaram presentes no solvente acetossolve recuperado e na água de precipitação da lignina, respectivamente, totalizando uma produção de 604mg de furfural.

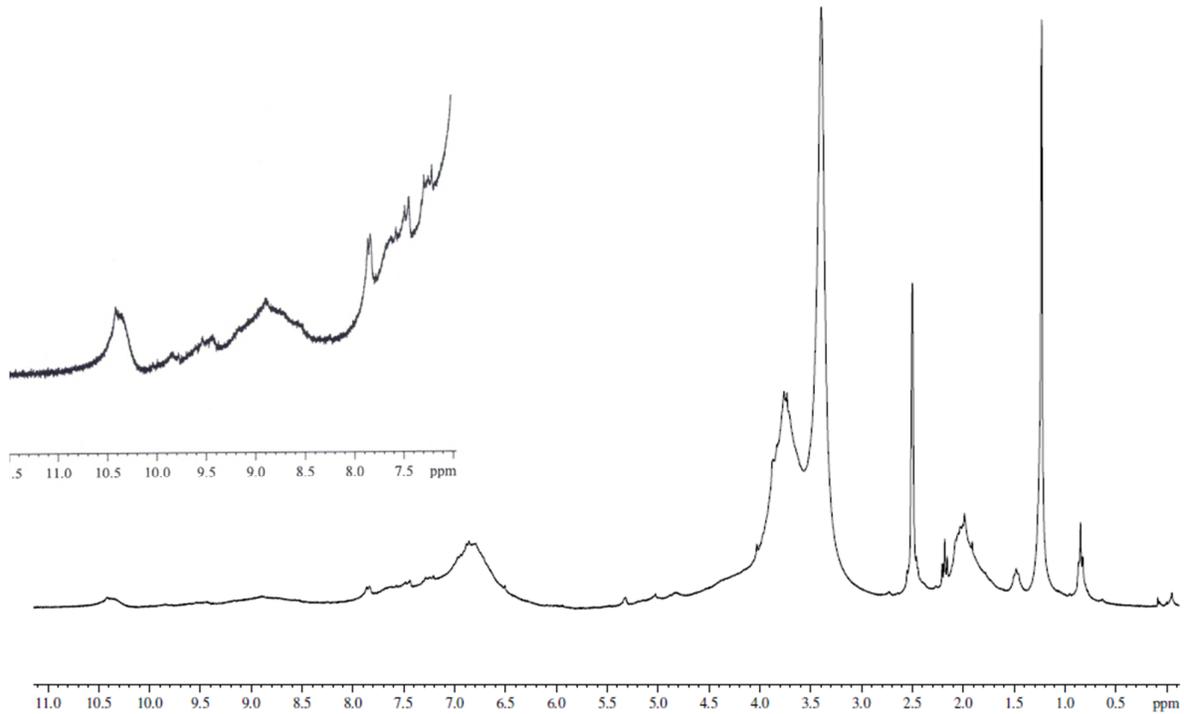
Em outro ponto de vista, seria interessante a utilização deste processo para a obtenção de furfural, uma vez que este possui um alto valor agregado. Para o HMF não se obteve um nível expressivo de produção. A Análise de determinação de açúcares presentes não evidenciou presença significativa das espécies listadas na Tabela 2.

4.9. Ressonância magnética nuclear (RMN H^1)

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio foi utilizada para caracterizar a percentagem das frações de lignina presentes na estrutura. A Figura 29 mostra o espectro de RMN 1H da lignina acetossolve dissolvida em DMSO deuterado. Esse resultado está em conformidade com a literatura quando comparado com o trabalho de Li e Lundquist [94].

Os sinais presentes na região de 9,4-10ppm são principalmente de grupos formílicos e grupos fenólicos. Grupos fenólicos com carbonilas conjugadas a anéis aromáticos também ocorrem nesta região. Grupos fenólicos não conjugados com grupos carbonílicos são encontrados na região de 8,0-9,4ppm. Sinais em 8,9 e 8,76 são correspondentes aos grupos fenilcoumaranas e β -O-4 aril-glicerol. Na região de 8,5-8,0ppm estão os sinais correspondentes a incidência de bifenilas.

Figura 29: Gráfico de RMNH da lignina extraída da fibra de coco verde pelo processo acetossolve. A amostra foi dissolvida em DMSO deuterado.



Fonte: Próprio autor.

A literatura reporta a análise de RMN de ligninas como sendo de difícil execução em virtude de sua alta viscosidade e baixa solubilidade. Os espectros apresentam bandas largas de difícil identificação que podem conter hidrogênios blindados por diversos grupos químicos. As regiões de integração do gráfico para que seja possível uma quantificação de componentes estão expressas na Tabela 17.

Tabela 20: Regiões de integração do gráfico de RMN H^1 da lignina acetossolve.

Estrutura	δ RMN H^1 (ppm)
Ácidos carboxílicos	14,0 – 11,0
Aldeídos	11,0 – 9,4
Fenólicos não substituídos	9,4 – 8,5
Fenólicos substituídos	8,5 – 7,9
Vinílicos e aromáticos	7,9 – 6,3

continua

Tabela 21: Regiões de integração do gráfico de RMN H^1 da lignina acetossolve. (continuação)

Alifáticos (H_α e H_β)	6,3 – 4,0
Metóxi e H_γ	4,0 – 3,5
H_β em β-1	2,9 – 2,8
TMS	0,08

Fonte: Lundquist 1994.

As atribuições dos sinais obtidos pelo gráfico de RMN H^1 da lignina acetossolve podem ser vistas na Tabela 18.

Tabela 22: Atribuição dos sinais gerados pela a análise de RMN H^1 .

δ RMN H^1	Estruturas
10,5 – 10,2	Grupos aldeídicos
7,1 - 6,9	Prótons guaiacílicos
6,9 – 6,4	Prótons siringuílicos
6,3 – 4,0	Alifáticos
4,0 – 3,5	Prótons metoxílicos
2,5	DMSO deuterado
2,3 – 1,7	Acetatos
1,25 – 0,5	Contaminantes alifáticos

Fonte: Lundquist et al 1994(Li, et al., 1994); (Kuroda, et al., 2001)

Não foi possível obter dados quantitativos satisfatórios para o de RMN ^{13}C . A quantidade de pulsos necessária para se realizar uma caracterização precisa de amostras de lignina está na faixa 50.000 a 60.000 pulsos. As integrações das áreas dos sinais do gráfico de RMN podem ser vistas na Tabela 19.

Tabela 23: Integração dos sinais do Gráfico de RMN.

