

UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
COORDENAÇÃO DE PESQUISA

PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA VOLUNTÁRIA – PICVOL

**OTIMIZAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO DA  
CASCA DO COCO PARA PRODUÇÃO DE  
BIOETANOL**

Área do conhecimento: Engenharias  
Subárea do conhecimento: Engenharia Química  
Especialidade do conhecimento: Operações Características de  
Processos Bioquímicos

Orientador: Roberto Rodrigues de Souza  
Autor: Gustavo Aragão Correia

Relatório Final  
Período da bolsa: de 08/2021 a 08/2022

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica  
PICVOL

## RESUMO

A alta demanda energética resultado do crescimento populacional e do desenvolvimento industrial tem evidenciado a necessidade de buscar fontes alternativas de energia uma vez que a principal fonte energética mundial são os combustíveis fósseis e o seu uso acarreta em diversos problemas ambientais e, além disso, a grande exigência de energia pode levar ao seu esgotamento. Nesse cenário, os materiais lignocelulósicos se apresentam como uma boa alternativa devido ao seu caráter ambientalmente amigável e abundante na natureza. O presente estudo visa o aproveitamento da casca do coco através da sua caracterização quando *in natura* bem como após passar por um processo de pré-tratamento ácido realizado em diferentes concentrações de ácido sulfúrico (aproximadamente 0,2%, 0,5%, 1,25%, 2,0%, 2,31%) e tempo reacional (aproximadamente 3 min, 20 min, 60 min, 100 min, 117 min). O pré-tratamento foi realizado em autoclave. Para a caracterização da biomassa foram realizados ensaios para medir o teor de umidade, cinzas, extrativos, celulose, hemicelulose e lignina. O maior rendimento mássico obtido foi verificado nos testes que envolveram a menor concentração de ácido sulfúrico, os percentuais obtidos foram de 72,65%, 71,55% e 67,13%. A caracterização da casca de coco *in natura* forneceu os seguintes teores: 54,31% (celulose), 27,66% (lignina), 17,07% (extrativos), 13,80% (umidade), 7,64% (hemicelulose) e 5,73% (cinzas). Com relação a casca pré-tratada foi possível observar um aumento no teor de celulose e lignina em comparação a casca *in natura*, já a diminuição no teor de hemicelulose em comparação a mesma foi observada para alguns ensaios. Ao fazer a comparação da análise lignocelulósica foi observado que a condição operacional do pré-tratamento do Ensaio 8 resultou na condição ótima devido ao elevado teor de celulose, baixo teor de holocelulose e teor de lignina próximo ao dos demais ensaios.

**Palavras-chave:** Biomassa lignocelulósica, Pré-tratamento ácido, Casca do coco

## ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURAS

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Amostra de coco submetida ao pré-tratamento ácido .....                       | 12 |
| Figura 2: Aparato utilizado nos ensaios para a determinação do teor de extrativos ..... | 15 |
| Figura 3: Procedimento utilizado para a determinar o teor de holocelulose .....         | 16 |
| Figura 4: Sistema balão-condensador utilizado na determinação do teor de lignina .....  | 18 |
| Figura 5: Teor de celulose da casca de coco pré-tratada e <i>in natura</i> .....        | 23 |
| Figura 6: Teor de hemicelulose da casca do coco pré-tratada e <i>in natura</i> .....    | 23 |
| Figura 7: Teor de lignina da casca do coco pré-tratada e <i>in natura</i> .....         | 24 |

### TABELAS

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Nível do planejamento pré-tratamento da biomassa lignocelulósica .....                                                                 | 12 |
| Tabela 2: Matriz de planejamento experimental fatorial composto central $3^2$ com 4 combinações dos níveis e 2 repetições no ponto central ..... | 13 |
| Tabela 3: Resultados obtidos a partir da realização do pré-tratamento ácido .....                                                                | 20 |
| Tabela 4: Caracterização da casca do coco <i>in natura</i> .....                                                                                 | 21 |
| Tabela 5: Caracterização da casca do coco <i>in natura</i> em trabalhos da literatura .....                                                      | 22 |

## SUMÁRIO

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....                                                         | 5  |
| 2. OBJETIVOS .....                                                          | 7  |
| 2.1. Objetivo geral .....                                                   | 7  |
| 2.2. Objetivos específicos.....                                             | 7  |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA .....                                              | 8  |
| 3.1. O coco e o coqueiro.....                                               | 8  |
| 3.2. Estrutura da biomassa lignocelulósica.....                             | 9  |
| 3.3. Pré-tratamento.....                                                    | 9  |
| 4. METODOLOGIA .....                                                        | 11 |
| 4.1 Pré tratamento ácido.....                                               | 11 |
| 4.2 Caracterização da casca do coco ( <i>in natura</i> e pré tratada) ..... | 12 |
| 4.2.1 Umidade.....                                                          | 12 |
| 4.2.2 Cinzas .....                                                          | 13 |
| 4.2.3 Determinação do teor de extrativos.....                               | 13 |
| 4.2.4 Determinação do teor de holocelulose.....                             | 15 |
| 4.2.5 Determinação do teor de celulose .....                                | 16 |
| 4.2.6 Determinação do teor de lignina insolúvel .....                       | 17 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....                                            | 19 |
| 5.1 Pré-tratamento.....                                                     | 19 |
| 5.2 Caracterização da casca do coco ( <i>in natura</i> e pré tratada) ..... | 20 |
| 6. CONCLUSÕES .....                                                         | 24 |
| 7. PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS .....                                  | 25 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                         | 26 |

## 1. INTRODUÇÃO

A energia desempenha um papel fundamental nos diversos setores da sociedade e o estabelecimento de uma matriz energética segura e ambientalmente amigável consiste em uma questão debatida de forma ampla. Nesse sentido, o crescimento populacional e o desenvolvimento industrial contribuem para uma elevação da demanda energética que pode futuramente levar ao esgotamento dos combustíveis fósseis uma vez que estes consistem na principal fonte de energia e são responsáveis por atender, atualmente, 80% da necessidade mundial (BORO *et al.*, 2022; SAWARKAR *et al.*, 2022). Além disso, o uso das reservas fósseis está relacionado a diversas consequências ambientais como, por exemplo, aquecimento global, chuva ácida e derretimento das geleiras (MANKAR *et al.*, 2021). Consequentemente, os estudos estão voltados para o desenvolvimento e produção de biocombustíveis, que possuem características renováveis e são alternativas viáveis para diminuir a dependência dos combustíveis fósseis e atenuar os efeitos ambientais do seu uso (CHEN *et al.*, 2021; MORAIS *et al.*, 2020).

