

# ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO POR EXPLOSÃO A VAPOR DA FIBRA DO MESOCARPO DO COCO

Geovanna Miranda Teixeira<sup>1</sup>

Lucas Santos Ferrari Santana<sup>2</sup>

Yana Amaral Alves<sup>3</sup>

Leila Maria Aguilera Campos<sup>4</sup>

Selmo Queiroz Almeida<sup>5</sup>

## Resumo

O desenvolvimento de novas tecnologias, baseadas na utilização de materiais lignocelulósicos, vem crescendo com o aprimoramento de metodologias já utilizadas para o bagaço de cana-de-açúcar. Entretanto, o pré-tratamento apresenta-se como desafio a ser consolidado ao se utilizar diferentes biomassas. O coco, promissor para tal aplicação, possui 85% de seu peso bruto descartado, cujo reaproveitamento, está associado ao baixo custo de obtenção, colabora com a redução dos impactos ambientais. O presente trabalho analisou a eficiência do pré-tratamento da fibra do mesocarpo do coco, por explosão a vapor, em diferentes condições de temperatura (160 °C, 205 °C e 215 °C) e tempos de residência (2 min, 6 min e 10 min). A partir dos resultados obtidos, verificou-se que o pré-tratamento por explosão a vapor conseguiu solubilizar, 92,71% de hemicelulose (215 °C/10 min) e, 14,15% de lignina (160 °C/10 min.). As análises de espectroscopia foram realizadas através da técnica de Refletância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFT).

**Palavras-chave:** Mesocarpo do coco; Explosão a vapor; DRIFT.

## Abstract

The development of new technologies, based on the use of lignocellulosic material, has been increasing with the improvement of methodologies, the example the production of cellulosic ethanol. However, the pretreatment is shown as challenges to be consolidated when using different kinds of biomass. The coconut, promissory for that application, has 85% of its gross weight discarded, whose reuse, combined with its low cost of obtaining, collaborates with the reduce in environmental impacts. The present work analyzed the efficiency of the coconut's mesocarp fiber pretreatment, by steam explosion, using different conditions, such as temperature (160 °C, 205 °C and 215 °C) and retention time (2 min, 6 min and 10 min). According to obtained results, it was noticed that steam explosion pretreatment could solubilize, thereabout, 92.71% of hemicellulose (215 °C/10 min) and 14.15% of lignin (160 °C/10 min.). The spectroscopy analyzes were performed by the Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy technique.

**Keywords:** Coconut mesocarp; Steam explosion; DRIFT.

## 1 INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial vem se diversificando ao longo dos anos devido à expansão gradativa da disponibilidade de seus recursos energéticos, entretanto, sua

---

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia Química, Bolsista UNIFACS. E-mail: geovana\_miranda@hotmail.com

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia Química, Bolsista UNIFACS. E-mail: lucas1ferrari@hotmail.com

<sup>3</sup> Graduando em Engenharia Química, Voluntário do Núcleo de Química Verde. E-mail: yana.amaral@hotmail.com

<sup>4</sup> Doutora em Engenharia Química, UFBA. E-mail: leila.campos@unifacs.br

<sup>5</sup> Doutorando em Química, UFBA. E-mail: selmo.almeida@unifacs.br

predominância ainda se faz presente pelo uso dos combustíveis fósseis. Segundo a ANP (2018), o consumo mundial de petróleo totalizou 98,2 milhões de barris/dia, em 2017, com um aumento de 1,8% (1,7 milhão de barris/dia) em comparação a 2016. Esta elevada demanda promove mudanças climáticas, desequilibrando o meio ambiente, o que implica na morte de 150.000 pessoas adicionais por ano, em decorrência da fome, enchentes, escassez de água e aumento da ocorrência de doenças, como a malária (TESKE, 2015).

Diante desse cenário, diversas iniciativas de substituição aos combustíveis fósseis vêm sendo colocadas em prática, sendo umas delas o etanol, produzido a partir de matérias-primas sacaríneas e amiláceas – cana-de-açúcar, milho, trigo e outras – comumente chamado de etanol de primeira geração (E1G), que apresenta um baixo poder poluente. As emissões gasosas decorrentes da queima do etanol tornam-se menos prejudiciais, em quantidade, quando comparadas às emissões da queima da gasolina, devido ao CO<sub>2</sub> emitido ser reabsorvido pela própria matéria prima. De acordo com Wang (2007), o uso do etanol produzido através da cana-de-açúcar reduz, em média, 78% a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa se comparado à gasolina, tornando-se uma das melhores alternativas como energia renovável.

Devido ao aumento da procura de etanol, surge a necessidade de se buscar novas fontes de matérias primas para aumentar a sua produção, sem alterar as áreas de plantio destinadas à produção de alimentos. A fim de contornar estas dificuldades, uma solução viável consiste no reaproveitamento dos resíduos agroindustriais como matéria prima – bagaço e palha de cana de açúcar – para produção de combustível de segunda geração (E2G)

