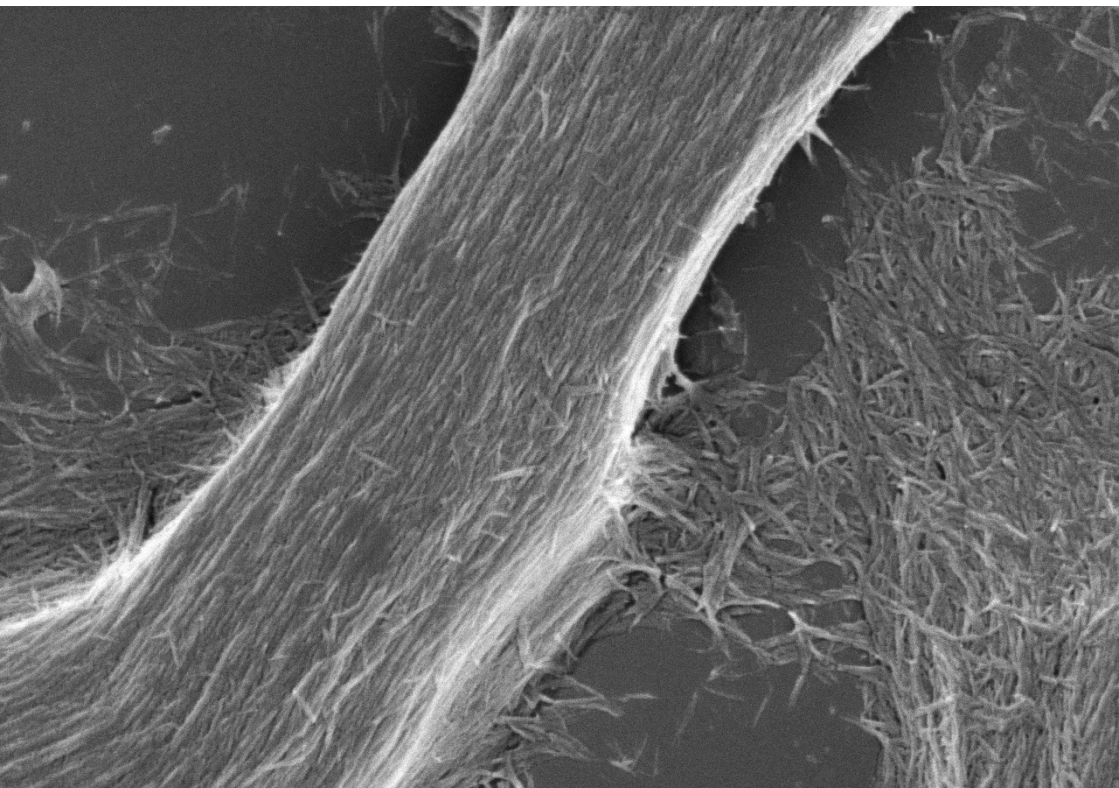


**Avaliação Ambiental de
Nanocristais de Celulose Obtidos
a partir de Biomassa Vegetal**



ISSN 1679-6543

Junho, 2015

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroindústria Tropical
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 98

Avaliação Ambiental de Nanocristais de Celulose Obtidos a partir de Biomassa Vegetal

Ana Cláudia Carneiro da Silva Braid

Maria Cléa de Brito Figueiredo

Marília Ieda Folegatti Matsuura

Men de Sá Moreira de Sousa Filho

Morsyleide de Freitas Rosa

Embrapa Agroindústria Tropical

Fortaleza, CE

2015

Unidade responsável pelo conteúdo e edição:

Embrapa Agroindústria Tropical
Rua Dra. Sara Mesquita 2270, Pici
CEP 60511-110 Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
www.embrapa.br/agroindustria-tropical
www.embrapa.br/fale-conosco

Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical

Presidente: *Gustavo Adolfo Saavedra Pinto*

Secretária-executiva: *Celli Rodrigues Muniz*

Membros: *Janice Ribeiro Lima, Marlos Alves Bezerra, Luiz Augusto Lopes Serrano, Marlon Vagner Valentim Martins, Guilherme Julião Zocolo, Rita de Cássia Costa Cid, Eliana Sousa Ximendes*

Supervisão editorial: *Marcos Antônio Nakayama*

Revisão de texto: *Marcos Antônio Nakayama*

Normalização: *Rita de Cássia Costa Cid*

Editoração eletrônica: *Arilo Nobre de Oliveira*

Foto da capa: *Morsyleide Freitas Rosa - Imagem de nanocelulose de fibra de algodão ampliada 20.000x.*

1ª edição

On-line (2015)

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Agroindústria Tropical

Avaliação ambiental de nanocristais de celulose obtidos a partir de biomassa vegetal / Ana Cláudia Carneiro da Silva Braid... [et al.]. – Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2015.

28 p. : il. ; 14,8 cm x 21 cm. – (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Agroindústria Tropical, ISSN 1679-6543; 98).

Publicação disponibilizada on-line no formato PDF.

1. Avaliação de ciclo de vida. 2. Nanopartículas. 3. ACV. 4. Fibras vegetais. I. Braid, Ana Cláudia Carneiro da Silva. II. Figueiredo, Maria Cléa de Brito. III. Matsuura, Marília Ieda Folegatti. IV. Sousa Filho, Men de Sá Moreira de. V. Rosa, Morsyleide de Freitas. VI. Série.

CDD 363.72

© Embrapa 2015

Sumário

Resumo	4
Abstract.....	6
Introdução.....	7
Material e Métodos.....	8
Resultados e Discussão.....	16
Conclusões.....	24
Referências	26

Avaliação Ambiental de Nanocristais de Celulose Obtidos a partir de Biomassa Vegetal

Ana Claudia Carneiro da Silva Braid¹
Maria Cléa de Brito Figueiredo²
Marília Ieda Folegatti Matsuura³
Men de Sá Moreira de Sousa Filho⁴
Morsyleide de Freitas Rosa⁵

Resumo

Nanocristais de celulose são nanopartículas de alta resistência extraídas a partir de fibras lignocelulósicas e usualmente utilizadas como material de reforço em matrizes poliméricas. O objetivo deste trabalho é avaliar os aspectos e impactos ambientais gerados na extração de nanocristais de celulose a partir do bagaço da cana-de-açúcar, casca do coco-verde e línter de algodão. Foram avaliados três macroprocessos de produção de nanocristais, de acordo com o tipo de fibra utilizada como fonte de celulose: i) macroprocesso “cana-de-açúcar”; ii) macroprocesso “casca de coco-verde” (CCV); iii) macroprocesso “línter de algodão”. As avaliações ambientais foram feitas com base na produção de 1 g de nanocristais. Utilizou-se o método de avaliação de ciclo de vida conforme a ISO 14044 (2006b), avaliando-se as categorias de impactos, mudanças climáticas, eutrofização hídrica, acidificação do

¹ Engenheira ambiental, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, CE.