δ RMN H^1	Estruturas	Integração
10,5 – 10,2	Grupos aldeídicos	0,86
7,1 - 6,9	Prótons guaiacílicos	5,30
6,9 – 6,4	Prótons siringuílicos	7,52
6,3 – 4,0	Alifáticos	-

continua

Tabela 24: Integração dos sinais do Gráfico de RMN.(continuação)

4,0 – 3,5	Prótons metoxílicos	42,11
2,5	DMSO deuterado	-
2,3 – 1,7	Acetatos	16,08
1,25 – 0,5	Contaminantes alifáticos	16,24

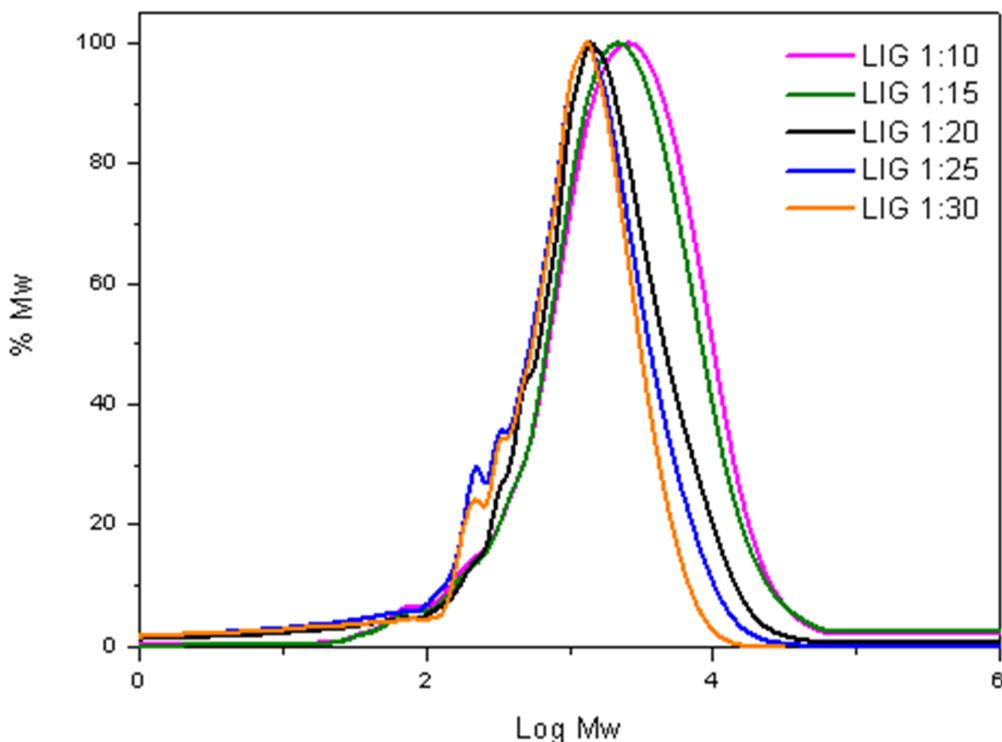
Fonte: Próprio autor

A Integração dos picos nos intervalos supracitados mostra que a área correspondente aos prótons siringílicos é maior que a área integrada correspondente aos prótons guaiacílicos, o que mostra a predominância de grupos siringil a razão S:G encontrada para a fibra de coco utilizada foi de 1,42.

4.10. Cromatografia de permeação em gel.

O resultado das análises dos pesos moleculares das ligninas obtidas pelo processo acetossolve mostram o seu perfil oligomérico. Os resultados das análises dos cromatogramas podem ser vistos na Figura 30.

Figura 30: Distribuição de pesos moleculares das ligninas variando com o aumento de solvente.



Fonte: Próprio autor

É possível notar que o peso molecular da lignina acetossolve diminui com o aumento da quantidade de solvente, logo, a lignina que apresentou o menor peso molecular foi conseguida com a proporção fibra:solvente de 1g de fibra para 30ml de solvente e a de maior peso molecular com a proporção 1g de fibra para 10ml de solvente. A distribuição de pesos moleculares está expressa na Tabela 20.

Tabela 25: Pesos moleculares das ligninas acetossolve da fibra do coco verde.

Amostra	Mw	Mn	P
Lig1:10	4820	1503	3,21
Lig1:15	4560	1466	3,11
Lig1:20	3531	1808	1,95
Lig1:25	2584	1324	1,95
Lig1:30	1912	1077	1,78

Fonte: Próprio autor.

Mw: Massa molar média;

Mn: Massa molar numérica média;

P: Polidispersividade.

Segundo Ulrich [69], existe uma relação entre o peso molecular e a funcionalidade do polioli, onde quanto maior o peso molecular, mais flexível é o poliuretano resultante [68], e quanto maior a funcionalidade mais rígido é o poliuretano obtido [48]. A massa molar média dos oligômeros de lignina obtidos pelo processo acetossolve mostrou-se maior que a massa molar para outras ligninas extraídas. Pan e Saddler 2013 [95] encontraram para lignina organossolve extraída com etanol e para lignina Kraft uma massa molar média de 2600 e 2400 respectivamente, que está de acordo com o trabalho de Monteil -Rivera 2013 [88]. Rivera promoveu a extração de lignina de cinco biomassas diferentes com auxílio de uma solução ácida de etanol e utilização e microondas, encontrando massas molares na faixa de 2400, muito menores quando comparadas com as obtidas pelo

processo acetossolve na fibra de coco. Segundo Monteil-Rivera 2012 [96] de microondas favorece a despolimerização dos oligômeros de lignina.

A extração de lignina via processo acetossolve mostra que é possível obter oligômeros de lignina de pesos moleculares variados alterando-se a proporção fibra:solvente, possibilitando o uso destas em uma janela de aplicações.

Assim chega-se a uma condição em que a lignina LIG 1:30 obteve uma melhor extração em termos de rendimento e apresenta oligômeros de baixo peso molecular. As ligninas LIG 1:10 e LIG 1:15 obtiveram menor rendimento de extração e os maiores pesos moleculares da série. A polidispersividade foi maior para as amostras LIG 1:10 e LIG 1:15 e foram menores para as amostras LIG 1:20, LIG 1:25 e LIG 1:30.

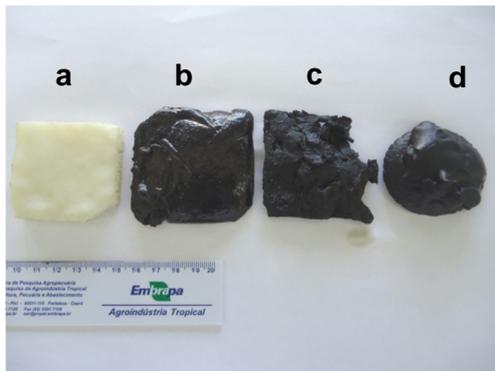
Observa-se claramente que ocorre a diminuição do peso molecular da lignina com o aumento da quantidade de solvente o que pode estar relacionado à maior disponibilidade do solvente no que tange a reações de fragmentação da lignina. Outros fatores como convecção da mistura facilitada em promoção de uma maior percolação de solvente nas fibras, e ainda, um maior ponto de saturação do solvente, podem ter contribuído para diminuição dos pesos moleculares dos oligômeros de lignina. É possível verificar que a faixa de pesos moleculares diminuiu para as ligninas LIG 1:20, LIG 1:25 e LIG 1:30, indicando que os oligômeros de lignina para estas proporções possuem pesos moleculares mais próximos.

