



III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência
e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

SOLUBILIDADE DA BIOMASSA DA FIBRA DO COCO (Cocos nucifera L.) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NaOH

Renata Duque Sistons¹

Natália Dias de Souza¹

Gabriela Fontes Mayrinck Cupertino¹

Ana Carolina Lindolfo de Oliveira¹

Ananias Francisco Dias Júnior²

Isabella Dias de Carvalho¹

¹ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

² Universidade de São Paulo



SOLUBILIDADE DA BIOMASSA DA FIBRA DO COCO (*Cocos nucifera* L.) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NaOH

Resumo: Este trabalho teve por objetivo verificar a solubilidade da biomassa das fibras do mesocarpo da espécie *Cocos nucifera* L., frente a diferentes concentrações de hidróxido de sódio. Esta metodologia atende o pressuposto que a fibra do coco pode ser utilizada para a produção de bioetanol ou de outros produtos sustentáveis. Da casca foi selecionada a fibra e descartado o tecido parenquimatoso. O material fibroso foi moído, separado por diferença de densidade em água, seco e em seguida, extraído com ciclo hexano, acetato de etila, metanol e água destilada. Foram testadas as soluções de NaOH a 1%, 2%, 3%, 4% e 5%. Após estes procedimentos foi realizado o teste de lignina de Klason. Foi aplicado a Análise de Variância e o Teste de Tuckey nos resultados referentes ao peso antes e após os tratamentos alcalinos, que foi observada diferença significativa entre si, exceto os de 4 e 5%. Os resultados apresentaram uma diminuição gradativa referente à lignina de Klason conforme o aumento da concentração de NaOH na solução, exceto nas amostras com concentração a 1%, onde a degradação se pronunciou de forma mais intensa.

Palavras-chave: Mesocarpo, lignina, biomassa.

SOLUBILITY OF COCONUT FIBER BIOMASS (*Cocos nucifera* L.) MS DIFFERENT CONCENTRATIONS OF NaOH

Abstract: This study aimed to verify the solubility of biomass of *Cocos nucifera* L. mesocarp fibers with different concentrations of sodium hydroxide. This methodology meets the assumption that the coconut fiber may be used for the production of bioethanol or other organic products. From the bark fiber was selected and the parenchymal tissue was discarded. The fiber material was ground, separated by difference in density in water, dried and then extracted with cyclohexane, ethyl acetate, methanol and distilled water. The NaOH solutions were tested at 1%, 2%, 3%, 4% and 5%. After these step the Klason lignin. Results of Klason lignin showed a gradual decrease with increasing NaOH concentration in the solution, except for the samples with concentration 1%, where degradation pronounced more strongly.

Keywords: Mesocarp, lignin, biomass.

1.INTRODUÇÃO

Atualmente o Brasil ocupa uma posição privilegiada na produção de biomassa lignocelulósica no cenário mundial e entre essas fontes de biomassa destacam-se as culturas agrícolas e florestais, além dos seus resíduos. Esses biorrecursos tem sido alvo de várias pesquisas para produção de bioenergia de uma forma altamente sustentável, principalmente para a produção do etanol celulósico (ZHU *et al.*, 2010).

Uma das biomassas mais importantes é a casca do coco da espécie *Cocos nucifera* L. (monocotiledônea), da família Arecaceae (SANTOS *et al.*, 2013), que se destaca em sua utilização nos trópicos como um fruto tradicional. É considerada uma das 20 espécies vegetais mais importantes, que produz grande quantidade de resíduo a partir de sua casca (ROSA *et al.*, 2002).



III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência
e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

As cascas de coco maduro são comumente utilizadas como combustível de caldeiras e, quando processadas, suas fibras são usadas como manufaturas de tapetes, esteiras e outros produtos (ROSA *et al.*, 2002). A cultura do coqueiro é responsável pela geração de renda, alimentação e produção de mais de 100 produtos em mais de 86 países, são tantos os usos que por muitas vezes o coqueiro é denominado “Árvore da Vida” (ERHARDT *et al.*, 1976; FERREIRA *et al.*, 1998).

No Brasil, a área total plantada existente na região Nordeste apresenta cerca de 82,28% do seu total de plantação de coco e 69,25% do valor total do coco produzido em todo o País, colocando-o como quarto maior produtor de coco no mundo (CORREA, 2015). Segundo a Embrapa, a coco cultura gera emprego e renda para mais de 500 mil pessoas envolvidas diretamente no processo, além dos inúmeros empregos indiretos gerados ao longo da cadeia produtiva nacional.

