



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA - FT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS – PPGCEM

**OBTENÇÃO DE CELULOSE E NANOCELULOSE A PARTIR DE
RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE COCO (*Cocos nucifera*) PRÉ-
TRATADO POR HIDRÓLISE SUBCRÍTICA**

GABRIELA ALMEIDA BRAGATO

MANAUS - AM

2021

GABRIELA ALMEIDA BRAGATO

**OBTENÇÃO DE CELULOSE E NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUO DO
BENEFICIAMENTO DE COCO (Cocos nucifera) PRÉ-TRATADO POR HIDRÓLISE
SUBCRÍTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Linha de pesquisa: Propriedades físicas, mecânicas e modelagem de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade

Coorientador: Prof. Dr. Ederson Rossi Abaide

MANAUS - AM

2021

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B813o Bragato, Gabriela Almeida
Obtenção de celulose e nanocelulose a partir de resíduo do beneficiamento de coco (cocos nucifera) pré-tratado por hidrólise subcrítica / Gabriela Almeida Bragato . 2021
87 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Jean Carlos Silva Andrade
Coorientador: Ederson Rossi Abaide
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Hidrólise subcrítica. 2. Casca de coco. 3. Estrutura lignocelulósica. 4. Celulose. 5. Nanocelulose. I. Andrade, Jean Carlos Silva. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

GABRIELA ALMEIDA BRAGATO

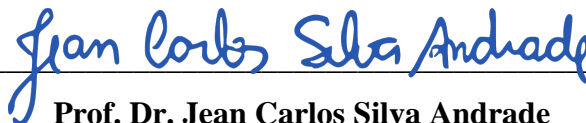
**OBTENÇÃO DE CELULOSE E NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUO DO
BENEFICIAMENTO DE COCO (Cocos nucifera) PRÉ-TRATADO POR HIDRÓLISE
SUBCRÍTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Linha de pesquisa: Propriedades físicas mecânicas e modelagem de materiais.

Aprovado em 25 de novembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade
Universidade Federal do Amazonas



Profa. Dra. Virginia Mansanares Giacon
Universidade Federal do Amazonas



Prof. Dr. Flávio Dias Mayer
Universidade Federal de Santa Maria

Dedico esta dissertação aos meus grandes exemplos, meus pais, Sergio Luiz Maronez Bragato e Daniela Almeida Bragato, minha irmã Carolina Almeida Bragato e ao meu esposo Raphael Franco da Luz pelo companheirismo, amor e paciência.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Sergio e Daniela, por todo incentivo, paciência e amor incondicional que, mesmo de longe, sempre se fizeram presentes, vocês são minha base, porto seguro e inspiração.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade, pelos ensinamentos, oportunidade e disponibilidade.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Ederson Rossi Abaide, pela constante orientação, dedicação, confiança e incentivo, muito obrigada.

Aos professores Prof. Dr. Giovani Leone Zobot, Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres e Prof. Dr. Flávio Dias Mayer, por me proporcionarem toda a infraestrutura e disponibilidade para que fosse possível a execução dos ensaios e análises necessárias deste estudo.

Em especial à minha irmã Carolina, por sempre acreditar em mim e me ouvir. Você é a minha força e coragem, agradeço, do fundo do meu coração, por todos esses anos de amizade e apoio, o teu suporte foi essencial.

Aos colegas Crisleine Draszewski, Mateus Ferreira, Natanael Rosa e Jefferson Fagundes, pelo auxílio nas atividades laboratoriais e por todo conhecimento passado.

Ao meu esposo Raphael, pelo amor, companheirismo e apoio nesta jornada, obrigada por sempre estar do meu lado independente das circunstâncias.

As minhas amigas, Eliara, Thais e Elvira, por me estenderem a mão, ajudarem nos momentos em que mais precisei e por serem a minha família em Manaus. Obrigada por tudo!

À Universidade Federal do Amazonas e a Universidade Federal de Santa Maria por proporcionarem dias de aprendizagem e pelo suporte na realização dos ensaios necessários.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Amazonas, pelo apoio financeiro.

*“O êxito da vida não se mede pelo
caminho que você conquistou, mas sim
pelas dificuldades que superou no
caminho”.*

(Abraham Lincoln)

RESUMO

Novas mudanças na indústria vêm sendo estudadas a fim de acomodar a introdução de novos materiais e processos de fabricação que atendam às novas demandas econômicas e ambientais. A utilização de materiais lignocelulósicos torna-se uma opção atrativa para as indústrias que buscam um desenvolvimento sustentável, uma vez que são fontes renováveis, biodegradáveis e de baixo custo. Converter biomassas lignocelulósicas em componentes químicos de interesse e, a partir deles gerar novos produtos, vêm sendo foco de muitas pesquisas. Nesse cenário, a presente pesquisa utilizou a casca de coco *in natura*, submetida ao processo de hidrólise com água subcrítica com a finalidade de obter, a partir da fração líquida hidrolisada, açúcares fermentescíveis e, do resíduo sólido, a celulose e nanocelulose. Para o pré-tratamento por hidrólise subcrítica, as variáveis estudadas foram temperaturas de 200, 230 e 260°C, razão mássica água/sólidos de 10 e 20, pressão de 15 MPa e tempo de reação total de 15 minutos. A temperatura de 260°C e vazão de 20 mL/min foi a que apresentou maior rendimento de açúcares redutores de $4,70 \pm 0,64$ g/100g de casca de coco. A partir da análise termogravimétrica e a derivada dos termogramas (DTG), foram determinados os teores de celulose, hemicelulose e lignina presentes na amostra *in natura* e daquelas que foram submetidas ao pré-tratamento, onde foi possível verificar que os sólidos remanescentes ainda possuíam quantidades relevantes de celulose, demonstrando a possibilidade de reutilização. Dos resíduos remanescentes do tratamento subcrítico, obteve-se a celulose, através do processo de branqueamento e, os nanocristais de celulose (CNC) por meio da hidrólise ácida. Pode-se concluir, através da espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX), o eficiente isolamento da celulose e nanocelulose, que puderam ser obtidas com elevada cristalinidade. Portanto, os resíduos provenientes da casca de coco *in natura* possuem potencial de reutilização, em uma vasta gama de aplicações, tornando-se uma opção atrativa, promovendo o uso racional dos recursos naturais.

Palavras-chave: hidrólise subcrítica, casca de coco, estrutura lignocelulósica, celulose, nanocelulose.

ABSTRACT

New changes in the suppliers industry are being studied in order to insert the introduction of new materials and manufacturing processes that meet new efficiency and environmental demands. The use of lignocellulosic materials becomes an attractive option for industries that seek sustainable development, since they are renewable, biodegradable and low cost sources. Converting lignocellulosic biomass into chemical components of interest and, from them generating new products, have been the focus of many researches. In this scenario, the present research used *in natura* coconut husk, submitted to the hydrolysis process with subcritical water in order to obtain, from the hydrolyzed liquid fraction, fermentable sugars and, from the solid residue, cellulose and nanocellulose. For the pretreatment by subcritical hydrolysis, the studied variables were temperatures of 200, 230 and 260°C, water/solids mass ratio of 10 and 20, pressure of 15 MPa and total reaction time of 15 minutes. The temperature of 260°C and flow rate of 20 mL/min showed the highest yield of reducing sugars of 4.70 ± 0.64 g/100g of coconut shell. From the thermogravimetric analysis and the derivative of thermograms (DTG), the contents of cellulose, hemicellulose and lignin present in the *in natura* sample were determined and they were submitted to pre-treatment, where it was possible to verify that the remaining residues still had cellulose, demonstrating a possibility of reuse. From the remaining residues of the subcritical treatment, cellulose was obtained through the bleaching process and the cellulose nanocrystals (CNC) through acid hydrolysis. It can be concluded, through Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR) and X-ray diffraction (DRX), the efficient isolation of cellulose and nanocellulose, which could be obtained with high crystallinity. Therefore, residues from *in natura* coconut shell have potential for reuse in a wide range of applications, making it an attractive option, promoting the rational use of natural resources.

Keywords: subcritical hydrolysis, coconut husk, lignocellulosic structure, cellulose, nanocellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do coco maduro	21
Figura 2 - Estrutura típica dos materiais lignocelulósicos.....	23
Figura 3 - Estrutura das fibras de celulose	27
Figura 4 - Fluxograma da metodologia desenvolvida	40
Figura 5 - (a) Casca de coco maduro <i>in natura</i> ; (b) biomassa moída; (c) moinho de facas e (d) grade de separação granulométrica	42
Figura 6 - Unidade de hidrólise subcrítica.....	47
Figura 7 - Amostras submetidas ao método DNS (ácido 3,5-Dinitrosalicílico).....	49
Figura 8 - Etapas de extração da celulose: (a) amostra no agitador; (b) banho de gelo; (c) celulose após centrifugação e (d) celulose seca.....	50
Figura 9 - Etapas de extração da nanocelulose: (a) amostras após sonicação no saco de diálise; (b) nanocelulose no liofilizador e (c) nanocelulose seca	51
Figura 10 - Perfil cinético de AR da casca de coco maduro hidrolisados a 15 MPa nas diferentes condições	54
Figura 11 - Massa residual da casca de coco obtida após o processo de hidrólise subcrítica	57
Figura 12 - Espectros de FTIR da casca de coco <i>in natura</i> e submetidas a hidrólise subcrítica. (a) faixa de número de onda de 4000 a 500 exibindo todos os ensaios; (b) faixa de número de onda de 4000 a 2000 para os ensaios com R-10; (c) faixa de número de onda de 4000 a 2000 para os ensaios com R-20; (d) faixa de número de onda de 2000 a 500 para os ensaios com R-10 e (e) faixa de número de onda de 2000 a 500 para os ensaios com R-20	59
Figura 13 - Difractogramas de raios-X da casca de coco <i>in natura</i> e tratadas pelo processo de hidrólise subcrítica nas diferentes condições.....	62
Figura 14 - Curvas TGA da casca de coco <i>in natura</i> e dos resíduos remanescentes do processo de hidrólise subcrítica sob diferentes condições.....	63
Figura 15 - Curvas DTG da casca de coco <i>in natura</i> e dos resíduos remanescentes do processo de hidrólise subcrítica sob diferentes condições.....	64
Figura 16 - Espectros de FTIR da celulose extraída da casca de coco <i>in natura</i> e dos resíduos remanescentes da hidrólise com água subcrítica.....	68
Figura 17 - Difractogramas de raios-X da celulose obtida da casca de coco <i>in natura</i> e dos resíduos do processo de hidrólise subcrítica	70
Figura 18 - Espectros de FTIR da nanocelulose extraída da casca de coco <i>in natura</i> e dos resíduos remanescentes da hidrólise com água subcrítica.....	71
Figura 19 - Difractogramas de raios-X da nanocelulose obtida da casca de coco <i>in natura</i> e dos resíduos do processo de hidrólise subcrítica	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Síntese de estudos realizados acerca da conversão de diferentes tipos de biomassas.....	38
Tabela 2 - Condições estudadas no ensaio de hidrólise subcrítica.....	48
Tabela 3 - Rendimento de açúcares redutores em base úmida ao final do processo de hidrólise com água subcrítica da casca de coco	53
Tabela 4 - Composição química das amostras estudadas a partir a integração das áreas dos picos pela análise DTG	65
Tabela 5 - Índice de cristalinidade das amostras estudadas.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

ABRASCOCO – Associação Brasileira de Produtores de coco

AR – Açúcares redutores

CNC – Nanocristal de celulose

CNF – Nanofibrila de celulose

DRX – Difractometria de Raios-X

DTG – Termogravimetria derivada

FTIR – Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NC – Nanocelulose

TGA – Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. OBJETIVO GERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1. COCO MADURO.....	19
3.2. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	22
3.2.1. Celulose	24
3.2.2. Nanocelulose	26
3.3. PROCESSAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DE PRODUTOS	28
3.3.1. Produção de Biocombustíveis	28
3.3.2. Hidrólise Subcrítica	30
3.3.3. Extração Celulose	34
3.3.4. Extração Nanocelulose	36
3.4. ESTADO DA ARTE	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. PREPARO DE AMOSTRAS	41
4.2. ANÁLISE CENTESIMAL	42
4.3. DETERMINAÇÃO DE EXTRATIVOS	43
4.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	44
4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	44
4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	45
4.7. HIDRÓLISE SUBCRÍTICA.....	46
4.8. DETERMINAÇÃO DOS AÇÚCARES REDUTORES TOTAIS	48
4.9. EXTRAÇÃO CELULOSE	49
4.10. EXTRAÇÃO NANOCELULOSE.....	50
4.10.1. Nanocristais de celulose – CNC's	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	52
5.2. RENDIMENTO AÇÚCARES REDUTORES	53
5.3. PERFIL CINÉTICO DE AÇÚCARES REDUTORES	54
5.4. MATERIAL SÓLIDO RESIDUAL	56

5.5. GRUPOS FUNCIONAIS DA CASCA DE COCO <i>IN NATURA</i> E RESÍDUOS DA HIDRÓLISE.....	58
5.6. ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DA CASCA DE COCO <i>IN NATURA</i> E RESÍDUOS DA HIDRÓLISE	61
5.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DA CASCA DE COCO <i>IN NATURA</i> E RESÍDUOS DA HIDRÓLISE	63
5.8. GRUPOS FUNCIONAIS DA CELULOSE EXTRAÍDA.....	66
5.9. ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DA CELULOSE EXTRAÍDA.....	68
5.10. GRUPOS FUNCIONAIS DA NANOCELULOSE EXTRAÍDA	71
5.11. ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DA NANOCELULOSE EXTRAÍDA	72
6. CONCLUSÃO	76
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	78
REFERÊNCIAS	79

1. INTRODUÇÃO

Os materiais lignocelulósicos possuem baixo custo, representam uma fonte renovável, abundante e estão localmente disponíveis em muitos países, tornando-se uma alternativa ambientalmente correta e sustentável para uma infinidade de aplicações (SILVEIRA, 2018). A utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia gera graves consequências ambientais, além desses recursos não serem renováveis. Portanto, o emprego de matérias-primas, provenientes de resíduos agrícolas lignocelulósicos gerados em indústria de alimentos, por exemplo, oferece fontes renováveis de energia que, sem dúvidas, são a chave para um modelo de abastecimento mais sustentável (PRADO *et al.*, 2016).

No entanto, o uso de alguns materiais naturais mais conhecidas como bagaço de cana-de-açúcar, coco, sisal e demais biomassas lignocelulósicas, têm-se limitado principalmente à produção de tecidos, cordas e tapetes (SAVASTANO *et al.*, 2016). As fibras de coco possuem a maior resistência e tenacidade dentre as fibras naturais encontradas podendo ser processadas até se tornarem produtos de maior valor agregado com amplas possibilidades de aplicações na engenharia (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016). A casca do coco possui uma alta concentração de lignina, de 40 a 46%, e um percentual considerado médio de celulose, 33 a 40%, conferindo-lhe um comportamento singular diante das demais fibras naturais utilizadas (CABRAL, 2015).

Desse modo, as biomassas lignocelulósicas têm potencial de serem empregadas em biorrefinarias para conversão em diversos produtos químicos. Essas, tiveram seu conceito desenvolvido com base em uma analogia à refinaria de petróleo bruto. Dos biocombustíveis, derivados de biomassas, o bioetanol é considerado o mais econômico e eficaz, representando uma das fontes de energia renováveis mais importantes (CELIK TAS *et al.*, 2019). Em virtude disso, o interesse por processos de transformação de biomassas lignocelulósicas e seus resíduos em fontes energéticas tornam-se importantes visando o aproveitamento eficiente das fibras vegetais (AGRIZZI, 2017).

Uma alternativa empregada para separar os componentes químicos da biomassa lignocelulósica é por meio do processo de hidrólise, que pode ser por meio de enzimas, rota ácida, solventes verdes, ou tecnologias ambientalmente amigáveis. A escolha do processo a ser executado está baseado na avaliação dos níveis de separação necessários, custos e finalidade (SANTIAGO; RODRIGUES, 2017). A hidrólise subcrítica, considerada ambientalmente

correta, utiliza água para a conversão da biomassa em componentes de interesse, reduzindo a utilização de solventes orgânicos e a produção de resíduos tóxicos (XU *et al.*, 2015).

A hidrólise com água subcrítica é uma maneira rápida e seletiva de conversão e vem sendo utilizada em algumas empresas como uma rota alternativa para o processamento de resíduos agroindustriais como, por exemplo, a empresa Renmatix, localizada em Montreal (Canadá), com subsidiárias em todo mundo, que utiliza da tecnologia à base de água subcrítica para converter materiais de base vegetal em produtos sustentáveis (ABAIDE *et al.*, 2019b). Outras empresas, como a Tyeton Biosciences, localizada na Virginia (EUA), e a Rematec Corp. Sakai SC, localizada no Japão, também utilizam a água subcrítica para aplicações industriais. A Tyeton desenvolve novos métodos baseados no uso da tecnologia subcrítica e vem obtendo resultados satisfatórios em relação aos açúcares fermentescíveis provenientes de materiais lignocelulósicos (BARLA; KUMAR, 2019).

Os produtos obtidos da hidrólise subcrítica são os açúcares fermentescíveis, gerados a partir da celulose e hemicelulose, que são utilizadas no processo de fermentação para a produção de etanol de segunda geração (MAYANGA, 2016). No entanto, devido a estrutura e a natureza da celulose, sua dissolução é limitada pela temperatura que, geralmente ocorre de 200°C até temperaturas maiores que 300°C, desse modo, o processo de hidrólise subcrítica não é suficiente para dissociar totalmente a fração da celulose, somente uma parte dela pode ser facilmente convertida - a que se apresenta em um estado amorfo (COCERO *et al.*, 2018).

A celulose possui excelentes propriedades como alta resistência mecânica, alta área específica, alta cristalinidade, biodegradabilidade, entre outros. Como resultado, pesquisadores e indústrias têm expressado interesse no aproveitamento da celulose devido ao seu alto potencial na fabricação de nanomateriais em uma ampla gama de aplicações em muitas áreas. Da celulose pode-se obter a nanocelulose, partículas que se encontram em escala nanométricas, que possuem melhores propriedades mecânicas e químicas quando comparadas às fibras convencionais, além de serem facilmente processadas (DAHLEM JR., 2021).

Os nanocristais de celulose (CNC's), correspondentes a um dos grupos da nanocelulose, podem ser extraídas da estrutura fibrosa da celulose na forma de cristal, vistos sob forma de agulha, e são caracterizadas por serem nanopartículas altamente cristalinas. Esses materiais vêm ganhando destaque acadêmico devido a sua vasta gama de aplicações no campo da engenharia dos materiais. Vários são os métodos que podem ser utilizados na obtenção dos CNC's a partir de fontes vegetais, variando em processos químicos e mecânicos bem como pela combinação de ambos (HASSAN *et al.*, 2021).

Nascimento (2014) teve como objetivo extrair a nanocelulose da fibra de coco (*Cocos nucifera*) a partir de sete processos que consistem na moagem, polpação acetosolve, branqueamento, hidrólise com ácido sulfúrico 30 (v/v) e 60 (m/m) %, hidrólise oxidativa com persulfato de amônio e ultrassom de alta intensidade. O autor pode concluir que o sistema de extração de nanocristais de celulose via ultrassom de alta intensidade foi o método que apresentou maior estabilidade térmica, maior índice de cristalinidade, melhor eficiência e desempenho ambiental que os outros sistemas estudados.

Hassan *et al.* (2021) avaliaram a aplicação da nanocelulose extraída da casca de coco maduro em filmes celulósicos utilizadas como membranas condutoras de base biológica em supercapacitores. Os autores compararam a nanocelulose isolada da casca e das cinzas do coco onde, a extração ocorreu por meio de um pré-tratamento com alcalinização e branqueamento para remoção de conteúdo não celulósico, seguido processo de oxidação mediada por radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO). Indicou-se que a eficácia dos aspectos elétricos para os filmes de nanocelulose depende da cristalinidade e das propriedades térmicas que estão associadas à sua composição. O filme de nanocelulose derivado da casca de coco apresentou melhores propriedades que o filmes oriundo das cinzas.

Com o intuito de atingir melhor rendimento produtivo e sustentabilidade, todos os componentes da biomassa lignocelulósica devem ser utilizados. Desse modo, o presente estudo visa integrar tecnologias que possibilitem a conversão da casca de coco maduro em açúcares fermentescíveis, a partir da hidrólise subcrítica da celulose e hemicelulose e, posteriormente, do resíduo remanescente, extrair a celulose cristalina não hidrolisada.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial do uso da casca do coco maduro (*Cocos nucifera*) e da casca hidrolisada por água subcrítica para obtenção de celulose e nanocelulose, comparando rendimento e propriedades dos materiais obtidos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a casca do coco maduro (*Cocos nucifera*) *in natura* em relação a composição centesimal, a composição lignocelulósica (FTIR e TGA) e cristalinidade (DRX);
- Avaliar o rendimento de açúcares redutores obtidos a partir da hidrólise subcrítica da casca de coco por meio dos parâmetros de temperatura e razão mássica água/sólido;
- Avaliar e comparar o efeito do processo de hidrólise subcrítica na alteração da composição lignocelulósica (FTIR e TGA) das frações obtidas e na modificação da cristalinidade (DRX) em relação a biomassa *in natura*;
- Extrair a celulose e avaliar a modificação da cristalinidade (DRX) e dos grupos funcionais (FTIR) a fim de verificar a eficácia do processo de obtenção utilizado;
- Extrair a nanocelulose e avaliar a modificação da cristalinidade (DRX) e dos grupos funcionais (FTIR) a fim de verificar a eficácia do processo de obtenção utilizado.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. COCO MADURO

Segundo dados do IBGE (2018), referentes ao ano de 2017, o Brasil dispõe de uma produção anual de coco de 1,8 milhões de toneladas, possui uma área de cultivo de 252 mil hectares e uma área de colheita de aproximadamente 241 mil hectares. Em virtude disso, o país encontra-se na quarta posição no ranking mundial de maior produtor de coco, ficando atrás somente da Indonésia, Filipinas e Índia. O Nordeste foi a região que mais contribuiu nesta produção, totalizando em 1,3 milhões de frutos, já a região Norte produziu aproximadamente 220 mil frutos no ano (AGRIZZI, 2017).