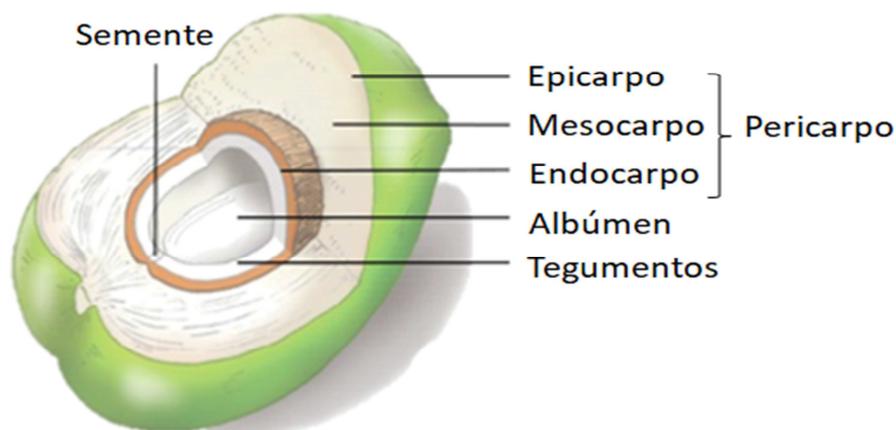
Na busca por outros resíduos para produção de E2G, o coco surge como uma alternativa viável, tendo em vista a sua reutilização, uma vez que é largamente consumido em países tropicais e, apresenta características que permitem considerá-lo como matéria-prima potencial na produção de biocombustível, e de carvões vegetal e ativado, obtidos através de conversões termoquímicas. Todavia, seu resíduo, que corresponde até 85% do seu peso bruto, não possui um destino adequado acarretando um grande acúmulo desse material em aterros sanitários. Estima-se, em média, que seriam necessários 8 anos para a decomposição do resíduo devido à sua alta resistência ao desgaste natural (CORRADINI, 2009; DUARTE, 2017).

Segundo dados do IBGE (2017), a produção do coco no Brasil, concentra-se na região Nordeste, principalmente no litoral, onde, cerca de, 1,7 milhões de frutos foram colhidos somente no ano de 2017. Após o consumo da água do coco, apenas 15% do resíduo é

aproveitado em aplicações diversas (GU, 2009; WANG, 2009), tais como na produção de biomantas, que recompõem áreas degradadas, protegendo o solo da erosão e, retendo a umidade por mais tempo a fim de favorecer a germinação de sementes, e na fabricação de biorolos, que são cilindros flexíveis usados para reduzir a velocidade de escoamento superficial de taludes, proteger as margens de cursos de água, além de absorver vazamentos e óleos em situações emergenciais.

O coco verde (*Cocos nucifera L*) é composto por duas partes bem definidas, o pericarpo, parte do fruto que envolve a semente, o qual é dividido em epicarpo, endocarpo e mesocarpo e, a semente, onde se encontram os tegumentos e albúmen (polpa e água de coco), conforme mostrado na Figura 1 (SOARES et al., 2016).

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura do coco verde



Fonte: <https://pt.slideshare.net/JssicaEichelt/3-srie-emaula1reinoplantaegimnospermaseangiospermas>

O epicarpo é a camada mais externa que constitui a epiderme, constituindo a parte lisa que envolve todo o fruto, popularmente chamado de casca. O endocarpo consiste na camada sólida e rígida que envolve a parte comestível do fruto (MELO, 2013). O mesocarpo é a parte mais desenvolvida do coco que consiste em uma região fibrosa, constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, o qual se situa entre o endocarpo e o epicarpo (MOORE, 1997; ROCHA, 2012). A composição química e estrutural dos materiais lignocelulósicos variam bastante devido a fatores genéticos e influências ambientais, influenciando diretamente na produção de etanol, durante o processo de conversão (BALAT, 2011).

Os materiais lignocelulósicos são formados por um complexo amorfo constituído, principalmente, por celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub>, hemicelulose ( $C_5H_8O_4$ )<sub>m</sub> e lignina

$(C_9H_{10}O_3(OCH_3))_n$ , além de extrativos e cinzas em diferentes proporções (BURUIANA *et al.*, 2014; MARZIALETTI *et al.*, 2014). Segundo Stelte *et al.* (2018), o coco *in natura* apresenta em sua composição 28,5% de celulose, 16,9% de hemicelulose, 42,2% de lignina e 1,8% de cinzas. Esses polímeros são mantidos unidos por ligações covalentes e intermoleculares e forças de Van der Waals (SCHACHT *et al.*, 2008), promovendo assim a inacessibilidade à celulose por reagentes e catalisadores, insolubilidade em vasta gama de solventes, além da alta resistência ao ataque enzimático (SANTOS *et al.*, 2012).

A obtenção do etanol a partir de materiais lignocelulósicos, denominado de etanol de segunda geração (E2G), envolve quatro etapas, o pré-tratamento da biomassa, a hidrólise dos polissacarídeos, a fermentação dos açúcares formados e a destilação dos produtos para a obtenção do etanol comercial (GROSSI, 2015). A etapa do pré-tratamento é de fundamental importância, em função da alta resistência do material lignocelulósico à hidrólise. Suas finalidades constam na deslignificação do material, diminuição do grau de polimerização da celulose, redução da cristalinidade e aumento da porosidade da biomassa. Conseqüentemente, promove a eficiência da hidrólise enzimática, onde o tipo de tratamento pode provocar diversos efeitos e rendimentos (LEE, 2005; PURWADI *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2012; GONÇALVES, 2018).

O pré-tratamento por explosão a vapor se mostra uma das principais alternativas para a viabilização de uma rota na produção de etanol de segunda geração (BALLESTEROS *et al.*, 2006). Este processo consiste na exposição do material lignocelulósico sob vapor d'água saturado em um reator sob alta pressão, por um determinado tempo, seguido de uma descompressão brusca até atingir a pressão atmosférica. As moléculas de vapor d'água, à pressão e temperatura elevadas, penetram na parede celular recalcitrante por difusão, e a separação mecânica das fibras é obtida pela evaporação repentina da umidade condensada proveniente da liberação de pressão sendo que, no momento da explosão, é gerada uma força de cisalhamento que atua na estrutura circundante, fazendo com que as ligações químicas, que mantêm os componentes macromoleculares da fitobiomassa fortemente unidos, se quebrem, separando assim seus principais constituintes e aumentando a susceptibilidade à bioconversão (PITARELO, 2013; WANG, 2015).