² Analista de sistema, doutora em Engenharia Sanitária e Ambiental, pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE.

³ Zootecnista, doutora em Engenharia de Alimentos, pesquisadora da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, SP.

⁴ Engenheiro químico, doutor em Engenharia de Produção, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE.

⁵ Engenheira química, doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE.

solo, toxicidade humana e escassez hídrica. O macroprocesso “línter de algodão” apresentou melhor rendimento e menor impacto ambiental em todas as categorias. O macroprocesso que apresentou pior desempenho ambiental foi o de cana, com piores resultados em quatro das cinco categorias; no entanto, medidas como o aproveitamento de lignina e reúso dos efluentes podem reduzir os impactos atribuídos aos nanocristais de celulose oriundos da CCV e bagaço de cana.

Termos para indexação: avaliação de ciclo de vida (ACV), nanopartículas, fibras vegetais.

Environmental Assessment of Cellulose Nanowhiskers Obtained from Plant Biomass

Abstract

Cellulose nanowhiskers are materials of high resistance extracted from lignocellulosic fibers and commonly used to reinforce polymeric composites. The objective of this study is to evaluate the aspects and possible environmental impacts of cellulose nanowhiskers extracted from bagasse of sugarcane, coconut shell and cotton lint. Three macro processes of producing nanowhiskers were evaluated, according to the type of fiber used as a source of cellulose: i) sugarcane; ii) green coconut husk; iii) linter. These environmental assessments were based on the production of 1 g of cellulose nanocrystals. We used the life cycle assessment (LCA) method according to ISO 14044 (2006b) for evaluating the following impact categories: climate change, eutrophication, soil acidification, human toxicity and water depletion. The linter macro process achieved better performance in all impact categories. The cane macro process had the worst environmental performance, with worse results in four of the five impact categories. However, measures such as the recovery of lignin and the reuse of wastewater can reduce the impacts attributed to cellulose nanowhiskers coming from the CCV and Sugarcane macro processes.

Index terms: life cycle assessment (LCA), nanoparticles, vegetal fibers.

Introdução

A nanotecnologia contempla um universo de materiais na escala de um bilionésimo de metro. A redução no tamanho das partículas modificam significativamente as características dos novos materiais em que essas nanopartículas são incorporadas (TOMA, 2009).

Uma inovação na área da nanotecnologia é a obtenção de nanocristais de celulose a partir de fibras vegetais. A matéria-prima utilizada são produtos, coprodutos e resíduos da agroindústria, como algodão (TEIXEIRA et al., 2010b) pseudocaule da bananeira (PEREIRA et al., 2010), fibra da casca do coco-verde (ROSA et al., 2010), bagaço da cana-de-açúcar (TEIXEIRA et al., 2010a) e línter de algodão (MORAIS et al., 2013).

O bagaço da cana-de-açúcar, com seu vasto potencial de aproveitamento, tem sido utilizado como fonte de energia térmica, como matéria-prima na produção de ração animal e papel, como material alternativo na construção civil e como meio absorvente de contaminantes orgânicos (SANTOS, 2005; BRANDÃO, 2006).

A casca do coco-verde corresponde, nos litorais do Nordeste do País, a cerca de 80% dos resíduos gerados. Entre as possibilidades de uso desse resíduo, estão: componente de reforço em compósitos, substrato agrícola, mantas geotêxteis, confecção de artesanatos e briquetes (MATTOS et al., 2011; ROSA et al., 2010; SOUZA, 2007). Entretanto, mesmo com todo o reaproveitamento, ainda resta um grande excedente desse resíduo, que, além de provocar problemas de estocagem, provoca danos ambientais (PROPRIEDADES..., 1998).

Diferentemente das fibras de coco-verde e bagaço da cana-de-açúcar, o línter possui valor de mercado e é utilizado na fabricação de algodão hidrófilo, tecidos cirúrgicos, pólvora seca, misturas com lã para fabricação de tecidos e na alimentação animal. O interesse na extração de nanocristais de celulose a partir do línter do algodão está no alto teor de celulose encontrada nessa fibra, na abundância de matéria-prima renovável e no seu baixo custo (MORAIS et al., 2013).

Os nanocristais de celulose têm como grande vantagem a ampla oferta de matéria-prima renovável e biodegradável, abundantes em países em desenvolvimento, como o Brasil (SATYANARAYANA et al., 2008), e inúmeras possibilidades de aplicação. Esses nanomateriais podem ser aplicados na indústria alimentícia e automobilística e na química de polímeros e compósitos. As nanopartículas têm um grande potencial como agente de reforço em compósitos, podendo ser usadas em plásticos sintéticos e em biopolímeros, melhorando a biodegradabilidade e as propriedades mecânicas desses materiais (SILVA et al., 2009).

Com a crescente preocupação quanto aos aspectos ambientais e o interesse no desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis, são necessários estudos ambientais para identificar possíveis impactos associados ao ciclo de vida desses novos materiais. A avaliação de desempenho ambiental de uma inovação tecnológica indica se o processo produtivo está de acordo com critérios ambientais já estabelecidos, objetivando melhorias no processo e um produto menos impactante ao meio ambiente (FIGUEIRÊDO, 2008).

Os nanocristais são novos materiais com impactos ambientais desconhecidos ao longo do ciclo de vida. Nesse contexto, este trabalho analisa aspectos e impactos ambientais do ciclo de vida de nanocristais de celulose obtidos a partir de fibras vegetais provenientes da casca do coco-verde, do bagaço da cana-de-açúcar e do línter de algodão. São também discutidas oportunidades de melhorias nos processos a fim de se obter uma inovação mais sustentável com menores impactos ao meio ambiente.

Material e Métodos

A avaliação ambiental seguiu a metodologia descrita nas normas ISO 14.040 (ISO, 2006a) e 14.044 (ISO, 2006b). Foram avaliados três macroprocessos de produção de nanocristais, de acordo com o tipo de fibra utilizada como fonte de celulose: i) macroprocesso “cana-de-açúcar”; ii) macroprocesso “casca de coco-verde”; iii) macroprocesso “línter de algodão”. Cada macroprocesso foi

analisado considerando um conjunto de subprocessos compostos por processos unitários. Cada subprocesso representa uma etapa de produção do macroprocesso e abrange processamento químico e produção de insumos (ex.: reagentes e energia) necessários a esse processamento.