Cerca de 2 bilhões de frutos (FAO, 2013), são produzidos anualmente no Brasil, cuja casca constitui cerca de 57% do mesmo (percentual que varia de acordo com o clima, solo, manejo e variedade utilizada), com rendimento médio de aproximadamente 30% de fibra e 70% de pó no processo industrial. São gerados cerca de 804.218 t de casca de coco no Brasil por ano, que depois de processadas, resultariam em 241.265 t de fibra e 562.953 t de pó (CORREA, 2015). Só na região Nordeste, segundo o IBGE (2009), são produzidos cerca de 729 mil toneladas de resíduos de casca de coco por ano. Contudo, a maior parte destes são incinerados nos locais onde é realizado o descascamento do fruto ou é jogado no lixo.

Devido ao seu alto potencial para utilização na indústria e na agricultura, diversos estudos sobre a utilização dos resíduos do coco estão sendo desenvolvidos. Um desses estudos é o pré-tratamento da biomassa para melhor rendimento e acessibilidade enzimática durante o processo de obtenção de bioetanol. Entre esses tratamentos estão os por oxidação usando peróxido de hidrogênio, ozônio, tratamento ácido e tratamento alcalino. Nesse sentido, a solubilidade da lignina é um dos fatores mais importantes para definir as melhores condições que levam ao maior rendimento do produto celulósico.

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi verificar o grau solubilidade da biomassa das fibras do mesocarpo do coco da *Cocos nucifera L.*, frente as diferentes concentrações de hidróxido de sódio em meio aquoso, haja visto o interesse de utilizar biomassa vegetal para a produção de biocombustível e para outras finalidades.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para este estudo, foram utilizados 30 cocos verdes retirados de um mesmo povoamento, em um sítio localizado no município de Itaguaí, Rodovia Prefeito Abeilard Goulart de Souza, nº 680. Após a retirada dos cocos, estes foram encaminhados para processamento no Laboratório de Química da Madeira (LQM), no Instituto de Floresta (IF), na UFRRJ, Seropédica, RJ.

Inicialmente, separou-se o mesocarpo do endocarpo manualmente, descartando-se o epicarpo com facão. O mesocarpo foi seco ao ar livre por sete dias, após esse período, estando completamente seco, foi moído em um moinho de martelo. Em seguida, foi separada mecanicamente a fibra e o parênquima, por meio do jogo de peneiras, e colocadas em um Becker com água destilada para a separação por diferença de densidade (Figura 1). As fibras que ficaram ao fundo do Becker foram separadas e secas ao ar livre, e depois, separadas com pinça para a retirada dos possíveis resíduos.

REALIZAÇÃO



APOIO



ORGANIZAÇÃO





Figura 1: Fibras separadas de parênquima por diferença de densidade em água destilada.

2.1 Preparações da amostra livre de extrativos

Para a obtenção do material livre de extrativos foi realizada uma extração a quente com soxhlet com os solventes ciclohexano, acetato de etila, metanol e água destilada, respectivamente, por 24 horas cada (ABREU *et al.*, 2006).

2.2 Solubilidade em hidróxido de sódio (NaOH)

As amostras de fibra foram submetidas ao procedimento de solubilidade em NaOH (ABREU *et al.*, 2006), onde 1g de material seco foi colocado em erlenmeyer com 50 ml de solução de hidróxido de sódio 1%, agitando com bastão de vidro. As amostras reacionais foram cobertas com vidro de relógio e colocadas em banho-maria a aproximadamente 90°C por 60 minutos, sendo agitadas com bastão de vidro nos primeiros 10, 15 e 20 minutos. As amostras foram transferidas para um funil de placa sinterizada e lavada com 100mL de água quente, e em seguida foram adicionados 25mL de ácido acético 10% e mantidas por 1 minuto antes da sua remoção. Após este procedimento, as amostras foram lavadas com água destilada até ficarem completamente livres do ácido, e colocadas em estufa à 105°C até peso constante e então pesadas.

Este procedimento foi repetido com solução de NaOH 2%, 3%, 4% e 5% com cinco repetições para cada tratamento.