A fim de diversificar a matriz energética mundial ampliando a disponibilidade de etanol no mercado, sem a necessidade de aumentar as áreas de plantio, o E2G surge como uma solução viável por utilizar resíduos agroindustriais. Entretanto, para a obtenção de açúcares fermentáveis é necessário a etapa do pré-tratamento, tendo como finalidade a

desestruturação da fibra. Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do pré-tratamento por explosão à vapor, utilizando como matéria prima a fibra do mesocarpo do coco, visando a obtenção de condições operacionais favoráveis à produção de etanol de segunda geração.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Morais (2010), a conversão de celulose para os monômeros de glicose, realizada na etapa da hidrólise, torna-se maior quando a resistência do material lignocelulósico diminui. Para isso, é indispensável a etapa de pré-tratamento, onde a barreira vegetal constituída de lignina e hemicelulose é rompida, desestruturando a parede celular da fibra. Esse processo de conversão sem a etapa de pré-tratamento, provoca rendimentos inferiores a 20%, mas com sua introdução os rendimentos superam 80%.

O pré-tratamento por explosão a vapor, segundo o trabalho realizado por Gouveia *et al.* (2009), opera em dois estágios, o primeiro denominado de auto hidrólise, onde o vapor é condensado e consegue penetrar no interior da fibra e, o segundo, a descompressão, que promove a ruptura mecânica da fibra do material lignocelulósico. De acordo com o estudo referente a validação de uma metodologia para a caracterização química utilizando o bagaço da cana-de-açúcar com este pré-tratamento, nas condições operacionais de 200 °C durante 7 minutos, obteve-se uma remoção de 67,9% da hemicelulose e aumento de 54,9% da lignina e de 13,7% de celulose.

No estudo realizado por Silva *et al.* (2017), no qual visa o efeito do pré-tratamento por explosão a vapor nas propriedades químicas e estruturais do bagaço da cana-de-açúcar, afirmou que houve a redução da lignina em 12,1% e de hemicelulose em 14,9% nas condições de 180 °C com duração de 5 minutos e a proporção de 1:20 (biomassa/solvente). Desse modo, promoveu-se um acréscimo no índice de cristalinidade da biomassa devido a remoção destes constituintes. Além disso, foi avaliado a utilização de catalisadores neste pré-tratamento com o objetivo de melhorar a desestruturação do substrato, a aplicação do catalisador ácido (pH de 2,7) promoveu a solubilização de 41,5% da hemicelulose, porém removeu apenas 14,3% de lignina. Já com o uso de catalisador básico (NaOH), ocorreu a maior remoção da lignina, de 64,9% e a menor remoção da hemicelulose de 0,9%.

De acordo com Boonterm *et al.* (2015), o processo de pré-tratamento por explosão a vapor com maiores temperaturas e tempo de retenção resultou em fibras mais homogêneas e

com melhorias, também, na umidificação da superfície da fibra. Em seu estudo foi avaliado a influência do pré-tratamento químico e por explosão na palha do arroz, voltando-se para a produção de almofadas com isolamento térmico. Por meio de análises em microscópio óptico, observou-se que o pré-tratamento por explosão a vapor apresentou maior quebra da fibra e redução no seu diâmetro, desse modo, maior exposição da celulose. No entanto, a inspeção visual dos espectros através da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) mostram que a fibra explodida possui maiores proporções de lignina e hemicelulose remanescente, apesar do alto rendimento.

A Tabela 1 apresenta as atribuições dos grupos funcionais correspondentes as bandas do espectrograma referente as análises de Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFT). A representação se dá através de uma varredura nos comprimentos de ondas, permitindo a identificação e caracterização das amostras, visto que seus constituintes – moléculas e átomos – interagem e absorvem energia eletromagnética.

Tabela 1 - Atribuições dos grupos funcionais de acordo com o espectrograma da fibra do mesocarpo do coco

Faixa de absorção (cm <sup>-1</sup> )	Grupos funcionais	Atribuição
3640-3200	Vibração axial da hidroxila, presença de álcoois e fenóis com ligação de hidrogênio.	Celulose
3000-2840	Deformação axial de alcanos, grupos metil e metilenos.	Celulose e extrativos
1870-1540	Vibrações dos ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos a partir de suas carbonilas.	Hemicelulose
1420-1330	Vibração de deformação angular no plano OH.	Lignina
1200-1000	Estiramento de ligações glicosídicas / Vibrações C-O-C de anéis aromáticos.	Celulose e hemicelulose
900-675	Deformação angular de ligações de hidrocarbonetos provenientes de grupos aromáticos	Lignina

Fonte: Adaptado de SILVERSTEIN (2007)

A fibra do coco é um outro tipo de biomassa promissora quanto ao desenvolvimento de novas tecnologias, com a aplicação em diversos processos industriais. Cabral et al. (2017), analisaram a composição da casca do coco verde, *in natura*, e após o pré-tratamento ácido e alcalino, verificando a viabilidade do uso deste material na produção de etanol de segunda geração, a fim de agregar valor e reduzir o efeito negativo dessa biomassa, quando não utilizada e descartada no ambiente. Com isso, foi verificado que o pré-tratamento alcalino apresentou 80% de solubilização da lignina e que, o pré-tratamento ácido solubilizou, cerca de, 88% de hemicelulose. Ambos proporcionaram alto conteúdo acessível de celulose para degradação enzimática, apesar do pré-tratamento alcalino alcançar quase o dobro da perda celulósica quando comparado ao pré-tratamento ácido.