Estas diferenças de pesos moleculares obtidos apenas por acréscimo de solvente abrem espaço para estudos de propriedades de oligômeros de lignina de acordo com a proporção fibra:solvente empregada onde cada faixa de pesos moleculares deve conferir propriedades diferentes aos materiais.

4.11. Formulações de poliuretano obtidas

O aspecto dos materiais obtidos foi similar às espumas rígidas. Foi observado também uma elevada estabilidade dimensional. A Figura 31 apresenta os materiais obtidos com porcentagens de polióis OM:LIG de 1,0:0; 0,85:0,15; 0,70:0,30 e 0,55:0,45.

Figura 31: Espumas de poliuretano com óleo de mamona e lignina (LIG 1:10) com diferentes proporções estequiométricas. a) Poliuretano com MDI e OM. b) Poliuretano com MDI e proporção OM:LIG 0,85:0,15. c) Poliuretano com MDI e proporção OM:LIG 0,70:0,30. d) Poliuretano com MDI e proporção OM:LIG 0,55:0,45.



Fonte: Próprio autor

As amostras de poliuretano foram caracterizadas por infravermelho de maneira a verificar reações ocorridas entre a lignina e o isocianato.

4.12. Infravermelho das amostras de poliuretano

O infravermelho das amostras de poliuretano determina alguns grupos funcionais presentes, de modo que é possível avaliar a existência de grupos que sofreram ou não reação. De acordo com Ciobanu 2004 [47] e Cinelli 2013 [97], os modos vibracionais característicos para poliuretanos estão associados às regiões referentes às ligações NCO, N-H e C-O-C, que indicam a incidência ou não de reações do isocianato com polióis. A Tabela 21 mostra modos vibracionais atribuídos a poliuretanos.

Tabela 26: Modos vibracionais característicos de poliuretanos. m: média, w: fraca, S: forte; vs: muito forte; s: Vibração de estiramento; δ: modo de dobra; v: estiramento; va: estiramento assimétrico;vs: estiramento simétrico, γ: torção fora do plano.

Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade relativa	Grupo funcional	Atribuições
3600	M	v (N-H); livre	-
3420	S	va (O-H)	1
3340	S	v (N-H); ligado	-

Continua...

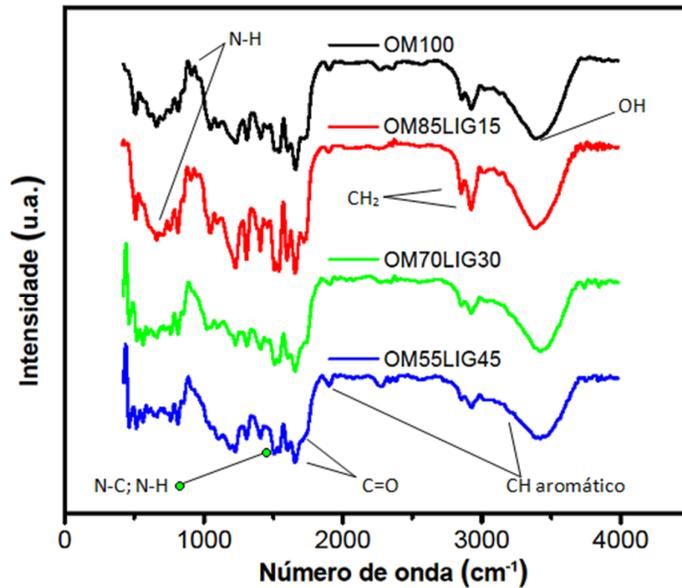
Tabela 21: Modos vibracionais característicos de poliuretanos. m: média, w: fraca, S: forte; vs: muito forte; s: Vibração de estiramento; δ : modo de dobra; v: estiramento; va: estiramento assimétrico; vs: estiramento simétrico, γ : torção fora do plano. (continuação)

3140, 3090, 3060	W	s(C-H); aromático	2
2980,2940	S	va (CH ₂)	3
2900,2880	M	vs (CH ₂)	3
1900	W	γ (CH); aromático	4
1740, 1715, 1605	Vs	v (C=O); uretano, éster e carbonila	5
1610	S	v (C=C); aromático	6
1540	Vs	δ (N-H) e n (C-N); amida II	7
1470, 1450, 1425, 1390	m-s	δ (CH ₂)	
1320	S	δ (N-H) e d(C-N), amida III	8
1270	S	s(C=O)	-
1230	S	s (C-C), s(C-O)	9
1240, 1210	Vs	s(C-O-C); nos segmentos flexíveis	9
1180, 1150	Vs	s(C-O-C); nos segmentos rígidos.	9
1140, 1040	Vs,m	δ (CH)	9
1075	S	va (C-O-C)	10
1030	M	vs (C-O-C)	11
960	W	δ (N-H); amida IV	12
920	W	δ (N-H); amida V	12
870, 820, 775, 725,650,625,520	w-m	γ (CH); aromático	13
670	W	δ (N-H); amida VI	14

Fonte: Hernandez [54].

A Figura 32 apresenta os resultados gerados a partir do infravermelho das amostras de poliuretano formulados com lignina e óleo de mamona.

Figura 32: Espectros de infravermelho das amostras de poliuretano.



Fonte: Próprio autor.

É possível observar que não ocorreram sinais bem pronunciados nas regiões de 3600cm^{-1} e 2200cm^{-1} que são característicos das ligações dos grupos NCO que não sofreram reação. Logo, pode-se afirmar que quase todo o conteúdo de isocianatos sofreu reação com a lignina na etapa de formação do pré-polímero e com o óleo de mamona na fase final da reação. Isto torna evidente a reação da lignina com os isocianatos do MDI.

Os modos vibracionais presentes em 1740 , 1715 e 1605cm^{-1} são característicos da ligação uretano, e estão presentes em todos os espectros de infravermelho. É possível observar que os modos vibracionais 1740 e 1715cm^{-1} se sobrepõem.

O modo vibracional em 1240cm^{-1} mostra a incidência da ligação C-O-C, oriunda de ligações éteres da lignina. É possível observar que o modo vibracional em 1080cm^{-1} que corresponde também às ligações C-O-C está sobreposto em todos os gráficos.