Função da tecnologia, unidade funcional adotada e escopo do estudo

A função do processo em estudo é a obtenção de nanocristais de celulose, e a unidade funcional adotada é a extração de 1 g de nanocristais de celulose. A fronteira do sistema estabelecida contempla as cadeias de produção dos insumos necessários aos processos de extração de nanocristais. Os macroprocessos e respectivos subprocessos e processos unitários relacionados às três fibras em estudo estão apresentados nas Figuras 1, 2 e 3.

Inventário do ciclo de vida

Foram realizados cinco balanços de massa de todos os processos de extração de nanocristais, em laboratórios da Embrapa Agroindústria Tropical. As emissões foram avaliadas considerando os seguintes parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrito, nitrato, nitrogênio total Kjeldahl (NTK), fósforo total, furfural e hidroximetilfurfural (HMF). As análises físico-químicas dos efluentes foram feitas de acordo com APHA (2005) e Silva e Oliveira (2006). As análises de furfural e HMF foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência, técnica adaptada de Gouveia et al. (2009). Os dados inventariados foram inseridos no software Simapro 7.2, a fim de facilitar a integração de inventários em estudos de ciclo de vida de produtos.

A base de dados Ecoinvent (WEIDEMA et al., 2013) foi utilizada para a obtenção de dados secundários (consumos de recursos naturais e emissões de poluentes em corpos hídricos, no ar e no solo) referentes aos processos de produção da cana-de-açúcar, algodão, energia, e produção dos insumos utilizados (NaOH , NaClO_2 , HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 , H_2O_2), apresentados da nas Figuras 1,2,3.

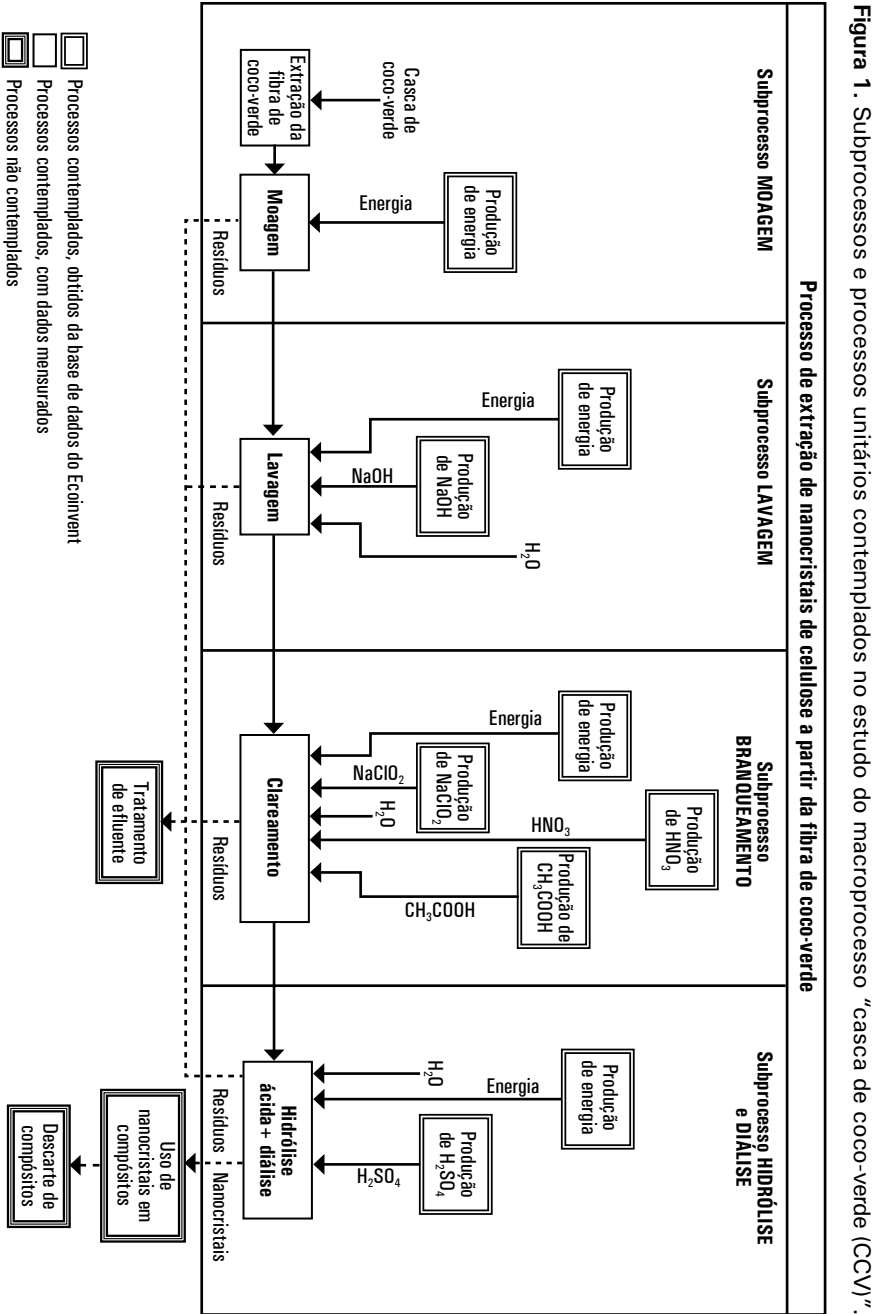


Figura 2. Subprocessos e processos unitários contemplados no estudo do macroprocesso "cana-de-açúcar".