### **3 METODOLOGIA**

#### **3.1 Preparo da biomassa**

A fibra do coco *in natura*, inicialmente, foi pré-tratada fisicamente passando pelas seguintes etapas: lavagem em água corrente para a remoção de substâncias solúveis na superfície; secagem em estufa a 100°C em torno de 30-50 minutos para garantir a perda de umidade; moagem para o aumento da superfície de contato e a peneiração aquedando a granulometria desejada na faixa de 32-60 mesh.

#### **3.2 Remoção de Extrativos**

A remoção foi realizada de acordo com os procedimentos do National Renewable Energy Laboratory (NREL) utilizando o extrator Soxhlet para a retirada de substâncias as quais podem se tornar inibidores nos procedimentos seguintes, como é o caso das ceras, terpenos e ácidos graxos. O processo se divide em duas etapas, com o cartucho preenchido com a biomassa deu-se início a primeira utilizando balão volumétrico de 250 mL com cerca de 190 mL de água ultrapura, ajustando as mantas de aquecimento de forma regular mantendo o refluxo por 6 horas, e a segunda etapa foi utilizando etanol com durante 4 horas.

### 3.3 Pré-tratamento por Explosão à Vapor

As amostras de fibra de coco, após a retirada de extrativos, foram pesadas 4 g para o processo de pré-tratamento, este sendo realizado em um reator de aço inox com capacidade de 100 mL, provido de sensores de temperatura e pressão. Dado o início do processo com a adição da amostra, foi ajustado a temperatura e tempo de permanência seguindo a Tabela 1.

Tabela 2 - Condições do pré-tratamento por explosão a vapor

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo de Retenção (min)
1		2
2	160	6
3		10
4		2
5	205	6
6		10
7		2
8	215	6
9		10

Após o pré-tratamento, a fibra do coco foi lavada com água ultrapura a fim de remover qualquer resíduo impregnado no material. Em seguida, foi realizada uma filtração a vácuo onde foram retidas as fibras pré-tratadas e secas em estufa, à 60 °C, até estabilização da massa.

#### 3.4.1 Caracterização Química da Fibra do Coco In Natura e Pré-Tratada por Explosão a Vapor

A caracterização química tem como finalidade a determinação, quantitativa, do teor dos principais constituintes da fibra do mesocarpo do coco, a saber, celulose, hemicelulose e lignina além de, cinzas e extrativos, antes e após o pré-tratamento por explosão a vapor.

O procedimento experimental foi realizado segundo a metodologia proposta por Ghose (1987). Inicialmente, 1 g de amostra foi transferida para um béquer de 100 mL e macerada com 3,6 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% (m/m), sob vigorosa agitação, em um banho termostatizado a 45 °C, durante 7 minutos. Após a maceração, foram adicionados 137,5 mL de água ultrapura, e transferido para um erlenmeyer devidamente fechado com papel alumínio e colocado na autoclave, por 30 minutos, à 120 °C.

Após a decompressão da autoclave, o erlenmeyer foi resfriado até a temperatura ambiente, e por filtração, a fração sólida foi separada da fração líquida, que foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL, e seu volume completado com água ultrapura. A solução foi armazenada para posterior análise de carboidratos e lignina solúvel. A fração sólida foi lavada com 1 L de água destilada e transferida para um pesa-filtro para secagem em estufa, à 60 °C até estabilização da massa, para posterior quantificação da lignina insolúvel.

Para a quantificação da lignina insolúvel, a fração sólida foi submetida a um aquecimento, em mufla, em dois estágios, com uma rampa de 20 °C/min, sendo o primeiro, à 300 °C, durante 30 minutos e, o segundo, à 800 °C, durante 120 minutos. Em seguida, a amostra foi resfriada e pesada. A determinação de lignina solúvel foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis, com medida de absorbância de 280 nm.

### **3.4.2 Cálculo da Solubilidade dos componentes**

A solubilidade dos materiais lignocelulósicos, celulose, hemicelulose e lignina, foram determinadas logo após a caracterização química de cada etapa para melhor análise dos resultados através da equação abaixo:

$$S = 1 - \frac{m_{Final} \times y_{Final}}{m_{Inicial} \times y_{Inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 01}$$

Onde:

S - Solubilização do componente (%);

mFinal - massa seca da fibra do coco no final de cada etapa (g);

mInicial - massa seca da fibra do coco no início de cada etapa (g);

yFinal: teor do componente na fibra do coco no final de cada etapa;

yInicial: teor do componente na fibra do coco no início de cada etapa.

### **3.4.3 Refletância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFT)**

A ferramenta utilizada para análise qualitativa das amostras *in natura* e pré-tratadas foi o DRIFT, operando um espectrofotômetro modelo IR Prestige 21 Shimadzu, com uma faixa espectral na região 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Através dos espectros obtidos foi possível analisar as alterações ocorridas na amostra após o pré-tratamento realizado, onde se verificaram

variações nas intensidades dos picos relacionados aos grupos funcionais, característicos da biomassa, tais como álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas e anéis aromáticos (BENINI, 2011).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização Química

Na Tabela 3 estão mostrados os valores referentes aos teores encontrados na fibra do mesocarpo do coco, *in natura*, comparados aos resultados encontrados na literatura.