4.13. Análise térmica das amostras de poliuretano

As amostras de poliuretano foram caracterizadas por DSC e TG, sendo que a técnica STA foi utilizada para obtenção dos resultados. A referida técnica realiza as duas análises simultaneamente.

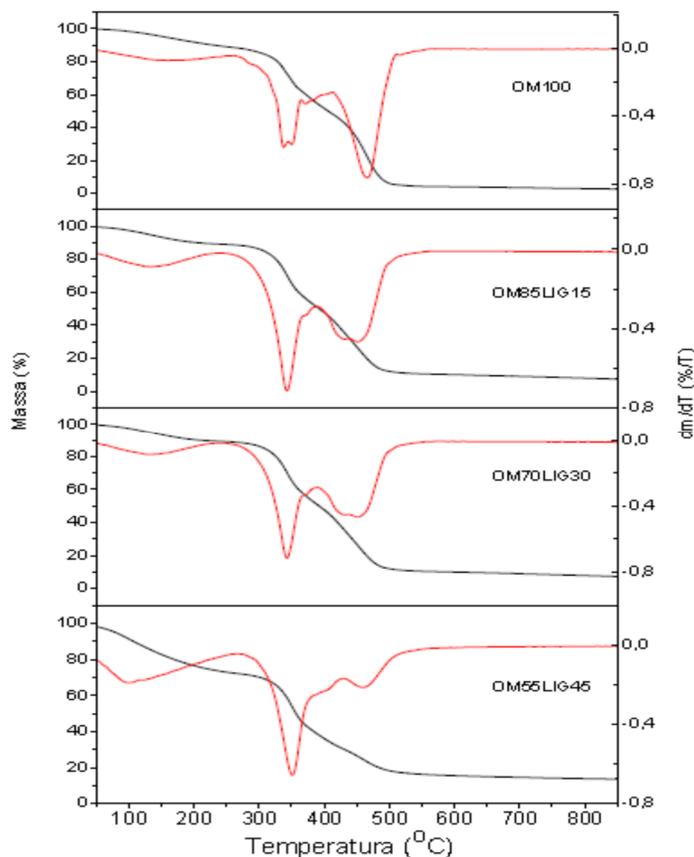
4.13.1. Termogravimetria das amostras de poliuretano em atmosfera inerte de N₂.

A termogravimetria das amostras em atmosfera inerte expõe eventos característicos da degradação polimérica. Todas as amostras apresentaram dois eventos predominantes de degradação térmica iniciando nas temperaturas 319,2; 315,9; 322,3 e 325,8 °C para as amostras OM100, OM85LIG15, OM70LIG30 e OM55LIG45, respectivamente. Esta degradação está associada à degradação dos segmentos rígidos das ligações uretano [98-99].

O segundo evento bem pronunciado que pode ser observado precisamente na região de 400 a 500°C [100], está associado à degradação dos segmentos flexíveis do poliuretano, que neste caso está atribuído às ligações do éster do óleo de mamona [101]. Observa-se que na amostra OM100, onde não foi inserida lignina e, portanto, possui em sua composição apenas o óleo de mamona, ocorre um evento bem mais pronunciado, indicando que esta degradação está associada ao óleo de mamona.

Comparando as amostras OM100 e OM55/LIG45, nota-se que o segundo evento de degradação presente na faixa de 400 a 500°C é bem menos acentuado, em virtude da menor quantidade de óleo de mamona. A Figura 33 apresenta a termogravimetria das amostras de poliuretano.

Figura 33: Termogravimetria das amostras de poliuretano obtidos com MDI, óleo de mamona e lignina. a) Amostra OM100 contendo apenas óleo de mamona e MDI. b) Amostra OM85/LIG15 contendo óleo de mamona e lignina na porcentagem molar de hidroxilas de 85% de óleo de mamona e 15% de lignina. c) Amostra OM70/LIG30 contendo óleo de mamona e lignina na porcentagem molar de hidroxilas de 70% de óleo de mamona e 30% de lignina. d) Amostra OM55/LIG45 contendo óleo de mamona e lignina na porcentagem molar de hidroxilas de 55% de óleo de mamona e 45% de lignina.



Fonte: Próprio autor.

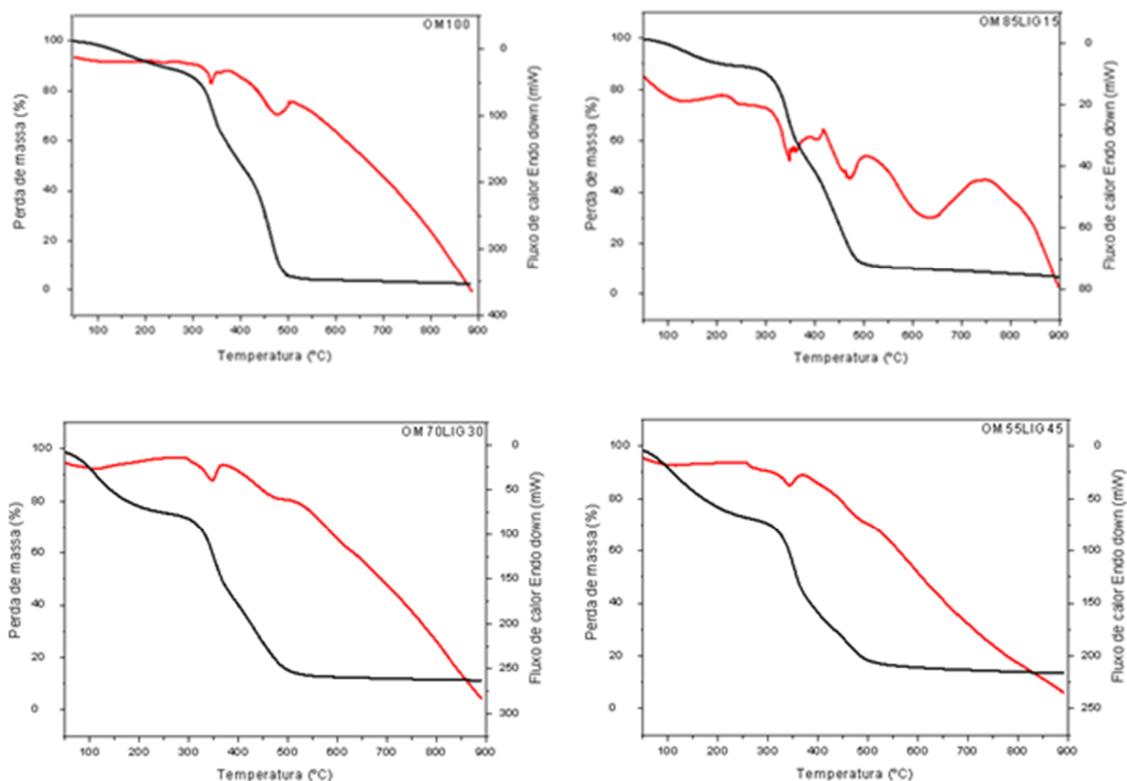
A perda de massa inicial até 120 °C corresponde à umidade e ao solvente DMF que foi empregado para solubilização e mistura da lignina e do MDI. A amostra em que menos foi empregado DMF foi a OM100, e por consequência possui a menor perda de massa até 120 °C.