Conforme a Associação Brasileira de Produtores de coco (ABRASCOCO), 35% da produção no país são destinadas as agroindústrias, onde 99% deste total são compostos de coco maduro direcionados para a indústria de coco ralado e leite de coco, 35% é destinado para os mercados Sudeste-Sul, onde 90% são constituídos de frutos verdes, e os 30% restantes estão concentrados no mercado nordestino, dos quais 80% são cocos maduros. Portanto, a produção de coco maduro representa 62% da produção total em território nacional enquanto 38% é destinado ao beneficiamento de coco verde (CABRAL, 2015).

A casca de coco, que constituem 80 a 85% do peso bruto do fruto, é um material lignocelulósico resultante do processamento do coco para o consumo da água e polpa, este material apresenta baixa taxa de degradação, levando mais de 8 anos para completa decomposição. É caracterizado por alta tenacidade e alto teor de lignina, conferindo-lhe durabilidade e dureza. Como este resíduo é produzido em quantidades relativamente altas no Brasil e seu descarte, geralmente, é realizado em áreas impróprias, este representa uma oportunidade econômica e sustentável de reutilização a fim de produzir subprodutos de maior valor agregado (PRADO *et al.*, 2014).

O coco pode ser obtido durante todos os meses do ano e sua colheita é realizada em dois períodos de maturação diferentes, determinadas de acordo com a finalidade que se destina. Para o coco maduro, também chamado de coco seco, sua colheita deve ser realizada aos 11 ou 12 meses de idade, fase de plena maturação, este é utilizado para a produção de derivados na indústria alimentícia como, por exemplo, o coco ralado. Já o coco verde deve ser colhido com idades entre 6 e 7 meses, fase onde ocorre formação do albúmen sólido, estágio de maior rendimento, maior valor nutricional e melhor qualidade da água, conseqüentemente sua

produção é destinada principalmente para o comércio da água de coco (MARTINS; JESUS JR., 2014).

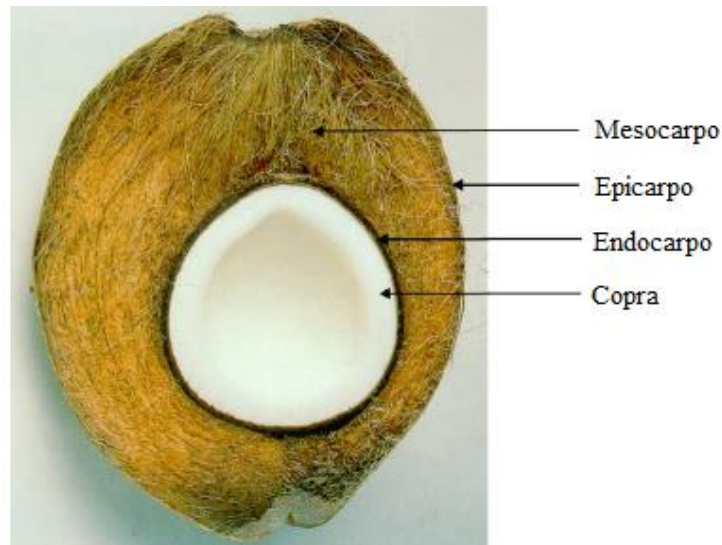
A espécie mais explorada é a *Cocos nucifera L.*, palmeira pertencente à família das palmáceas e as variedades mais conhecidas e exploradas no Brasil são o coqueiro-gigante, coqueiro-anão e híbrido, destacam-se no setor agrônômico, socioeconômico e agroindustrial onde as maiores plantações concentram-se nas regiões Nordeste e Norte. A produção do coco seco é obtida predominantemente pela espécie coqueiro-gigante que é explorada para produção, principalmente, de produtos a partir da copra (albúmen sólido desidratado) como fibras, leite de coco, coco ralado, entre outros subprodutos. O fruto obtido do coqueiro-anão é indicado para o consumo de água de coco e, por fim, o coqueiro híbrido possui dupla finalidade, ou seja, pode ser comercializado tanto *in natura* quanto explorado industrialmente quando colhido seco (MARTINS; JESUS JR., 2014).

De acordo com Cabral (2015) a casca do coco maduro, assim como a do coco verde, é formada por uma fração de fibras e outra fração de pó que corresponde ao material de enchimento contido nos espaços vazios entre as fibras, e é originado no processo de trituração da casca. Quanto a fração de fibras, existem três tipos encontradas na casca do coco, a fibra branca longa, fibra marrom longa e fibra marrom curta. No coco verde, são extraídas as fibras brancas, caracterizadas por serem finas, longas e mais macias. Já no coco maduro, são encontradas as fibras marrons onde um terço do material fibroso é constituído de fibras longas e, dois terços, de fibras curtas.

A fibra marrom do coco maduro é composta de, aproximadamente, 33 a 40% celulose, 41 a 46% lignina, 0,15 a 0,25% hemicelulose e 2,75 a 4,0% pectinas, comportamento singular em comparação às demais fibras naturais encontradas, já que o teor de lignina possui percentuais altos e a celulose percentuais menores (CABRAL, 2015). O teor de lignina das fibras varia de acordo com a idade do fruto, no coco verde a concentração de lignina é de 20%, já o coco maduro apresenta teor de aproximadamente 35% (VAN DAM *et al.*, 2004).

Conforme a Figura 1 o coco maduro é formado pelo epicarpo, mesocarpo, endocarpo e endosperma (albúmen sólido, copra ou polpa). O epicarpo é a casca externa lisa do fruto, o mesocarpo é parte onde as fibras e pó estão localizados, o endocarpo é a chamada camada pétreia que protege e reveste a parte comestível do coco e, por fim, a endosperma é o tecido que contém as substâncias nutritivas onde o albúmen líquido é a água do coco e o albúmen sólido é a parte branca do fruto (RAMALHO, 2019). No coco maduro, a copra corresponde à 28% do peso total, sua casca protetora (endocarpo) representa 12% do peso e as camadas externas (epicarpo e mesocarpo) 35% em peso do fruto (VAN DAM *et al.*, 2004).

Figura 1 - Estrutura do coco maduro



Fonte: adaptado de Van Dam *et al.* (2004, p. 2)

Os resíduos provenientes do coco são utilizados em materiais de baixo valor agregado. O aproveitamento da casca do coco maduro são explorados como combustíveis para caldeiras, e a parte fibrosa é utilizada na manufatura de colchões de mola, estofamento de carros, almofadas devido a sua elasticidade e resistência. Os resíduos provenientes do coco verde podem ser explorados em aplicações na agricultura como substrato agrícola. Em virtude da busca por novas fontes energéticas e deste resíduo destacar-se por suas propriedades pertinentes para utilização industrial (baixa condutividade térmica, resistência ao impacto, baixa densidade, resistência a umidade), aumentou-se a discussão acerca da transformação dos resíduos de coco em energia renovável (PUTRINO, 2016; AGRIZZI, 2017).

Gonçalves (2014) avaliou o potencial da fibra e casca de coco maduro pré-tratadas para a produção de bioetanol. Este material, quando submetido à hidrólise enzimática, apresentou eficientes taxas de conversão em glicose, indicando sua acessibilidade ao ataque enzimático. Já Gonçalves *et al.* (2016), buscaram utilizar a fibra de coco maduro para a obtenção de bioetanol a partir do tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio onde, os autores puderam concluir que a utilização deste resíduo gerou alto rendimento de etanol, além de conter um alto teor de lignina, que podem ser reaproveitados, tornando-se uma alternativa promissora a fim de agregar valor ao resíduo de coco maduro em concordância com o conceito de biorrefinaria.

O resíduo de coco maduro, obtido após a extração do leite e óleo de coco, foi objeto de estudo por Mariano *et al.* (2020) que tiveram como foco a melhora no rendimento de açúcar fermentescíveis por meio do pré-tratamento hidrotérmico e hidrólise ácida. A combinação dos dois tratamentos demonstrou aumento nos rendimentos de açúcares para o processo de

fermentação, indicando uma potencial metodologia a ser utilizada para a produção de bioetanol. Além disso, os resultados também evidenciaram que a maioria dos resíduos agroindustriais podem ser reciclados e utilizados para a produção de produtos com maior valor agregado.

3.2. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Segundo Chen (2014), biomassa refere-se a materiais orgânicos renováveis que podem ser transformados em energia, sua origem pode ser de produtos e resíduos agrícolas, fontes animais, florestais (madeira), resíduos industriais, urbanos, sólidos ou líquidos. Devido ao seu potencial de redução das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera, reconheceu-se o uso da biomassa como recurso sustentável de energia e, ocorrendo o equilíbrio entre a sua produção e utilização, pode-se alcançar um futuro com menos agressão ao meio ambiente e com zero emissões de gases de efeito estufa (KHAN *et al.*, 2019).

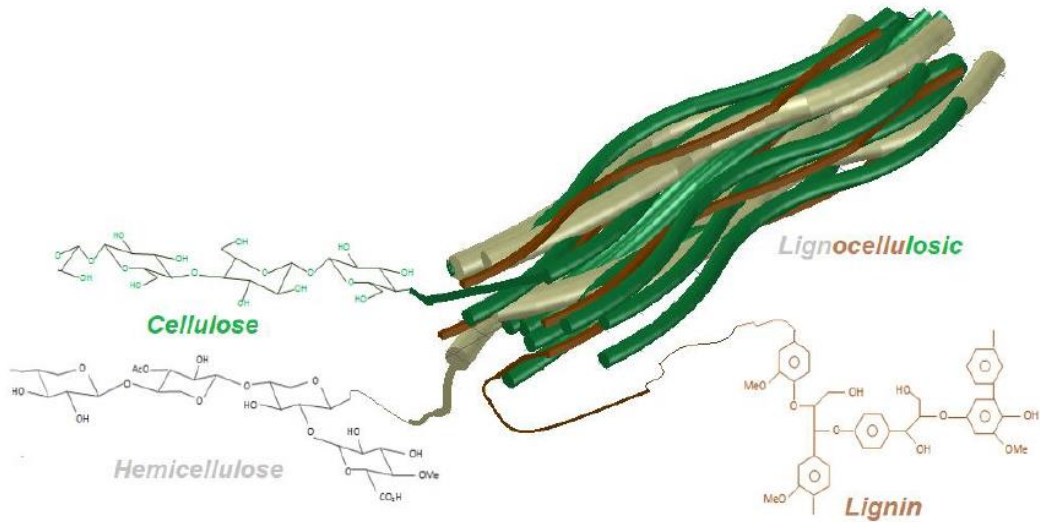
De acordo com o Ministério de Minas e Energia do Brasil (MME, 2016), as fontes de biomassa são classificadas em quatro grandes categorias que são: os vegetais não lenhosos constituídos pelos sacarídeos, celulósicos, amiláceos, oleaginosas e aquáticos; vegetais lenhosos representados pela madeira e seus subprodutos; resíduos orgânicos subdivididos em resíduos agropecuários, urbanos e industriais; biofluido formado pelo óleo vegetal. A origem e a classificação da biomassa devem ser consideradas para sua utilização no processo de conversão energética bem como para a escolha da tecnologia empregue (AGRIZZI, 2017).

Os materiais lignocelulósicos naturais são as matérias orgânicas renováveis mais abundante da Terra, correspondendo a 50% da biomassa terrestre, e seus principais componentes são a celulose, hemicelulose e lignina (Figura 2), polímeros constituintes das paredes celulares dos vegetais. A soma destes três componentes representa 80% do peso total da matéria-prima e o restante é composto por proteínas, lipídios, cinzas, água, pectina, carboidratos de baixo peso molecular e outros itens (CHEN, 2014).

A celulose é o polissacarídeo mais abundante dos materiais lignocelulósicos e, dependendo da sua origem, constitui de 30 a 40% da parede celular da biomassa, sendo, portanto, o responsável por sua base estrutural (MAYANGA, 2016). Este polímero linear é formado por monômeros de D-glicose que são unidos por ligações glicosídicas do tipo β (1-4), sendo a celobiose, composto formado por duas moléculas de glicose, a unidade repetitiva desta estrutura. A celulose é insolúvel em água, apresenta alto grau de polimerização e é constituída de regiões amorfas que são facilmente digeríveis, e regiões cristalinas resistentes à hidrólise. Este é o constituinte primário em qualquer biomassa para poder produzir oligossacarídeos

(celotetraose, celotriose e celobiose) e açúcares monoméricos (glicose e frutose) (MOHAN *et al.*, 2015).

Figura 2 - Estrutura típica dos materiais lignocelulósicos



Fonte: Abaide (2019, p. 51)

A hemicelulose, também chamada de poliose, é um polissacarídeo heterogêneo ramificado e é composto pela combinação de diversos açúcares, tais como pentoses (β -D-xilose, α -L-arabinose), hexoses (β -D-manose, β -D-glicose, α -D-galactose) e ácidos urônicos (MILÉO, 2015). Diferentemente da celulose, a hemicelulose possui estrutura amorfa e baixo peso molecular, por este motivo, são mais solúveis em água e mais fácil de serem degradadas. Em função de sua composição e estrutura, a hemicelulose pode ser convertida em açúcares de forma mais eficiente, ou seja, elas são facilmente hidrolisadas (YANG *et al.*, 2015). A hemicelulose é o polímero secundário mais abundante da biomassa e é capaz de produzir açúcares pentoses (xilose, arabinose) e hexoses (galactose, glicose e manose) (MOHAN *et al.*, 2015).

A lignina pode ser definida como uma macromolécula amorfa com rede tridimensional, altamente ramificada, de alta massa molecular e é constituída por três unidades diferentes de fenilpropano (álcool p-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico). (SILVA, 2017). Em conjunto com a hemicelulose, ela envolve parcialmente os polissacarídeos e as microfibrilas da celulose, e uma de suas principais funções é agir como barreira contra o ataque de microrganismos, além de conferir resistência à compressão e rigidez à parede celular das plantas (SILVEIRA, 2018). A lignina é o principal resíduo da indústria de papel, sendo utilizada em produtos de baixo valor agregado (SHIMIZU, 2018).

Segundo Silveira (2018), em função de se tratar de materiais naturais, a composição química e o percentual de cada componente variam de acordo com as características e

informações do material estudado, como por exemplo, a região, espécie, do estado de maturação, de fatores ambientais, regiões de cultivo, entre outros. Estas propriedades influenciam diretamente nas propriedades mecânicas das fibras, tornando-se de extrema importância a análise detalhada de seu comportamento a fim de utilizá-la de forma correta.

O etanol de segunda geração (2G), também conhecido como bioetanol, refere-se ao combustível renovável produzido a partir de biomassas lignocelulósicas, correspondentes à resíduos agroindustriais e florestais, tais como palha de trigo, bagaço de cana-de-açúcar, resíduo de milho, casca de coco, entre outros. Ao utilizar matérias-primas provenientes de fontes renováveis e de menor impacto ambiental, a produção de etanol 2G torna-se uma alternativa sustentável e representa uma solução promissora no aumento da produção de etanol com o intuito de atender à demanda mundial de energia (RAMALHO *et al.*, 2015).

Para a produção de etanol de segunda geração, as biomassas lignocelulósicas passam por processos como, por exemplo a hidrólise, para realizar a quebra da hemicelulose e celulose em açúcares simples, também chamados de açúcares redutores (AR), que são utilizados como substrato no processo de fermentação (PRADO *et al.*, 2014). As ligninas são responsáveis pelo aumento da resistência do material aos processos de hidrólise portanto, um fator determinante no processo de transformação da biomassa em açúcares fermentáveis é a sua remoção. Dessa forma, o rendimento dos açúcares provenientes da hidrólise da celulose e hemicelulose aumentam durante o processo de conversão (HORST *et al.*, 2014).

3.2.1. Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundantemente, biodegradável e renovável da terra. A celulose é o principal componente das biomassas lignocelulósicas e está presente na estrutura da parede celular de muitas plantas e muitos seres vivos como em fungos, algas e bactérias. Estima-se que 10^{12} toneladas de celulose sejam sintetizadas e utilizadas todos os anos em todo o mundo. Desse modo, a extração da celulose de materiais de base biológica é assunto de intensas pesquisas nos últimos anos devido às suas excelentes vantagens como, grande disponibilidade, biocompatibilidade e baixo custo, além da sua vasta gama de aplicações (KHAN *et al.*, 2020).

Conforme apresentado, a celulose é formada por um monômero de glicose na forma de β -D-glicopiranosose e, a determinação de suas propriedades físicas dependem da estrutura molecular onde, a presença do grupo hidroxila e a capacidade em que esses grupos tem de formar ligações de hidrogênio, desempenham um papel significativo nas propriedades da

estrutura supramolecular da celulose. A orientação das moléculas de glicose e das redes de ligações de hidrogênio na região cristalina da celulose resultam em diferentes formas polimórficas. E essa variação depende da fonte da biomassa lignocelulósicas utilizada e do método de tratamento. Geralmente, existem quatro tipos de polimorfismo classificados como celulose I, II, III e IV (PHANTHONG *et al.*, 2018).

A celulose I e a celulose II, denominadas como celulose nativa e regenerada, respectivamente, são os polimorfos mais comuns da celulose. Celulose I e a II diferem-se por suas ligações de hidrogênio, resultando em diferentes empacotamentos e propriedades distintas. Celulose I tem sido utilizada como reforço para outros polímeros com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas e a celulose II tem apresentado características oportunas de utilização com matéria-prima de bioetanol e outros produtos farmacêuticos (MAHMUD *et al.*, 2019). Já, a celulose III e IV são obtidas mediante algum processo de tratamento específico da celulose I e II (KALPANA; PERARASU, 2020).

A celulose possui regiões cristalinas, altamente ordenadas, e regiões amorfas. Nos domínios amorfos, as ligações de hidrogênio intermoleculares se encontram livres, permitindo a formação de ligações com outras moléculas. Em contrapartida, no domínio cristalino, essas ligações são fortes, resultando em fibras resistentes e insolúveis na maioria dos solventes. Os métodos de extração da celulose compreendem separar as fibras da celulose da matriz formada pela lignina e hemicelulose o que pode ocorrer utilizando de métodos químicos, mecânicos, biológicos ou pela combinação desses. A escolha do melhor procedimento depende, principalmente, de fatores como tipo de biomassa utilizada e o produto que se deseja obter (AMARAL, 2019).

Os materiais obtidos a partir da celulose e seus derivados são amplamente utilizados em diversos setores da indústria como, na área farmacêutica, têxtil, alimentícia, de cosméticos, de tintas, entre outras. A fração de celulose isolada também tem sido explorada na produção de etanol celulósico, fabricação de papel e obtenção de polímeros (DAHLEM JR., 2021; PINTO, 2019). Dentre tantas aplicações, a utilização da celulose para a produção de papel ainda é a maior e a mais conhecida, entretanto, nas últimas décadas, há um crescente interesse na obtenção de nanomateriais a partir da celulose, devido à sua abundância e versatilidade no processamento em nanoescala (TRACHE *et al.*, 2017).

3.2.2. Nanocelulose

O interesse pela produção de novos materiais que possuam maior valor agregado a partir de resíduos agroindustriais vem atraindo o interesse de muitos pesquisadores, devido, principalmente, pela busca de produtos que sejam uma alternativa ambientalmente correta e acessíveis economicamente aos materiais comumente utilizados. Neste cenário, a produção de nanocelulose, obtida a partir de resíduos agrícolas, vem se destacando pois, além de ser um produto natural, este pode ser utilizado em diversos setores da indústria, tais como, em indústrias automotivas, em campos da engenharia biomédica e da ciência dos materiais, na fabricação de embalagens inteligentes, produção de papel nanoestruturado, entre outros (VIEIRA, 2018).

Nanocelulose (NC) é um nanomaterial obtido a partir de partículas de celulose que possuem dimensões iguais ou inferiores que 100 nm, apresentam alta cristalinidade, alta área específica e, em sua maioria, não possuem defeitos cristalinos. A nanocelulose apresenta propriedades e comportamentos diferentes das fibras de celulose convencionais (NASCIMENTO, 2014). Características como, biodegradabilidade, biocompatibilidade, abundância, baixo peso, baixa densidade, conferem a este material uma opção atrativa para o uso em nanocompósitos, fornecendo elevadas propriedades mecânicas quando utilizadas como agentes reforçadores (PHANTHONG *et al.*, 2018; VIEIRA, 2015).