Tabela 3. Comparação da composição química de amostras da fibra do mesocarpo do coco, *in natura*.

Componentes	Composição mássica (%)			
	Presente estudo*	Nogueira, (2017)	Cabral <i>et. al</i> , (2017)	Carvalho, (2014)
Celulose	45,50	32,79	24,70	40,48
Hemicelulose	13,16	15,97	12,26	13,45
Lignina	45,44	35,70	40,10	38,04
Cinzas	0,78	3,63	2,56	-
Extrativos	2,44	16,47	2,63	-

\*N = 2

De acordo com a Tabela 3, ao se comparar os resultados obtidos com os diferentes autores, verifica-se que os teores dos principais constituintes da fibra do presente estudo estão em conformidade com os encontrados na literatura, com algumas variações. Estas são justificadas pela diferença entre espécies, condições de colheita, tempo de corte e forma de estocagem. Além disso, quanto aos teores de cinzas e extrativos apresentaram maiores oscilações, podendo atribuí-las as sucessivas lavagens pela qual a fibra foi submetida antes do início do pré-tratamento.

O baixo teor de cinzas, segundo Pitarelo (2013), simboliza um resultado proveitoso para o processo de fermentação na produção de etanol de segunda geração, visto que concentrações elevadas de cinzas podem diminuir o potencial energético da matéria-prima para o processo de fermentação, confirmando que a fibra do mesocarpo do coco tem potencial para ser destinada nesta aplicação. Outra forma de comprovar a potencialidade dá-se através do elevado teor de celulose presente na fibra *in natura*, 45,50%, ao se comparar com o bagaço

da cana de açúcar é observado um valor superior, pois de acordo com Gómez *et al.* (2013) a fibra da cana de açúcar, *in natura*, possui 37,35% de celulose.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos da composição mássica da fibra do mesocarpo do coco, *in natura*, e após o pré-tratamento por explosão a vapor.

Tabela 4 - Comparação entre a fibra do mesocarpo do coco, *in natura*, sem extrativos e após o pré-tratamento por explosão a vapor

Componentes	Composição mássica (%)									
	<i>In natura</i>	160 °C			205 °C			215 °C		
		2 min	6 min	10 min	2 min	6 min	10 min	2 min	6 min	10 min
Celulose	45,50	55,53	50,38	57,94	55,93	50,07	58,03	58,79	52,41	53,47
Hemicelulose	13,16	12,61	9,90	10,06	1,45	3,29	1,55	1,61	0,99	0,96
Lignina	45,44	39,97	40,77	39,01	49,80	51,02	48,42	49,39	46,38	53,74
Cinzas	0,78	0,47	0,66	0,28	0,36	0,34	0,42	0,59	0,51	0,37
Extrativos	2,44	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Segundo Marabezi (2009), a quantificação da composição dos materiais lignocelulósicos pode sofrer variações em função da complexidade da sua estrutura, o que pode ser verificado a partir dos dados mostrados na Tabela 4, onde foram observadas variações significativas na composição química da fibra, uma vez que na condição de 215 °C/2 minutos houve um aumento do percentual de celulose de 29,21% e, nas condições de 205 °C e 215 °C, em todos os tempos de retenção, um aumento do teor de lignina. Segundo Silva & Queiroz (2002), o acréscimo na fração da lignina em alguns pré-tratamentos é devido a formação de um complexo de hemicelulose e proteína com a lignina, através de uma reação não-enzimática. Aguiar Filho (2008) afirmou que após o processo de solubilização e liberação, as fibras de lignina e celulose rompidas que se encontravam na parte interna do bagaço da cana de açúcar, são extraídas na forma de aromáticos e não aromáticos e se condensam, dificultando a quantificação de seus teores, o que proporciona a elevação do teor de lignina.

A Tabela 5 mostra os percentuais de solubilização, máximo e mínimo, de cada componente da fibra do mesocarpo do coco, obtidos após o pré-tratamento por explosão a vapor.

Tabela 5 - Solubilização mínima e máxima da fibra do mesocarpo do coco após o pré-tratamento por explosão a vapor