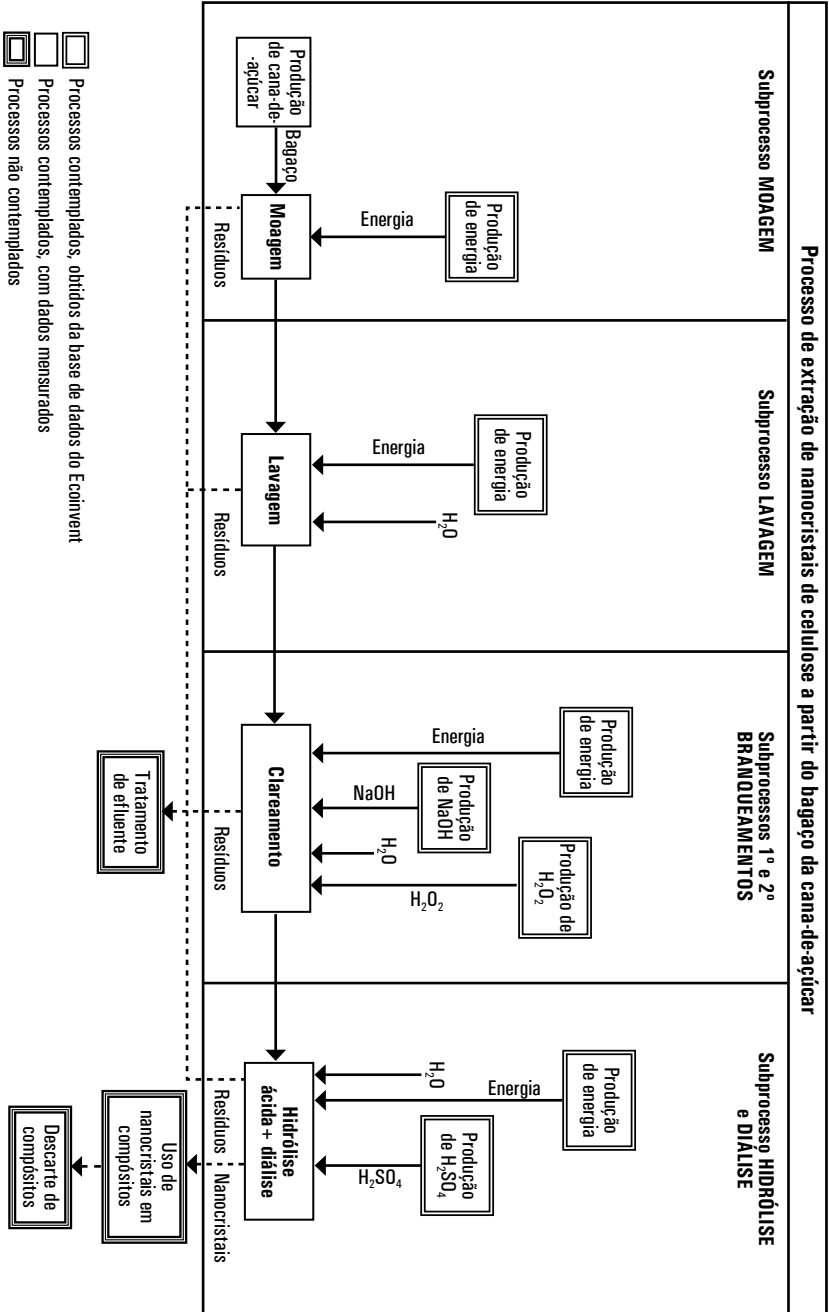
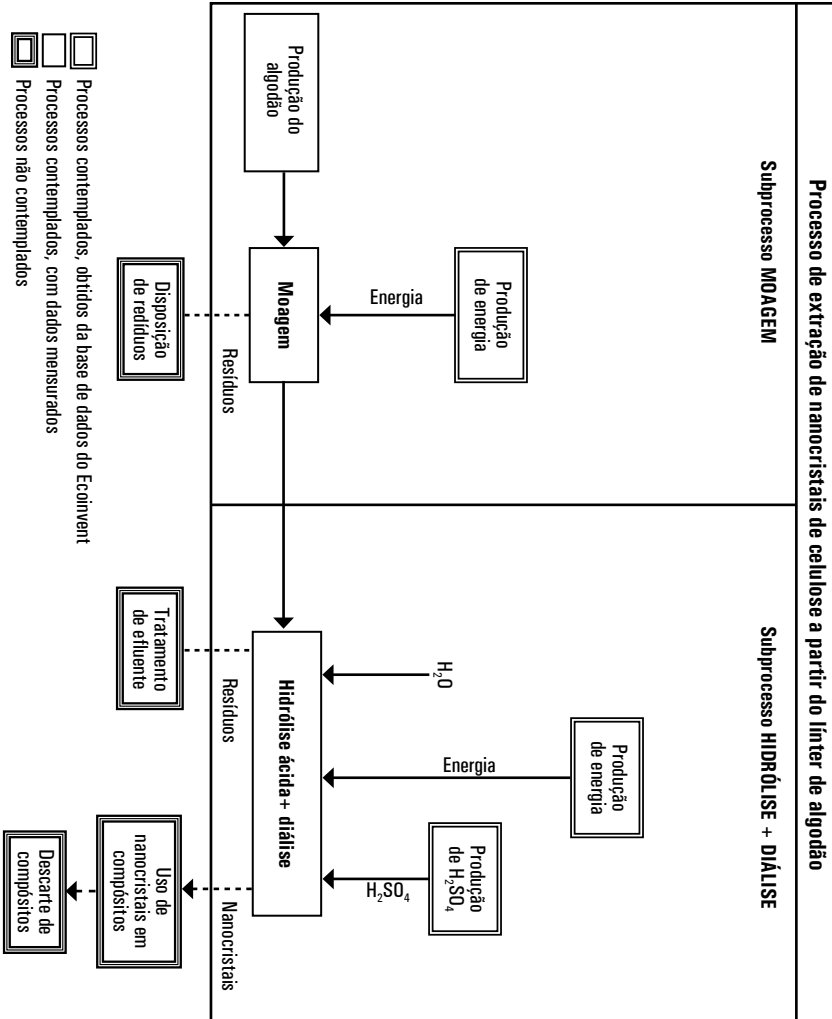


Figura 3. Subprocessos e processos unitários contemplados no estudo do macroprocesso “Inter de algodão”.



Avaliação de impactos

As categorias de impacto consideradas foram: mudança climática, acidificação, eutrofização de água doce, toxicidade humana e escassez hídrica. O método de avaliação usado foi o ReCiPe v1.04 (GOEDKOOP et al., 2009), na versão hierárquica, considerando a avaliação de impactos em nível intermediário (midpoint). A descrição das categorias de impacto em estudo encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1. Categorias de impacto.