Muitos recursos naturais tais como o sol, as ondas e os ventos são fontes potenciais renováveis para a geração de energia limpa. No entanto, a biomassa, em comparação com as fontes mencionadas, apresenta a vantagem de poder ser utilizada na produção de combustíveis líquidos para o uso no setor de transporte (ALALWAN *et al.*, 2019; PANAHI *et al.*, 2019). Entre esses biocombustíveis destaca-se o bioetanol devido ao seu alto teor de oxigênio e menor liberação de poluentes em comparação com as fontes fósseis. O Brasil e os Estados Unidos são responsáveis por 90% da produção mundial e utilizam como principal matéria-prima a cana-de-açúcar e o milho, respectivamente. No entanto, a produção de energia utilizando fontes comestíveis não contribuem para a segurança alimentar global. Nesse cenário, a biomassa lignocelulósica surge como alternativa para a solução dessa problemática (CHEAH *et al.*, 2020).

A biomassa lignocelulósica é um abundante recurso renovável que tem recebido significativa atenção, pois, além de não interferir na questão alimentar, possui grande potencial para a geração de energia e, consequentemente, minimizar a dependência dos combustíveis fósseis e diminuir a poluição oriunda de sua queima (MANKAR *et al.*, 2021). Resíduos agrícolas (por exemplo, bagaço da cana-de-açúcar, palha de trigo, casca de milho,

casca de coco), resíduos florestais e resíduos sólidos municipais (como papel e papelão) são exemplos de materiais lignocelulósicos com bom potencial para a produção de bioetanol, pois são acessíveis, uma vez que bilhões de toneladas são produzidas por ano, e apresentam baixo custo e elevado teor de carboidratos (CHEN *et al.*, 2021; REZANIA *et al.*, 2020).

O Brasil é o quinto maior produtor mundial de coco com uma produção de 1,6 bilhões de frutos no ano de 2020 (BRAINER, 2021). A cultura do coco tem um importante papel econômico em muitos países de clima tropical. No entanto, os resíduos gerados pelo seu consumo resultam num grande acúmulo de matéria, uma vez que grande parte desses resíduos são cascas, que por sua vez, correspondem de 80 a 85% do peso do fruto. Além disso, a decomposição dessas cascas podem gerar problemas ambientais (BOLIVAR-TELLERIA *et al.*, 2018). Assim como outros materiais lignocelulósicos, a casca de coco possui em sua estrutura componentes como a celulose, a hemicelulose e a lignina que podem ser processados para a produção de energia (BORO *et al.*, 2022).

As principais etapas para a produção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica são: pré-tratamento, hidrólise e fermentação. A celulose e a hemicelulose, polissacarídeos potenciais para produção de açúcares fermentescíveis, são intensamente associadas com a lignina e formam uma estrutura complexa e recalcitrante representando uma barreira para a produção do bioetanol. Assim, é necessária uma mudança na estrutura para que as substâncias utilizadas na etapa de hidrólise tenham um maior acesso a estrutura polissacarídea. Essa mudança é feita na etapa de pré-tratamento. Vários métodos de pré-tratamento podem ser utilizados, são eles: químico (ácidos, bases, líquidos iônicos, solventes orgânicos), físico (micro-ondas, explosão de vapor, hidrotermal), biológico (fungos, bactérias) e combinação entre eles. A escolha passa pela análise das vantagens e desvantagens existentes em cada método (REZANIA *et al.*, 2020).

O atual estudo visa a otimização do pré-tratamento ácido através da determinação da condição de pré-tratamento com o uso do ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ , variando tempo reacional e concentração, que forneça o substrato com a melhor condição para a produção de bioetanol.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Investigar os processos de aproveitamento do subproduto do coco verde (cascas), por meio de pré-tratamentos químicos.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Caracterizar a composição da biomassa do resíduo de coco *in natura* e pré-tratada;
- Utilizar a metodologia experimental de planejamento nos variados ensaios de pré-tratamento ácido, variando a concentração de ácido e tempo reacional, com vistas à maior eficiência dos processos.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. O coco e o coqueiro

O coqueiro é uma das palmeiras tropicais mais disseminadas mundialmente sendo amplamente distribuída em regiões dos continentes asiático, africano e americano (SIQUEIRA *et al.*, 2002). Dentre as teorias propostas para a origem do coqueiro, a mais aceita é que seu surgimento ocorreu no Sudeste Asiático e, a partir daí, foi levado para a Índia e posteriormente para o continente africano e, em seguida, foi então introduzido nas Américas e demais regiões tropicais do planeta (FONTES e FERREIRA, 2006). Ao ser descoberto pelos portugueses no ano de 1500, o Brasil não possuía coqueiros e a primeira menção a sua presença no território foi feita pelo historiador Gabriel Soares de Souza, em 1587 no texto “Tratado Descritivo do Brasil”, ao fazer uma comparação entre o coqueiro da Bahia e da Índia (SIQUEIRA *et al.*, 2002).

O coqueiro pertence a espécie *Cocos nucifera L.*, a única do gênero *Cocos* que, por sua vez, faz parte da família *Arecaceae* (SIQUEIRA *et al.*, 2002). Tal espécie apresenta algumas variedades, são elas: *typica* (coqueiro gigante), *nana* (coqueiro anão) e coqueiro híbrido. A planta do coqueiro gigante pode chegar próximo dos 20 metros de altura com ciclo de vida econômico variando de 60 a 70 anos cuja produção anual é de 60 frutos que é principalmente usado na indústria alimentícia para a produção de coco ralado e seus derivados. Já a planta do coqueiro anão chega geralmente a pouco mais de 10 metros de altura com um ciclo econômico de 40 anos com produção anual de até 200 frutos que são usados, sobretudo, no comércio de água de coco. A planta do coqueiro híbrido, por ser resultado do cruzamento entre as variedades gigante e anão, possui características intermediárias entre ambas as variedades. O fruto do coqueiro, o coco, é constituído por uma casca externa lisa, o epicarpo, que recobre o mesocarpo, uma parte espessa e fibrosa. Mais internamente, está presente o endocarpo, parte envoltória do albúmen sólido (a polpa) e do albúmen líquido, conhecida como água de coco (FONTES e FERREIRA, 2006; SIQUEIRA *et al.*, 2002).