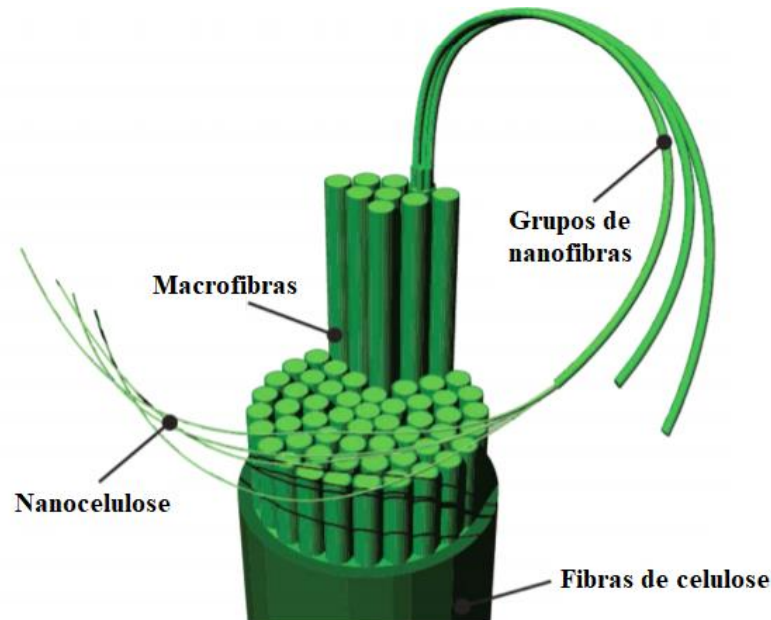
Os cristais de nanocelulose podem ser obtidos de diferentes fontes de biomassas vegetais e suas propriedades de dimensão e cristalinidade dependem da sua origem e do método de preparação, como natureza, tempo, temperatura e concentração do ácido utilizado na técnica de extração. A nanocelulose pode ser isolada a partir de métodos mecânicos, que consistem em processos de homogeneização de alta pressão, moagem, ultrasonicação, ou mistura de alta velocidade, e por métodos químicos com ácido sulfúrico, ácido clorídrico, hidrólise enzimática, bem como pela combinação dos dois processos (SABA *et al.*, 2019).

A nanocelulose possui duas classes principais, os nanocristais de celulose (CNC's) ou *whiskers* de celulose e as nanofibrilas de celulose (CNF's) também conhecidas como celulose nanofibrilada (NFC) (DELGADO-AGUILAR *et al.*, 2015). A remoção da região amorfa da celulose permite o acesso aos CNC's altamente cristalinos que se encontram sob a forma de bastões, e são geralmente isolados por meio da utilização de ácidos, tratamentos enzimáticos, tratamento hidrotérmico e métodos mecânicos, ou combinações dos mesmos. Para a obtenção dos CNF's, geralmente, necessitam de tratamentos mecânicos intensivos, como ultrassom de alta intensidade, homogeneização de alta pressão, microfluidização, moagem ou a combinações

de dois ou três procedimentos. Os CNF's apresentam um perfil longo e flexível, tipo espaguete (SABA *et al.*, 2019).

Desse modo, os CNF's são formados por regiões amorfas e cristalinas, possuindo um menor grau de cristalinidade quando comparados aos CNC's, que apresentam um grau de cristalinidade elevado. Pode-se mencionar, também, outra classe de nanocelulose, a celulose bacteriana (CB), que é obtida através de microrganismos específicos, porém sua utilização é limitada devido ao seu alto custo e baixo rendimento de produção (DAHLEM JR., 2021). A Figura 3 apresenta a estrutura da fibra de celulose, bem como a hierarquia de cada fibrila e suas respectivas denominações, onde a nanocelulose é encontrada dentro do empacotamento de macrofibras de celulose, que são mantidas unidas pela lignina, hemicelulose e pectina (BARROS, 2020).

Figura 3 - Estrutura das fibras de celulose



Fonte: adaptado de Delgado-Aguilar *et al.* (2015, p. 2)

Devido a propriedades como, elevada rigidez, resistência e excelentes propriedades ópticas, os CNC's possuem uma vasta gama de aplicações, tais como em produtos farmacêuticos, na área biomédica, no armazenamento e extração de energia, como isoladores de som através da aplicação em membranas acústicas, utilização como material adsorvente, aplicações em embalagens, papéis, na purificação de ar, entre outros (AMARAL, 2019; SABA *et al.*, 2019). Segundo Lin e Dufresne (2014), é fundamental discutir a questão da produção em larga escala da nanocelulose, que determina suas aplicações práticas como produtos comerciais disponíveis.

Neste contexto, algumas empresas vêm investindo, de forma inovadora, na produção de nanocelulose em escala industrial, como por exemplo, a Celluforce (Canadá), Bio Vision (Canadá) e a US Forest Service Forest Products Laboratory (EUA) que produzem e comercializam CNC's extraídos a partir de materiais naturais e sintéticos, enquanto, algumas organizações, visam a produção dos CNF como a Centre Technique du Papier (França) e a Engineered Fibers Technology (EUA). Em contrapartida, a empresa Jenpolymers (Alemanha), propõe a produção de celulose bacteriana para aplicações médicas de alta performance (BAJPAI, 2017; SOUZA, 2014).

A produção de nanocelulose, entre os anos de 2016 a 2021, teve uma taxa média anual de crescimento de 30%. O aumento da demanda por nanocelulose está associada às propriedades desse material, que é obtido de uma fonte renovável e que pode ser facilmente modificado em produtos químicos de interesse. Portanto, o desenvolvimento de novos materiais, a partir da celulose, que é a primeira biomassa semicristalina mais abundante dos materiais na natureza, vem sendo o foco de inúmeras pesquisas (KUMODE *et al.*, 2017). Até o momento, várias fontes celulósicas vêm sendo utilizadas na extração de nanocelulose como, fibra de sisal, bagaço de cana-de-açúcar, farelo de trigo, palha de milho, fibra de coco, entre outros (KHAN *et al.*, 2020).

Os resíduos provenientes do beneficiamento do coco são, principalmente, queimados, contribuindo significativamente para o aumento das emissões de CO₂ e metano na atmosfera. Desse modo, a utilização da casca de coco como fonte para a produção de nanocelulose tem despertado interesse das indústrias devido a seu grande potencial de aplicação como, por exemplo, em compósitos ou em indústrias têxteis e de fabricação de papel. Aliado a isso, o alto teor de lignina confere ao resíduo de coco durabilidade pois ela funciona como um agente dispersante. Portanto, indica-se que o alto teor de lignina aumenta a estabilidade térmica dos cristais de nanocelulose obtidos a partir dessa fonte (HASSAN *et al.*, 2021).

3.3. PROCESSAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DE PRODUTOS

3.3.1. Produção de Biocombustíveis

Tendo em vista que o Brasil é considerado referência mundial em relação à produção de biomassas devido a sua avançada tecnologia agrícola e florestal, vasta disponibilidade e condições climáticas favoráveis (CONAB, 2016), a conversão de material lignocelulósico para

produção de biocombustível (etanol) deve ser considerada uma tecnologia importante na produção sustentável de combustíveis, visto que as biomassas constituem uma significativa fonte de açúcares fermentescíveis para esta produção e existem em grande disponibilidade. Os produtos obtidos a partir da conversão das biomassas lignocelulósicas dependem do tipo de matéria-prima utilizada, tecnologia de processamento empregue e das condições de operação do processo (FERREIRA, 2017).

Em conformidade com a natureza das transformações envolvidas, o processo de conversão da biomassa em energia, combustíveis, produtos de valor agregado e outros derivados pode ser dividido em duas grandes categorias que são os processos termoquímicos e biológicos. Considerando que os processos termoquímicos possuem uma capacidade maior de conversão dos compostos orgânicos, em geral, esta técnica apresenta maior eficiência quando comparada aos processos biológicos. Outra característica importante é em relação ao tempo de reação que, nos processos termoquímicos ocorre em alguns segundos ou minutos enquanto nos processos biológicos podem acontecer em vários dias ou semanas (LACHOS-PEREZ, 2015).

Os processos biológicos são constituídos basicamente pelos métodos de digestão anaeróbica e fermentação. A digestão anaeróbica compreende o processo de decomposição do material pela ação de bactérias, ou seja, é um processo microbiano (microrganismos acidogênicos e metanogênicos) de conversão da biomassa orgânica e, em termos energéticos, o produto final é o biogás (composto basicamente pela mistura do metano, hidrogênio e dióxido de carbono). Já a fermentação alcoólica para a produção de etanol, consiste na conversão dos açúcares fermentescíveis em álcool por meio da ação de microrganismos (usualmente leveduras). Os açúcares são obtidos a partir da celulose, hemicelulose e amido das biomassas (ABAIDE *et al.*, 2019a).

Os processos termoquímicos compreendem os procedimentos de combustão direta, pirólise, gaseificação, liquefação e hidrólise (MAYANGA, 2016). A combustão direta é a conversão da energia química dos materiais em calor, a biomassa é utilizada como combustível em caldeiras, fornos ou fogões com a finalidade de produzir vapor (fonte de calor) na presença de oxigênio suficiente. A pirólise é um processo de degradação térmica em que o material sólido orgânico é submetido a processos de transferência de calor e massa em um ambiente livre de oxigênio até que o material volátil seja retirado, em biomassas lignocelulósicas, originam produtos sólidos (carvão vegetal), líquidos e gasosos (AGRIZZI, 2017).

O objetivo da gaseificação é a transformação de fontes de biomassas sólidas em gases combustíveis por meio de reações termoquímicas envolvendo elevadas temperaturas (500 a 1400°C) sob diferentes pressões (desde a atmosférica até 3,3 MPa), a composição do gás

resultante é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano, dióxido de carbono e nitrogênio e, sob condições adequadas, também pode ser produzidos gás de síntese (ANEEL, 2008). Já a liquefação consiste na conversão da biomassa em produtos liquefeitos através de alterações químicas envolvendo vários tipos de reações, geralmente ocorrem em temperaturas que variam de 250 a 350°C com pressões de 5 a 20 MPa (MAYANGA, 2016).

A hidrólise, também chamada de sacarificação, é um processo que objetiva a quebra da estrutura cristalina dos polissacarídeos, reduzindo as macromoléculas de celulose e hemicelulose em monômeros que são os açúcares fermentescíveis para produção de biocombustível (etanol) e, as técnicas usualmente utilizadas para a conversão dos materiais lignocelulósicos são: hidrólise com ácido concentrado, hidrólise com ácido diluído e hidrólise enzimática. A hidrólise ácida utiliza de um catalisador ácido, com diferentes concentrações, para a quebra das cadeias poliméricas, já na hidrólise enzimática o catalisador é de origem biológica, ou seja, o processo é realizado por meio da ação de enzimas (MARTINS *et al.*, 2014).

No entanto, na hidrólise ácida a decomposição dos açúcares monoméricos produzidos durante a reação ocorre simultaneamente com a hidrólise dos polissacarídeos, desse modo esse processo necessita de um rigoroso controle da reação para que não ocorra a formação de produtos indesejáveis e inibidores do processo, adicionalmente problemas ambientais também podem ser causados por este procedimento. A hidrólise enzimática pode ser seletiva contudo para os materiais lignocelulósicos o custo ainda é alto devido à complexidade das estruturas vegetais que exigem a utilização de diferentes enzimas, além disso, um pré-tratamento é necessário para que as enzimas alcancem alta eficiência na quebra da estrutura lignocelulósica (MORESCHI, 2004).

Devido ao presente contexto, os tratamentos hidrotérmicos (hidrólise sem catalisadores), especialmente as tecnologias que utilizam água no estado sub e supercrítico, vem apresentando excelentes resultados quando trata-se de recuperação de energia a partir de resíduos lignocelulósicos. A hidrólise com água sub/supercrítica é uma técnica limpa, rápida e apresenta um rendimento bastante elevado em relação às tecnologias convencionalmente utilizadas e, uma de suas principais vantagens é que este processo não requer um pré-tratamento da biomassa (COCERO *et al.*, 2018).

3.3.2. Hidrólise Subcrítica

A utilização do processo de hidrólise subcrítica para a conversão da biomassa apresenta vantagens quando comparada às tecnologias tradicionais (hidrólise ácida, alcalina e

enzimática). Dentre elas, pode-se citar que este tratamento não requer uma etapa posterior para a neutralização do ácido e base gerados pelas hidrólises ácida e alcalina, além disso não há necessidade de separar os açúcares de compostos tóxicos. Outra grande vantagem, em relação a hidrólise enzimática, é que este processo é mais rápido, com tempo de reação que varia de segundos a minutos. A hidrólise subcrítica não requer pré-tratamento da biomassa, é rápida, exhibe menos corrosão, menor produção de resíduos e menor degradação de açúcares quando comparado aos métodos convencionais de hidrólise (PRADO *et al.*, 2014).

Em virtude disso, os tratamentos hidrotérmicos vêm ganhando atenção crescente nos últimos anos devido às suas características e, principalmente por ser um processo considerado verde e sustentável. A hidrólise subcrítica utiliza a água como o único solvente e reagente de conversão, atinge temperaturas elevadas em pouco tempo e é capaz de alcançar alta eficiência de conversão (ZHU *et al.*, 2016). Adicionalmente, pode-se controlar, por intermédio dos parâmetros operacionais, a formação de compostos de degradação, diferentemente dos processos tradicionais de hidrólise enzimática e ácida (MAYANGA, 2016).

As condições subcríticas da água são temperaturas que oscilam entre 100°C (temperatura de ebulição) a 374°C (temperatura crítica) em função da pressão acima da pressão atmosférica, ou seja, água em estado líquido (MAYANGA, 2016). As propriedades físico-químicas da hidrólise subcrítica podem ser ajustadas variando a temperatura e pressão, à medida que a temperatura aumenta de 100°C para a temperatura crítica a constante dielétrica, a viscosidade dinâmica e a tensão superficial da água diminuem enquanto a taxa de difusão aumenta (LACHOS-PEREZ *et al.*, 2017). Em virtude disso, a penetração da água na estrutura complexa de matrizes lignocelulósicas ocorre de forma mais fácil (ABAIDE, 2019).

No processo com água subcrítica os compostos bioquímicos presentes nas biomassas passam por reações de hidrólise das cadeias poliméricas para formar compostos solúveis em água. Durante este processo o oxigênio presente na biomassa é removido por desidratação sob a forma de água e pela descarboxilação sob a forma de dióxido de carbono ocasionando na conversão do complexo lignocelulósico, compostos mais simples como açúcares fermentáveis. A solubilidade da matéria orgânica começa a aumentar quando a temperatura atinge em torno de 200°C e, neste caso, o meio de reação é caracterizado por conter uma fase única e homogênea para a conversão dos compostos orgânicos (REDDY *et al.*, 2014).

As tecnologias com fluidos no estado supercrítico também oferecem uma opção atrativa para utilização em reações químicas devido às suas propriedades físico-químicas únicas. A água no estado supercrítico é aquela em que a temperatura e pressão ultrapassam o ponto crítico, uma de suas características consiste na dualidade das propriedades físicas que são

intermediárias entre fase líquida e gasosa, (CARDENAS-TORO *et al.*, 2014). Porém, quando a água está nesta fase o produto iônico diminui e as substâncias iônicas (sais orgânicos) tornam-se praticamente insolúveis, produzindo compostos inibidores da fermentação, o processo supercrítico também gera produtos de degradação da glicose (LACHOS-PEREZ, 2015). Por este motivo, a escolha do uso da água no estado subcrítico ao invés do estado supercrítico para o processo de hidrólise torna-se mais viável.

Portanto, a hidrólise subcrítica é um meio de reação promissor para a conversão da biomassa lignocelulósica, e seus produtos são os açúcares simples ou redutores (tais como glicose, frutose, galactose e xilose) que podem ser fermentados para produzir bioetanol de segunda geração. No entanto, a aplicação da hidrólise subcrítica em resíduos agrícolas é uma tarefa desafiadora devido às taxas e os rendimentos da hidrólise que dependem das características do resíduo, incluindo a composição e estrutura da parede celular, bem como os monossacarídeos presentes e o tipo de ligação entre eles. Dessa forma, cada material precisa ser estudado individualmente, uma vez que as condições ideais do processo para um determinado material podem não ser as mais eficientes para outros tipos de resíduos (PRADO *et al.*, 2014).

Diante do exposto, conhecendo a composição do material lignocelulósico a ser hidrolisado pode-se controlar o processo a fim de obter os produtos desejados. Existem ainda relativamente poucas aplicações do processo de hidrólise com água subcrítica na literatura para resíduos agrícolas e industriais e, a maioria dos trabalhos reportados visam obter produtos de maior valor agregado com a conversão da celulose e seus monômeros através desse processo (PRADO *et al.*, 2014). Abaide (2019), efetuou a hidrólise subcrítica, em um reator semi-contínuo (50 ml), da palha e cascas de arroz para a obtenção de açúcares fermentescíveis, a pressão foi fixada em 25 MPa e o tempo de reação total foi de 15 min. Para a palha de arroz o maior rendimento de açúcares redutores ($33,4 \pm 4,3$ g/100 g de palha seca) foi obtido sob temperatura de 220°C e razão de massa líquida/sólido de 7,5 água/g de biomassa inicial e, para as cascas de arroz, os açúcares redutores tiveram maior rendimento ($18,3 \pm 2,3$ g/100 g de casca seca) sob as mesmas condições.

Lachos-Perez *et al.* (2017), estudaram a conversão da palha da cana-de-açúcar em açúcares redutores (AR) a partir da hidrólise subcrítica em um reator semi-contínuo com temperaturas variando de 190 a 260°C com pressões de 9 e 16 MPa. Os rendimentos ótimos de AR foram observados na temperatura de 200°C atingindo valores de 32%, o que indica potencial econômico de hidrólise deste resíduo. Mohan *et al.* (2015) também objetivaram a obtenção de AR pela hidrólise com água subcrítica, porém a matéria-prima utilizada neste estudo foi o

bambu. O processo foi realizado em um reator descontínuo com temperaturas variando de 170 a 220°C e com tempo de hidrólise de 40 min. O rendimento máximo de açúcares de 42,21% foi obtido com temperatura de 180°C durante 25 minutos de reação.

Em contrapartida, os exemplos mais relevantes de estudos utilizando a hidrólise com água subcrítica incluem o emprego, principalmente, de resíduos de cana-de-açúcar, casca de arroz e sabugo de milho. Neste cenário, outras matérias-primas em potencial devem ser objeto de estudo para este processo como, por exemplo, a casca de coco (PRADO *et al.*, 2014). Prado *et al.* (2014), realizaram a hidrólise subcrítica da biomassa da casca de coco, resíduo fornecido por uma indústria de alimentos, e avaliaram a obtenção de açúcares redutores (AR), com relação ao rendimento e cinética do processo. O procedimento foi executado com temperaturas de 208 e 257°C por 30 min, com vazão de água de 33 mL/min, pressão de 20 MPa e obtiveram um rendimento máximo de açúcares redutores de 11,7% do total da matéria-prima.

Khuwijitjaru *et al.* (2014) otimizaram as condições da hidrólise com água subcrítica para a obtenção de carboidratos a partir do coco maduro, subproduto da produção de leite de coco. O maior rendimento de monossacarídeos e oligossacarídeos obtido foi de 28,3 g/100 g de coco seco que ocorreu na temperatura de 250°C com duração de 14 min, em temperaturas mais elevadas, os autores detectaram a formação de compostos de degradação. Por outro lado, Muharja *et al.* (2018) estudaram a integração da hidrólise subcrítica, hidrólise enzimática e a fermentação para a produção de açúcares fermentáveis e bio-hidrogênio a partir da casca de coco e, segundo os autores, a hidrólise subcrítica foi a unidade crucial e de maior importância para o processo de conversão. Este estudo apontou um rendimento máximo de açúcar de 20,64% obtido, pela hidrólise subcrítica, com fatores pressão, temperatura e tempo respectivamente de 80 bar, 150°C a 60 min.

Na hidrólise subcrítica a celulose amorfa e hemicelulose são facilmente convertidas em oligossacarídeos e monossacarídeos (CARDENAS-TORO *et al.*, 2014) e são consideradas matérias-primas para produtos em diversas indústrias. Segundo Cocero *et al.* (2018), a dissociação da hemicelulose é um dos primeiros fenômenos que ocorrem dentro das partículas da biomassa e temperaturas na faixa de 180 até 230°C são suficientes para hidrolisar a hemicelulose, porém não a celulose. A alta cristalinidade da molécula de celulose é responsável por sua estrutura rígida e resistente à hidrólise, suas regiões amorfas podem ser facilmente dissolvidas em temperaturas abaixo de 230°C, porém, temperaturas entre 280 e 320°C e tempos de reações altos provocam a degradação da celulose. Temperaturas abaixo de 250°C a celulose é somente dissolvida, mas parte dela não é hidrolisada (COCERO *et al.*, 2018).

Abaide *et al.* (2019b) indicam que, para a casca de arroz, na faixa de 180°C a 260°C, o conteúdo de hemicelulose e celulose é reduzido, respectivamente, de 18,5% para 6,5% e 28% para 19% enquanto o teor de lignina aumenta à medida que a temperatura aumenta atingindo porcentagens de 15,9% a 19,2%. Portanto, pode-se visualizar que, essa faixa de temperatura, é suficiente para dissociar a maior parte da hemicelulose, porém, a celulose é hidrolisada em menores quantidades. Logo, o sólido remanescente ainda possui porcentagens significativas de celulose e, processos que visem sua obtenção e reutilização tem grande potencial no desenvolvimento de novas tecnologias e produtos. Devido à natureza sustentável, abundância, e baixo custo da celulose, torna-se imprescindível estudos que possibilitem promover seu uso (AMARAL, 2019).