Categoria de impacto	Descrição	Unidade de medida no Recipe
Mudança climática	Refere-se ao aumento da concentração de emissões de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, causando o aumento da temperatura e outros efeitos secundários que afetam a sociedade e os ecossistemas. Os métodos de AICV consideram o potencial de aquecimento global dos GEE e as possíveis consequências do aumento da temperatura sobre a saúde humana e biodiversidade. Principais substâncias: CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, HFCs, PFCs e SF ₆ .	kg CO ₂ -eq
Toxicidade	Refere-se ao potencial tóxico de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas aos seres vivos. Os métodos de AICV analisam o potencial tóxico de substâncias químicas a partir da incidência (número de casos) de doenças cancerígenas e não cancerígenas observadas em estudos laboratoriais, quando essas substâncias são inaladas ou ingeridas em determinadas doses. Os métodos utilizam modelos para transporte e acumulação de substâncias tóxicas em diferentes meios, para análise da exposição das pessoas e dos efeitos de diferentes doses nos seres vivos. Principais substâncias: mais de 3 mil substâncias, como solventes orgânicos, metais pesados e pesticidas (ROSEMBAUM et al., 2008).	kg 1,4-DB-eq
Acidificação	Refere-se à deposição de íons H ⁺ no ambiente, acarretando a mortalidade de peixes e a lixiviação de metais, danificando ecossistemas e construções. Os métodos de AICV avaliam o potencial das substâncias de liberação de íons H ⁺ . Principais substâncias: SO _x , NO _x , HCl e NH ₃ .	kg SO ₂ -eq
Eutrofização	Refere-se ao aumento de nutrientes no ambiente, levando a mudanças na composição de espécies e aumento da produtividade biológica (ex.: aumento na quantidade de algas). Pode influenciar ecossistemas aquáticos e terrestres. Os métodos de AICV analisam o potencial de substâncias aumentarem a produtividade primária, considerando o nutriente menos disponível no meio: nitrogênio estuários e ambientes terrestres; e fósforo em água doce. Principais substâncias: compostos de nitrogênio (NO ₂ , NO ₃ , NH ₄ , NH ₃) e de fósforo (PO ₄ , H ₃ PO ₄ , P ₂ O ₅).	kg P-eq (eutrofização de água doce)
Escassez hídrica	Avalia o impacto do consumo de água na disponibilidade hídrica de uma região.	m ³

Fonte: A partir de Goedkoop et al. (2009) e Baumann; Tillman (2004).

Obtenção dos nanocristais de celulose

Os macroprocessos de obtenção dos nanocristais de celulose a partir da casca do coco-verde, bagaço da cana-de-açúcar e línter foram definidos por Rosa et al. (2010), Teixeira et al. (2010a) e Morais et al. (2013), respectivamente. Esses macroprocessos estão descritos a seguir.

Obtenção dos nanocristais de celulose a partir da casca do coco-verde: processo “coco-verde”

O processo “coco-verde” é utilizado para extração de nanocristais a partir da fibra de coco-verde e foi desenvolvido por Rosa et al. (2010). A fibra foi submetida à moagem em um moinho de facas, objetivando um ajuste granulométrico. Depois de moída, passou por um sistema de peneiras superpostas com diferentes granulometrias (em *mesh*), a fim de separar diferentes granulações. O material de interesse para estudo é o que passa pela peneira de 35 *mesh* e fica retido na de 60 *mesh*.

Após o ajuste granulométrico, a amostra foi transferida para um liquidificador contendo água para ser agitada vigorosamente por 10 minutos, sendo então transferida para uma cuba onde foi agitada por um agitador mecânico e aquecida por 2 horas a 50 °C. Em seguida, a fibra foi filtrada e lavada exaustivamente com água destilada até que o efluente descartado fosse incolor.

Após a retirada das impurezas mais grosseiras, o material passou por uma etapa chamada de mercerização, cujo objetivo é o intumescimento da fibra, removendo parcialmente hemicelulose, lignina, ácidos graxos e outras impurezas ainda presentes na fibra. A amostra resultante do cozimento foi transferida para um béquer, contendo uma solução de NaOH 2% a 80 °C e submetida a agitação com agitador mecânico por 2 horas. Após esse procedimento, o material foi filtrado e lavado exaustivamente com água destilada até que o pH da fibra estivesse neutro.

A etapa de mercerização foi repetida, e mesmo assim a fibra ainda apresentou lignina residual, sendo, então, submetida à presença de um forte agente oxidante na etapa de clareamento. Cinco gramas da fibra

previamente mercerizada foram submetidas a uma solução de 1,5 g de clorito em 150 mL de água em meio alcalino a 60 °C por 1 hora. Em seguida, o material foi filtrado e lavado exaustivamente com água destilada até o pH da fibra ficar constante, sendo então submetido a uma solução de ácido nítrico 0,05 N a 70 °C por 1 hora. A fibra foi então filtrada e lavada exaustivamente com água destilada até o pH ficar próximo à neutralidade.

Na etapa de hidrólise, a fibra foi rompida nos pontos amorfos, áreas mais frágeis onde ocorre maior tensão, liberando assim os nanocristais de celulose. A amostra previamente clareada foi submetida a uma solução de ácido sulfúrico 64% por 2 horas a 45 °C, seguido da adição de água deionizada gelada na proporção de 1:5, com o objetivo de interromper a reação. A fim de descartar o sobrenadante, a suspensão de nanocristais obtida foi centrifugada, adicionada de água deionizada gelada e centrifugada novamente, até que se realizasse o processo de centrifugação três vezes. A suspensão obtida após a centrifugação ainda apresentou-se fortemente ácida, sendo necessária a diálise da suspensão, processo que consiste na transferência de íons entre duas soluções com concentrações diferentes separadas por uma membrana semipermeável.

O pH da suspensão de nanocristais deve ser monitorado constantemente, bem como o pH da água de diálise, a qual deve ser trocada sempre que o pH estiver constante. A suspensão de nanocristais de celulose deve ser retirada da diálise quando seu pH estiver em torno de 5 a 7.

Obtenção dos nanocristais a partir do línter de algodão: processo “línter de algodão”

O processo “línter de algodão” é utilizado para extração de nanocristais a partir da fibra de línter de algodão e foi desenvolvido por Morais et al. (2013). Devido à pequena quantidade de compostos agregadores como a lignina e hemicelulose na fibra do línter do algodão, as etapas de pré-tratamentos são desnecessárias. A fibra foi submetida a uma moagem no moinho de facas para ajuste granulométrico. Em seguida,

a fibra previamente moída foi adicionada a uma solução de ácido sulfúrico 60%, sob agitação mecânica, aquecida a 45 °C por 60 minutos. Após o tempo de hidrólise, foi adicionada água deionizada gelada na proporção de 1:5, com o objetivo de interromper a reação. A suspensão resultante foi submetida a repetidas centrifugações por 15 minutos a 13.000 rpm (entre três e cinco vezes) alternando-se com o uso do ultrassom de ponteira por 2 minutos. Entre as centrifugações, o precipitado foi ressuspenso em água destilada. A suspensão de nanocristais foi transferida para membranas semipermeáveis e submetida à diálise com água corrente até o ajuste do pH em torno de 6 a 7.

Obtenção dos nanocristais a partir do bagaço da cana-de-açúcar: processo “cana-de-açúcar”

O procedimento de obtenção dos nanocristais a partir do bagaço da cana-de-açúcar, denominado “processo cana-de-açúcar”, foi desenvolvido por Teixeira et al. (2010a).

A fibra foi submetida a uma moagem no moinho de facas para ajuste granulométrico, seguida de lavagem com água, utilizando ultrassom de ponteira por 30 minutos, filtração e descarte do efluente. Na sequência, a fibra foi colocada em contato com uma solução de NaOH 5% previamente aquecida a 50 °C. O sistema foi agitado por agitador mecânico para sua completa mistura, sendo então adicionada ao sistema uma solução de peróxido de hidrogênio 11%, mantendo o sistema aquecido a 55 °C por 90 minutos.