### 3.2. Estrutura da biomassa lignocelulósica

Os materiais lignocelulósicos são formados majoritariamente por três componentes, são eles: celulose, hemicelulose e lignina. A proporção de cada um desses membros varia de acordo com, dentre outros fatores, a fonte, o ambiente e o tempo até a colheita. Além disso, a compreensão destes constituintes possibilita o entendimento da natureza complexa e recalcitrante da biomassa lignocelulósica. A celulose, o polímero orgânico mais abundantes do planeta, consiste em um arranjo não ramificado formado por unidades de glicose conectadas por ligação  $\beta$ -1,4-glicosídicas. Sua estrutura, resultado de um alto grau de polimerização, é cristalina. Adicionalmente, a presença de ligações de hidrogênio devido a presença da hidroxila, contribuem para uma maior robustez, o que resulta numa maior resistência a fragmentação da celulose. Por outro lado, a hemicelulose possui estrutura amorfa e baixo grau de polimerização, ambas características consequentes do grande número de ramificações, isso faz com que a fração hemicelulósica tenha pouca influência na recalcitrância da biomassa. Seu arranjo estrutural é composto por diferentes monômeros incluindo pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glicose, galactose e manose) existe também a presença de alguns açúcares ácidos, os ácidos urônicos, e grupos acetil. A lignina, o material aromático renovável mais abundante do planeta, corresponde a uma macromolécula reticulada cuja estrutura é basicamente formada por três compostos fenólicos: os álcoois p-cumarílico, coferílico e sinapílico. Além disso, a lignina encontra-se firmemente relacionada a celulose e a hemicelulose na parede celular sendo a principal responsável pela característica recalcitrante (DAS *et al.*, 2021; MANKAR *et al.*, 2021; REZANIA *et al.*, 2020; SIDANA e YADAV, 2022; ZABED *et al.*, 2016).

### 3.3. Pré-tratamento

O complexo arranjo formado pela intensa associação celulose-hemicelulose-lignina retrata um grande empecilho na produção de biocombustíveis. Assim, o pré-tratamento representa uma etapa fundamental no processo pois a sua realização causará, entre outros efeitos, a modificação estrutural resultando em um maior acesso aos açúcares da biomassa lignocelulósica. Entre os fatores para o pré-tratamento ser considerado eficiente, segundo MANKAR *et al.*, 2021, estão: baixo consumo de energia, redução da cristalinidade da celulose, não formação de inibidores de enzima e ser aplicável a diferentes biomassas. Não

existe um método unânime e a sua escolha varia de acordo com as condições operacionais bem como com suas vantagens e desvantagens. As estratégias utilizadas podem ser classificadas em: pré-tratamento físico, químico, físico-químico e biológico. O pré-tratamento físico tem por finalidade a redução do tamanho da biomassa, o aumento da área de superfície e do volume do poro, entre outros. O método inclui o uso de micro-ondas, ultrassom, moagem e trituração. Entre as suas desvantagens estão o alto custo e o grande consumo energético (SAWARKAR *et al.*, 2022). O pré-tratamento químico opera de modo a diminuir o teor de lignina, o grau de polimerização e, em alguns casos, ocorre também a solubilização da fração hemicelulósica. Este tipo abrange o uso de ácidos, bases, solventes orgânicos e líquidos iônicos. A formação de inibidores, corrosão do equipamento e propriedades tóxicas de algumas substâncias são desvantagens encontradas em algumas situações (ZABED *et al.*, 2016).

O pré-tratamento físico-químico compreende técnicas como explosão de vapor, hidrotermal, explosão de CO<sub>2</sub>, entre outras. Assim como outros métodos, objetiva facilitar o acesso aos açúcares da estrutura e algumas de suas desvantagens são, em alguns casos, o grande consumo energético e o requerimento de altas pressões e temperatura (SAWARKAR *et al.*, 2022; ZABED *et al.*, 2016). O pré-tratamento biológico ocorre com o uso de bactérias e fungos, e devido a sua natureza caracteriza-se como ambientalmente amigável. No entanto, as baixas taxas e alto tempo requerido constitui algumas de suas desvantagens (DEVI *et al.*, 2021).



## 4. METODOLOGIA

A casca utilizada neste trabalho foi adquirida no comércio de produtos agrícolas. Antes de iniciar a etapa de pré-tratamento e caracterização, a casca foi submetida a processos mecânicos resultando na redução de seu tamanho e ampliação da superfície de contato entre a casca do coco e a solução ácida.

### 4.1 Pré tratamento ácido

Com o intuito de avaliar a influência da concentração de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  e do tempo reacional foi elaborado um planejamento experimental fatorial com nível 3 para duas variáveis ( $3^2$ ) com triplicata no ponto central. Nesta etapa foram realizados 10 ensaios. O planejamento experimental com os respectivos níveis está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Nível do planejamento pré-tratamento da biomassa lignocelulósica

| Variáveis independentes       | Níveis codificados das variáveis independentes |      |     |
|-------------------------------|------------------------------------------------|------|-----|
|                               | -1                                             | 0    | 1   |
| Concentração do ácido (% v/v) | 0,5                                            | 1,25 | 2,0 |
| Tempo (h)                     | 20                                             | 60   | 100 |

Em Erlenmeyers, com capacidade total de 500 mL, foram adicionadas a fibra de coco e uma determinada solução ácida resultando em um conteúdo com uma concentração de sólidos de 10% (m/v). Os frascos foram vedados com papel alumínio e papel craft como mostrado na Figura 1.



Figura 1: Amostra de coco submetida ao pré-tratamento ácido.