3.3.3. Extração Celulose

De acordo com Amaral (2019), para o método de extração da celulose ser considerado eficiente, ele deve satisfazer alguns parâmetros como, evitar a degradação da cadeia polimérica, preservar as frações de hemicelulose, diminuir o consumo de energia e ser economicamente viável. Várias são as metodologias existentes de obtenção da celulose dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas onde, o principal objetivo consiste em romper o complexo celulose-lignina-hemicelulose sem degradar as fibras da celulose, que pode ocorrer através de técnicas de pré-tratamento, também conhecido como polpação, e deslignificação (SEIXAS, 2019).

As etapas de pré-tratamento consistem na solubilização e separação dos componentes da parede celular da biomassa, no caso da obtenção de nanocelulose, essa etapa objetiva isolar as fibras ricas em celulose para que possam ser futuramente processadas. Os exemplos de pré-tratamentos mais utilizados são as polpações Kraft, polpação organossolve ou as baseadas em sulfito (PINTO, 2019). O método kraft é o procedimento mais utilizado no Brasil para o isolamento da celulose para produção de papel. Esse processo envolve o tratamento sob alta temperatura com a utilização de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio para solubilizar a lignina. Entretanto, a principal desvantagem deste tipo de polpação está associada à alta geração de resíduos tóxicos, que poluem o ar e a água (SOARES, 2016).

O processo com sulfito, utiliza como agente deslignificante soluções com ácido sulfuroso e sais que geram íons sulfito ou bissulfito durante o cozimento, este método possui um melhor rendimento em relação a polpação Kraft, entretanto, a lignina extraída sofre grandes modificações, perdendo valor como matéria-prima para outros processos de transformação. Por

fim, a polpação organosolve surgiu como uma alternativa aos processos citados e utiliza uma mistura de solventes orgânicos e água como agentes deslignificantes, em elevadas temperaturas. Esse método possibilita obter componentes com elevado grau de pureza e mais reativos para futuras aplicações, porém, esse procedimento ainda não obteve um melhor desempenho quando comparado aos processos convencionais (SILVA, 2017).

O processo de branqueamento, também conhecido como método de deslignificação, vem sendo amplamente utilizado em indústrias para extração de celulose devido as melhores propriedades da polpa obtida. Esse procedimento remove a maior parte da lignina e outros componentes pela combinação de água destilada, clorito de sódio e ácido acético. O método consiste em, inicialmente, o sistema contendo a biomassa fica sob agitação com temperatura de 70 a 80°C por, aproximadamente, 4 a 12 horas. Posteriormente, o ácido acético e o clorito de sódio são adicionados a mistura em intervalos de tempos pré-determinados até que o produto sólido resultante esteja na cor branca, o que indica a remoção bem-sucedida da lignina e de outras impurezas (PHANTHONG *et al.*, 2018).

Arantes (2018), realizou o branqueamento com clorito de sódio do bagaço de cana-de-açúcar e obteve uma polpa celulósica com alto teor de celulose e baixo teor de lignina. O autor ainda indica que o tratamento químico utilizado removeu todos os componentes não celulósicos presentes na amostra, demonstrando que este processo pode ser utilizado na extração da celulose para a posterior obtenção de nanocelulose. Seixas (2019), também realizou o branqueamento do bagaço de cana-de-açúcar e obteve uma polpa de celulose com um elevado grau de alvura. Barros (2020) apresenta, também, o alto potencial de extração de celulose a partir das folhas de abacaxi através do processo de branqueamento, apresentando teores de celulose tipo I bastante significativos.

Thinkohkaew *et al.* (2020) extraíram a celulose da casca de coco, resíduo remanescente de uma indústria de alimentos, através de um tratamento alcalino, para remover impurezas, seguido pelo processo de branqueamento para adição em um compósito de hidrogel a base de álcool polivinílico. Os autores indicam que o método de extração utilizado foi considerado altamente eficaz e propiciou alta pureza da celulose obtida, além disso, pode-se concluir que o composto de hidrogel reforçado com celulose exibiu boas propriedades para aplicações biomédicas e farmacêuticas.

3.3.4. Extração Nanocelulose

A extração de nanocelulose pode ser realizada a partir de métodos químicos (tratamento ácido, alcalino, entre outros), mecânicos (moagem, ultrassom, entre outros), biológicos (hidrólise enzimática) ou pela combinação das técnicas que garantem diferentes propriedades e tipos de nanoceluloses. Na literatura, os procedimentos mais utilizados na produção de nanocelulose incluem tratamentos por hidrólises com fortes soluções ácidas, hidrólises enzimáticas e processos mecânicos (AMARAL, 2019; VIEIRA, 2015).

A hidrólise enzimática é um processo de tratamento biológico, em que enzimas são empregues para digerir ou modificar as fibras de celulose. Geralmente, esse tratamento biológico pode ser realizado em condições moderadas, porém, necessita de um tempo de operação maior. Desse modo, a hidrólise enzimática é sempre utilizada em combinação com outros métodos (PHANTHONG *et al.*, 2018). Bajpai (2017), indica que a principal desvantagem deste processo é a sua baixa eficiência, alto custo e elevado tempo, que acaba impossibilitando sua escolha como um procedimento de extração na maioria das vezes.

A hidrólise ácida é um dos tratamentos mais utilizados na obtenção dos nanocristais de celulose (CNC's) a partir de materiais lignocelulósicos. Este procedimento promove a remoção da região amorfa da celulose, mantendo apenas o material cristalino, visto que, as regiões cristalinas são mais resistentes à processos de hidrólise por meio de ácidos, em especial aos comumente utilizados, como ácido sulfúrico e clorídrico (SOUZA, 2014). O ácido sulfúrico é usualmente empregue pois forma uma suspensão coloidal estável e sem tendência a formar aglomerados após a hidrólise, devido a carga superficial negativa, obtida pela substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfatos, que provoca repulsão eletrostática entre os nanocristais. Comportamento que já não é observado na utilização de ácido clorídrico (SEIXAS, 2019).

O tempo de reação, temperatura, ácido utilizado e sua concentração são fatores fundamentais no processo de isolamento da nanocelulose e determinam, portanto, o tamanho dos nanocristais obtidos, rendimento e a qualidade da solução dos nanocristais. Geralmente, a hidrólise ácida que utiliza altas concentrações de ácido sulfúrico podem ocasionar na remoção não só da região amorfa da celulose como também da região cristalina, reduzindo, portanto, o grau de cristalinidade do material. Outra desvantagem, é a formação de resíduos corrosivos e tóxicos, portanto, ao utilizar ácidos com baixas concentrações pode-se reduzir a toxicidade e inibir a degradação da região cristalina da celulose (DAHLEM JR., 2021).

A combinação da hidrólise ácida com algum tratamento mecânico permite o isolamento mais eficiente das partículas nanocristalinas. Portanto, de acordo com Pinto (2019), após o

processo de hidrólise, as nanopartículas em suspensão podem ser tratadas mecanicamente por ultrassonicação, que consiste na exposição da polpa de celulose por ondas de ultrassom, com a finalidade de romper os aglomerados e promover a diminuição dos tamanhos das partículas. Posteriormente, o solvente e íons presentes no material podem ser removidos utilizando diálise ou técnicas de secagem como a liofilização.

Benini (2015), indica ainda que, a ultrassonicação é uma etapa importante posterior ao processo de hidrólise ácida pois cria uma alta energia de vibração da suspensão, resultando na separação dos aglomerados. O processo de ultrassonicação utiliza uma ponteira ultrassônica que causa cavitação no interior de suspensões aquosas da celulose, por meio da irradiação de ondas ultrassônicas no meio líquido. Os efeitos químicos surgem a partir do processo de cavitação que consiste na formação, crescimento e colapso de bolhas de gás quando as moléculas no líquido absorvem a energia. Portanto, ondas violentas de choque são produzidas nesse método, que são utilizadas para isolar as fibras de celulose (SOARES, 2016).

Nascimento (2014), comparou sete processos de obtenção de nanocelulose a partir da fibra de coco, onde o autor pode concluir que a combinação dos processos de polpação acetosolve e branqueamento, para a obtenção da celulose, e a extração dos nanocristais de celulose via ultrassom de alta intensidade, apresentou menor impacto ambiental, um elevado rendimento e maior estabilidade em relação aos outros sistemas estudados. O procedimento que utiliza o ultrassom de alta intensidade apresentou melhor desempenho ambiental e propriedades superiores à trabalhos reportados na literatura que utilizam outros métodos de extração de nanocelulose da fibra do coco.

Os resíduos agroindustriais, bagaço cana-de-açúcar, espiga de milho e fibra de coco, foram utilizados como fonte na produção de microcelulose cristalina em estudos reportados por Kalpana e Perarasu (2020). As biomassas foram submetidas ao processo inicial de branqueamento, para a remoção da lignina e hemicelulose, e posteriormente foi utilizado método convencional de hidrólise ácida para a redução do tamanho da partícula de celulose e aumento da cristalinidade. Os autores obtiveram, através dos resultados de caracterização, melhora nas características da microcelulose ao combinar duas biomassas no processo de extração, apresentando propriedades oportunas para aplicação como reforço em compósitos poliméricos.

Por outro lado, Zhao *et al.* (2015) buscaram extrair a nanofibrilas de celulose (CNF's) do coco maduro através de tratamentos químicos (branqueamento e tratamento com solução de hidróxido de potássio) seguidos por mecânicos (moagem seguida de ultrassom e tratamento de homogeneização). A partir das caracterizações, conclui-se que o tratamento químico removeu

a maior parte da hemicelulose e lignina, permanecendo apenas a celulose e, o processo de trituração seguida por ultrassom, resultou em nanofibrilas com melhores propriedades de tração e transmitância. Desse modo, com a busca por novos materiais de baixo custo e com o intuito de promover o uso mais racional dos recursos naturais, os resíduos de coco mostram-se como uma matéria-prima potencial para a produção de celulose e nanocelulose.

3.4. ESTADO DA ARTE

Estudos acerca do processo de hidrólise que utilizam água no estado subcrítico ganharam atenção nos últimos anos, no entanto, este tratamento ainda dispõe de poucos trabalhos desenvolvidos quando se avalia o uso de coprodutos gerados para o desenvolvimento de materiais. A conversão de estruturas lignocelulósicos, a partir da hidrólise subcrítica, utilizando diferentes tipos de biomassas foi relatada pelos pesquisadores Abaide (2019), Lachos-Perez *et al.* (2017), Mayanga (2016), Lachos-Perez (2015), Xu *et al.* (2015), Cardenas-Toro *et al.* (2014), Reddy *et al.* (2014) e Moreschi (2004). Para o resíduo de coco maduro, há ainda escassas informações disponíveis, reportadas recentemente somente por Muharja *et al.* (2018), Prado *et al.* (2014) e Khuwijitjaru *et al.* (2014).

Tabela 1 - Síntese de estudos realizados acerca da conversão de diferentes tipos de biomassas

Estudos	
Abaide (2019)	Avaliou o processamento da palha e casca de arroz por meio da hidrólise com água subcrítica visando à obtenção de açúcares fermentescíveis e material adsorvente
Muharja <i>et al.</i> (2018)	Propuseram a integração da hidrólise subcrítica, hidrólise enzimática e a fermentação para a produção de açúcares fermentáveis e bio-hidrogênio a partir da casca de coco
Lachos-Perez <i>et al.</i> (2017)	Avaliaram o potencial da hidrólise subcrítica para obter produtos energéticos, principalmente açúcares simples, a partir da palha da cana-de-açúcar
Mayanga (2016)	Avaliou o processo de hidrólise em água subcrítica aplicado a resíduos da indústria de café: pó e torta desengordurada de grãos de café verde, para produção de açúcares fermentáveis
Lachos-Perez (2015)	Realizou a conversão do bagaço da cana-de-açúcar, a partir de um reator de hidrólise subcrítica, na obtenção produtos de maior valor agregado (açúcares redutores e açúcares redutores totais)
Xu <i>et al.</i> (2015)	Investigaram os efeitos dos parâmetros da hidrólise com água subcrítica no rendimento de compostos fenólicos totais, bem como na atividade antioxidante de extratos de borra de café

Cardenas-Toro <i>et al.</i> (2014)	Estudaram o processo integrado de extração com fluido supercrítico seguido pela hidrólise com água subcrítica da fibra de palmeira prensada na obtenção de açúcares fermentáveis para a produção de etanol
Reddy <i>et al.</i> (2014)	Extraíram lipídios de algas por meio da hidrólise com água subcrítica convencional e extração subcrítica assistida por microondas
Prado <i>et al.</i> (2014)	Avaliaram a obtenção dos açúcares redutores através da hidrólise com água subcrítica da biomassa da casca de coco, semente de uva desengordurada e fibra de palmeira prensada
Khuwijtjaru <i>et al.</i> (2014)	Determinaram as condições ideais de hidrólise com água subcrítica para a obtenção de carboidratos a partir do coco maduro
Moreschi (2004)	Estudou o emprego da hidrólise em meio subcrítico do amido presente no bagaço de gengibre (resíduo de extração supercrítica) para a obtenção de produtos de alto valor agregado

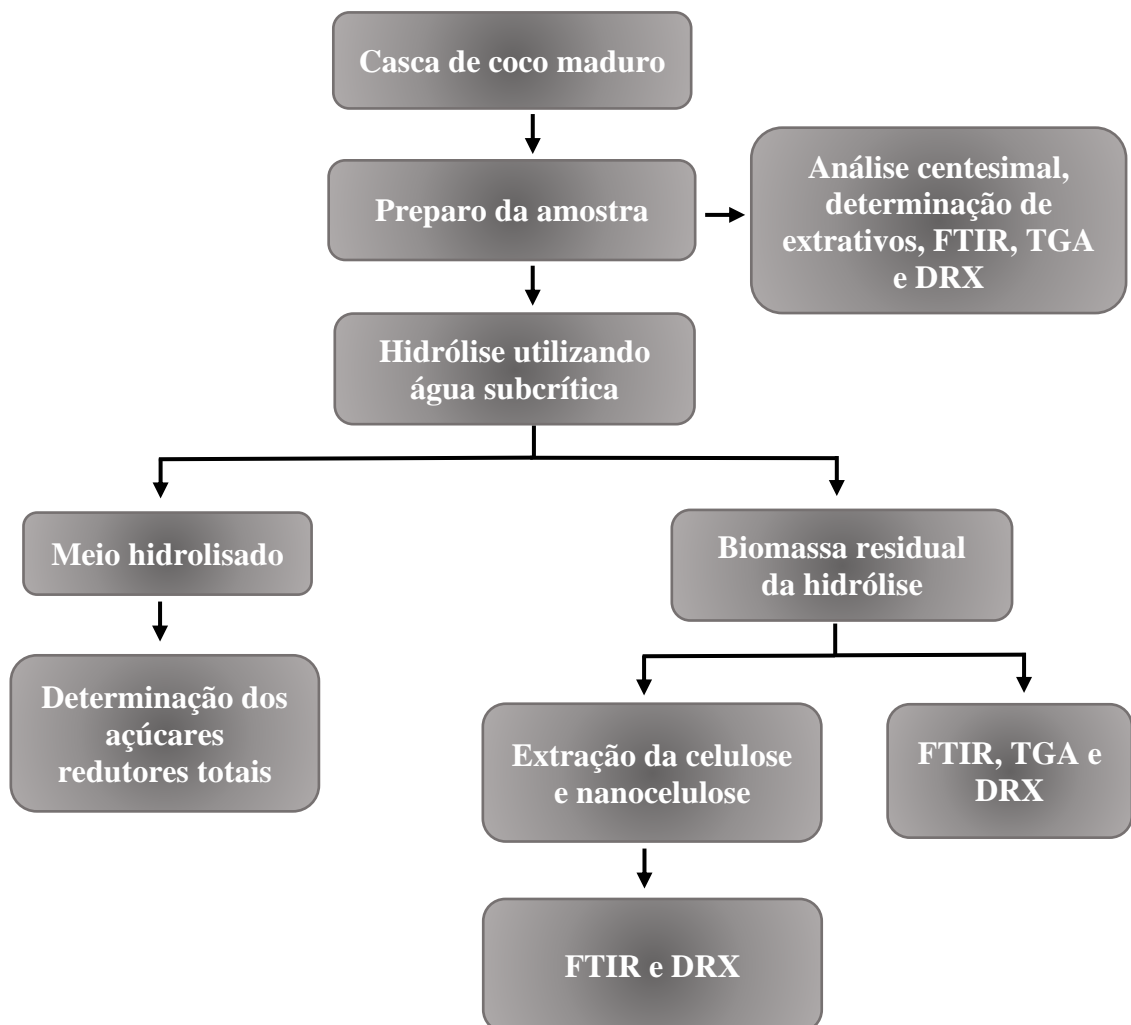
Os trabalhos mencionados na Tabela 1 objetivaram a conversão das biomassas residuais em açúcares fermentescíveis para a produção de bioetanol de segunda geração, entretanto, é importante ressaltar que, até o momento, não foram encontrados estudos, a partir das plataformas de buscas científicas (Science Direct e Scopus, por exemplo), que visem a utilização do material residual resultante do processo para a obtenção de celulose e nanocelulose. Em seu estudo, Abaide *et al.* (2019b) indica que, para casca de arroz, o resíduo remanescente do processo de hidrólise com água subcrítica ainda possui um conteúdo de celulose não hidrolisado de 19%, resíduo que, muitas vezes, não são reaproveitados.

Nos últimos anos tem havido um crescente interesse pelo estudo da utilização da celulose e nanocelulose devido as suas propriedades químicas vantajosas e seu potencial de aplicação em diversas áreas como na engenharia dos materiais. Desse modo, a escolha do objeto de estudo deste trabalho exhibe caráter inovador, surgindo como uma alternativa para o uso total da celulose, integrando, portanto, rotas de processamento que busquem a obtenção de açúcares fermentescíveis da casca de coco maduro e a extração da celulose remanescente do processo subcrítico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item, serão descritos os procedimentos realizados no presente estudo onde, inicialmente a casca de coco *in natura* foi preparada e submetida a ensaios para determinação de umidade, cinzas e conteúdo de extrativos. Posteriormente, a biomassa passou pelo processo de hidrólise com água subcrítica onde analisou-se o meio hidrolisado (fração líquida) obtido na quantificação dos açúcares redutores totais e, a partir da biomassa sólida hidrolisada, estudaram-se as modificações na sua composição lignocelulósica (FTIR e TGA) e cristalinidade (DRX). Adicionalmente, o resíduo sólido resultante do ensaio de hidrólise subcrítica foi submetido a metodologias de extração de celulose e nanocelulose. A modificação da cristalinidade (DRX) e grupos funcionais (FTIR) foram novamente analisados. A Figura 4 apresenta o fluxograma representativo das atividades desenvolvidas nesta pesquisa.

Figura 4 - Fluxograma da metodologia desenvolvida



A análise centesimal (umidade e cinzas), determinação de extrativos e a extração da celulose e nanocelulose, foram realizados no Laboratório de Processamento de Combustíveis Renováveis (PROCORE), na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), localizada na cidade de Santa Maria, Rio Grande do Sul. As caracterizações das amostras, através dos procedimentos de difração de raios-X (DRX), de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA), foram realizados no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas – Campus Distrito Industrial (IFAM/CMDI), localizada na cidade de Manaus, Amazonas. O Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais (LAPE) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) – Campus Cachoeira do Sul, localizado em Cachoeira do Sul, Rio Grande do Sul, foi utilizado para a realização da hidrólise subcrítica e determinação dos açúcares redutores totais.

4.1. PREPARO DE AMOSTRAS

Devido às propriedades oportunas para a realização da hidrólise subcrítica, baixa quantidade de extrativos e maior conteúdo de polissacarídeos, o fruto com maior grau de amadurecimento, colhido com 11 meses, foi utilizado no presente estudo. Desse modo, a casca do coco maduro foi proveniente da empresa Campagnolli Sítio e Empório, localizada na cidade de Manaus, Amazonas, o resíduo é remanescente da obtenção produtos alimentícios a partir da polpa e água do coco. A biomassa foi seca em estufa, por 24 horas a 60°C e, posteriormente, triturada em um moinho de facas tipo Willey, marca Marconi, modelo MA - 680, com grade de separação granulométrica de 20 mesh (Figura 5), disponível no Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC) da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas (UFAM/FT), obtendo-se um material com diâmetros padronizados, conforme os ensaios realizados (NREL, 2018).

Figura 5 - (a) Casca de coco maduro *in natura*; (b) biomassa moída; (c) moinho de facas e (d) grade de separação granulométrica



(a)



(b)



(c)



(d)

4.2. ANÁLISE CENTESIMAL

A composição química ou análise centesimal foi realizada segundo a metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). De acordo com essa metodologia, a determinação da umidade fundamenta-se na perda de substâncias voláteis e umidade da amostra à temperatura de 105°C e, a determinação das cinzas baseia-se na eliminação da matéria orgânica e inorgânica volátil a temperatura de 550°C a 600°C. A determinação da umidade foi realizada utilizando cerca de 5 g da casca de coco maduro *in natura* onde foram condicionadas em uma estufa pré-aquecida a 105°C, durante o período de 4 horas. As amostras foram retiradas, pesadas e depois

inseridas na estufa por mais 1 hora, novamente pesadas, sendo esse procedimento repetido até que se obtivesse massa constante. O teor de umidade foi calculado de acordo com a equação 1.

$$Umidade (\%) = \frac{(m_{am.in\ natura} - m_s)}{m_{am.in\ natura}} * 100 \quad (1)$$

Onde: m_s é a massa da biomassa seca (g); $m_{am.in\ natura}$ é a massa da biomassa *in natura* (g).