2.3 Teores de Lignina

Para a determinação do teor de lignina, as amostras anteriormente solubilizadas em NaOH 1, 2, 3, 4 e 5% e a amostra controle, foram submetidas ao procedimento de lignina de Klason. Sendo, desta forma, pesados, aproximadamente, 300mg de amostra seca e livre de extrativos e tratada com 3mL de ácido sulfúrico 72%. As amostras foram homogeneizadas durante 1 minuto e conservadas por 1 hora entre 25 e 30°C em banho maria, sendo em seguida diluído em 84mL de água destilada, permanecendo em refluxo por 4 horas. Logo após, o material foi lavado com 500 mL de água destilada quente, em um funil de placa sinterizado, previamente tarado e identificado, em seguida levado à estufa a 103°C durante 24 horas. Após este período foi realizada uma nova pesagem (EFFLAND, 1977). Foram realizados duas repetições por amostra.

2.4 Análise de variância

Os dados obtidos de peso das amostras após o tratamento com NaOH foram submetidos à análise de variância, sendo avaliados pelo teste f de significância e pelo teste de Tuckey, que tem como base a diferença mínima significativa, representada pela equação 1.

$$\Delta(\alpha) = q\alpha\sqrt{QM Re \frac{s}{r}}$$

Equação 1. Diferença mínima significativa.

Onde:

$q\alpha$ = é o valor da amplitude estudatizada, cujo o valor é encontrado em tabelas, em função do número de tratamentos e do número de grau de liberdade do resíduo, ao nível α de probabilidade (5%);

s = é a estimativa do desvio padrão residual (erro experimental);

r = número de repetições

A diferença mínima significativa foi comparada com o contraste entre as médias.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Estatística

Os dados de solubilidade em hidróxido de sódio apresentaram f de significância maior que o f crítico, demonstrando que há diferença significativa entre os tratamentos de NaOH.



De acordo com o teste de Tuckey, a diferença mínima significativa entre as médias (DMS) deve ser de 0,012522. A tabela 1 mostra o contraste, ou seja, a diferença entre as médias dos tratamentos, e a tabela 2 mostra que médias seguidas de mesma letra não possuem diferença significativa entre si, ou seja, os tratamentos com NaOH 4 e 5% são estatisticamente similares, e que o tratamento com NaOH 1% se mostrou menor perda de massa.

Tabela 1. Contraste entre as médias dos pesos dos tratamentos de solubilidade em NaOH.

q	4,23
DMS	0,012522
m1-m2	0,0136
m2-m3	0,0932
m3-m4	0,0654
m4-m5	0,0118

Tabela 2. Médias dos pesos entre os tratamentos de solubilidade em NaOH.

Amostra	Média	
NaOH 1%	0,8726	a
NaOH 2%	0,859	b
NaOH 3%	0,7658	c
NaOH 4%	0,7004	d
NaOH 5%	0,6886	d

3.2 Solubilidade em meio alcalino

A Figura 2, apresenta os valores encontrados para os teores de lignina na amostra controle e para as tratadas com soluções de concentrações de NaOH crescente. AGUSTRIYANTO *et al.* (2012), reporta que o aumento da concentração de NaOH diminui o teor de lignina da parede celular das fibras. Esta afirmação coaduna com os resultados alcançados no experimento realizado.

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina das fibras do coco são afetados pelo tratamento alcalino. A diminuição significativa no teor de lignina é acompanhada com aumento posterior do teor de celulose, quando a fibra é submetida aos tratamento com NaOH 3,5%, e de NaOH 5%. (SHUAIB *et al.* 2015)



Figura 2. Teores de ligninas das amostras tratadas com NaOH.

As variações observadas podem ser explicadas pelo efeito hidrolítico das concentrações de NaOH nas soluções. Todavia, o valor encontrado para o tratamento com 1% de NaOH levou a um teor de lignina inferior aos demais teores, pressupondo que a solução em sódio 1% apresenta maior mobilidade intracelular, permitindo um maior nível de ação hidrolítica nos constituintes da parede celular ou a heterogeneidade da lignina na parede celular onde permitiu tornar a solubilidade aparentemente não propícias nas regiões moleculares ricas em subestruturas com menor nível de OH livre.

O valor médio do teor de lignina mostrou um acréscimo gradativo maior na solução com NaOH 2% quando comparado aos outros tratamentos com que tinham maiores concentrações de solução alcalina.