Em seguida, os frascos foram autoclavados a 1 atm e 121°C. Os ensaios foram realizados seguindo a matriz experimental apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Matriz de planejamento experimental fatorial composto central  $3^2$  com 4 combinações dos níveis e 2 repetições no ponto central.

| Ensaio | Concentração do ácido (% v/v) | Tempo (min)         |
|--------|-------------------------------|---------------------|
| 1      | 0,5 (-1)                      | 20 (-1)             |
| 2      | 0,5 (-1)                      | 100 (+1)            |
| 3      | 2 (+1)                        | 20 (-1)             |
| 4      | 2 (+1)                        | 100 (+1)            |
| 5      | 0,18934 (-1,41421)            | 60 (0)              |
| 6      | 2,310660 (+1,41421)           | 60 (0)              |
| 7      | 1,25 (0)                      | 3,4315 (-1,41421)   |
| 8      | 1,25 (0)                      | 116,5685 (+1,41421) |
| 9      | 1,25 (0)                      | 60 (0)              |
| 10     | 1,25 (0)                      | 60 (0)              |

Com o fim do tempo reacional, o conteúdo de frasco foi submetido à filtração para separar a fração sólida da fração líquida. Realizada a separação, a fração líquida foi armazenada. A fração sólida foi lavada em abundância com a água destilada à temperatura ambiente até atingir pH 5. Após a lavagem, foi encaminhada a secagem em forno elétrico até a massa constante. Em seguida, a biomassa foi pesada e armazenada para as demais etapas. Ao final do ensaios o rendimento mássico foi calculado através da Equação 1 abaixo:

$$\text{Rendimento mássico}(\%) = \frac{\text{Massa da amostra pré-tratada seca}}{\text{Massa submetida ao pré-tratamento}} \cdot 100 \quad (1)$$

## 4.2 Caracterização da casca do coco (*in natura* e pré tratada)

### 4.2.1 Umidade

O procedimento adotado foi baseado no trabalho de (MORAIS et al., 2011). A casca do coco foi colocada em um recipiente e encaminhada a estufa numa temperatura de 105°C onde permaneceu por 3 horas. Posteriormente, o conjunto recipiente/amostra foi colocado em um dessecador. Em seguida, o conjunto foi pesado e teve sua massa registrada. Com base na massa do conjunto recipiente/amostra úmida (MRAU), na massa do conjunto

recipiente/amostra seca (MRAS) e na massa da amostra úmida (MAU) foi calculado o teor de umidade (TU%) a partir da Equação 2:

$$TU \% = \frac{MRAU - MRAS}{MAU} \cdot 100 \quad (2)$$

#### 4.2.2 Cinzas

A determinação do teor de cinzas seguiu uma metodologia com base no trabalho de (MORAIS *et al.*, 2011). Inicialmente, 3 g de casca de coco sem umidade foram colocadas em um cadinho que, por sua vez, foi colocado em um forno mufla onde permaneceu a 600 °C por 3 horas. Posteriormente, a mufla foi desligada e a amostra foi removida somente quando a temperatura atingiu 200 °C. O conjunto amostra/cadinho foi encaminhado a um dessecador onde ficou por 30 minutos e, em seguida, foi pesado e teve sua massa registrada. De posse dos valores da massa do conjunto amostra calcinada/cadinho (MAC), da massa do cadinho (MC) e da massa inicial submetida ao procedimento (MI) foi possível determinar o teor de cinzas (TC%) através da Equação 3:

$$TC \% = \frac{MAC - MC}{MI} \cdot 100 \quad (3)$$

#### 4.2.3 Determinação do teor de extrativos

O teor de extrativos foi determinado de acordo com o padrão TAPPI T204 cm-97 (TAPPI, 1997). Inicialmente, 6g de biomassa seca foram pesadas e adicionadas a um cartucho que, por sua vez, foi inserido ao extrator Soxhlet. Posteriormente, 250 mL da solução a ser usada na extração foi inserida a um balão de vidro. O conjunto balão-extrator foi colocado em uma manta aquecedora e conectado a um condensador formando o sistema mostrado na Figura 2. O procedimento de extração foi realizado em duas etapas. Na primeira utilizou-se uma mistura 1:1(v/v) de etanol: água e durou cerca de 5 horas. Na segunda utilizou-se uma solução de etanol e durou cerca de 1h30 min.



Figura 2: Aparato utilizado nos ensaios para a determinação do teor de extrativos.

Após a segunda etapa de extração, o conjunto cartucho-amostra foi adicionado a um béquer contendo 150 mL que, por sua vez, foi encaminhado ao banho maria onde permaneceu por 1 hora a uma temperatura de aproximadamente 95 °C. Em seguida, a amostra contida no cartucho foi filtrada à vácuo, com o auxílio de um funil de Büchner e papel filtro, com 500 mL de água quente. Depois de filtrada, o conjunto amostra/papel filtro foi submetido à secagem em forno elétrico até massa constante. Com o conhecimento dos valores da massa do papel filtro (MPF), da massa da amostra submetida a extração (MA) e da massa do conjunto amostra/papel de filtro após a secagem (MAPS) foi possível obter o teor de extrativos (TE) através da Equação 4:

$$TE \% = \frac{MA - (MAPS - MPF)}{MA} \cdot 100 \quad (4)$$

#### 4.2.4 Determinação do teor de holocelulose

Para determinar a holocelulose foi aplicada uma metodologia adaptada de (MORAIS et al., 2011). A um Erlenmeyer de 500 mL foi adicionada 3 g de casca de coco livre de extrativos e 120 mL de água destilada. Uma barra magnética foi inserida no Erlenmeyer que, por sua vez, foi colocado sobre um agitador magnético com aquecimento e agitação constante. Em seguida, 2 mL de ácido acético glacial e 3 mL de hipoclorito de sódio foram adicionados e o Erlenmeyer foi tampado, para evitar o escape do gás cloro produzido na reação. Além disso, um termômetro foi inserido para a avaliação da temperatura. A Figura 3 ilustra o aparato instrumental utilizado. O processo ocorreu a temperatura de 75°C. Após uma hora, um novo volume de 2 mL de ácido acético glacial e de 3 mL de hipoclorito de sódio foi adicionado. Esse mesmo procedimento se repetiu por 3 vezes sempre em intervalos de uma hora. Esta etapa durou aproximadamente 5 horas.



Figura 3: Procedimento utilizado para a determinar o teor de holocelulose.