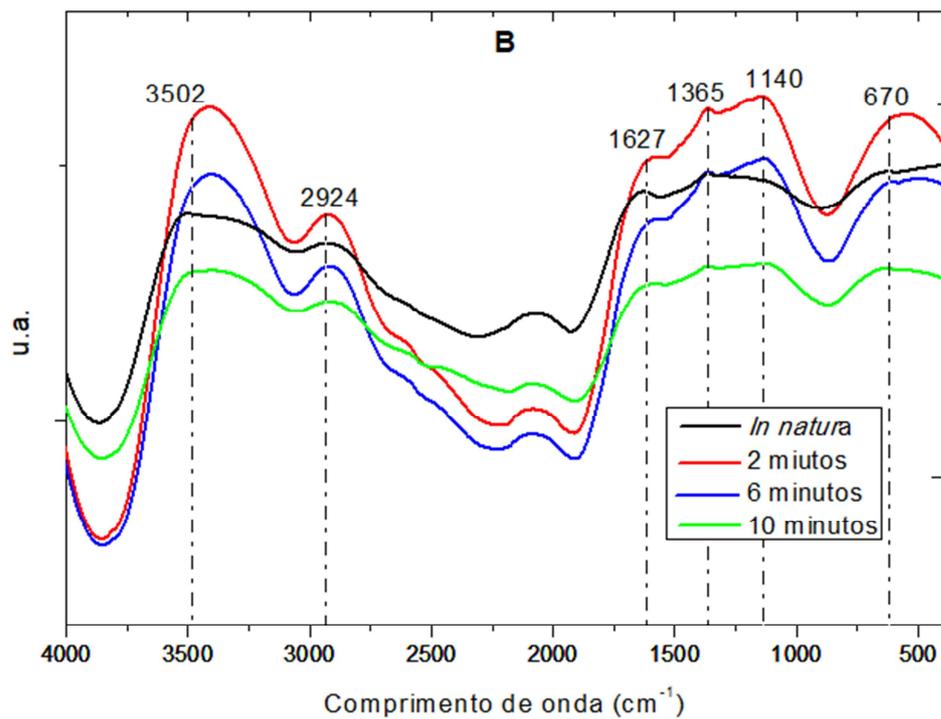
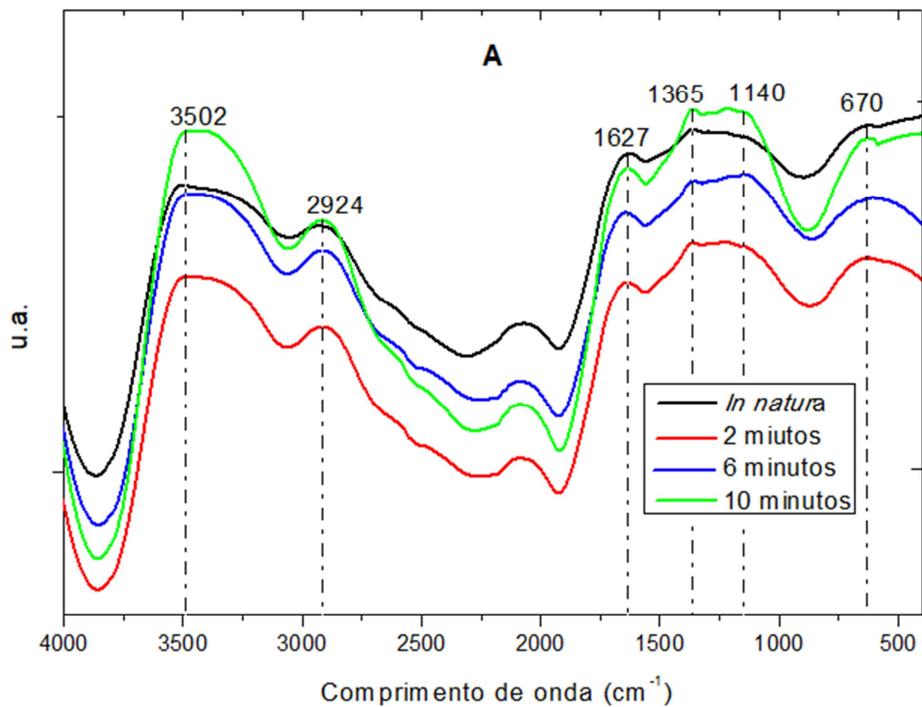
Componentes	Solubilização (%)			
	Mínimo	Condição	Máximo	Condição
Hemicelulose	4,18	160 °C/2 min	92,71	215 °C/10 min
Lignina	10,28	160 °C/6 min	14,15	160 °C/10 min

Os dados apresentados na Tabela 5 mostram que a máxima solubilização da hemicelulose (92,71%) ocorreu na condição de 215 °C/10 min, enquanto que a da lignina (14,15%) ocorreu a 160 °C/10 minutos. Além disso, evidenciam que não houve solubilização da celulose, garantindo sua máxima exposição na condição de 215 °C/2 min juntamente com a solubilização da hemicelulose, cerca de 87,77%. Desse modo, no presente trabalho, tal condição apresentou melhor resultado, uma vez que, para que um pré-tratamento seja considerado satisfatório deve-se garantir máxima solubilização de hemicelulose aliada à mínima solubilização da celulose.

#### 4.1 Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFT)

Nas Figuras 2(A), 2(B) e 2(C) estão mostrados os espectrogramas da fibra do mesocarpo do coco, *in natura* e pré-tratada por explosão a vapor, em diferentes condições.

Figura 2(A). Fibra do mesocarpo do coco, *in natura*, e após os pré-tratamentos por explosão a vapor a 160 °C e tempos de residência de 2, 6 e 10 minutos.