Após o clareamento, a fibra foi filtrada e lavada exaustivamente com água destilada até o ajuste do pH entre 6 e 7. Repetiu-se a etapa de clareamento e submeteu-se a fibra clareada a uma solução de ácido sulfúrico 60% a 45 °C por 75 minutos. Após o tempo de hidrólise, foi adicionada água deionizada gelada na proporção de 1:5, com o objetivo de interromper a reação. Em seguida, a suspensão de nanocristais foi centrifugada, e o sobrenadante foi descartado. Adicionou-se água deionizada gelada às cubetas e centrifugou-se novamente. A suspensão de nanocristais foi transferida para membranas semipermeáveis e submetida à diálise com água corrente até o ajuste do pH em torno de 6 a 7.

Resultados e Discussão

Inventário de consumos e emissões do macroprocesso “casca de coco-verde” (CCV)

Os dados do inventário de consumos e emissões referente ao macroprocesso “casca de coco-verde” são apresentados na Tabela 2. Observa-se que os processos de hidrólise/diálise e lavagem são os maiores consumidores de energia. Outro dado a ser destacado é o grande consumo de água no subprocesso de hidrólise/diálise, pois, para a produção de 1 g de nanocristais, são necessários 126,45 L de água, 96% da demanda total no processo de extração dos nanocristais.

O rendimento total do processo foi de 6% (m/m), considerado baixo, tendo em vista a quantidade de celulose presente na fibra de coco-verde, que é em média 30% (ROSA et al., 2010). A significativa perda de material ocorreu nas etapas de pré-tratamento.

Inventário de consumos e emissões do processo “cana-de-açúcar”

Os consumos e emissões referentes ao processo “cana-de-açúcar” são apresentados na Tabela 3. Observa-se que o maior consumo de água e a maior emissão de furfural ocorreram no subprocesso de hidrólise/diálise. O maior consumo de água deveu-se ao fato de a diálise utilizar uma grande quantidade de água para neutralização da solução de nanocristais.

No subprocesso do segundo branqueamento, houve o maior consumo de energia elétrica e maiores emissões de nutrientes (nitrato e fósforo) e DQO. Logo, esse subprocesso é o menos eficiente ambientalmente e contribui com a eutrofização e o aumento de matéria orgânica de corpos hídricos. O rendimento do processo de extração de nanocristais a partir do bagaço da cana-de-açúcar foi de 27,6%. Esse rendimento é considerado baixo, pois a fração de celulose no bagaço da cana é de 40% (TEIXEIRA et al., 2010a).

Tabela 2. Inventário de consumos e emissões em cada subprocesso do macroprocesso “casca de coco-verde”.

	Unidade de medida	Moagem	Lavagem	Branqueamento	Hidrólise/diálise	Total
Entrada						
Fibra	g	16,61	9,39	5,01	3,89	-
Água	L	-	3,01	2,2	126,45	131,66
Eletricidade	Kwh	0,04	1,42	0,78	1,48	3,72
Ácido sulfúrico	g	-	-	-	26,21	26,21
Clorito de sódio	g	-	-	1,51	-	1,51
Ácido nítrico	g	-	-	3,33	-	3,33
Hidróxido de sódio	g	-	1,88	-	-	1,88
Saída						
DQO	g	-	2,52	0,63	2,28	5,43
DBO	g	-	1,4	0,13	1,08	2,61
Nitrato	g	-	0,003	0,01	0,005	0,01
Nitrogênio total	g	-	0,01	-	0,0003	0,01
Fósforo total	g	-	0,004	0,0001	0,00004	0,004
Fenol total	g	-	0,05	0,001	0,002	0,05
Furfural	g	-	0,03	0,01	0,11	0,15
HMF	g	-	0,02	0,05	0,01	0,08
Nanocristais	g	-	-	-	1	1

Tabela 3. Inventário de consumos e emissões em cada subprocesso do macroprocesso “cana-da-açúcar”.

Entrada	Unidade de medida	Moagem	Lavagem	1º Branqueamento	2º Branqueamento	Hidrólise/ Díalise	Total
Fibra	g	9,04	6,90	6,22	6,22	2,60	30,98
Água	L	-	0,41	1,24	1,72	2,86	6,23
Eletricidade	Kwh	0,07	0,03	2,03	4,72	1,58	8,43
Peroxido de hidrogenio	g	-	-	26,25	33,15	-	59,40
Hidróxido de sódio	g	-	-	6,22	6,22	-	12,44
Ácido sulfúrico	g	-	-	-	-	44,00	44,00
Salda							
D00	g	-	0,18	1,31	1,66	0,55	3,70
Nitrato	g	-	0,0001	0,0028	0,0035	0,0019	0,01
Nitrogenio total	g	-	0,0004	0,0030	0,0070	0,0006	0,01
Fósforo total	g	-	0,0004	0,00004	0,0030	0,0002	0,004
Fenol total	g	-	0,0003	0,0020	0,0003	0,0008	0,003
Furfural	g	-	0,0004	0,0015	0,0030	0,0040	0,01
HMF	g	-	0,0020	-	-	0,0007	0,00
Nanocristais	g	-	-	-	-	1	1

Inventário de consumos e emissões do processo “línter de algodão”

Os consumos e emissões gerados em cada subprocesso do macroprocesso “línter de algodão” estão apresentados na Tabela 4. Os subprocessos de pré-tratamento para essa fibra não são necessários, pois as frações de lignina e hemicelulose são pequenas (MORAIS et al., 2013). O subprocesso de hidrólise/diálise foi responsável pelo maior consumo de energia e o único consumidor de água e emissor de cargas nos efluentes. Assim como as fibras discutidas anteriormente, essa apresentou baixo rendimento, de 49%. Considerando que o línter de algodão possui 80% de celulose (MORAIS et al., 2013), observa-se que o rendimento desse processo pode ser melhorado.

Tabela 4. Consumos e emissões em cada subprocesso do macroprocesso “línter de algodão”.

	Unidade de medida	Moagem	Hidrólise/diálise	Total
Entrada				
Fibra	g	3,4	2,04	5,44
Água	L		9,9	9,9
Eletricidade	Kwh	0,06	0,85	0,91
Ácido Sulfúrico	g		32,75	32,75
Saída				
DQO	g		0,2	0,2
Nitrato	g		0,00036	0,00036
Nitrogênio total	g		0,00042	0,00042
Fósforo total	g		0,00044	0,00044
Fenol total	g		0,00011	0,00011
Furfural	g		-	-
HMF	g		0,0022	0,0022
Nanocristais	g		1	1

Avaliação de impactos: macroprocessos “casca de coco-verde”, “cana-de-açúcar” e “linter de algodão”.