Com o fim da primeira etapa, o Erlenmeyer foi conduzido a um banho de gelo onde permaneceu por 1 h. Posteriormente, a amostra contida no Erlenmeyer foi filtrada à vácuo com água destilada gelada até pH 5. Em seguida, a amostra foi banhada com 50 mL de metanol e novamente lavada com água destilada em abundância. Após isso, o conjunto

papel filtro/amostra foi seco em forno elétrico até massa constante. De posse dos valores da massa do papel filtro (MPF), da massa da amostra em análise (MA) e da massa do conjunto amostra/papel de filtro após a secagem (MAPS) determinou-se o teor de holocelulose (TH) através da Equação 5:

$$TH \% = \frac{MAPS - MPF}{MA} \cdot 100 \quad (5)$$

Considerando que os dados obtidos devem estar relacionadas a casca do coco seca e sem extrativos, calculou-se o teor de holocelulose corrigido (THC%) conforme a Equação 6:

$$THC \% = \frac{TH\% \times [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} \quad (6)$$

#### 4.2.5 Determinação do teor de celulose

A metodologia aplicada para a determinação do teor de celulose foi adaptada do trabalho de (MORAIS *et al.*, 2011). Em um almofariz foram adicionados 1 g de holocelulose e 15 mL de uma solução de hidróxido de sódio a 17,5% (m/v). Após a adição, permitiu-se o contato por um tempo de dois minutos e, em seguida, iniciou-se a maceração que, por sua vez, durou oito minutos. Posteriormente, 40 mL de água destilada foi inserida ao almofariz e o conteúdo foi transferido ao papel de filtro, colocado no funil de Büchner, dando início a filtração à vácuo onde a amostra foi lavada até atingir pH 6. Ao final da filtração, o conjunto papel de filtro/amostra foi encaminhada a estufa onde permaneceu até atingir massa constante. Com o uso dos valores da massa do papel filtro (MPF), da massa da amostra de holocelulose (MAH) e da massa do conjunto amostra/papel de filtro após a secagem (MAPS) determinou-se o teor de celulose (TCE) através da Equação 6:

$$TCE \% = \frac{MAPS - MPF}{MAH} \cdot 100 \quad (6)$$

O cálculo do teor de celulose corrigido (TCEC%) foi feito com base no teor de

holocelulose corrigido(THC%) através da Equação 7:

$$TCEC \% = \frac{THC\% \times TCE\%}{100} \quad (7)$$

O teor de hemicelulose corrigido (TheC) foi determinado mediante a Equação 8:

$$TheC \% = THC\% - TCEC\% \quad (8)$$

#### 4.2.6 Determinação do teor de lignina insolúvel

A determinação da lignina foi realizada conforme a norma TAPPI T222 om-02 (TAPPI, 2002). Em um béquer foram adicionados 1 g de casca de coco, livre de extrativos, e 15 mL de uma solução de ácido sulfúrico 72% (v/v). Uma barra magnética foi inserida ao béquer que, por sua vez, foi colocada sobre um agitador magnético. Durante um período de duas horas, a amostra foi mantida em contato com a solução sob agitação constante. Após esse tempo, a solução foi transferida para um balão volumétrico com o auxílio de aproximadamente 280 mL de água destilada. O balão foi conectado a um condensador e posto sobre uma manta conforme mostrado na Figura 4.



Figura 4: Sistema balão-condensador utilizado na determinação do teor de lignina.

O aquecimento foi acionado e o tempo de permanência do balão sobre a manta foi de 4 horas, tempo esse contado a partir do momento em que a solução começou a ferver. Em seguida o conteúdo do balão foi colocado sobre um papel de filtro contido em um funil onde teve início a filtração à vácuo até pH 5. Posteriormente, o conjunto amostra/papel de filtro foi seco em forno elétrico à 90°C até peso constante. Com o conhecimento da massa do papel de filtro (MPF), da massa inicial da amostra em análise (MA), da massa do conjunto amostra/papel de filtro após a secagem (MAPS) e do teor de cinzas (TC), o teor de lignina (TL) foi determinado utilizando a Equação 9:

$$TL\% = \left[ \left( \frac{MAPS - MPF}{MA} \right) \cdot 100 \right] - TC\% \quad (9)$$

O teor de lignina corrigido (TLC%) foi calculado através da Equação 10:

$$TLC \% = \frac{TL\% \times [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} \quad (10)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Pré-tratamento

O rendimento mássico foi calculado com o intuito de mensurar a solubilização da fração sólida diante das formas de operação apresentadas na matriz de planejamento experimental. A Tabela 3 abaixo apresenta os rendimentos mássicos determinados a partir da realização dos ensaios de pré-tratamento nas respectivas condições operacionais.

Tabela 3: Resultados obtidos a partir da realização do pré-tratamento ácido

| Ensaio | Concentração do ácido (% v/v) | Tempo (min)         | Rendimento mássico (%) |
|--------|-------------------------------|---------------------|------------------------|
| 1      | 0,5 (-1)                      | 20 (-1)             | 71,55                  |
| 2      | 0,5 (-1)                      | 100 (+1)            | 67,13                  |
| 3      | 2 (+1)                        | 20 (-1)             | 66,01                  |
| 4      | 2 (+1)                        | 100 (+1)            | 62,82                  |
| 5      | 0,18934 (-1,41421)            | 60 (0)              | 72,65                  |
| 6      | 2,310660 (+1,41421)           | 60 (0)              | 64,04                  |
| 7      | 1,25 (0)                      | 3,4315 (-1,41421)   | 70,38                  |
| 8      | 1,25 (0)                      | 116,5685 (+1,41421) | 61,70                  |
| 9      | 1,25 (0)                      | 60 (0)              | 65,53                  |
| 10     | 1,25 (0)                      | 60 (0)              | 63,74                  |

A partir da Tabela 3 observa-se que entre os ensaios que obtiveram um maior rendimento mássico estão aqueles realizados com os menores teores de ácido. Um maior rendimento mássico está atrelado a uma menor solubilização da fração sólida o que pode ser um fator importante para a produção de bioetanol uma vez que essa solubilização pode resultar na formação de inibidores de fermentação (REZANIA et al., 2020). Além disso, ao comparar dois ensaios realizados em um mesmo tempo reacional como os Ensaios 5 e 6, por exemplo, observou-se que a variação da concentração afeta diretamente o rendimento mássico. Aplicando um raciocínio análogo e comparando dois experimentos realizados a mesma concentração, por exemplo, os Ensaios 7 e 8, percebe-se a influência também do tempo reacional. Sendo assim, os dois parâmetros, nas condições operacionais utilizadas, apresenta interferência direta na quantidade de massa solubilizada e, consequentemente, no processo de pré-tratamento. Por outro lado, (CABRAL et al., 2015) realizando o pré-tratamento com a concentração de ácido sulfúrico de 10% e tempos reacionais de 20 e 60 minutos obteve, respectivamente, rendimento mássico de 49,63% e 49,75% o que evidencia,

nesse caso, pouca influência do tempo reacional sobre o rendimento mássico para essa concentração.