Para a determinação das cinzas, utilizou-se cerca de 5 g da amostra as quais foram submetidas a temperaturas graduais de 550°C à 600°C em uma mufla até a obtenção de cinzas claras. O conteúdo de cinza foi determinado pela diferença de massa entre a amostra *in natura* ($m_{am.in\ natura}$) e a amostra após a calcinação ($m_{calcinação}$), conforme equação 2.

$$Cinzas (\%) = \frac{(m_{am.in\ natura} - m_{calcinação})}{m_{am.in\ natura}} * 100 \quad (2)$$

4.3. DETERMINAÇÃO DE EXTRATIVOS

Para a determinação dos extrativos contidos na biomassa *in natura* seguiu-se a metodologia descrita por NREL- EUA (2018). Inicialmente, pesou-se 2,5 g da casca de coco maduro, previamente moída e seca em papel de filtro (moldados em forma de cartucho), onde foram colocados para ser extraídos em um sistema Soxhlet de aquecimento. Para a etapa de extração com etanol, foi adicionado 200 mL de etanol 90% (v/v) ao balão de fundo redondo, junto com uma quantidade de pérolas de vidro ao recipiente do extrator. O tempo de refluxo total foi de aproximadamente 24 h, com troca de solvente no tempo de 12 h. Após este tempo, os cartuchos foram retirados do extrator e lavados abundantemente com água corrente.

Na etapa de extração com água, inicialmente deve-se trocar o solvente (etanol) que se encontra nos balões de fundo redondo, por um volume equivalente de água destilada. Adicionou-se, portanto, 200 mL de água destilada no balão do extrator juntamente com pérolas de vidro e repetiu-se o mesmo procedimento de tempo de refluxo e troca de solvente. Ao término da extração, o cartucho foi retirado do extrator e foi seco em uma estufa a 105 °C até massa constante. A determinação do conteúdo de extrativos presentes na biomassa *in natura* foi realizada a partir da equação 3.

$$E (\%) = \frac{(m_s - m_L)}{m_s} * 100 \quad (3)$$

Onde: m_s é a massa da biomassa seca (g); m_L é a massa da biomassa livre de extrativos (g).

4.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) fornece informações acerca dos grupos funcionais e ligações presentes na superfície do material. Essa técnica gera informações qualitativas e determinações semiquantitativas da composição química do objeto de estudo. É um procedimento fácil, rápido, necessita de pequenas quantidades de amostras e vêm sendo muito utilizada para a caracterização química dos componentes presentes no complexo lignocelulósico (MILÉO, 2015). O procedimento experimental foi realizado em um infravermelho da marca Agilent Technologies modelo Cary 630 com espectros de resolução nominal de 8 cm^{-1} , dentro da faixa espectral de 4000 e 650 cm^{-1} no modo de transmissão com 128 varreduras, todas as amostras estudadas encontravam-se na forma de pó. Esta análise foi utilizada para a comparação das amostras antes e depois de serem submetidas ao processo de hidrólise subcrítica e, após a obtenção da celulose e nanocelulose a fim de avaliar a modificação de seus grupos funcionais.

4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) permite avaliar a estabilidade térmica dos materiais e, também fornece informações acerca de sua composição. É uma técnica de análise térmica quantitativa, onde mede-se a variação da massa de acordo com a temperatura e/ou tempo enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Já a termogravimetria derivada (DTG) fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica obtida em função do tempo ou da temperatura. A perda ou ganho de massa decorre das transformações físicas (sublimação, evaporação, condensação etc.) ou químicas (degradação, decomposição e oxidação) que ocorrem nos materiais submetidos à ação da temperatura e tempo (ABAIDE *et al.*, 2019b; LACHOS-PEREZ *et al.*, 2017).

Um analisador térmico modelo TGA-50 da marca SHIMADZU foi utilizado nesta análise e fez-se necessário a utilização de cerca de 3 mg de amostra, utilizando uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a partir da temperatura ambiente (25°C) até 700°C em uma atmosfera não oxidante de N_2 a 100 ml/minuto. A termogravimetria foi utilizada para identificar a temperatura em que a biomassa *in natura* e após o tratamento subcrítico começam a degradar e, a partir da derivada da análise termogravimétrica (DTG), obteve-se o percentual dos componentes como celulose, hemicelulose, lignina e carvão pela integração das áreas dos picos

de acordo com métodos propostos por Abaide (2019), Lachos-Perez *et al.* (2017) e Cai *et al.* (2013).

As integrações foram realizadas através do cálculo das áreas dos picos, utilizando o software OriginPro 8. Os teores dos componentes individuais presentes nas amostras foram determinados pelas faixas de temperaturas especificados na literatura. Sendo, que a decomposição térmica da hemicelulose ocorre no intervalo de temperatura de 175 a 300°C, para a celulose, a faixa de decomposição acontece na temperatura entre 300 e 370°C. As faixas de temperatura referentes a lignina e o carvão são, respectivamente, de 370-550°C e 550-770 °C (WATKINS *et al.*, 2015; CAI *et al.*, 2013; FISHER *et al.*, 2002).

4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O método de difração de raios-X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, produz informações sobre as fases, estrutura cristalina, geometria e o arranjo dos átomos presentes em materiais sólidos através de difratogramas gerados. Miléo (2015) indica que este procedimento pode ser utilizado com o intuito de analisar as mudanças de cristalinidade dos materiais lignocelulósicos após tratamentos. Ainda, segundo o autor, a cristalinidade de um polímero é um importante parâmetro que define suas propriedades físicas e químicas. Em relação à hidrólise de substratos celulósicos, considera-se um fator determinante o conhecimento da cristalinidade da celulose. As medidas foram realizadas por um difratômetro phaser D2 (Bruker, Alemanha) com radiação de cobre ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), filtro de níquel e potência de 40kV e 30mA de corrente. Os padrões de difração de pó foram obtidos na faixa de 2θ de 10 a 80°, passo de 0,02° e 5s/passos.

Nessa etapa, também calculou-se o índice de cristalinidade (IC) da celulose e nanocelulose obtida que corresponde a um dos parâmetros mais importantes na determinação das propriedades mecânicas dos materiais celulósicos, visto que estão diretamente relacionados com a cristalinidade do material. O método comumente utilizado para calcular a cristalinidade da celulose foi desenvolvido por Segal *et al.* (1959), esse método relaciona a intensidade de diferentes regiões do difratograma, da parte cristalina, que é representada pela altura do pico mais alto, e da região amorfa, que refere-se a altura mínima entre os picos. O IC é calculado pela diferença entre as duas intensidades conforme apresentado na equação 4. O Software OriginPro2016 foi utilizado para a plotagem dos gráficos e na obtenção das intensidades necessárias no cálculo de IC.

$$IC (\%) = \frac{(I_{cristalino} - I_{amorfo})}{I_{cristalino}} * 100 \quad (4)$$

Onde: $I_{cristalino}$ é a intensidade do halo cristalino (em torno de 2θ : 22°); I_{amorfo} é a intensidade do halo amorfo (região 2θ entre 18° e 19°).

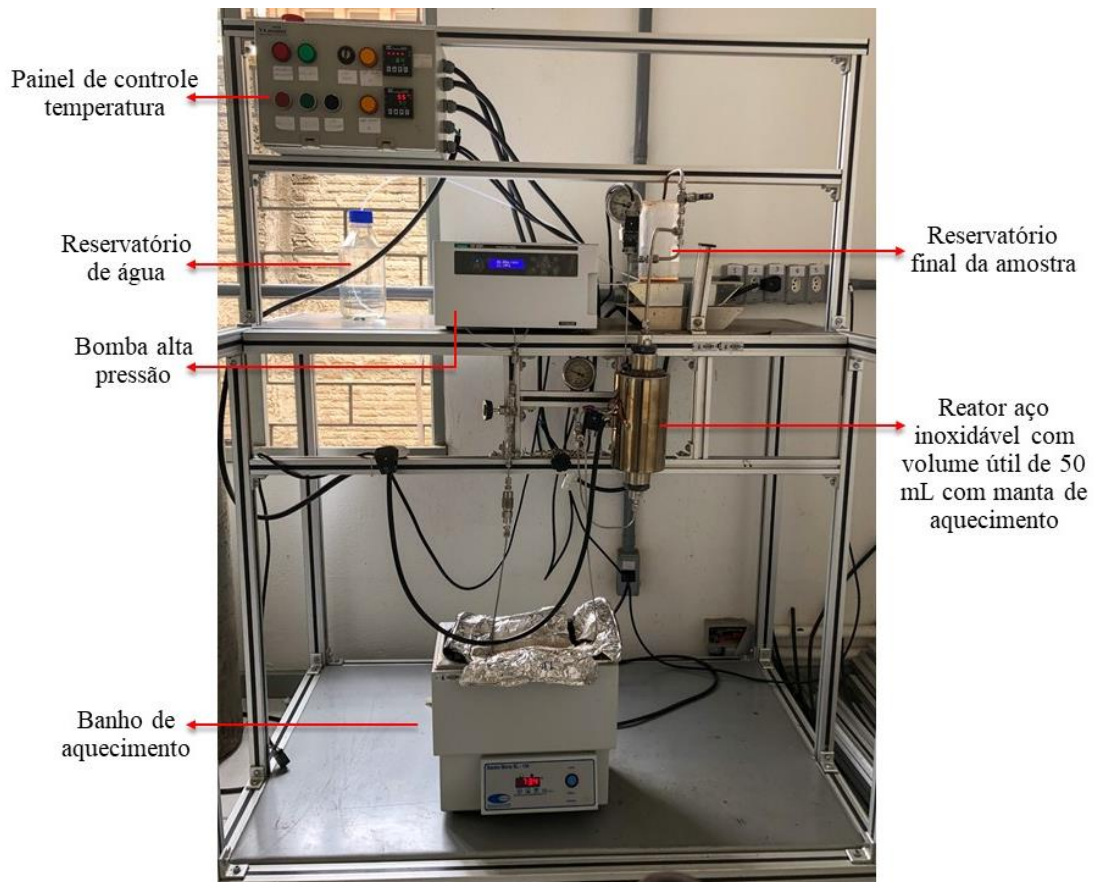
4.7. HIDRÓLISE SUBCRÍTICA

A unidade do processo de hidrólise com água subcrítica, capaz de converter biomassa lignocelulósica em produtos de interesse, está apresentada na Figura 6. O equipamento utilizado consiste em um sistema formado por uma bomba de alta pressão para bombear água, banhos termostáticos para o pré-aquecimento de água e refrigeração da solução hidrolisada, válvula de retenção de fluxo, reator de aço inoxidável com volume útil de 50 mL, aquecedor de banda de cerâmica (1500W) equipado com painel de controle, uma válvula reguladora de pressão micrométrica e medidores de pressão localizados na saída da bomba, na entrada e saída do reator. Este equipamento é capaz de operar com temperaturas entre 50 e 400°C e pressões na faixa de 10 a 50 MPa (ABAIDE, 2019).

As amostras de casca de coco moídas e secas foram inseridas no reator de hidrólise com massa conhecida (30 g de casca) para cada ensaio, onde, inicialmente, a água destilada é bombeada com vazão constante para o reator de hidrólise, imediatamente após a pressurização do sistema pela água (tubos do reator), a bomba foi desligada e fechou-se a válvula micrométrica. Na sequência, o aquecedor de banda foi ligado com o intuito de aumentar a temperatura e, conseqüentemente, a pressão até o valor de 15 MPa, quando ocorreu a estabilização da temperatura e pressão do processo, iniciou-se a coleta dos produtos onde foram armazenadas para posterior análise (ABAIDE, 2019).

A vazão foi fixada em 10 e 20 mL/min a fim de satisfazer as razões mássicas água/sólido da casca de coco. Na sequência, as soluções hidrolisadas foram coletadas em intervalos de tempo de 0,5 minutos (primeiros 2 minutos), posteriormente em intervalos de 1 minuto, até o tempo de 10 minutos e 5 minutos, até o tempo total de 15 minutos. As amostras hidrolisadas foram armazenadas sob refrigeração até que fossem realizadas as determinações dos açúcares redutores. Os intervalos de tempo de coleta e o tempo máximo de reação (15 min) foram definidos com base em estudos anteriores (ABAIDE, 2019; PRADO *et al.*, 2014; CELIKTAS *et al.*, 2019).

Figura 6 - Unidade de hidrólise subcrítica



De acordo com Prado *et al.* (2016) a pressão, em geral, não tem influência significativa no processo de hidrólise subcrítica, porém, ela deve possuir valores suficientes para manter a água no estado subcrítico. Desse modo, a pressão foi fixada em 15 MPa. Após a coleta dos hidrolisados (parte líquida), o resíduo sólido resultante do fim do processo de hidrólise, para cada condição, foi seco em estufa a 105°C por 24 h, e armazenado para posterior caracterização quanto a alteração de sua composição lignocelulósica e modificação da cristalinidade pelos procedimentos de análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX).

As variáveis estudadas no processo de hidrólise com água subcrítica da casca de coco foram a temperaturas de 200, 230 e 260°C e razão água/sólido de 10 e 20 conforme apresentado na Tabela 2. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Tabela 2 - Condições estudadas no ensaio de hidrólise subcrítica

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Razão líquido/sólido	Tempo (min)
1	200	15	10	15
2	200	15	20	15
3	230	15	10	15
4	230	15	20	15
5	260	15	10	15
6	260	15	20	15

4.8. DETERMINAÇÃO DOS AÇÚCARES REDUTORES TOTAIS

Para a determinação de açúcares redutores (AR), foi utilizado o método do DNS (ácido 3,5-Dinitrosalicílico), utilizando glicose como solução padrão (MILLER, 1959). Este método fundamenta-se na reação entre o açúcar redutor e o ácido 3,5-Dinitrosalicílico, que é reduzido a um composto avermelhado (ácido 3-amino-5-nitrosalicílico) oxidando o monossacarídeo redutor. Esta técnica inicia-se pela preparação do reagente DNS pesando 10,6 g de ácido 3,5 dinitrosalicílico, 8,3 g de metabissulfito de sódio e medido o volume de 7,6 mL de fenol, em seguida, os compostos devem ser dissolvidos em 1416 mL de água destilada. Na etapa seguinte, a curva de calibração é construída e então, são preparadas as soluções com diferentes concentrações de glicose, variando de 0,1 a 1 g/L.

O procedimento de determinação da concentração de açúcares redutores foi realizado adicionando 1 mL do reagente DNS, previamente preparado, em um tubo de ensaio contendo 1 mL de glicose com concentrações pré-estabelecidas. As amostras foram aquecidas em banho de água com temperatura de 100°C por 5 minutos, até desenvolverem a cor marrom-avermelhada e, na sequência, os tubos foram resfriados em banho de gelo por 5 minutos. Foi adicionado 16 mL de solução 15,1 g/L de tartarato de sódio e potássio para estabilizar a cor (Figura 7) e foi realizada a leitura da absorbância em um espectrofotômetro (UV-1900, Shimadzu, Japão) com comprimento de onda de 540 nm, para se obter a curva de calibração. Para cada ensaio experimental de hidrólise subcrítica, foi calculado o rendimento de açúcares redutores (Y_{RS} , g equivalentes de açúcar em glicose por 100 g de biomassa) por meio da equação 5.

$$Y_{RS} = \frac{m_{RS}}{m_{SA}} \times 100 \quad (5)$$

Onde: m_{RS} é a massa (g) de açúcares redutores da solução hidrolisada; m_{SA} é a massa inicial (g) da casca de coco disposta no interior do reator no início do processo.

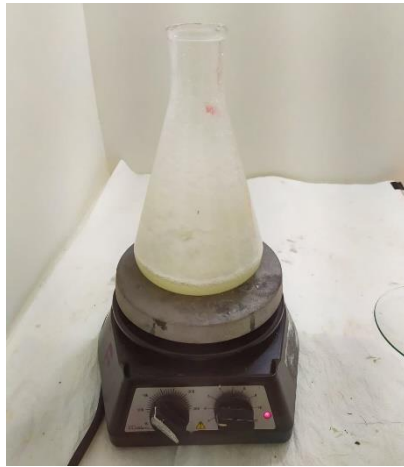
Figura 7 - Amostras submetidas ao método DNS (ácido 3,5-Dinitrosalicílico)



4.9. EXTRAÇÃO CELULOSE

Para a obtenção da celulose, seguiu-se a metodologia descrita por Kumode *et al.* (2017), onde, inicialmente, a casca de coco *in natura* (sem extrativos) e as biomassas tratadas por hidrólise com água subcrítica foram submetidas a um processo de branqueamento, para isso utilizou-se cerca de 5 g da amostra que foram adicionadas em uma solução contendo 5 g de clorito de sódio, 150 mL de água destilada e 1 mL de ácido acético glacial (utilizado como catalisador). O sistema manteve-se sob agitação durante 1 hora a 70°C. Este procedimento repetiu-se até que o branqueamento da amostra estivesse completo, concluído após 5 ciclos, totalizando na permanência da amostra no sistema em 5 horas. Ao final desse processo, o conjunto passou 30 minutos em um banho de gelo e, posteriormente, o material resultante foi centrifugado (ciclos de 5 minutos por 10 vezes) a fim de remover o excesso de produto químico. A amostra centrifugada manteve-se em repouso por 24 horas em um béquer com água e, por fim, o material foi seco em estufa a 70°C durante 12 horas, obtendo-se assim a polpa de celulose, essas etapas podem ser observadas na Figura 8.

Figura 8 - Etapas de extração da celulose: (a) amostra no agitador; (b) banho de gelo; (c) celulose após centrifugação e (d) celulose seca



(a)



(b)



(c)



(d)

4.10. EXTRAÇÃO NANOCELULOSE

4.10.1. Nanocristais de celulose – CNC's

Para o isolamento dos nanocristais de celulose (CNC's), foi utilizada a metodologia descrita por Pinheiro *et al.* (2017) e Barros (2020), que ocorre através da hidrólise ácida. Inicialmente, pesa-se 1 g de celulose microcristalina para a adição em 10 mL de ácido sulfúrico 60%, m/m aquecido a 55°C durante 30 minutos, sob rigorosa agitação. Após este procedimento, a amostra seguiu para o banho de gelo e, posteriormente, foi realizada a centrifugação com 8 ciclos a 6000 rpm com duração de 10 min cada etapa, até obter-se um pH neutro. O conteúdo obtido foi submetido a ultrassonicação, equipamento de Banho de Ultra-Som, modelo USC-3300 com frequências de 40 kHz. Após a sonicação, as suspensões foram inseridas em um saco

de diálise com água destilada, sob agitação por 48 horas, até remover os resíduos de ácido sulfúrico e impurezas. Por fim, a suspensão obtida foi liofilizada para a retirada da água remanescente e o conteúdo resultante foi caracterizado como CNC, etapas apresentadas na Figura 9.

Figura 9 - Etapas de extração da nanocelulose: (a) amostras após sonicação no saco de diálise; (b) nanocelulose no liofilizador e (c) nanocelulose seca



(a)



(b)



(c)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Inicialmente, foi realizada a caracterização da casca de coco *in natura* que consiste em determinações do teor de umidade, cinzas, extrativos e proporção dos constituintes majoritários da biomassa como celulose, hemicelulose e lignina. O teor de umidade da casca de coco foi de $9,37 \pm 0,1\%$, valor condizente com o reportado na literatura por Agrizzi (2017), que obteve porcentagem de $8,87 \pm 0,7\%$ e por Prado *et al.* (2014) que obtiveram valor de $10,66 \pm 0,05\%$. Esses resultados podem variar dependendo do clima, condições de cultivo e estado de maturação do fruto. Em relação ao teor de cinzas, o presente estudo obteve valor de $2,90 \pm 0,04\%$, próximo ao encontrado por Gonçalves (2014) que foi $3,84 \pm 0,08\%$ e Gonçalves *et al.* (2016) de $3,31 \pm 0,32\%$. Porcentagens altas de cinzas podem afetar negativamente o processo de hidrólise subcrítica devido aos compostos inorgânicos refratários presentes nas cinzas que funcionam como uma barreira, dificultando o acesso da água à celulose e hemicelulose (ABAIDE *et al.*, 2019b).

O teor de extrativos encontrados na casca de coco maduro utilizado nesse estudo foi de 14,11%. Os extrativos são geralmente constituídos por compostos orgânicos de baixo peso molecular como açúcares, ácidos graxos saturados e insaturados, fenóis, resinas, óleos, terpenos, entre outros (BARCELOS, 2016). Segundo Agrizzi (2017) os tecidos parenquimáticos, presentes na casca do coco, podem apresentar uma grande quantidade de extrativos, atingindo até 45% em peso, e esse valor depende do grau de maturação do fruto. Porém, estudos sobre os extrativos presentes na casca do coco maduro, ainda são escassos, Prado *et al.* (2014) encontraram uma quantidade de extrativos em água de 3,8% e em etanol de 1,5%, valores menores que o obtido no presente estudo, que pode ser justificado por fatores de colheita.