4.13.2. DSC das amostras de poliuretano

A análise de DSC das amostras de poliuretano mostra perfis similares dos eventos conforme mostra a Figura 34. A amostra OM85LIG15 apresentou um

comportamento anômalo. Na região inicial do gráfico é possível observar um evento endotérmico decorrente da perda de massa da amostra devido à vaporização de água e de solvente DMF. Na região de 340 °C observa-se um evento endotérmico decorrente da degradação de segmentos rígidos da ligação uretano. Na região de 400-500°C, que corresponde majoritariamente à degradação de segmentos flexíveis do óleo de mamona, tais como ligações éter e éster presentes no óleo de mamona, nota-se que para a amostra OM100 o 2º evento endotérmico é mais pronunciado. Para todas as amostras de poliuretano formuladas, observa-se uma rampa de degradação após o segundo evento que torna impossível realizar atribuições.

Figura 34: Termogravimetria e DSC das amostras de poliuretano.



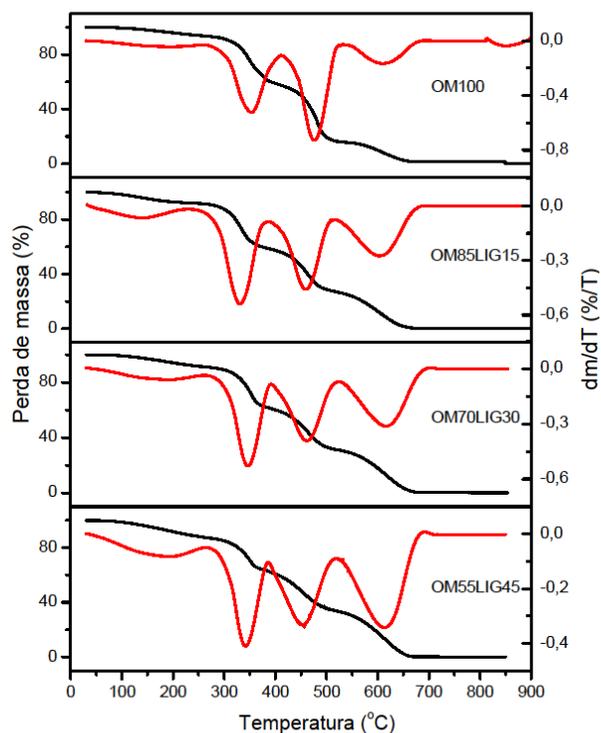
Fonte: Próprio autor

Não foi possível chegar à temperatura de transição vítrea do material (T_g), onde referências apontam que poliuretanos formulados unicamente a partir de óleo de mamona e MDI, apresentam T_g na faixa de 15 a 18 °C.

4.13.3 Termogravimetria das amostras de poliuretano em atmosfera de ar sintético

Os resultados da termogravimetria em atmosfera oxidativa apresentam quatro eventos de degradação térmica bem definidos. A primeira perda de massa na fase inicial do ensaio que compreende a faixa de 30 a 150 °C está associada a perda de umidade e evaporação do solvente DMF. A sequência de eventos de degradação acontecem respectivamente em três regiões bem definidas estando a faixa de temperatura onset (T_{onset}) para as amostras nas regiões de 306 a 313 °C, 413 a 447 °C e 557 a 572 °C. A Figura 35 mostra os gráficos gerados a partir das análises termogravimétricas em atmosfera de ar sintético.

Figura 35: Termogravimetria das amostras de poliuretano em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Próprio autor

As perdas de massa nas respectivas faixas de temperatura estão expressas na Tabela 22. Esses resultados mostram claramente que com o aumento da quantidade de lignina inserida nas formulações ocorre uma maior perda de massa para os eventos 1º e 4º, e uma menor perda de massa para os eventos 2º e 3º. No 2º evento é possível notar que há uma degradação de de ligações uretano, decorrente das ligações MDI - óleo de mamona e MDI – Lignina.

Nota-se a diminuição da perda de massa que pode estar associada à solubilização incompleta da lignina pelo DMF no meio reacional, acarretando na reação incompleta da lignina com o MDI. O 3º evento que corresponde a degradação de ligações éter e éster presentes tanto no óleo de mamona quanto na lignina, mostra que ocorreu a degradação dos dois componentes gerando subprodutos que dão origem ao 4º evento.

Tabela 27: Análise dos eventos da análise termogravimétrica.

Amostra	1º T_{onset}	2º T_{onset}	3º T_{onset}	4º T_{onset}
OM100	96,4	312,3	447,3	570,2
Perda de massa (%)	6,28	35,11	42,08	15,03
OM85LIG15	79,8	306,3	432,4	557,24
Perda de massa (%)	7,9	33,2	31,5	27,1
OM70LIG30	81,6	313,1	422,6	572,2
Perda de massa (%)	8,6	29,95	30,55	30,74
OM55LIG45	83,5	309,1	413,5	566,8
Perda de massa (%)	12,5	24,7	28,48	34,12

Fonte: Próprio autor.

5 CONCLUSÃO

A obtenção de lignina, através do processo organossolve com a utilização de ácido acético como meio promotor da extração mostrou-se excelente no que tange ao rendimento do processo, deixando a fibra de coco como uma provável matéria prima para obtenção desta substância.

A extração da lignina em diferentes proporções fibra:solvente interferiu significativamente nos parâmetros peso molecular, massa molar, massa molar numérica média e polidispersividade, mostrando que é possível obter oligômeros de lignina com características diferentes para aplicações diferentes, apenas alterando a proporção fibra:solvente. A determinação do índice de hidroxilas tem relação direta com estes resultados, uma vez que este aumenta com a fragmentação dos oligômeros de lignina.

A análise da formação de furfural e HMF produzidos na etapa de extração da lignina pelo processo acetossolve mostrou que o furfural teve uma produção acentuada enquanto que o HMF teve um nível de produção baixo. Estudos de viabilidade técnica e econômica devem ser conduzidos para avaliar a viabilidade da construção de uma usina para produção deste químico.

A termogravimetria da fibra de coco bruta e dos bagaços fibrosos resultantes do processo de extração de lignina, mostra que o bagaço resultante apresenta maior estabilidade térmica e que todas as frações fibra:solvente testadas foram eficientes no que trata da remoção de lignina.