A figura 3 mostra uma proposta de mecanismo da dissolução do bloco polimérico da lignina que protege a celulose. Esse esquema mostra que a lignina e a hemicelulose possuem uma grande importância na proteção da cadeia celulósica. Como hipótese pode ser sugerido que o teor de OH livre na unidade guaiacila da lignina pode representar a chave da solubilização da lignina na parede celular. Desta forma, a composição de uma lignina de fibra, vaso, parênquima e lamelas entre as células, podem se comportar diferentemente em nível de solubilidade com NaOH, tendo em vista que esses elementos e lamelas possuem razão de unidade guaiacila: siringílica diferentes. A presença de unidade siringila em mais alta concentração do que unidade guaiacila representa menor número de hidroxila no estado livre, sendo incapaz de ser ionizada por NaOH (HIGUCHI, 1984; ABREU et al, 1999).

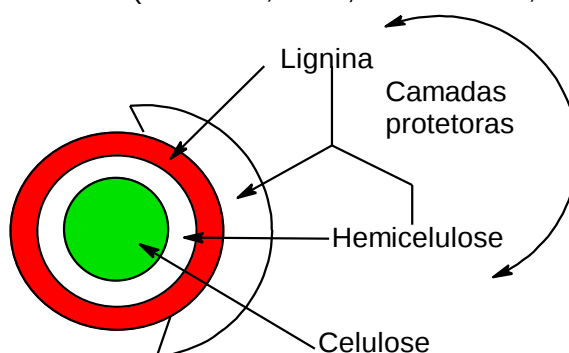


Figura 3. Atuação da lignina e da hemicelulose com agente na proteção da celulose.



4. CONCLUSÕES

Os tratamentos alcalinos realizados apresentaram um nível de degradação da lignina, sendo essa maior na solução de NaOH 1%, 4% e 5%.

Isso pode contribuir para o melhor aproveitamento da biomassa (Fibra do coco) no contexto da produção de biocombustível, entretanto deve ser considerado alguns parâmetros (teor de metoxila, composição química e estrutura molecular) que interferem na solubilidade da biomassa. Já para a utilização em compósitos, o tratamento com concentração NaOH 2% se mostrou mais recomendado, uma vez que mantém maior integridade da lignina.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, H. S., NASCIMENTO, A. M.; MARIA, M. A. Lignin structure and wood properties, **Wood and Fiber Science**, v. 31, n. 4, 426-433, 1999.

ABREU, H. S.; CARVALHO, A. M.; MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; SILVA, H. R.; SOUZA, K. C. A.; AMPARADO, K. F.; CHALITA, D. B. Métodos de análise em química da madeira, **Floresta e ambiente**, 2006, 20p.

AGUSTRIYANTO, R., A. FATMAWATI, Y. LIASARI, "Study of Enzymatic Hydrolysis of Dilute Acid Pretreated Coconut Husk", **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, 2012. 7(2): 137-141

CORREIA, M. U. Outras Utilidades da Casca de Coco. EMBRAPA. AGEITEC Agência Embrapa de Informação Tecnológica.- S/d. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000gm3gfso402wx5ok0f7mv200iw4wi1.html#>> Acesso em: 04 jun. 2015.

ERHARDT, T. et al. Curso Técnico Têxtil — Física e Química Aplicada — Fibras Têxteis — Tecnologia. São Paulo: Pedagógica e Universitária Ltda / EDUSP; Universidade de São Paulo, 1976. 88 p. v.1.

FAO. FAOSTAT 2013. Disponível em: <<http://www.fao.org/statistics/en/>>. Acesso em: 23 de maio de 2015.

FERREIRA, J.M.S.; WARWICK, D.R.N.; SIQUEIRA, L.A. A cultura do coqueiro no Brasil. 2. ed. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1998. 292 p.

HIGUCHI, T. Biosynthesis and biodegradation of Wood components, **Academic Press**. Inc. 667p. 1985.

ROSA, M. de F.; et al. Utilização da casca de coco como substrato agrícola. **Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical**, 2002. 24 p. (Documentos, 52).

SHUAIB M. L., MOHAMED H. I., ABDUL J. L. Delignification of Coconut Husk by Microwave Assisted Chemical Pretreatment. **Advances in Environmental Biology**, 9(1) Pages: 1-5, 2015.



III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência
e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

ZHU, J. Y.; PAN, X. J. Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: technology and energy consumption evaluation. **Bioresource technology**, v. 101, n. 13, p. 4992-5002, 2010.



REALIZAÇÃO



APOIO



ORGANIZAÇÃO