O resultado da avaliação de impacto de cada macroprocesso de extração é apresentado nas Tabelas 5, 6 e 7. Observa-se que o subprocesso de hidrólise/diálise dos macroprocessos “casca de coco-verde” e “linter de algodão” (Tabelas 5 e 6) é o que mais contribui para todos os impactos ambientais avaliados. Isso ocorre devido ao consumo de energia elétrica, e não às emissões provenientes do próprio processo de hidrólise. A produção e a distribuição de energia elétrica, consumida na hidrólise, emitem poluentes e causam uma série de impactos descritos a seguir.

Na categoria da mudança climática, o consumo de energia elétrica é o fator determinante na geração desse impacto nos três macroprocessos em estudo. No Brasil, a maior parte da energia elétrica consumida é oriunda de hidroelétricas que, ao serem construídas, utilizam materiais cuja produção libera gases de efeito estufa. As hidroelétricas também inundam grandes áreas, ainda com cobertura vegetal, também causando emissões desses gases.

Na categoria de toxicidade humana e eutrofização de águas doces, o processo de purificação do cobre utilizado na rede de distribuição de energia elétrica é o principal causador desses impactos. A purificação do cobre gera uma série de resíduos químicos que, ao serem armazenados em tanques de contenção, acabam resultando na lixiviação de compostos tóxicos para lençóis freáticos e carreamento de nutrientes para corpos d'água. A substância que mais coopera para a eutrofização de água doce é o fosfato, e as que mais contribuem para toxicidade são o manganês e o arsênico.

Na categoria acidificação terrestre, a produção do ácido sulfúrico e de energia elétrica a partir do carvão mineral são os processos que mais contribuem para esse impacto. A emissão de dióxido de enxofre e óxidos nitrosos para o ar são as substâncias que mais contribuem para esse impacto.

Na categoria de escassez hídrica, o processo de extração dos nanocristais é o responsável pelo maior consumo de água de toda a cadeia. Esse consumo ocorre durante a diálise da solução de nanocristais, que tem como função o ajuste do pH dessa solução.

Tabela 5. Contribuição de cada subprocesso no processo “casca de coco-verde” nas categorias de impacto.

Categoria de impacto	Unidade	Moagem	Lavagem	Branqueamento	Hidrólise/diálise	Total
Mudança climática	kg CO ₂ -eq	0,012	0,4162	0,2464	0,4364	1,11
Toxicidade humana	kg 1,4-DB-eq	0,004	0,1272	0,0746	0,1335	0,34
Acidificação da terra	kg SO ₂ -eq	0,00001	0,0005	0,00035	0,00086	0,002
Eutrofização de águas doces	kg P-eq	0,000002	0,00008	0,00005	0,00008	0,0002
Escassez hídrica	m ³	0,00003	0,004	0,003	0,13	0,14

Tabela 6. Contribuição de cada subprocesso no processo “cana-de-açúcar” nas categorias de impacto.

Categoria de impacto	Unidade	Moagem	Lavagem	Branqueamento	Branqueamento	Hidrólise/diálise	Total
Mudança climática	kg CO ₂ -eq	0,021	0,009	0,629	0,769	0,467	1,89
Toxicidade humana	kg 1,4-DB-eq	0,006	0,003	0,197	0,236	0,144	0,59
Acidificação da terra	kg SO ₂ -eq	2,57E-05	1,03E-05	8,11E-04	9,50E-04	1,13E-03	0,0029
Eutrofização de águas doces	kg P-eq	3,64E-06	2,00E-06	1,22E-04	1,44E-04	8,71E-05	0,0004
Escassez hídrica	m ³	5,36E-05	4,31E-04	2,97E-03	2,91E-03	4,22E-02	4,86E-02

Tabela 7. Contribuição de cada subprocesso no processo “Inter de algodão” nas categorias de impacto.

Categoria de impacto	Unidade	Moagem	Produção do Inter	Moagem	Hidrólise/diálise	Total
Mudança climática	kg CO ₂ -eq	0,01	0,01	0,02	0,25	0,28
Toxicidade humana	kg 1,4-DB-eq	0,00	0,00	0,01	0,08	0,08
Acidificação da terra	kg SO ₂ -eq	4,49E-05	4,49E-05	2,06E-05	0,0007	0,0008
Eutrofização de águas doces	kg P-eq	7,74E-06	7,74E-06	3,06E-06	4,62E-05	5,70E-05
Escassez hídrica	m ³	4,24E-05	4,24E-05	4,19E-05	0,01	0,01

Avaliação comparativa de impactos

A avaliação comparativa dos macroprocessos, considerando as categorias de impacto estudadas, é apresentada na Figura 4. O macroprocesso que tem o melhor desempenho ambiental é o “línter de algodão”, seguido de “casca de coco-verde” e “cana-de-açúcar”. Este último macroprocesso teve o pior desempenho em quatro das cinco categorias de impacto estudadas.

O línter de algodão é a fibra que tem o maior teor de celulose e necessita de menor número de pré-tratamentos para obtenção de nanocristais de celulose. Assim, indica-se avaliar a realização de um estudo de viabilidade econômica dessa fibra em trabalhos posteriores.

Possibilidades para a redução do impacto ambiental gerado pelos macroprocessos de extração de nanocristais da CCV e da cana precisam ser investigadas. O aproveitamento da lignina e hemicelulose para outros fins, como bioadesivo, é uma alternativa para a fibra da casca do coco-verde e do bagaço de cana, devido à fração considerável desses compostos nessas fibras. O reúso dos efluentes de alguns subprocessos, principalmente da diálise, que é a grande consumidora de água em todas as fibras, é uma possibilidade bem viável a ser implementada para redução do consumo de água.

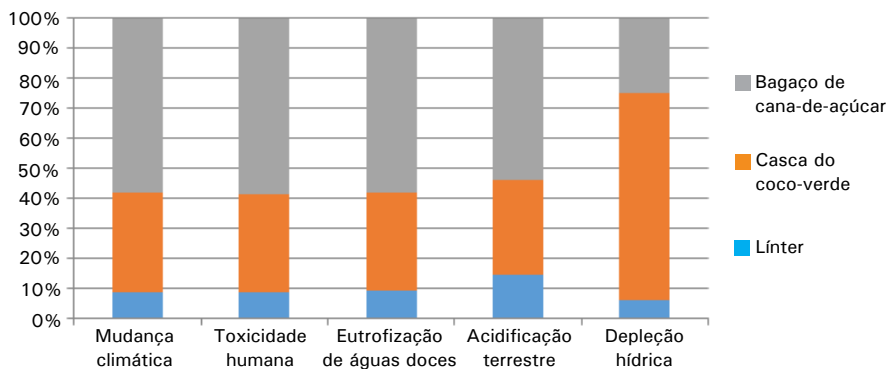


Figura 4. Avaliação comparativa do desempenho ambiental das fibras estudadas.