A análise por RMN da lignina da fibra da casca do coco verde mostra que a fração S/G, que determina a relação entre o teor de grupos siringil e guaiacil, foi 1,42, o que aponta para um maior teor de grupos siringil o que se torna interessante para extração organossolve em meio ácido.

A termogravimetria em atmosfera inerte dos poliuretanos obtidos com lignina, OM e MDI, apresentam dois eventos característicos de degradação o que mostra que a lignina teve reação efetiva com o MDI, fato comprovado pelos espectros de infravermelho.

A termogravimetria em atmosfera de ar sintético mostra que os poliuretanos formados possuem elevada estabilidade térmica e que o solvente utilizado (DMF) deve ser aperfeiçoado para facilitar a reação e posterior eliminação.

PERSPECTIVAS

Os poliuretanos deverão ser caracterizados mecanicamente para assim traçar o melhor perfil mercadológico das amostras formuladas.

Estudos a cerca do melhor solvente a ser empregado de modo a solubilizar grandes quantidades de lignina em pequenos volumes deverão ser empregados, a fim de obter poliuretanos com a menor quantidade possível de solvente em sua estrutura.

O estudo de biodegradabilidade dos poliuretanos confeccionados deverá ser empregado a fim de avaliar o seu desempenho quando descartado na natureza.

Formulações com oligômeros de lignina de diferentes pesos moleculares deverão ser estudados para se checar o comportamento mecânico do poliuretano com a variação da massa molar da lignina.

REFERÊNCIAS

1. FERIOTTI, D. G. **Proposta de aproveitamento do pseudocaule da bananeira (Musa cavendish)**. Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, p. 59. 2010.
2. BARRETO, C. V. G.; TESTEZLAF, R.; SALVADOR, C. A. **Ascensão capilar de água em substratos de coco e de pinus**. Irrigação, Campinas, 10 julho 2012. 385-393.
3. VASCONCELOS, A. A.; INNECCO, R.; MATTOS, S. H. **Influência de diferentes composições de substratos na propagação vegetativa de Gypsophila no litoral cearense**. Ciência Agronômica, Fortaleza, v. 43, p. 706-712, Dezembro 2012. ISSN 1806-6690.
4. ROMAO, C. O. **Fracionamento de carboidratos e degradabilidade ruminal da cana-de-açúcar tratada com óxido de cálcio**. Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia, Salvador, v. 65, p. 537-546, agosto 2013. ISSN 0102-0935.
5. CORRADINI, E. et al. **Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde**. Brasil Fruticultura., Jaboticabal, v. 31, p. 837-846, Setembro 2009. ISSN 3.
6. BEZERRA, F. C. et al. **Utilização de pó de coco como substrato de enraizamento para estacas de crisântemo**. Revista Brasileira de Horticultura Ornamental, Campinas, v. 7, p. 129 – 134, 2001. ISSN 2.
7. DUARTE, R. F. **Crescimento inicial de mudas de Acacia mangium cultivadas em mantas de fibra de coco contendo substrato de lodo de esgoto**. Arvore, v. 35, p. 69-76, 2011. ISSN 0100-6762.
8. SANT'ANNA, M. C.; VAZ, V. H. S.; CARVALHO, D. F. C. **Viabilidade de usina de briquet da casca de coco verde e glicerina em Sergipe**. Scientia Plena, Aracaju, 8, 2012.

9. CARVALHO, J. B. R. **Composto a partir de glicerina e biomassa para produção de energia.** Universidade Federal de Sergipe. Aracaju. 2010.
10. MANKAR, S.; CHAUDHARI, A. R. **Lignin in phenol-formaldehyde adhesives.** International Journal of Knowledge Engineering, 3, n. Issue 1, 2012. 116-118.
11. TAMANINI, C.; HAULY, M. C. **Resíduos agroindustriais para obtenção biotecnológica de xilitol.** Ciência de alimentos, Londrina, 25, n. 4, 2004. 315-330.
12. BRAVO, C. G.; AGUIRRE, R. N.; BAHAMONDE, S. H. **Xilitol y prevención de otitis media aguda.** Otorrinolaringol. Cir. Cabeza Cuello, v. 72, p. 97-102, 2012. ISSN 0718-4816.
13. RAGAUSKAS, A. J.; LI, Y. **Cellulose nano whiskers as a reinforcing filler in polyurethanes.** Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites. Georgia: Intech, 2011. Cap. 2, p. 18-36. ISBN 978-953-307-202-9.
14. XU, F. et al. **Comparative study of organosolv lignins from wheat straw.** industrial crops and products, v. 23, p. 180-193, 2006.
15. BOTARO, V. R. et al. **Obtenção e caracterização de blendas de asfalto CAP 20, modificado com poliestireno reciclado, resíduos de pneu e lignina organossolve.** Escola de Minas, v. 59, p. 117-122, 2006. ISSN 0370-4467.
16. MARCOTULLIO, G. **The chemistry and technology of furfural production in modern lignocellulose-feedstock biorefineries.** Delft University of Technology. [S.I.]. 2007. (ISBN 978-88-95207-49-0).
17. RAGAUSKAS, A. J.; CHAKAR, F. S. **Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry.** Industrial crops and products, 20, 2004. 131-141.
18. MONRROY, M. **Kraft pulping of eucalyptus globulus as a pretreatment for bioethanol production by simultaneous saccharification and fermentation.** J. Chil. Chem. Soc., v. 57, p. 1113-1117, 2012. ISSN 0717-9707.

19. ZHAN, F. E. **Optimization of synthesis of spherical lignosulphonate resin and its structure characterization.** Chinese Journal of Chemical Engineering, v.16 (3), p. 407-410, 2008.
20. MUHAMMAD, E. A. **Ionic liquid – a future solvent for the enhanced uses of wood biomass.** Eur. J. Wood. Prod., 2011.
21. MARTINEZ REINA, M.; AMADO GONZALEZ, E.; MUNOZ MUNOZ, Y. M. **Estudio del equilibrio líquido-líquido de benceno + (hexano, heptano y ciclohexano) con el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato a 308,15 K.** Rev.Colomb.Quim., v. 41, p. 89-110, 2012. ISSN 0120-2804.
22. Siqueira, D. F. **Desempenho de filmes comestíveis em comparação ao filme de policloreto de vinila na qualidade pós-colheita de mexericas 'Poncã'.** *Cienc. Rural* [online]. 2012, vol.42, n.10, pp. 1770-1773. Epub Aug 28, 2012. ISSN 0103-8478.
23. ARAGÃO, W. M.; CRUZ, E. M. D. O.; HELVECIO, J. S. **Caracterização morfológica do fruto e química da água de coco em cultivares de coqueiro Anão.** Revista Agrotrópica, v. 13, n. 2, p. 49-58, 2001.
24. ARAGÃO, W. M. et al. **Variedade e híbridos de coqueiro.** Embrapa Tabuleiros Costeiros. Aracaju, p. 26-34. 2003.
25. MOORE, R. **Botany visual resource library.** ed. McGraw-Hill Companies, 1998, ISBN 0072906839, 9780072906837.
26. ROCHA, O. R. S. **Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R.** Química Nova, Recife, v. 35, p. 1369-1374, 2012. ISSN 0100-4042.
27. FONTES, H. R.; WANDERLEY, M. **Novos cenários para a cultura do coqueiro gigante no Brasil.** Agrosoft, 2010. Disponível em: <>. Acesso em: 20 Julho 2013.