O componente majoritário encontrado na casca de coco *in natura* é a celulose com 34,85%, seguido pela lignina com 30,70% e hemicelulose com 15,57%. Gonçalves (2014) relatou sua composição química como sendo $29,58 \pm 0,5\%$ de celulose, $31,04 \pm 0,1\%$ de lignina e $27,77 \pm 0,79\%$ de hemicelulose. Nascimento (2014) indica a composição da casca de coco contendo $31,6 \pm 0,4\%$ de celulose, $35,1 \pm 2,2\%$ de lignina e $25,55 \pm 0,4\%$ de hemicelulose. Esses valores podem sofrer variações de acordo com as características geográficas do local de extração e da idade do fruto. Em relação a outras biomassas lignocelulósicas, a casca de coco possui uma quantidade considerável de celulose (34,85%), exibindo um grande potencial de

utilização para a produção de etanol de segunda geração. A quantidade significativa de lignina (30,70%), também indica o seu potencial de utilização na produção de subprodutos.

5.2. RENDIMENTO AÇÚCARES REDUTORES

A Tabela 3 exibe os resultados referentes aos açúcares redutores (AR) obtidos da casca de coco maduro após o procedimento de hidrólise com água subcrítica nas diferentes razões mássicas água/sólido e temperaturas após o tempo de reação de 15 minutos (final do processo) em regime permanente, com pressão fixa em 15 MPa.

Tabela 3 - Rendimento de açúcares redutores em base úmida ao final do processo de hidrólise com água subcrítica da casca de coco

Ensaio	Razão mássica água/sólidos (R)	Temperatura (°C)	AR (g/100g)
1	R10	200	2,28 ± 0,18
2	R20	200	2,72 ± 0,27
3	R10	230	4,04 ± 0,09
4	R20	230	3,24 ± 0,02
5	R10	260	3,89 ± 1,18
6	R20	260	4,70 ± 0,64

Em relação ao rendimento de AR, a condição de 260°C com vazão de 20 mL/min apresentou a maior produção de açúcares a partir da hidrólise subcrítica, correspondente a 4,70 ± 0,64 g/100g de casca de coco. Em contrapartida, o menor rendimento, 2,28 ± 0,18 g/100g, foi obtido na condição de 200°C com vazão de 10 mL/min. Lachos-Perez (2015) indica que, a produção de glicose (açúcar celulósico) ocorre em temperaturas maiores que 250°C, portanto o aumento da temperatura de operação acarreta em maiores rendimentos de AR. Outro aspecto que pode ser mencionado é que, de acordo com Moreschi (2004), maiores razões mássicas líquido/sólido podem proporcionar um aumento no rendimento de AR visto que, uma menor concentração de açúcares no sistema diminui a taxa de decomposição.

Comportamento também verificado por Prado *et al.* (2014), que realizaram a hidrólise subcrítica da casca de coco e verificaram aumento no rendimento de AR, de 54% para 71%, com o aumento da temperatura, 212°C para 259°C, apontando que mais açúcares fermentescíveis foram formados com temperaturas maiores e com a maior vazão estudada. Khuwijitjaru *et al.* (2014) também realizaram a hidrólise com água subcrítica do resíduo de coco maduro e

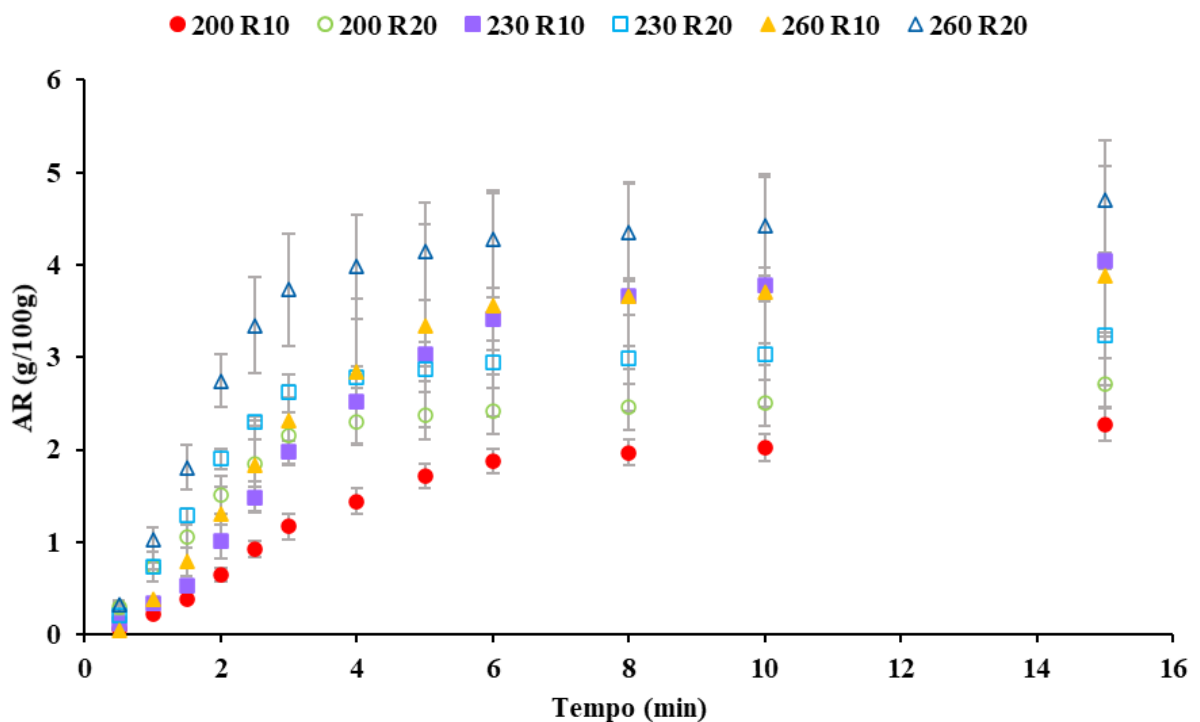
constatarem que o teor de açúcares redutores aumentou para a temperatura de 250°C, com rendimento de 15,3 g/100 g, porém houve um declínio rápido subsequente desse valor, para 10,7 g/100 g coco seco, quando a temperatura aumentou para 275°C devido a formação de produtos de degradação de açúcares como o 5-hidroximetilfurfural.

Muharja *et al.* (2019) também indicam o aumento da produção de açúcares redutores, a partir da casca de coco tratado por hidrólise subcrítica, com o aumento da temperatura, com rendimento de 5,55 g/L na temperatura máxima utilizada no estudo (170°C) porém, os autores ainda sugerem que, além desta condição, produtos de degradação dos açúcares podem ser formados. De acordo com Cocero *et al.* (2018), temperaturas próximas de 280°C e tempos de reações altos provocam a degradação dos monossacarídeos em compostos inibidores. Portanto, o aumento de temperatura favorece a dissolução da celulose, no entanto, torna-se fundamental, encontrar condições ideais de temperatura e tempo de reação, a fim de reduzir a geração de produtos de degradação dos açúcares para então, obter um maior rendimento de AR.

5.3. PERFIL CINÉTICO DE AÇÚCARES REDUTORES

O perfil cinético correspondente ao rendimento dos açúcares redutores (g/100g) obtidos a partir da hidrólise com água subcrítica da casca de coco maduro para as diferentes condições experimentais a 15 MPa em função do tempo de reação, está apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Perfil cinético de AR da casca de coco maduro hidrolisados a 15 MPa nas diferentes condições experimentais



Ao analisar o perfil cinético, pode-se observar que a maior taxa de obtenção de açúcares redutores é nos primeiros minutos de reação, aproximadamente nos 5 primeiros minutos, após esse tempo, não se observa um aumento relevante na quantidade de AR produzidos. Comportamento semelhante ao obtido para o resíduo de noz-pecã e casca de arroz estudadas respectivamente por Santos *et al.* (2020) e Abaide (2019). Em relação aos perfis cinéticos de AR, a partir da hidrólise com água subcrítica, encontrados na literatura, tem-se ainda, poucas informações a respeito do resíduo da casca de coco. No entanto, alguns trabalhos que utilizam outras biomassas para esta análise podem ser reportados.

O perfil cinético da casca, folhas e talos da noz-pecã, submetidos a hidrólise subcrítica, foi estudado por Santos *et al.* (2020), onde os autores encontraram tempos de reações diferentes para as condições com máximo rendimento. As amostras das folhas e talos, na temperatura de 260°C, condição de maior rendimento de AR ($26,3 \pm 1,6$ g/100g de folhas e caules da noz-pecã), houve um aumento da taxa de conversão até o tempo de reação de 10 min, após este tempo, a taxa foi mínima, nas demais temperaturas estudadas (180 e 220°C), o rendimento tornou-se constante após 6 min de reação. Diferentemente das cascas onde, rendimento de AR máximo ($26,5 \pm 7,1$ g/100g da casca de noz-pecã) foi com a temperatura de 220°C, o rendimento tornou-se constante após 10 min de reação, nas demais temperaturas a taxa de conversão tornou-se constante após 4 min.

A palha e a casca de soja, submetidas a hidrólise com água subcrítica, foram analisadas quanto ao perfil cinético por Vedovatto *et al.* (2021), onde, as condições 220°C com razão de 15 e 18 foram as que apresentaram os maiores rendimentos de AR para ambos resíduos. Os autores indicam que, para a palha de soja, na condição 220°C R-18, o maior rendimento de AR ($9,56 \pm 0,53$ g / 100 g palha de soja) foi obtido nos primeiros 4 min de reação, após esse tempo, uma pequena taxa de conversão pode ser visualizada, com um aumento de 0,71 g / 100 g palha de soja até o final da reação. Já, o comportamento do perfil cinético da casca de soja, na condição 220°C R-15, mostrou um aumento considerável de rendimento de AR até o tempo de 3 min, com total de $10,15 \pm 0,50$ g / 100 g casca de soja, onde, a taxa de reação de 3 para 15 min, apresentou um aumento de AR de apenas 0,37 g / 100 g casca de soja.

Abaide (2019) analisou o perfil cinético da casca e palha de arroz, submetidas a hidrólise com água subcrítica, com temperaturas de 180, 220 e 260°C, pressão de 25 MPa e tempo de reação total de 15 minutos. Para a casca, obteve-se um aumento no rendimento de AR, para todas as condições, até os 4 primeiros minutos de reação, após este tempo, não foi observado um aumento na quantidade de AR. Já para a palha de arroz, a taxa de reação não seguiu um padrão nas diferentes condições, na temperatura de 220°C ainda ocorreu um aumento até os 10

min de reação. A torta desengordurada e o pó de grão de café verde tratados por hidrólise subcrítica, foram analisados quanto aos perfis cinéticos por Mayanga (2016), os experimentos tiveram duração total de 36 minutos com vazão de 10 mL/min. Para as duas amostras a taxa de conversão teve não teve um aumento significativos após 20 min de reação, aproximadamente.

Prado *et al.* (2014) também estudaram o perfil cinético da casca de coco, semente de uva desengordurada e fibra de palmeira prensada submetidas a hidrólise subcrítica, com tempo de reação total de 30 minutos onde, de acordo com os perfis, a taxa de conversão de ambas biomassas continua aumentando em tempos superiores a 15 minutos. Os autores ainda indicam que, para as três matérias-primas, o rendimento dos AR aumenta com o aumento da temperatura e, combinado com a redução da massa do resíduo sólido remanescente, indica-se ainda que, a fração hemicelulósica foi hidrolisada na faixa de temperatura de 203 a 212°C e a fração celulósica em temperaturas de 256 a 259°C. Comportamento semelhante ao encontrado na presente pesquisa onde, a dissociação da celulose ocorreu em temperaturas maiores que a fração de hemicelulose, discutidos posteriormente na Tabela 4.

De acordo com Prado *et al.* (2014), todas as matérias-primas (casca de coco, semente de uva desengordurada e fibra de palmeira prensada) estudadas em sua pesquisa, apresentaram comportamentos diferentes quando submetida às mesmas condições operacionais de hidrólise com água subcrítica. Conseqüentemente, a partir dos estudos mencionados, cada matéria-prima pode apresentar diferentes ligações em seu complexo lignocelulósicos e diferentes porcentagens de seus constituintes (celulose, hemicelulose, lignina, etc.), portanto, cada biomassa deve ser estudada e otimizada separadamente.

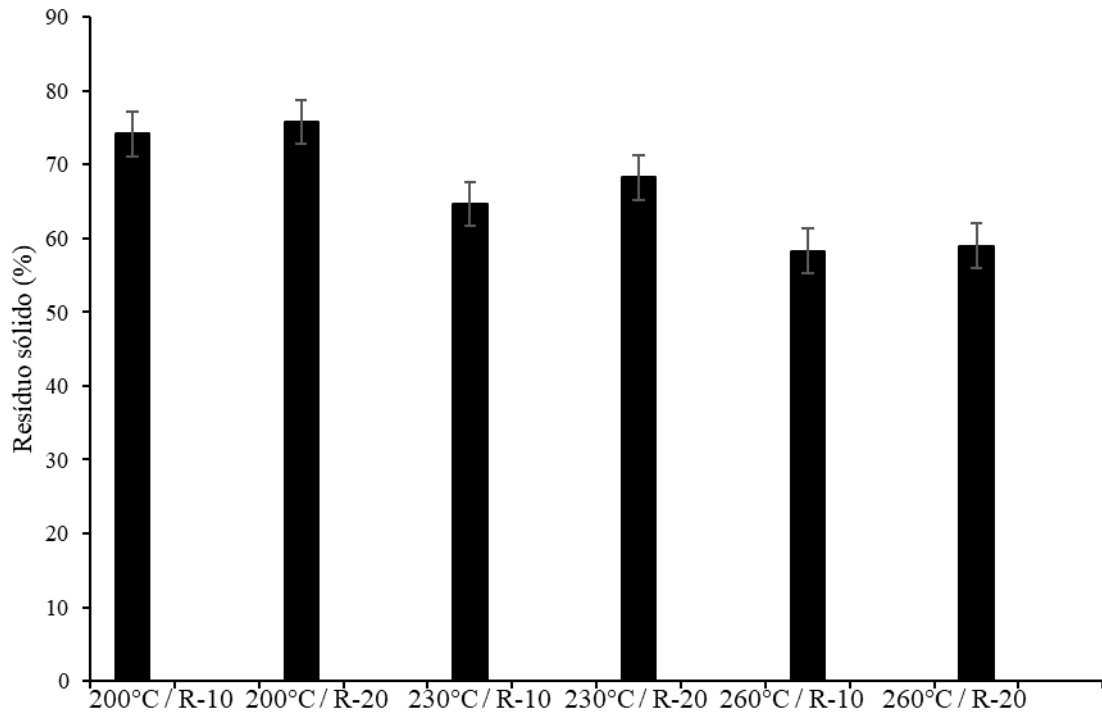
5.4. MATERIAL SÓLIDO RESIDUAL

A quantidade de resíduo sólido ao final dos experimentos diminuiu com o aumento da temperatura, onde a quantidade de sólidos residuais na condição de 200°C / R-20 foi de 76% e, com o aumento da temperatura, para 260°C na mesma razão, a massa diminui para 59%. Enquanto, na condição de 200°C / R-10 a massa residual foi de 74% e com o aumento da temperatura para 260°C / R-10 a massa foi de 58%, conforme pode-se observar na Figura 11.

A diminuição da massa residual com o aumento da temperatura, de 200°C para 230°C e depois 260°C, pode ser atribuída a capacidade em que a água subcrítica tem de dissociar as macromoléculas da biomassa (ABAIDE, 2019). Conforme a vazão aumenta, verifica-se também um aumento da quantidade de massa residual, fato que pode ser explicado devido a diminuição do tempo em que a amostra se encontra no sistema com o aumento da vazão que,

consequentemente, acarreta na diminuição da quantidade de moléculas produzidas na solubilização da celulose e hemicelulose. Estes comportamentos também puderam ser observados na literatura por Abaide (2019), Prado *et al.* (2014), Cocero *et al.* (2018) e Lachos-Perez *et al.* (2017).

Figura 11 - Massa residual da casca de coco obtida após o processo de hidrólise subcrítica



Outro aspecto que pode ser mencionado é que, tanto o sólido resultante quanto os hidrolisados resultantes do processo de hidrólise subcrítica apresentaram uma coloração marrom escuro com o aumento da temperatura. Comportamento também descrito por Khuwijtjaru *et al.* (2014) que associa a cor dos hidrolisados obtidos ao alto grau de degradação dos sacarídeos no processo. Segundo Lachos-Perez *et al.* (2017), o aumento da temperatura acarreta no aumento do teor de carbono orgânico total, o que indica o alto grau de solubilização da biomassa explicando assim, sua coloração.

Khuwijtjaru *et al.* (2014) indicam que a biomassa sólida residual do processo de hidrólise subcrítica do resíduo de coco, apresentou uma perda gradual conforme a temperatura aumenta e, na temperatura de 250°C (condição de maior rendimento de AR), obteve-se uma perda de aproximadamente, 48% da biomassa inicial. Comportamento que não pode ser visualizado em outras biomassas como por exemplo, a palha de arroz, estudada por Abaide (2019), que obteve, na maior temperatura e maior vazão (260°C, R15) do processo subcrítico, uma perda de massa de aproximadamente 58%. Portanto, pode-se indicar que o processo de hidrólise subcrítica da casca do coco para a obtenção de açúcares ainda resulta em uma grande

quantidade de biomassa não hidrolisada. Assim, ao integrar tecnologias que visem a sua utilização como por exemplo, para a extração da celulose remanescente, sua aplicação pode se tornar completa.

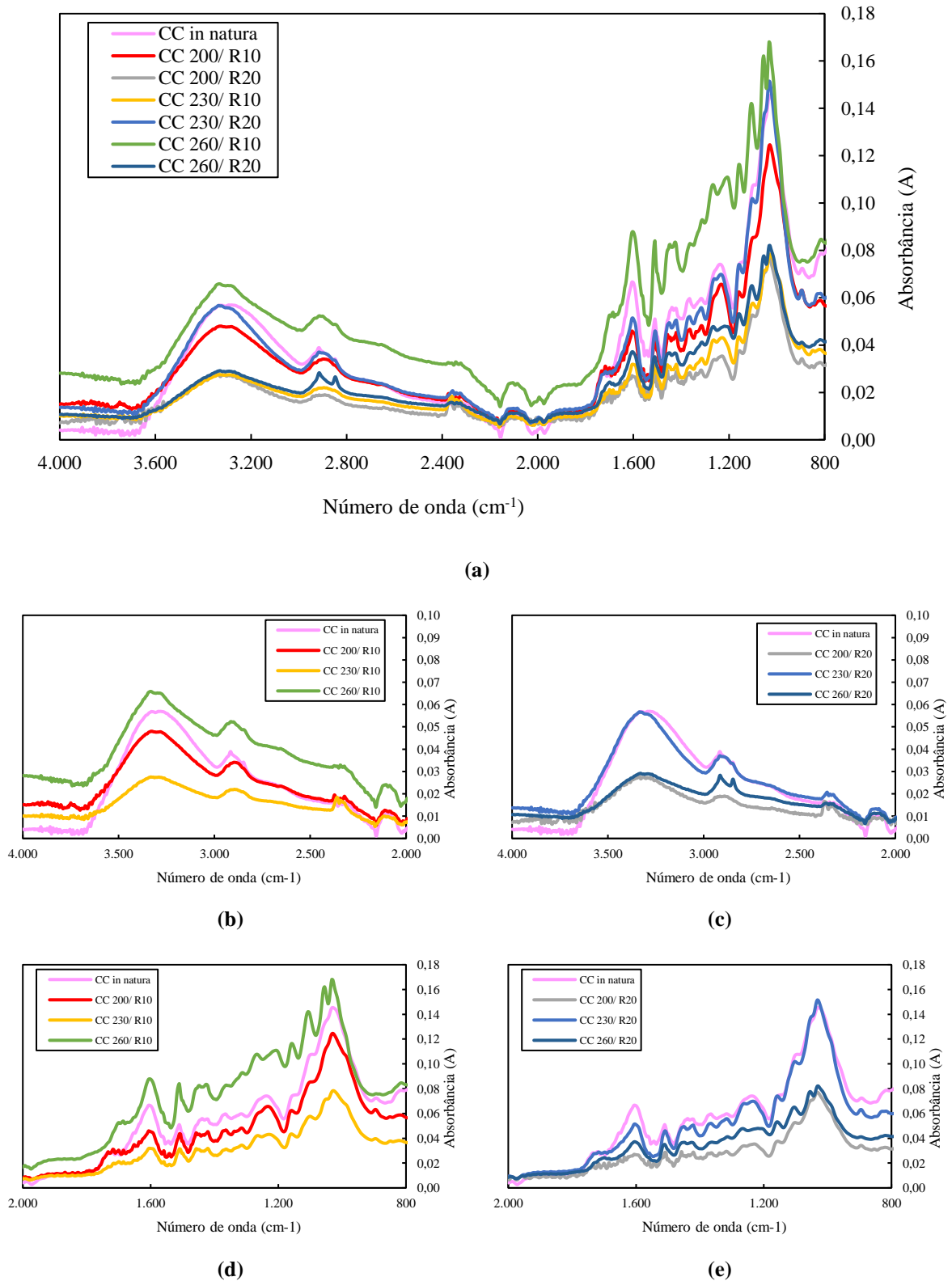
5.5. GRUPOS FUNCIONAIS DA CASCA DE COCO *IN NATURA* E RESÍDUOS DA HIDRÓLISE

A espectroscopia de infravermelho com transformado de Fourier (FTIR) permite avaliar a presença/ausência de grupos funcionais no sistema lignocelulósico e, também, avalia a degradação dos seus constituintes majoritários. Comparou-se, portanto, a casca de coco *in natura* com as amostras que foram submetidas a hidrólise com água subcrítica com a finalidade de estudar as mudanças químicas presentes na sua estrutura, resultados que estão apresentados na Figura 12. Os espectros de FTIR foram realizados na região entre 650 e 4000 cm^{-1} .