Os resultados da avaliação de impacto dos nanocristais de celulose podem ser comparados com os impactos gerados pela obtenção de nanofibras de carbono, utilizando como matéria-prima o metano (KHANNA et al., 2008). Essa comparação é viável porque as nanofibras de carbono também podem ser utilizadas como agentes de reforço em matrizes poliméricas. As categorias analisadas comuns aos dois trabalhos estão representadas na Tabela 8. Observa-se que o processo de obtenção de nanofibras de carbono tem impacto semelhante ao macroprocesso “cana-de-açúcar”, causando maior impacto que os macroprocessos “casca de coco-verde” e “línter de algodão”, nas categorias mudanças climáticas, eutrofização e acidificação.

O processo de obtenção das nanofibras de carbono tem eficiência de 90%, diferentemente dos nanocristais de celulose, cujo melhor rendimento foi de 49%. Assim, uma melhoria no rendimento dos processos de extração de nanocristais de celulose e o escalonamento da produção ampliará a performance ambiental desses materiais em relação às nanofibras de carbono, tornando-se a opção mais ambientalmente correta para as empresas que utilizam esses insumos na produção de novos compósitos poliméricos.

Tabela 8. Comparação das categorias de impacto das nanofibras de carbono.

Categoria de impacto	Unidade	Carbono	Coco	Cana	Línter
Mudança climática	kg CO ₂ -eq	0,7-1,3	1,11	1,89	0,28
Toxicidade humana	kg 1,4-DB-eq	0,5-0,53	0,34	0,59	0,08
Acidificação da terra	kg SO ₂ -eq	0,005	0,002	0,003	0,0008

Conclusões

- Nanocristais de celulose obtidos do macroprocesso “línter de algodão” obtiveram melhor desempenho ambiental que os obtidos dos macroprocessos “casca de coco-verde” e “cana-de-açúcar”.

Sugere-se, em trabalhos posteriores, a avaliação de viabilidade econômica e escalonamento do macroprocesso “línter de algodão”, além de melhorias no processo de extração que resultem em melhor rendimento.

- O aproveitamento da lignina e hemicelulose para outros fins pode ser uma alternativa para a redução dos impactos ambientais dos macroprocessos “casca de coco-verde” e “cana-de-açúcar”.
- O reúso dos efluentes, no próprio processo de obtenção dos nanocristais de celulose, pode mitigar o impacto na escassez hídrica desse macroprocesso.

Referências

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ISO 14040**: environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. Genebra: ISO, 2006a.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas **ISO 14044**: environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. Genebra: ISO, 2006b.

APHA. American Public Health Association **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington, 2005.

BAUMANN, H.; TILLMAN, A-M. **The Hitch Hiker´s Guide to LCA**: an orientation in life cycle assessment methodology and application. Gothenburg: Chalmers University of Technology, 2004.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço da cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia.

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

GOEDKOOP, M.J.; HEIJUNGS, R.; HUIJBREGTS, M.; DE SCHRYVER, A.; STRUIJS J.; VAN ZELM, R. **ReCiPe 2008**: a life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. Report I: Characterisation. 2009, Disponível em: <<http://www.lcia-recipe.net/file-cabinet>>. Acesso em: 1º maio 2011.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. de M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p.1500-1503, 2009.

KHANNA, V.; BAKSHI, B. R.; LEE, L. J. Carbon nanofiber production: life cycle energy consumption and environmental impact. **Journal of Industrial Ecology**, v.12, n. 3, p. 394-410, 2008.

MATTOS, A. L.; ROSA, M. F.; CRISOSTOMO, L. A.; FIGUEIRÊDO, M. C. B.; VERAS, L. G. Processamento da casca de coco verde para a produção de pó e fibra. Proceedings of the Tropical Region - **American Society for Horticultural Science**, v. 53, p. 85-88, 2011.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; SOUZA FILHO, M. de S. M.; NASCIMENTO, L.D.; NASCIMENTO, D.M.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton Linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n.1, p. 229-235, jan. 2013.

PEREIRA, A. L. S.; CORDEIRO, E. M. S.; NASCIMENTO, D. M.; MORAIS, J. P. S; SOUZA, M. S. M.; ROSA, M. F. Extração e caracterização de nanocelulose de fibras do pseudocaule da bananeira. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 5., 2010, Maceió. **Anais...** Maceió: CONEPI, 2010.

PROPRIEDADES do bagaço da cana-de-açúcar. **Revista Pesquisa FAPESP**, n. 30, abr. 1998.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S. ; MALMONGE, J. A. ; GREGORSKI, K. S. ; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, N, G; ORTS,W. J. ; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n.1, p. 83-92, maio 2010.

ROSENBAUM, R. K.; BACHMANN, T. M.; GOLD, L. S.; HUIJBREGTS, M. A. J.; JOLLIET, O.; JURASKE, R.; KOEHLER, A.; LARSEN, A. F.; MacLEOD, M.; MARGNI, M.; McKONE, T. E.; PAYET, J.; SCHUHMACHER, M.; MEENT, D.; HAUSCHILD, M. Z. USEtox-the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 13, p. 532-546, 2008.

SANTOS, E. G. **Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorventes.** 2005. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G.G.C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - an overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p.982-1021, set. 2008.

SILVA, D. de J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **Revista O Papel**, v. 70, n. 7, p. 34-52, jul. 2009.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZE, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, A. S.; OLIVEIRA, R. **Manual de análises físico-químicas de águas de abastecimento e residuárias**. Campina Grande: ABES, 2006.

SOUZA, O. L. de. **Tratamento do líquido gerado no beneficiamento da casca do coco-verde em sistemas de lodo ativados**. 2007. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.

TEIXEIRA, E. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MACONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 63-64, 2010a.

TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v.17, n.3, p. 595-606, jun. 2010b.

TOMA, H. E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. (Série Inventando o Futuro).

WEIDEMA, B. P.; BAUER, C.; HISCHIER, R.; MUTEL, C.; NEMECEK, T.; REINHARD, J.; VADENBO, C. O.; WERNET, G. **Overview and methodology: data quality guideline for the ecoinvent database - version 3**. St. Gallen: Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2013. (Ecoinvent Report 1).

Embrapa

Agroindústria Tropical

Ministério da
**Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PÁTRIA EDUCADORA