28. MARTINS, C. R.; JÚNIOR, L. A. **Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional**. Embrapa. Aracaju, p. 31. 2011. (1678-1953).
29. RAMOS, V. H. V. **Comportamento de cultivares de coqueiros anão e híbridos no Distrito Federal**. Rev. Bras. Frutic., Distrito Federal, v. 26, p. 363-365, 2004. ISSN 0100-2945.
30. MATTOS, A. L. A. et al. **Processamento da casca de coco verde para a produção de pó e fibra**. Journal Interamerican Society for Tropical Horticulture, Fortaleza, v. 53, p. 85-88, 2011.
31. ABAD, M. . N. P. **Substratos para el cultivo sin suelo y fertirrigación**. Cultivos Hortícolas y Ornamentales, Madrid, 1998. 287-342.
32. TONOLI, G. H. D. **Thermal performance of sisal fiber-cement roofing tiles for rural constructions**. Sci. agric., Piracicaba, v. 68, p. 1-7, 2011. ISSN 0103-9016.
33. LUCIAN, A. L.; ORLANDO, J. R. **The nanoscience and technology of renewable biomaterials**. Carolina do Norte: John Wiley and Sons, 2009. ISBN ISBN: 978-1-4051-6786-4.
34. CAMPOS, A. **Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal**. Polímeros, São Carlos, v. 21, p. 217-222, June 2011. ISSN 0104-1428.
35. IOZZI, M. A. **Estudo da influência de tratamentos químicos da fibra de sisal nas propriedades de compósitos com borracha nitrílica**. Polímeros., v. 20, p. 25-32, Fevereiro 2010. ISSN 0104-1428.
36. ROSA, M. F. **Beneficiamento da casca de coco verde**. Disponível em: <<http://www.cnpat.embrapa.br/home/portfolio/tecnologia.php?id=10>>. Acesso em: 21 Julho 2013.

37. ROSA, M. F. et al. **Utilização da casca do coco como substrato agrícola.** Embrapa Agroindústria Tropical. Fortaleza, p. 24. 2002. (1677-1915).
38. QUIROZ, C.; FOLCH, M. J. L. **Plant cell wall degrading and remodeling proteins: current perspectives.** Biotecnologia aplicada, Moleiros, v. 28, p. 205-215, 2011. ISSN 1027-2852.
39. FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions.** Berlin e Nova York: Verlag Kessel, 2003. 613 p. ISBN 9783110084818.
40. BRADY, J. E.; RUSSELL, J. W.; HOLUM, J. R. **Chemistry-Matter and Its Changes.** 3rd. ed. New York: John Wiley, 1055-7 p.
41. D, W. **Furfural - gold from garbage.** Bangkok, Abril 2005. 185-190.
42. RIBEIRO, P. R. **Furfural - da biomassa ao laboratório de química orgânica.** Química nova, Salvador, v. 35, p. 1046-1051, 2012. ISSN 0100-4042.
43. WESTPRO. <http://www.westprochem.com/page0008.htm>. westprochem.com; 2004.
44. MORGADO, D. L.; FROLLINI, E. **Thermal decomposition of mercerized linter cellulose and its acetates obtained from a homogeneous reaction.** Polímeros, v. 21, p. 111-117, Maio 2011. ISSN 0104-1428.
45. VAZQUEZ, G. A. G. **Acetosolv pine lignin as copolymer in resins for manufacture of exterior grade plywoods.** BioresourceTechnology, v. 70 Issue 2, p. 209–214,
46. ZONETTI, P. C. **High temperatures on root growth and lignification of transgenic glyphosate-resistant soybean.** Agrocienca, v. 46, p. 557-565, 2012. ISSN 1405-3195.

47. CIOBANU, C. et al. **Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method.** Industrial Crops and Products, v. 20, p. 234-241, 2004.
48. IONESCU, M. **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes.** Shrewsbury: Rapra Technology, 2005. 605 p. ISBN 978-1-84735-035-0.
49. GLASSER, W. G. **Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies.** Forest Products Journal, v. 31 (3), p. 24-29, 1981.
50. MAIA, J. M. **Atividade de enzimas antioxidantes e inibição do crescimento radicular de feijão caupi sob diferentes níveis de salinidade.** Acta Bot. Brasil Natal, v. 26, p. 342-349, Fevereiro 2012. ISSN 0102-3306.
51. SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins Ocurrence, Formation, Structure and Reactions.** Nova York: Willey Interscience, 1971. 916 p.
52. PAASONEN, P. K. **Location and behavior of birch extractives in the cell system of the tree.** Pap. Puu, v. 49(8), p. 503-508, 1967.
53. GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A. J. **Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft.** Árvore, v. 34, p. 339-344, 2010. ISSN 0100-6762.
54. HERNÁNDEZ, J. A. **Lignina organosolv de eucalyptus dunnii maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2007.
55. VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. **Challenge in industrial applications of technical lignins.** Bioresources, v. 6, n. Challenge of lignins, p. 3547-3568, 2011.
56. MCDONOUGH, T. J. **The chemistry of organosolv delignification.** Solvent Pulping Symposium, Atlanta, 1992.

57. WANG, H. E. G. G. C. **Autocalized organosolv pulping of hardwoods: effect of pulping conditions on pulps properties and characteristics of soluble and residual lignin.** Tappi Journal, v. 75 (2), p. 110-116, 2011.
58. ROCHA, E. A. **Biomassa em aula prática de química orgânica verde: cravo-da-índia como fonte simultânea de óleo essencial e de furfural.** Quimica Nova, v. 35, p. 638-641, 2012.
59. SARKANEN. **Acid-Catalized Delignification of Lignocellulosics in Organic Solvents.** Progress in Biomass Conversion, v. 2, p. 127-144, 1990.
60. GARCÍA, H. F.; MARTÍN, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J. **Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química.** Ingeniería Química, p. 249-254, Outubro 1984.
61. NAUCER, N. **Organosolv lignin a filler in inks, varnishes and paints.** Industrial Crops and Products, v. 18, p. 145-153, 2004.
62. SENYO. **The use of organosolv lignin to reduce press vent formaldehyde emissions in the manufacture of wood composites.** Forest Products Journal, v. 46 (6), p. 73-77, 1996.
63. SANTOSHI, K.; F.K., J. **Poly(Ethylene Oxide) Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior.** Macromolecules, 2004.
64. GONÇALVES, A.; PRISCILA, B. **Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products.** Bioresource Technology, v. 79, p. 103-111, 2001.
65. JIMENEZ MONTOYA, J. A.; GORDILLO DIAZ, B.; VEGA ATUESTA, M. A. **Modificación estructural de la lignina extraída a partir de carbones de bajo rango para la obtención de madera sintética.** Tecnura, Bogotá, v. 15, p. 68, 2011.