## 5.2 Caracterização da casca do coco (*in natura* e pré tratada)

A caracterização da casca do coco foi realizada objetivando a avaliação dos efeitos causados pelo pré-tratamento, bem como para determinar a condição operacional que forneceu a melhor condição para a continuidade do processo, as etapas de hidrólise enzimática e fermentação. A Tabela 4 fornece os teores encontrados na análise da biomassa *in natura*.

Tabela 4: Caracterização da casca do coco *in natura*.

| Parâmetros   | Teor (%) |
|--------------|----------|
| Umidade      | 13,80    |
| Cinzas       | 5,73     |
| Extrativos   | 17,07    |
| Celulose     | 54,31    |
| Hemicelulose | 7,64     |
| Lignina      | 27,66    |

Analisando a Tabela 4, verifica-se que o teor de umidade encontrado foi 13,80%, o que representa um valor favorável, pois o baixo teor evita a proliferação de microorganismos na estrutura vegetal ao longo do processo. Além disso, os teores de cinzas e extrativos determinados foram de 5,73% e 17,07%, respectivamente. Os minerais contidos na amostra configuram as cinzas. Os compostos presentes na biomassa tais como alguns açúcares, ácidos, ésteres, ceras e resinas que não fazem parte da estrutura da parede celular e podem ser removidos por solventes representam os extrativos (MORAIS *et al.*, 2011). Ambos os constituintes, cinzas e extrativos, não são de interesse prático para a produção do bioetanol. Nesse sentido, os teores apresentados na Tabela 4 conferem a casca do coco importantes características visando o seu aproveitamento.

Os teores encontrados de celulose, hemicelulose e lignina foram de 54,31%, 7,64% e 27,66%, respectivamente. A Tabela 5, apresenta a caracterização da casca do coco obtida em trabalhos presentes na literatura.

Tabela 5: Caracterização da casca do coco *in natura* em trabalhos da literatura.

| Autor                            | Parâmetros   | Teor (%) |
|----------------------------------|--------------|----------|
| (BRONZATO, 2021)                 | Cinzas       | 4,56     |
|                                  | Extrativos   | 19,26    |
|                                  | Celulose     | 28,34    |
|                                  | Hemicelulose | 18,09    |
|                                  | Lignina      | 23,21    |
| (GONÇALVES <i>et al.</i> , 2014) | Cinzas       | 4,34     |
|                                  | Extrativos   | 3,27     |
|                                  | Celulose     | 32,88    |
|                                  | Hemicelulose | 26,50    |
|                                  | Lignina      | 26,88    |
| (NOGUEIRA, 2017)                 | Cinzas       | 3,63     |
|                                  | Extrativos   | 16,47    |
|                                  | Celulose     | 32,79    |
|                                  | Hemicelulose | 15,97    |
|                                  | Lignina      | 35,70    |

Comparando o resultado obtido nesse trabalho com os da Tabela 5 é possível observar a proximidade em alguns parâmetros e distanciamento em outros. A diferença entre os valores decorre, provavelmente, da forma de cultivo do coqueiro, no que diz respeito as condições morfoclimáticas, bem como do tempo de colheita do fruto, pois tais fatores influenciarão diretamente nos teores dos constituintes da biomassa.

As Figuras 5,6 e 7 apresentam, respectivamente, os teores de celulose, hemicelulose e lignina das massa pré-tratadas bem como da massa *in natura*.

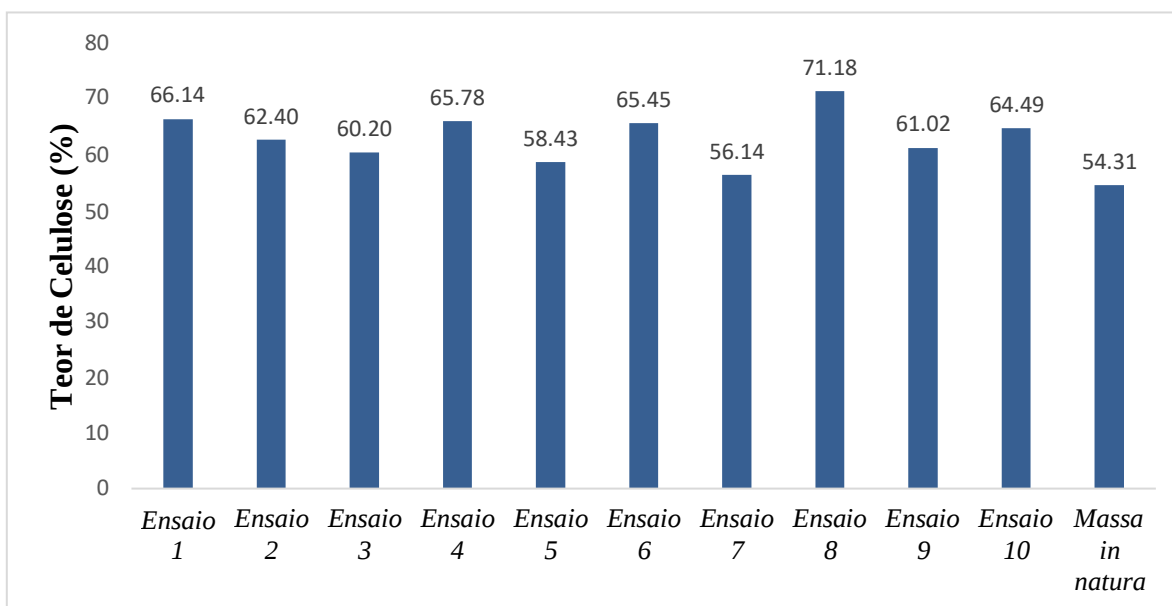


Figura 5: Teor de celulose da casca de coco pré-tratada e *in natura*.