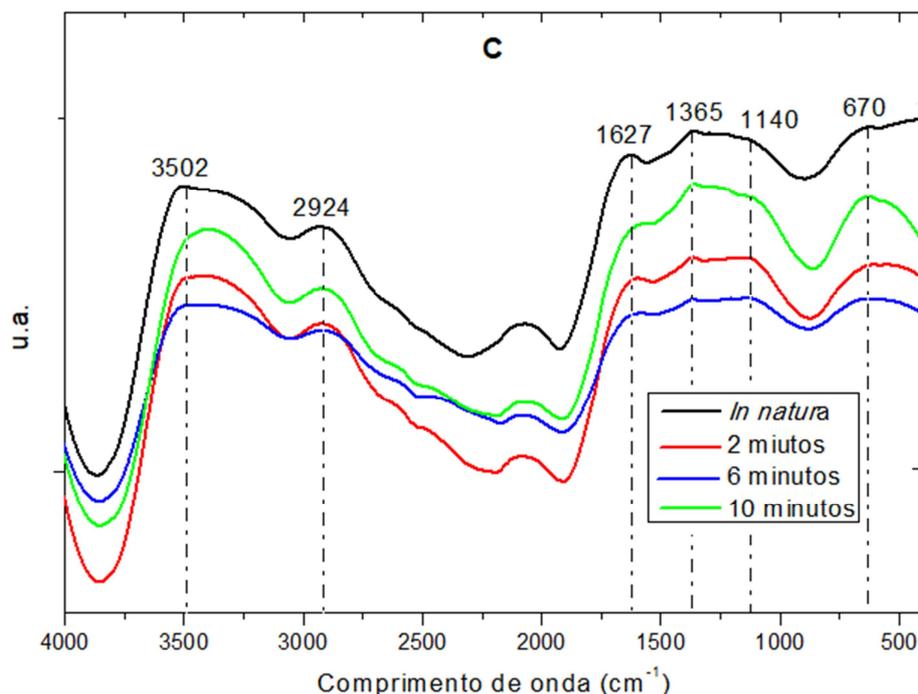


Figura 2(B). Fibra do mesocarpo do coco, *in natura*, e após os pré-tratamentos por explosão a vapor a 205 °C e tempos de residência de 2, 6 e 10 minutos.

Figura 2(C). Fibra do mesocarpo do coco, *in natura*, e após os pré-tratamentos por explosão a vapor a 215 °C e tempos de residência de 2, 6 e 10 minutos.

Observando-se os espectros do FTIR obtidos nas Figuras 2(A), (B) e (C) foi possível verificar que as principais diferenças entre os espectrogramas da fibra do mesocarpo do coco *in natura* e pré-tratada por explosão a vapor, em diferentes temperaturas e tempo de retenção, se encontram nas bandas na região de absorção entre 3700  $\text{cm}^{-1}$  e 500  $\text{cm}^{-1}$  demonstrando que houve variações significativas de todos os constituintes da fibra lignocelulósicas.

Ao analisar as bandas correspondentes aos comprimentos de onda 3502  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações axiais de hidroxilas, presença de álcoois e fenóis com ligação de hidrogênio, presentes na celulose e, 1140  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento de ligações glicosídicas e vibrações C-O-C de anéis aromáticos, presentes na celulose e hemicelulose, verificou-se um aumento do teor de celulose, em todas as condições. Com relação ao comprimento de onda 2924  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a deformação axial de alcanos, grupos metil e metilenos, também presente na celulose, ficou evidenciado que, o aumento do teor de celulose foi mais significativo quando se trabalhou com a temperatura de 205 °C.

Quanto à hemicelulose, foi verificada uma redução da intensidade da banda de absorção em 1627  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde às vibrações dos ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos

a partir de suas carbonilas, evidenciando uma expressiva solubilização deste componente, em todas as condições trabalhadas.

As bandas atribuídas ao comprimento de onda  $1365\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação angular no plano OH e,  $670\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à deformação angular de ligações de hidrocarbonetos, provenientes de grupos aromáticos, sofreram redução, conforme mostrado na Figura 2(A), indicando que houve remoção da lignina somente na temperatura de  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, verificou-se que, ao trabalhar com temperaturas mais elevadas ( $205\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), Figura 2(B) e 2(C), houve um aumento na intensidade das bandas, evidenciando uma maior exposição da lignina e, conseqüentemente, um aumento do teor deste constituinte. Segundo Rocha *et. al.* (2011), durante o pré-tratamento por explosão a vapor é observado um aumento da concentração de lignina, comparado com a biomassa *in natura*, indicando que os aromáticos e não-aromáticos extraídos, foram condensados.

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem concluir que, dentre as condições experimentais estudadas, o pré-tratamento por explosão a vapor, nas temperaturas de  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $215\text{ }^{\circ}\text{C}$  foi mais eficiente para a extração da hemicelulose, independente do tempo de residência no reator. O pré-tratamento proposto mostrou-se pouco eficiente com relação à remoção de lignina, obtendo uma solubilização máxima de 14,15%, na condição  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  com tempo de residência de 10 minutos.

Desta forma, é possível inferir que dentre as variáveis estudadas para pré-tratamento a vapor, o tempo de residência não exerceu influência significativa sobre o processo, sendo que a temperatura foi o fator fundamental para a desestruturação lignocelulósica do mesocarpo do coco.

#### REFERÊNCIAS

AGUIAR FILHO, J. M. M. **Análise enzimática de fungos lignocelulósicos cultivados em vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar**. 2008. Dissertação (Mestrado Agricultura) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2018. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>> Acesso em: 31 ago. 2018.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, Trabzon, v. 52, n. 2, p. 858-875, 2011.

BALLESTEROS, I.; NEGRO, M. J.; OLIVA, J. M.; CABAÑAS, A.; MANZANARES, P.; BALLESTEROS, M. Ethanol Production from Steam-Explosion Pretreated Wheat Straw. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 129-132, p.496-508, 2006.

BENINI, K. C. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**. 125 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2011.

BOONTERM, M.; SUYADETH, S.; DEDPAKDEE, S.; ATHICHALINTHORN, P.; PATCHARAPHUN, S.; MUNGKUNG, R.; TECHAPIESANCHAROENKIJ, R. Characterization and comparison of cellulose fiber extraction from rice straw by chemical treatment and thermal steam explosion. **Journal of Cleaner Production**, Tailândia, 134, Part B, p. 592–599, 2015.

BURUIANA, C.T.; VIZIREANU, C.; GARROTE, G.; PARAJÓ, J.C. Optimization of corn stover biorefinery for coproduction of oligomers and second generation bioethanol using non-isothermal autohydrolysis. **Ind. Crops Prod.** v. 54, 32–39, 2014.

CABRAL, M. M. S. Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos. **Engevista**, v. 19, n. 1, p. 99-108, 2017.