66. LI, Z.; GE, Y. **Extraction of lignin from sugar cane bagasse and its modification into a high performance dispersant for pesticide formulations.** J. Braz. Chem. Soc., v. 22, p. 1866-1871, 2011. ISSN 0103-5053.
67. CARVALHO, G.; FROLLINI, E. **Lignina em espumas fenólicas.** Polímeros, São Carlos, v. 9, n. 1, p. 66-75, 1999. ISSN 0104-1428.
68. VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos.** Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, v. 3, 2005. 400 p.
69. ULRICH, H. **Encyclopedia of Chemical Technology.** ed. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, v. 24, 1997. 695 p.
70. ALLPORT, D. C.; GILBERT, D. S.; OUTTERSIDE, S. M. **MDI and TDI: Safety, Health and the Environment - A Source Book and Practical Guide.** Chichester: Wiley Publishers, 2003. 460 p. ISBN 978-0-471-95812-3.
71. ZHANG; L. **Structure-Property Relationship of Polyurethane Flexible Foam Made from Natural Oil Polyols.** Universidade de Minnessota. Mineapolis - Minnessota. 2008.
72. Thring, R. W.; Ni, P.; Aharoni, S. M. **Molecular Weight Effects of the Soft Segment on the Ultimate Properties of Lignin-Derived Polyurethanes** international journal of polymeric materials; vol 53; part 6; 507-524; 2004
73. Hatakeyama, T., M. Tanaka, Hatakeyama, H. **Studies on bound water restrained by poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine): Comparison with polysaccharide–water systems.** Acta Biomaterialia 6: 2077-2082.
74. Bonini C, D'Auria M, Ernanele L, Ferri R, Pucciariello R, Sabia A.R. **Polyurethanes and polyesters from lignin.** J Appl Polym Sci 2005, 98: 1451–1456..

75. Li Y., Ragauskas A.J. **Ethanol organosolv lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanowhiskers.** RSC Advances 2012, 2:3347–3351.76.
76. Jeong, H.; Park, S.; Kim, S. **Preparation and characterization of thermoplastic using partially acetylated Kraft lignin.** Fibers and Polymers, vol 14, nº7, 1082-1093, 2013.
77. TAPPI 264, **Preparation of wood for chemical analysis.** Test Method T 264 cm-07. 2000.
78. TAPPI T 211, O.-9. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C.** Test Method 211 p. 5. 2002b.
79. TAPPI T 204, C.- 9. **Solvent extractives of wood and pulp.** p. 4. 2000.
80. TAPPI, T222. **Acid-insoluble lignin in wood and pulp.** Test Method T 222 om-11 2002c. 5.
81. TAPPI T257. **Sampling and preparing wood for analysis.** Test Method T 257 cm-12, 2000.
82. SEGAL, L.; CREELY, J. J. **An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer.** Textile Resource. J, v. 29, p. 786-794, 1959.
83. Fernandez-Bolanos, J., Felizon, B., Heredia, A., Guillen,R., & Jimenez, A. **Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones.** Bioresource Technology, 68, 121-132. 1999.
84. ABREU et al. **Estudo químico da lignina de Paullinia rubiginosa.** Cerne, Rio de Janeiro, 5, 1999. 052-060.

85. Abdul Khalil H. P. S., Siti Alwani M., and Mohd Omar A. K. **Chemical composition, anatomy, lignin distribution, and cell wall structure of Malasyan plant waste fibers.** *bioresources* 1(2), 220-232, 2006.
86. SOFFNER, M. **Produção de polpa celulósica a partir de engaço de bananeira.** Universidade de São Paulo. Piracicaba, p. 56. 2001. (676.12).
87. MARTIN, A. R. **Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana.** *Polímeros ciencia e tecnologia*, 19, 2009. 40-46.
88. Monteil, F.; Rivera, M.; Phuong, M.; Ye, M.; Halasz, H.; Hawari, J. **Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials.** *Industrial Crops and Products*, 41 (2013) 356– 364.
89. BARRETO, A. C. H.; ROSA, D. S.; FECHINE, P. B. A. M. S. M. **Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites.** *Composites*, Fortaleza, v. 42, p. 492-500, 2011. ISSN 12100.
90. ROSA, M. F. **Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior.** *Carbohydrate Polymers*, v. 81, p. 83-92, 2010. ISSN 10.1016.
91. BENINI; K. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibras da casca de coco verde e bagaço de cana de açúcar.** Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2011.
92. MACHADO; B. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Flexíveis de Amido de Mandioca com Nanocelulose de Coco.** Universidade Federal da Bahia. Salvador. 2011.
93. EL MANSOUURI, S. **Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins.** *Industrial Crops and Products*, v. 26, p. 116-124, 2007.

94. LI et al. **A New Method for the Analysis of Phenolic Groups in Lignins by 1H-NMR.** Nordic Pulp and Paper Research Journal, 3, 1994. 191.
95. Pan; X.; Saddler, J. **Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam.** Biotechnology for Biofuels 2013 6:12.
96. Monteil-Rivera, F., Huang, G.-H., Paquet, L., Deschamps, S., Beaulieu, C., Hawari, J. **Microwave-assisted extraction of lignin from triticale straw: optimization and microwave effects.** Bioresource Technology; 2012; 104, 775–782.
97. Cinelli, P.; Anguillesi, I.; Lazzeri A. **Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin.** European Polymer Journal Volume 49, Issue 6, p. 1174–1184 2013.
98. PISTOR, V. **Síntese de poliuretano termoplástico por extrusão reativa reativa contendo diferentes teores do oligômero poliédrico isooctil trisilanol - POSS.** Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul. 2010.
99. HERRERA, M.; MATUSCHEK, G.; KETTRUP, A. **Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI.** Polymer Degradation and Stability, 78, 2002. 323–331.
100. RUDINEI, F. **Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo POSS via extrusão reativa.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2011.
101. CANGEMI; J.M. **Biodegradação de poliuretano do óleo de mamona.** Instituto de química de São Carlos. São Carlos. 2006.