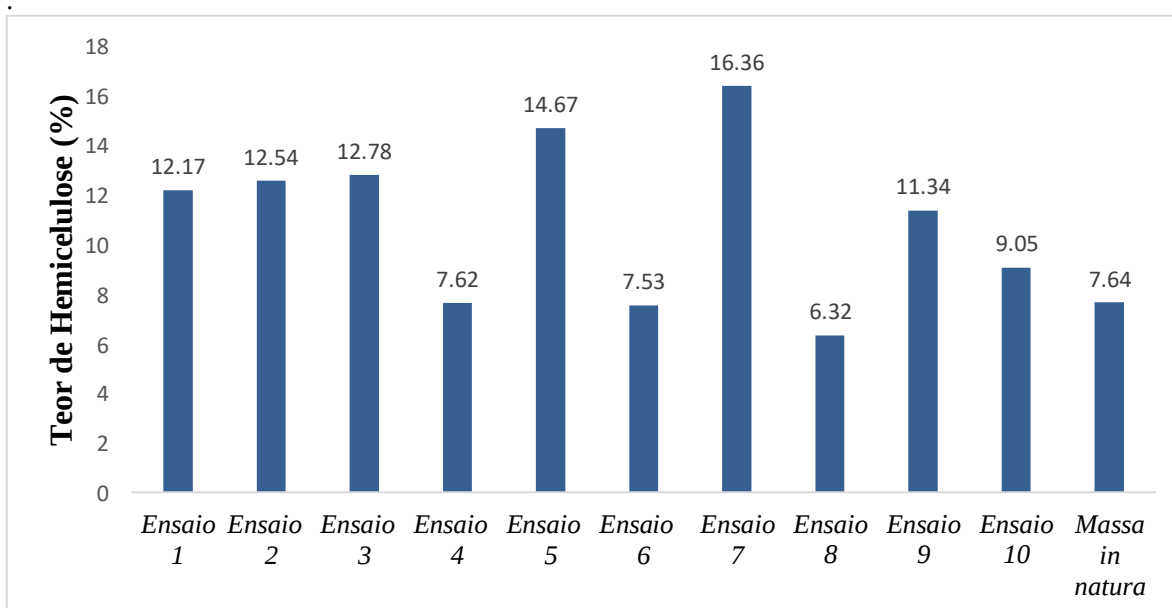


Figura 6: Teor de hemicelulose da casca do coco pré-tratada e *in natura*.

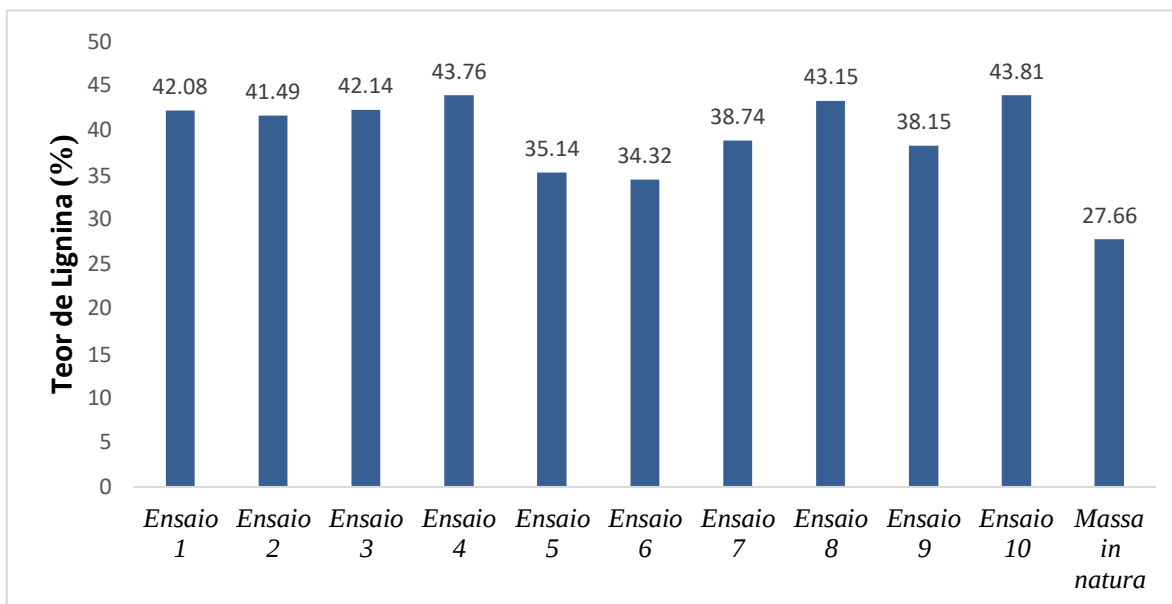


Figura 7: Teor de lignina da casca do coco pré-trada e *in natura*.

A partir da Figura 5 é possível observar que as cascas de coco pré-tratadas apresentam um maior teor de celulose em comparação a biomassa *in natura*. Isso evidencia a eficácia do pré-tratamento ácido nas condições utilizadas, uma vez que a etapa de pré-tratamento objetiva uma maior exposição da celulose. Com relação ao teor de hemicelulose tem-se que, segundo (ZABED *et al.*, 2016), uma das vantagens do pré-tratamento ácido é a solubilização da hemicelulose. Ao analisar a Figura 6, observa-se que a diminuição no teor de hemicelulose ocorreu somente nos Ensaios 4, 6 e 8. Entre tais ensaios encontra-se o que envolveu a maior concentração de ácido utilizada (Ensaio 6), bem como o de maior tempo reacional (Ensaio 8). Assim, a severidade operacional desses três ensaios pode ser uma justificativa para a diminuição do teor de hemicelulose e a não observação de tal acontecimento nos demais ensaios. No que diz respeito a lignina, observa-se, pela Tabela 7, um aumento em seu teor com relação a massa bruta. Esse mesmo comportamento foi observado no trabalho de (CABRAL, 2015) ao realizar o pré-tratamento com ácido sulfúrico, nas condições de 5% (v/v) e 40 minutos, na casca do coco em que o teor de lignina aumentou de 40,10% para 57,70%.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados neste trabalho observa-se que entre os ensaios que obtiveram um maior rendimento mássico estão aqueles realizados com as menores concentrações de ácido da matriz de planejamento experimental o que resulta numa maior integridade da biomassa para os processos subsequentes visando a produção de bioetanol. Além disso, os ensaios de pré-tratamento, nas condições operacionais propostas, foi eficaz uma vez que as cascas pré-tratadas apresentaram um teor de celulose maior em comparação a biomassa *in natura*. Quanto a hemicelulose, foi possível observar a diminuição em seu teor somente em alguns ensaios, sobretudo, naqueles realizados em condições operacionais mais severas. Por fim, com base na análise lignocelulósica, é possível concluir que o modo operacional do Ensaio 8 resultou na condição ótima do pré-tratamento ácido, uma vez que possibilitou um aumento no teor de celulose, uma diminuição no teor de hemicelulose e teor de lignina próximo ao dos demais ensaios.