Observa-se que a maioria das bandas encontradas para a casca de coco *in natura* também foram encontrados nas amostras tratadas por hidrólise com água subcrítica, diferindo-se, somente, em sua intensidade. Sugere-se, portanto, que ocorreu a remoção de determinados componentes presentes no complexo lignocelulósico e em diferentes quantidades. As faixas espectroscópicas estão relacionadas com a celulose, hemicelulose e lignina e, de acordo com dados disponíveis na literatura, pode-se identificá-los. As bandas que se estendem na faixa de 3500 a 3000 cm^{-1} correspondem ao trecho $-\text{OH}$ presente na estrutura da celulose (KALPANA; PERARASU, 2020; ARISHT *et al.*, 2019). As bandas de absorção de C-H são encontradas próximas a 900 cm^{-1} também referem-se a presença de regiões cristalinas e amorfas da celulose (MOHAN *et al.*, 2015).

Pode-se identificar, segundo a Figura 12, que as regiões que se destacam estão na faixa de, aproximadamente, 3600 a 2700 e 1800 a 800 cm^{-1} . O resíduo oriundo da hidrólise subcrítica a 260°C e vazão de 10 mL/min, apresentou a maior intensidade em ambas as regiões citadas onde, a primeira banda (3340 cm^{-1}) corresponde a exposição da celulose, com suas bandas de vibração em $-\text{OH}$. Conforme pode-se visualizar na Figura 12(b) e Figura 12(c), através das intensidades, indica-se que o processo de tratamento por hidrólise subcrítica proporcionou uma maior exposição do conteúdo de celulose na superfície dos materiais e sinaliza, também, que parte desse conteúdo ainda é remanescente, em diferentes proporções, nas amostras estudadas (GONÇALVES, 2014).

Figura 12 - Espectros de FTIR da casca de coco *in natura* e submetidas a hidrólise subcrítica. (a) faixa de número de onda de 4000 a 500 exibindo todos os ensaios; (b) faixa de número de onda de 4000 a 2000 para os ensaios com R-10; (c) faixa de número de onda de 4000 a 2000 para os ensaios com R-20; (d) faixa de número de onda de 2000 a 500 para os ensaios com R-10 e (e) faixa de número de onda de 2000 a 500 para os ensaios com R-20



Para as bandas próximas de 1050 cm^{-1} , a maior intensidade é da casca de coco submetida à hidrólise subcrítica a 260°C , seguido pelo hidrolisado a 230°C , essas regiões estão associadas à vibração das ligações C-H e estiramento da ligação C-O da celulose. Já, segundo Mohan *et al.* (2015), as vibrações que ocorrem em torno de 1730 cm^{-1} , representam os estiramentos da ligação C=O do grupo acetil da hemicelulose, onde observa-se o mesmo comportamento. Quando ocorre o aumento da temperatura de hidrólise (ensaio de 200°C para os ensaios de 230 e 260°C), a quantidade de hemicelulose diminui e, conseqüentemente, a celulose residual encontra-se mais exposta explicando assim, o comportamento apresentado pelas bandas espectroscópicas estudadas, essas informações também podem ser confirmadas com o auxílio dos resultados obtidos pelo DTG (Tabela 4).

A faixa espectroscópica de 1400 a 1500 cm^{-1} , segundo Kalpana e Perarasu (2020), correspondem aos estiramentos aromáticos C=C da lignina, onde pode-se visualizar que as maiores temperaturas utilizadas nos tratamentos com água subcrítica apresentaram bandas com maiores intensidade, sugerindo que a lignina fica exposta com o aumento da temperatura. A partir da Figura 12(d) e Figura 12(e), pode-se observar também que, com o aumento da razão água/sólido (diminuição do tempo de residência), ocorre uma redução das bandas equivalentes dessas faixas, ou seja, as bandas correspondentes a lignina são de menor intensidade, ou por degradação ou devido ao encobrimento delas por outros componentes como celulose e hemicelulose (ABAIDE, 2019).

A banda que se encontra na região aproximadamente de 1600 cm^{-1} , de acordo com Lachos-Perez *et al.* (2017), refere-se a ligações C=C, correspondente ao conteúdo de carvão nas amostras. O ensaio com a temperatura 260°C obteve a banda de maior intensidade devido, a maior capacidade que esta condição tem de degradar a biomassa e, conseqüentemente, produzir um maior teor de carvão residual. Foi observado, conforme Figura 12(d) e Figura 12(e), que a quantidade de carvão aumenta à medida que a razão água/sólido diminui, comportamento que pode ser atribuído ao tempo de permanência da amostra no sistema, que é menor com o aumento da vazão. Portanto, com a vazão menor, ocorreu uma maior degradação dos componentes da biomassa, comportamento também encontrado por Prado *et al.* (2016).

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que as mudanças nas intensidades das bandas indicam que a estrutura da casca de coco maduro foi deslignificado e solubilizado após o tratamento com hidrólise subcrítica. Portanto, a análise FTIR permitiu avaliar as mudanças ocorridas no complexo lignocelulósico antes e após serem submetidas ao processo de hidrólise subcrítica. Essa ferramenta também foi utilizada para avaliar outras biomassas que, de acordo com trabalhos reportados na literatura, obtiverem resultados relevantes. Santos *et al.* (2020)

constatarem que o aumento da temperatura da hidrólise subcrítica do resíduo de noz-pecã resultou em um aumento da banda correspondente a lignina, comportamento também verificado neste trabalho, evidenciando que a lignina fica exposta com o aumento da temperatura.

A espectroscopia FTIR também foi utilizada por Lachos-Perez *et al.* (2017) para fornecer informações sobre a composição da palha da cana-de-açúcar hidrolisada por água subcrítica nas temperaturas de 190 e 260°C com pressão de 12,5 MPa. Após o tratamento, os autores puderam observar que a banda correspondente a celulose (1100 cm^{-1}) aumentou com o aumento da temperatura de hidrólise e, portanto, pode-se concluir que os ensaios que utilizaram água subcrítica com a maior temperatura foram os que resultaram em regiões com maiores intensidades. Como pode ser reportado, esses resultados foram semelhantes ao encontrado para a casca de coco maduro no presente estudo.

5.6. ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DA CASCA DE COCO *IN NATURA* E RESÍDUOS DA HIDRÓLISE

O método difração de raios-X (DRX) é uma ferramenta que permite caracterizar qualitativamente a estrutura cristalina dos materiais lignocelulósicos, bem como determinar seus correspondentes índices de cristalinidade através dos halos gerados pelos difratogramas. Com o objetivo estudar as alterações na estrutura cristalina da casca de coco antes e após o tratamento por hidrólise subcrítica, foi utilizado o método de difração de raios-X (DRX), cujos resultados obtidos estão ilustrados na Figura 13.

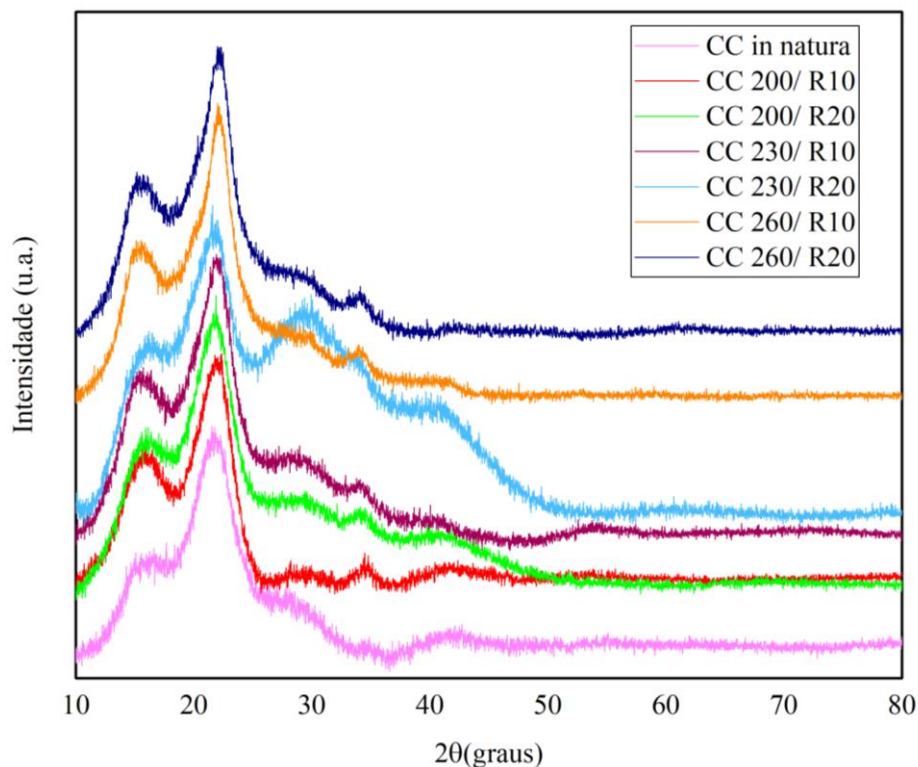
Como já visto, casca de coco é um material lignocelulósico heterogêneo, cujos três componentes principais são a hemicelulose e lignina, que são heteropolímeros amorfos altamente ramificados, e a celulose que é um homopolímero linear e mais cristalino. Devido a isso, o difratograma das amostras estudadas resulta na predominância da estrutura amorfa à cristalina (ARISHT *et al.*, 2019; GONÇALVES *et al.*, 2014). Pode-se observar, portanto, que os picos cristalográficos encontrados no presente estudo são característicos de materiais semicristalinos, referentes às biomassas lignocelulósicas, com picos intensos e próximos aos valores de 2θ de 16° e 22° (BENINI, 2015).

Ao analisar os espectros de difração, tanto para a casca de coco *in natura* quanto para as biomassas tratadas por hidrólise subcrítica, é possível observar um pico com maior intensidade presente entre a posição 2θ de 20 a 24° aproximadamente que, segundo Azargohar *et al.* (2014), representa a estrutura da celulose tipo I. O primeiro pico de difração, que se encontra em torno de 2θ de 15 a 16° , e um terceiro halo de menor intensidade próximo a 2θ de

30°, também são característicos do polimorfismo cristalino da celulose (GONÇALVES *et al.*, 2014). Os resultados obtidos indicam que, o processo de hidrólise subcrítica, nas diferentes condições, não foi suficiente para alterar a estrutura cristalográfica da celulose presente em todas as amostras.

Benini (2015), indica que, próximo a 2θ igual a 16° , dois picos podem ser visualizados em difratogramas de materiais lignocelulósicos que possuem alto teor de celulose, tais como, o algodão e curauá. Para outras biomassas lignocelulósicas, como a casca de coco, pode-se observar apenas um halo nesta região, ou seja, esses picos ficam sobrepostos. Fato que pode ser explicado devido aos componentes amorfos e não celulósicos presentes na amostra, como a lignina, hemicelulose e celulose amorfa, que acabam encobrendo a celulose cristalina. Outro aspecto que pode ser mencionado, é em relação ao leve deslocamento dos picos após os tratamentos, que pode ocorrer devido a alterações na dimensão dos cristalitos e, as diferenças de largura e intensidade podem estar associadas a orientações em diferentes direções (BARROS, 2020).

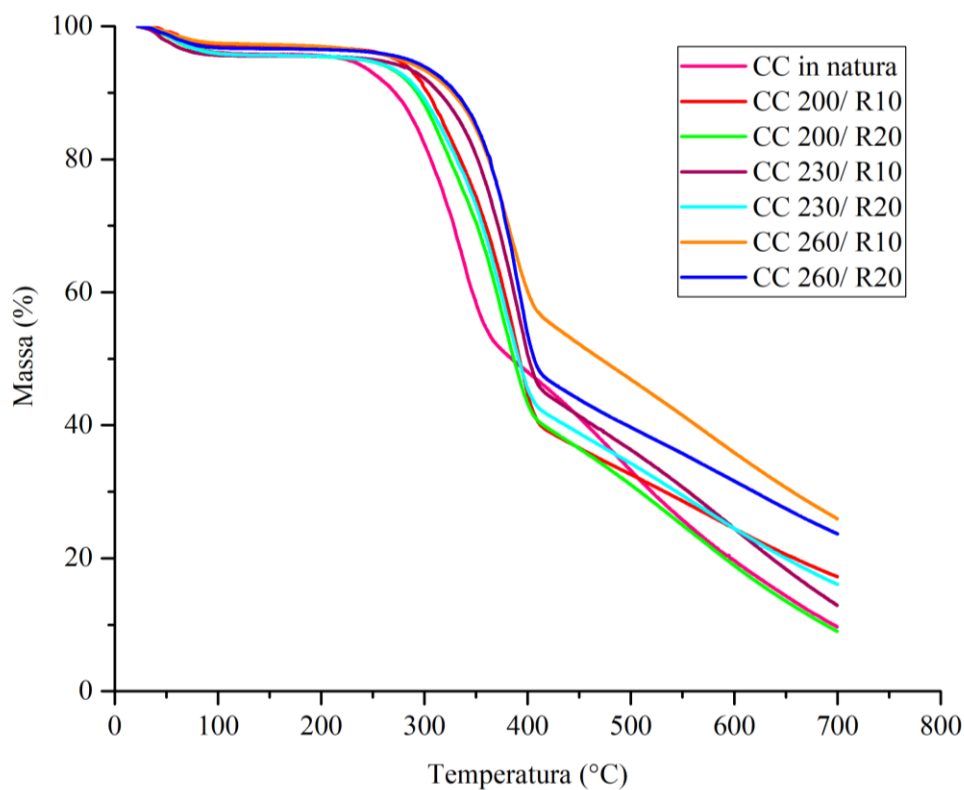
Figura 13 - Difratogramas de raios-X da casca de coco *in natura* e tratadas pelo processo de hidrólise subcrítica nas diferentes condições



5.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DA CASCA DE COCO *IN NATURA* E RESÍDUOS DA HIDRÓLISE

A análise termogravimétrica foi utilizada no presente estudo com a finalidade de avaliar a estabilidade térmica das amostras e, principalmente, estimar as mudanças na composição da biomassa *in natura* e submetidas a hidrólise com água subcrítica sob diferentes condições operacionais. A Figura 14 exibe os resultados encontrados para as análises termogravimétricas da casca de coco *in natura* e após a hidrólise subcrítica.

Figura 14 - Curvas TGA da casca de coco *in natura* e dos resíduos remanescentes do processo de hidrólise subcrítica sob diferentes condições

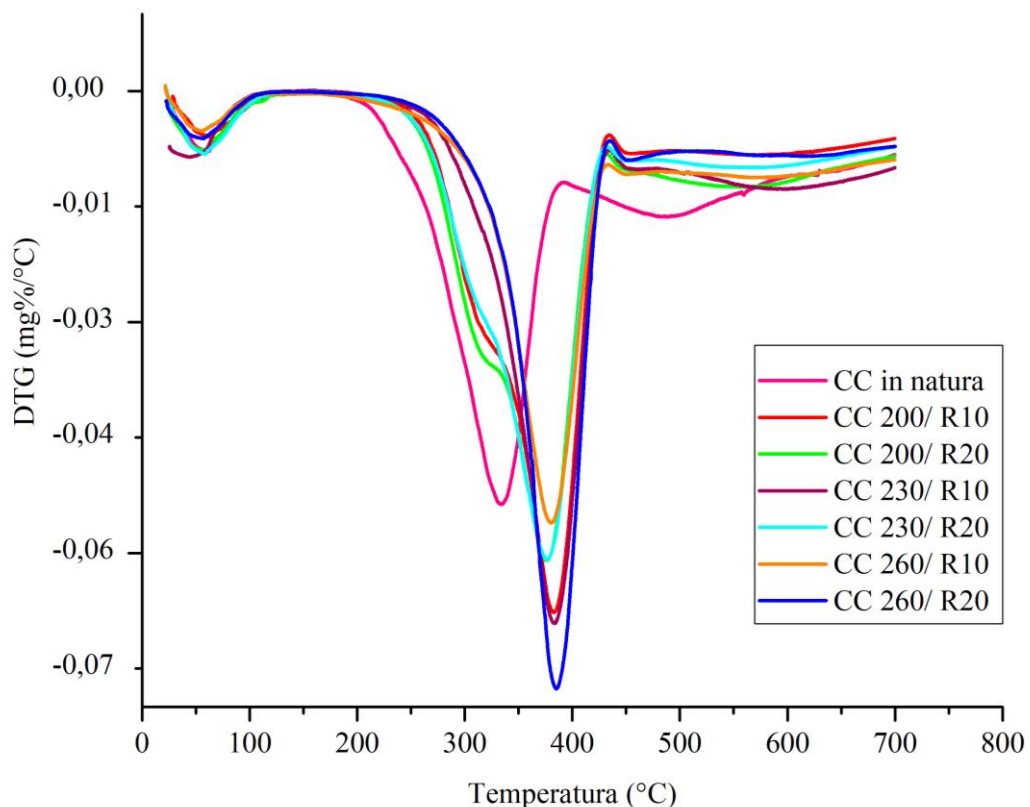


A partir dos resultados obtidos, pode-se constatar que, para a casca de coco *in natura* verifica-se uma queda acentuada da porcentagem de massa quando a temperatura varia de 260 até 370°C e, para a biomassa submetida à hidrólise com água subcrítica, nas diferentes condições, essa queda ocorre entre as temperaturas de 270 a 410°C. Segundo Nanda *et al.* (2016) a perda máxima de massa é atribuída a degradação da celulose e hemicelulose que acontece em temperaturas, respectivamente, de 200 a 300°C, e 250 a 350°C. Portanto, sugere-se que ocorreu a remoção da umidade, substâncias voláteis da matéria e degradação dos componentes orgânicos da biomassa. Uma taxa menor de perda de massa pode ser observada após a temperaturas de 370°C, indicando degradação da lignina, que segundo Watkins *et al.* (2015) ocorre na faixa de temperatura de 370 a 550°C.

Apenas 10% de massa da casca de coco *in natura* restaram após o aquecimento a 700°C sob uma atmosfera de nitrogênio. Já, o resíduo proveniente do processo de hidrólise com água subcrítica a 200, 230 e 260°C, na razão água/sólido de 10, contiveram massas restantes de, respectivamente, 17%, 13% e 26% e, para a razão de 20, foram encontradas massas de, respectivamente, 9%, 16% e 24%. Portanto, a hidrólise subcrítica na condição de 260°C R-10 e R-20, respectivamente, carbonizaram uma quantidade de 16% e 14% da biomassa. Nanda *et al.* (2016) indicam, também, que a baixa perda de massa em temperaturas mais altas refere-se a desidrogenação e decomposição de compostos inorgânicos presentes na amostra estudada.

A partir da termogravimetria derivada (DTG), apresentada na Figura 15, pode-se melhor avaliar a composição da casca de coco *in natura* e do sólido restante do processo de hidrólise subcrítica das condições de 200, 230 e 260°C.

Figura 15 - Curvas DTG da casca de coco *in natura* e dos resíduos remanescentes do processo de hidrólise subcrítica sob diferentes condições



De acordo com Azargohar *et al.* (2014), na termogravimetria derivada (DTG), dois picos separados podem ser identificados no tratamento térmico de biomassas em atmosfera inerte, o primeiro atribuído a decomposição térmica da hemicelulose, e o segundo correspondente a decomposição da celulose e lignina. No entanto, esses dois picos, para muitas biomassas lignocelulósicas, podem apresentar sobreposição. Portanto, o pico pertencente a faixa de 200 a

320°C refere-se à hemicelulose e o pico que se encontra entre as temperaturas de 320 e 400°C representam a celulose (ABAIDE, 2019). Para todas as amostras, foi observado um primeiro pico em temperaturas abaixo de 100°C, associado à evaporação de água e extrativos de baixa massa molar (VIEIRA, 2015; NASCIMENTO, 2014).

A casca de coco *in natura* apresentou um pico entre as temperaturas de 210°C até aproximadamente 400°C e, as biomassas hidrolisadas por água subcrítica, nas diferentes temperaturas e vazões, exibiram um pico na faixa de 250 até 440°C aproximadamente. Ao analisar o ensaio de hidrólise subcrítica nas temperaturas de 200, 230 e 260°C, em relação a biomassa *in natura*, pode-se observar que a área de pico correspondente a hemicelulose diminui com o aumento da temperatura. Comportamento que pode ser explicado devido a hidrólise subcrítica ser capaz de dissociar a hemicelulose no intervalo de temperatura de 180 a 230°C, já a celulose somente pode ser hidrolisada em temperaturas superiores a 240°C (COCERO *et al.*, 2018).