CARVALHO, E. da S. **Reuso do mesocarpo de coco na remoção de contaminantes derivados de petróleo presentes em corpos d'água, utilizando sistema de adsorção em leito diferencial**. 2014. 45f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

CORRADINI, E.; ROSA, M. F.; MACEDO, B. P.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Rev. Bras. Frutic.** Jaboticabal, SP, v. 31, n. 3, p. 837-846, 2009.

DUARTE, S.; LV, P.; ALMEIDA, G.; CARLOS, J.; PERRÉ, R. P. Alteration of physico-chemical characteristics of coconut endocarp - *Acrocomia aculeate* - by isothermal pyrolysis in the range 250 to 550 °C. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 126, p. 88-96, 2017.

GONÇALVES, F. A.; RUIZ, H. A.; SANTOS, E. S.; TEIXEIRA, J. A.; MACEDO, G. R. Valorization, Comparison and Characterization of Coconuts Waste and Cactus in a Biorefinery Context Using NaClO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> and Sequential NaClO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>/Autohydrolysis Pretreatment. **Springer Science**, 2018.

GHOSE, T. K. Measurement of Cellulase Activities. **Pure & Applied Chemistry**, v. 59, n. 2, p. 257-268, 1987.

GÓMEZ, S. M. R.; ANDRADE, R. R.; SANTANDER C. G.; COSTA, A. C.; MACIEL FILHO, R. Pretreatment of sugar cane bagasse with phosphoric and sulfuric diluted acid for fermentable sugars production by enzymatic hydrolysis. **Chemical Engineering Transactions**, v. 20, 321-326, 2010.

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

GROSSI, E. C. **Produção de etanol de segunda geração a partir de um derivado de celulose**. 2015. xi. 75 f., il. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Química e Biológica) – Universidade de Brasília, 2015.

GU, H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. **Materials and Design**, v. 30, n. 9, p. 3931–3934, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. 2017.

LEE, Y., MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M. Features of promising Technologies for pretreatment of Lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar**. 158 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MARZIALETTI, T.; SALAZAR, J.P.; OCAMPOS, C.; CHANDRA, R.; CHUNG, P.; SADDLER, J.; PARRA, C. Second-generation ethanol in Chile: optimization of the autohydrolysis of Eucalyptus globulus. **Biomass Convers. Bioref.** v. 4, p. 125–135, 2014.

MELO, Luiz Flávio Luciano de. **Extração, caracterização e utilização da lignina da casca do coco verde em poliuretano**. 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado em química)- Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2013.

MOORE, R. **Botany visual resource library**. New York: McGraw-Hill Companies, 1997.

MORAIS, A. P. S. **Estudo do pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar e caracterização físico-química**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010.

NOGUEIRA, Cleitiane da Costa. **Avaliação do uso de tensoativos nos pré-tratamentos ácido e alcalino diluídos da casca do coco verde e quantificação de água na pós-lavagem**. 2017. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

PITARELLO, A. P. **Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor**. 2013. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, 2013.

PURWADI, R.; BRANDBERG, T.; TAHERZADEH, M. J. A possible industrial solution to ferment Lignocellulosic hydrolysate to ethanol: continuous cultivation with flocculating yeast. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 8, p. 920-932, 2007.

ROCHA, G. J. M.; MARTIN, C.; SOARES I. B.; MAIOR A. M. S.; BAUDEL H. M.; ABREU C. M. Dilute Mixed-Acid Pretreatment of Sugarcane Bagasse for Ethanol Production. In: **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 663-670, 2011.

ROCHA, O. R. S. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, Recife, v. 35, p. 1369-1374, 2012.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J.H.; COLODETTE, J.L; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v.35, n. 5, p. 1004-1110, 2012.

SCHACHT, C.; ZETZL, C.; BRUNNER, G. From plant materials ethanol by means of supercritical fluid technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, Amsterdam, v. 46 n. 3, p. 299-321, 2008.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. de **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3. ed. Viçosa: UFV. 2002.

SILVA, Thiago Alves Lopes. **Avaliação do pré-tratamento de explosão a vapor catalisado por ácido cítrico e hidróxido de sódio sobre a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar**. 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMELE, O.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. ed. 7. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos (LTC), 2007.

SOARES, J.; DEMEKE, M. M.; FOULQUIÉ-MORENO, M. R.; VELDE, M. V.; VERPLAETSE, A.; FERNANDES, A. A. R.; THEVELEIN, J. M.; FERNANDES, P. M. B. Green coconut mesocarp pretreated by an alkaline process as raw material for bioethanol production. **Bioresour Technol**, 2016.

STELTE, W.; BARSBERG, S. T.; CLEMONS, C.; MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; SANADI, A. R. Coir Fibers as Valuable Raw Material for Biofuel Pellet Production. **Springer Nature**, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0362-2>

TESKE, S. **Evolução Energética - Uma Perspectiva Energética Mundial Sustentável**. Editora: Greenpeace International, 2015.

WANG, M.; WU, M.; HUO, H. Life-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emission Impacts of Different Corn Ethanol Plant Types. **Environmental Research Letters**, v. 2, n. 2, 2007.

WANG, W.; GU, H. Materials and Design – Characterization and utilization of natural coconut fibers composites. **Elsevier**, v. 30, n. 7, p. 2741–2744, 2009.

WANG, K.; CHEN, J.; SUN, S.; SUN, R. Steam Explosion. Pretreatment of Biomass: Processes and Technologies, **Elsevier**, p. 75-104, 2015.