## **7. PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS**

Realização da hidrólise enzimática da fração sólida a fim de obter açúcares fermentescíveis.

Execução de ensaios de fermentação a partir dos açúcares obtidos na hidrólise da fração sólida.

Avaliação da capacidade fermentativa da fração líquida obtida nos ensaios de pré-tratamento devido a sua elevada quantidade de açúcares, em especial, as pentoses.

Utilizar uma metodologia experimental a fim de determinar a quantidade de inibidores de fermentação originadas pelo pré-tratamento.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALALWAN, H. A.; ALMINSHID, A. H.; ALJAAFARI, H. A. S. Promising evolution of biofuel generations. Subject review. **Renewable Energy Focus**, 28, p. 127-139, 2019/03/01/ 2019.

BOLIVAR-TELLERIA, M.; TURBAY, C.; FAVARATO, L.; CARNEIRO, T. *et al.* Second-Generation Bioethanol from Coconut Husk. **BioMed research international**, 2018, p. 4916497-4916420, 2018.

BORO, M.; VERMA, A. K.; CHETTRI, D.; YATA, V. K. *et al.* Strategies involved in biofuel production from agro-based lignocellulose biomass. **Environmental Technology & Innovation**, 28, p. 102679, 2022/11/01/ 2022.

BRAINER, M. S. d. C. P. Coco: produção e mercado. 2021.

BRONZATO, G. R. F. Avaliação do aproveitamento da casca do coco verde para a produção de etanol 2G. 2021.

CABRAL, M.; ALMEIDA, R.; ABUD, A. J. B. C. E. P. ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO EM FIBRA DA CASCA DE COCO VERDE PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL 2G. 1, n. 2, p. 625-632, 2015.

CABRAL, M. M. S. Aproveitamento da casca do coco verde para a produção de etanol de segunda geração. 2015.

CHEAH, W. Y.; SANKARAN, R.; SHOW, P. L.; TG. IBRAHIM, T. N. B. *et al.* Pretreatment methods for lignocellulosic biofuels production: current advances, challenges and future prospects. **Biofuel research journal**, 7, n. 1, p. 1115-1127, 2020.

CHEN, J.; ZHANG, B.; LUO, L.; ZHANG, F. *et al.* A review on recycling techniques for bioethanol production from lignocellulosic biomass. **Renewable & sustainable energy**

**reviews**, 149, p. 111370, 2021.

DAS, N.; JENA, P. K.; PADHI, D.; KUMAR MOHANTY, M. *et al.* A comprehensive review of characterization, pretreatment and its applications on different lignocellulosic biomass for bioethanol production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2021/03/11 2021.

DEVI, A.; SINGH, A.; BAJAR, S.; PANT, D. *et al.* Ethanol from lignocellulosic biomass: An in-depth analysis of pre-treatment methods, fermentation approaches and detoxification processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9, n. 5, p. 105798, 2021/10/01/ 2021.

FONTES, H. R.; FERREIRA, J. M. S. A cultura do coco. 2006.

GONÇALVES, F. A.; RUIZ, H. A.; NOGUEIRA, C. d. C.; SANTOS, E. S. d. *et al.* Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies. **Fuel (Guildford)**, 131, p. 66-76, 2014.

MANKAR, A. R.; PANDEY, A.; MODAK, A.; PANT, K. K. Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. **Bioresource Technology**, 334, p. 125235, 2021/08/01/ 2021.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. d. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimento para análise lignocelulósica. 2011.

MORAIS, W. G.; PACHECO, T. F.; CORRÊA, P. S.; MARTINS, A. A. *et al.* Acid pretreatment of sugarcane biomass to obtain hemicellulosic hydrolysate rich in fermentable sugar. **Energy Reports**, 6, p. 18-23, 2020/12/01/ 2020.

NOGUEIRA, C. d. C. **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. -, Brasil.

PANAHI, H. K. S.; DEHHAGHI, M.; KINDER, J. E.; EZEJI, T. C. A review on green liquid fuels for the transportation sector: a prospect of microbial solutions to climate change. **Biofuel Research Journal**, 6, n. 3, p. 995-1024, 2019.

REZANIA, S.; ORYANI, B.; CHO, J.; TALAIEKHOZANI, A. *et al.* Different pretreatment technologies of lignocellulosic biomass for bioethanol production: An overview. **Energy (Oxford)**, 199, p. 117457, 2020.

SAWARKAR, A. N.; KIRTI, N.; TAGADE, A.; TEKADE, S. P. Bioethanol from various types of banana waste: A review. **Bioresource Technology Reports**, 18, p. 101092, 2022/06/01/ 2022.

SIDANA, A.; YADAV, S. K. Recent developments in lignocellulosic biomass pretreatment with a focus on eco-friendly, non-conventional methods. **Journal of cleaner production**, 335, p. 130286, 2022.

SIQUEIRA, L.; ARAGÃO, W.; TUPINAMBÁ, E. A introdução do coqueiro no Brasil. Importância histórica e agrônômica, 24P, 2002. Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documentos, 47.

TAPPI. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. 1997, 4 p.

TAPPI. T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 2002, 5 p.

ZABED, H.; SAHU, J. N.; BOYCE, A. N.; FARUQ, G. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. **Renewable & sustainable energy reviews**, 66, p. 751-774, 2016.