Portanto, à medida que o pico da hemicelulose é reduzido o da celulose é aumentado, demonstrando que, nestas condições, a maior parte da hemicelulose pode ter sido degradada. Quanto a área do gráfico referente a celulose, o ensaio executado com água subcrítica a 260°C, em ambas vazões, apresentou a menor região sobre a curvatura do pico e, conseqüentemente, menor quantidade de celulose conforme também pode ser visualizado na Tabela 4. Comportamento já esperado visto que, Mohan *et al.* (2015) apontam a dissociação da celulose em temperaturas próximas de 250°C. Já, para os hidrolisado nas condições de 200 e 230°C, as áreas correspondentes a celulose são próximas e a quantidade de celulose remanescente no resíduo são maiores que a temperatura de 260°C.

Tabela 4 - Composição química das amostras estudadas a partir a integração das áreas dos picos pela análise

DTG				
Amostras	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Carvão (%)
CC <i>in natura</i>	15,57	34,85	30,70	18,88
CC 200/ R10	7,42	33,28	45,07	14,23
CC 200/ R20	8,50	33,14	41,23	18,81
CC 230/ R10	3,89	26,85	50,55	22,63
CC 230/ R20	7,53	30,92	38,59	15,88
CC 260/ R10	4,65	21,55	43,80	19,62
CC 260/ R20	3,12	22,80	47,60	14,16

Tabela 4 apresenta o percentual dos componentes majoritários como celulose, hemicelulose, lignina e carvão presentes na casca de coco *in natura* e nas biomassas submetidas a hidrólise subcrítica nas temperaturas de 200, 230 e 260°C. Estes valores são obtidos a partir da integração das áreas dos picos a partir da termogravimetria derivada (DTG).

De acordo com a Tabela 4, pode-se verificar que, conforme a temperatura de hidrólise aumenta o teor de hemicelulose diminui e, a temperatura de 260°C razão de 20, apresentou a menor porcentagem de hemicelulose, ou seja, foi a condição que obteve a maior taxa de dissociação. Observa-se, que a celulose também foi hidrolisada no processo de hidrólise subcrítica, com maiores taxas de dissociação à medida que ocorre o aumento da temperatura.

Para todas as temperaturas e razões, foi obtido teores de lignina mais altos que a biomassa *in natura* fato que é explicado em razão da dissociação da hemicelulose e de uma parcela da celulose nas temperaturas estudadas, portanto, o resíduo remanescente é rico em lignina. Contudo, pode-se observar também, que o resíduo de ambas amostras, ainda contém uma porcentagem expressiva de celulose que pode ser reaproveitada para outras finalidades.

5.8. GRUPOS FUNCIONAIS DA CELULOSE EXTRAÍDA

Utilizou-se da espectroscopia de infravermelho com transformado de Fourier (FTIR) para analisar a modificação dos grupos funcionais e ligações presentes nas amostras após o processo de extração da celulose. A Figura 16 apresenta os resultados obtidos da celulose extraída a partir da casca de coco *in natura* e dos resíduos sólidos submetidos ao tratamento por hidrólise com água subcrítica nas diferentes condições de temperatura.

Conforme observa-se na Figura 16, a maioria das bandas são encontradas em todas as amostras estudadas, diferem-se, somente pelas intensidades, o que evidência as mudanças químicas ocorridas nas bandas de absorção de grupos químicos característicos em relação as diferentes condições experimentais estudadas. A faixa de 3600 a 3000 cm^{-1} é a região que mais se destaca nos espectros de FTIR da celulose para todas as amostras, comportamento diferente do obtido para as amostras de casca de coco *in natura* e os resíduos remanescentes da hidrólise subcrítica. A banda entre 3500 a 3200 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação de grupos O-H presentes na celulose e água absorvida (ARANTES, 2018), observa-se, portanto, que as bandas tornaram-se mais intensas e largas, sinalizando a maior exposição da celulose e a eliminação das frações de lignina após os procedimentos de extração (KALPANA; PERARASU, 2020).

Outro aspecto que pode ser mencionado é que, de acordo com Dahlem Jr. (2021), as bandas na região de 3375 a 3330 cm^{-1} , sugerem a presença de ligações de hidrogênio intramoleculares da celulose tipo I, já a faixa entre 3200 a 3000 cm^{-1} pode ser relacionada com as ligações de hidrogênio intermoleculares da celulose II. Portanto, o aumento da intensidade nessa região indica uma maior quantidade deste tipo de ligações, demonstrando que ocorreu uma alteração na estrutura cristalina da celulose. Pode-se observar ainda, as bandas correspondentes na faixa espectral entre 3000 a 2800 cm^{-1} estão relacionados às ligações C–H da celulose tipo II e celulose amorfa (WU *et al.*, 2019).

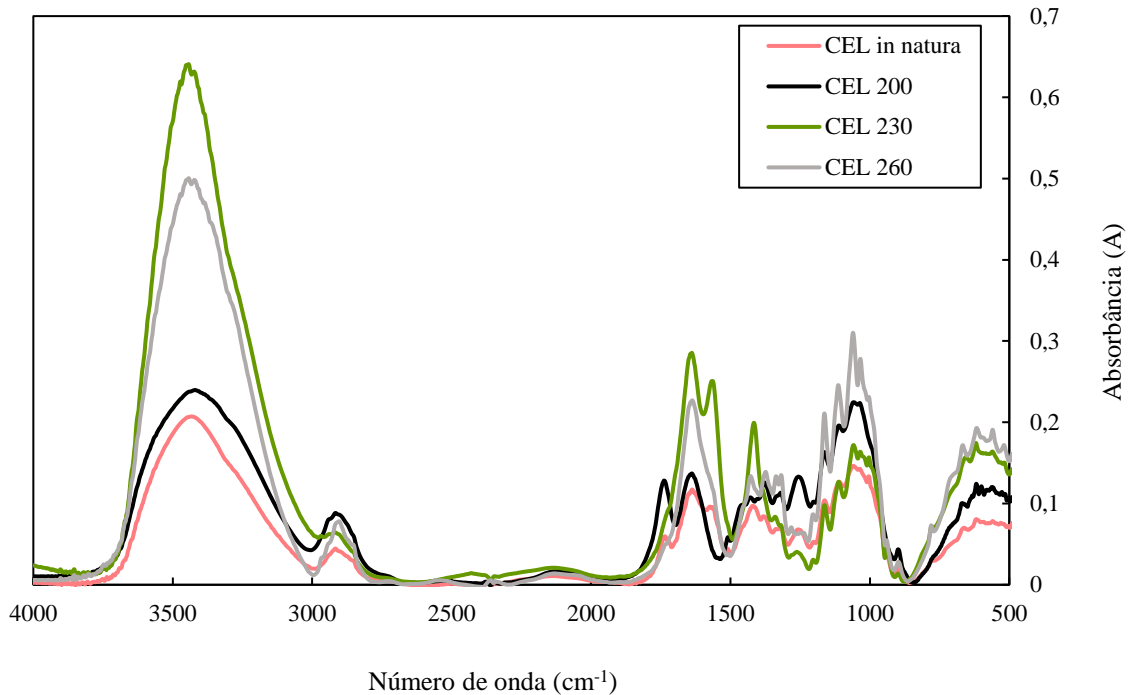
Em relação a região correspondente aos estiramentos da ligação C=O do grupo acetil ou ligações éster do grupo carboxílico da hemicelulose, faixa espectroscópica entre 1730 e 1740 cm^{-1} , pode-se notar que, após o procedimento de obtenção da celulose, essa banda diminuiu significativamente, evidenciando a eficiência do isolamento da celulose de todas as amostras estudadas (KALPANA; PERARASU, 2020). De modo geral, a análise dos espectros referentes a banda da hemicelulose mostrou uma redução progressiva das intensidades características, indicando a remoção de parte dessas macromoléculas, comportamento também visualizado para a celulose obtida da fibra de coco estudada por Nascimento (2014).

De acordo com Arisht *et al.* (2019) as bandas próximas de 1500 cm^{-1} correspondem aos estiramentos das ligações C=C de anéis aromáticos referentes a lignina. Pode-se visualizar que, nesta região, há uma queda acentuada das bandas para todas as amostras de celulose extraídas, indicando a provável remoção da fração de lignina presente nas amostras antes do procedimento de extração e, conseqüentemente, o efetivo isolamento da celulose, comportamento já esperado, visto que o processo de extração tem o intuito de remover totalmente ou parcialmente a lignina e hemicelulose. Dahlem Jr. (2021) indica em seu trabalho que, todas as amostras estudadas apresentaram uma redução da fração de lignina, porém, a amostra que passou pelo processo de branqueamento, foi a que apresentou melhores resultados, devido a capacidade em que esse procedimento tem de oxidar a lignina.

As bandas próximas a 1050 cm^{-1} , segundo Benini (2015), sinalizam os estiramentos da ligação C-O e deformação angular da ligação C-H da celulose, nesta região, a banda de maior intensidade corresponde a celulose extraída do resíduo remanescente da hidrólise subcrítica a 260°C que, conforme já apresentado, a condição de maior temperatura de hidrólise proporciona maior exposição do conteúdo da celulose residual, devido a redução da quantidade de hemicelulose. Outro aspecto que pode ser mencionado é que, o aumento da intensidade das bandas nesta região pode estar relacionado à remoção de partes não celulósicas ligadas em torno

da celulose, comportamento similar foi obtido nos trabalhos realizados por Kalpana e Perarasu (2020), Barros (2020) e Arantes (2018).

Figura 16 - Espectros de FTIR da celulose extraída da casca de coco *in natura* e dos resíduos remanescentes da hidrólise com água subcrítica



5.9. ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DA CELULOSE EXTRAÍDA

A Figura 17 apresenta os difratogramas gerados para as amostras de celulose obtidas a partir da casca de coco *in natura* e da casca hidrolisada por água subcrítica em diferentes condições experimentais. O método de difração de raios-X (DRX) foi utilizado a fim de compreender a estrutura cristalina e avaliar o índice de cristalinidade (IC) da celulose extraída.

De acordo com Arantes (2018), as moléculas de celulose formam regiões cristalinas alternadas com regiões amorfas, sendo sua estrutura original denominada como celulose tipo I, que pode sofrer modificações, devido a tratamentos químicos, gerando outros três tipos de estruturas cristalinas denominadas como celulose II, celulose III e celulose IV. Conforme já apresentando, os padrões de difração de raios-X da celulose extraída são típicos de materiais semicristalinos, apresentando um halo amorfo e amplo e picos cristalinos. Como pode observar na Figura 17, todas as amostras de celulose isolada apresentaram picos de difração característicos da celulose tipo I, com halos nas regiões em torno de 2θ igual a 16° , 22° e 34° ,

correspondentes aos planos (101), (002) e (004) respectivamente, e coincidentes com as amostras de casca de coco *in natura* e submetidas ao processo de hidrólise subcrítica.

Observa-se também, que o halo de difração em aproximadamente 22° é mais evidente, intenso e estreito para a celulose extraída em relação a amostra *in natura* e submetidas, somente, ao tratamento por hidrólise com água subcrítica, que pode estar relacionado com a remoção dos componentes amorfos presentes na amostra, como lignina e hemicelulose, resolução também apresentada por Dahlem Jr. (2021). Comportamento semelhante foi verificado por Thinkohkaew *et al.* (2020) que obteve dois picos de difração da celulose purificada a partir da fibra de coco, em 2θ igual a 16° e 22° , atribuídos aos planos de difração (101) e (002), respectivamente. Os autores indicam o aumento da intensidade do pico de difração em relação a amostra *in natura* é devido a alta cristalinidade da celulose extraída.

Os picos presentes em 2θ igual a 34° , 45° , 57° e 76° , aproximadamente, também apresentaram um aumento da intensidade e estreitamento de seus halos quando comparados as amostras *in natura* e resultantes do processo subcrítico, indicando, como já visto, um aumento da cristalinidade devido a remoção dos constituintes amorfos. O método de branqueamento, tem por objetivo remover a fração de lignina das amostras e, com isso, pode-se observar picos estreitos, intensos e mais definidos (MACHADO, 2011). Através da análise dos resultados obtidos nos difratogramas de raios-X, pode-se indicar que o tratamento utilizado (branqueamento) nas amostras foi suficiente para remover de parte do material amorfo presente na casca de coco maduro e dos resíduos remanescentes da hidrólise subcrítica em diferentes condições.

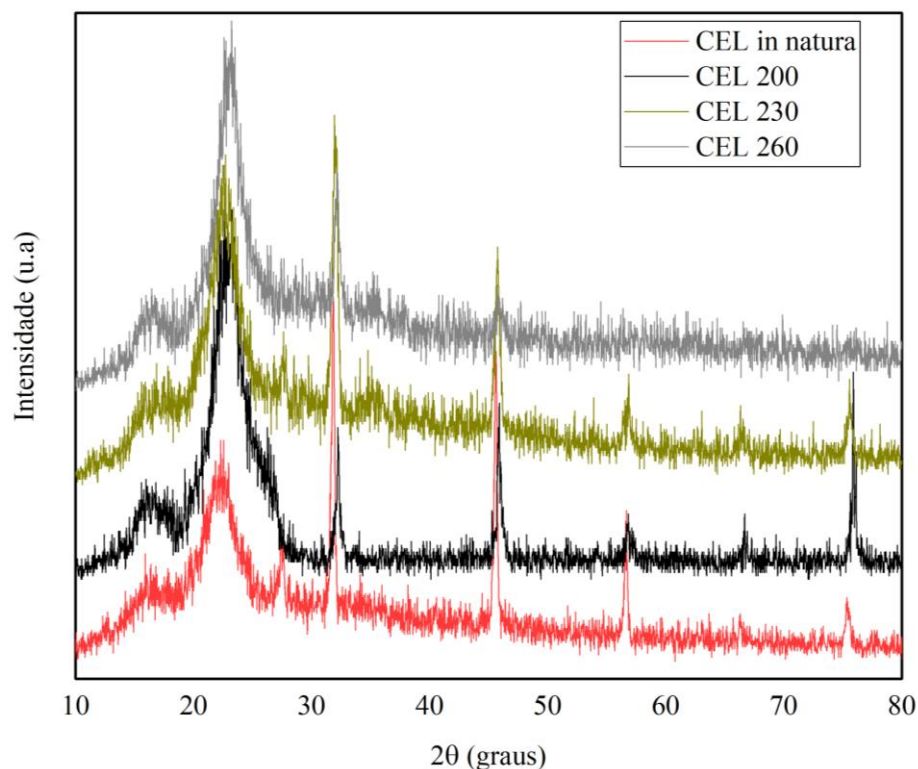
A cristalinidade é definida como o grau de ordem estrutural em um material, porém calcular o índice de cristalinidade de uma substância heterogênea é uma tarefa desafiadora devido as interferências nas medições (ARISHT *et al.*, 2019). Através dos difratogramas DRX gerados pode-se obter o índice de cristalinidade das amostras estudadas, calculados a partir do método Segal, que considera a razão entre as alturas do pico cristalino e do vale amorfo. Pereira *et al.* (2012) apontam que, para a celulose vegetal, o domínio amorfo pode ser encontrado entre $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ para celulose I enquanto o pico cristalino correspondente ao plano cristalino (002) correspondente ao halo de maior intensidade em 2θ igual a $22,5^\circ$.

Os valores obtidos para IC da casca de coco *in natura*, aumentou de 66% para 81,2%, depois do branqueamento. Para os resíduos remanescentes da hidrólise subcrítica a 200, 230 e 260°C, o aumento de IC foi de, respectivamente, 64,6 para 84,2%, 65 para 89,6% e 68,9 para 90,9% (Tabela 5), sendo estes, resultados promissores. Esse aumento pode ser atribuído a remoção da hemicelulose e dos domínios amorfos da celulose e lignina da casca de coco,

seguido pelo aumento da proporção de celulose nas amostras submetidas aos tratamentos químicos (PINTO, 2019; GONÇALVES *et al.*, 2016). Nascimento (2014) reporta em seu estudo que, a partir da análise dos espectros DRX, foi observado um aumento do IC de 64,41% para 88,16% após o processo de pré-tratamento com branqueamento para a celulose extraída da fibra de coco, resultado semelhante ao encontrado no presente estudo.

Kalpna e Perarasu (2020) calcularam o IC da celulose extraída através do método de branqueamento e hidrólise ácida de três biomassas onde, a celulose obtida do bagaço de cana-de-açúcar e fibra de coco combinadas, apresentaram um IC de 84,39%. A obtenção da celulose a partir do procedimento de branqueamento com uma solução de hidróxido de sódio do bagaço de cana-de-açúcar foi objeto de estudo por Pinto (2019), onde o autor pode observar que os valores de IC aumentaram de 58 para 79% após este tratamento, relacionado à remoção dos componentes amorfos presentes na biomassa *in natura* utilizada. Resultado semelhante ao encontrado para a casca de coco maduro e resultantes do processo subcrítico, demonstrando o eficiente isolamento da celulose.

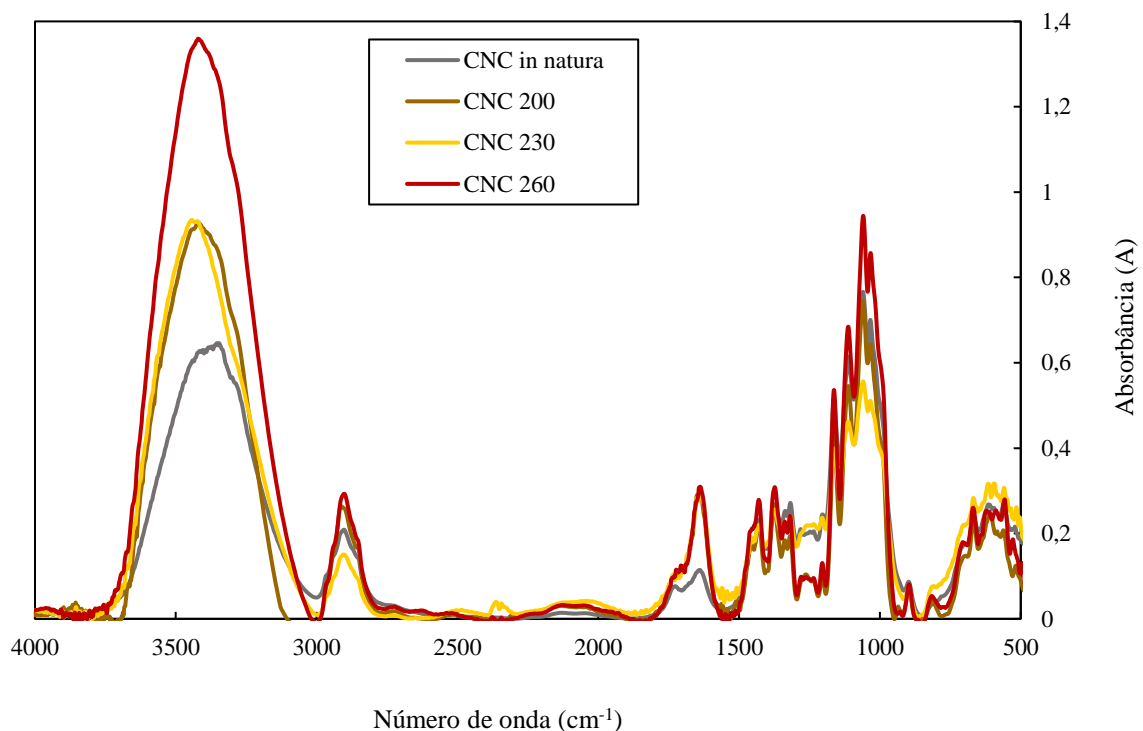
Figura 17 - Difratomogramas de raios-X da celulose obtida da casca de coco *in natura* e dos resíduos do processo de hidrólise subcrítica



5.10. GRUPOS FUNCIONAIS DA NANOCELULOSE EXTRAÍDA

A Figura 18 apresenta os espectros FTIR para os nanocristais de celulose (CNC) obtidos da casca de coco *in natura* e dos resíduos resultantes do tratamento por hidrólise com água subcrítica. Esta técnica foi utilizada a fim de conhecer as principais interações entre a radiação e os grupos funcionais das amostras estudadas para obter, portanto, informações sobre as mudanças químicas que ocorrem após os tratamentos.

Figura 18 - Espectros de FTIR da nanocelulose extraída da casca de coco *in natura* e dos resíduos remanescentes da hidrólise com água subcrítica



Em todos os espectros de FTIR pode-se identificar duas regiões de destaque, a primeira no intervalo de 3600 a 3000 cm^{-1} e a segunda de 1800 a 900 cm^{-1} . Na região próxima a 3500 cm^{-1} , observa-se bandas largas e intensas para todas as amostras de nanocristais de celulose (CNC's), relacionados a vibração do grupo O-H da celulose, indicando a maior exposição da celulose, comportamento também apresentado pelo CNC extraído da fibra de coco maduro reportado na literatura por Wu *et al.* (2019). Observa-se também que, em relação aos espectros FTIR da celulose extraída (Figura 16), todas as bandas características de CNC encontram-se mais intensas, com aproximadamente o dobro da intensidade da celulose isolada, sinalizando o maior número de grupos funcionais devido ao menor diâmetro da nanocelulose que implica em

uma maior área específica e, portanto, maior número de grupo hidroxila ligado à superfície da partícula (MEHANNY *et al.*, 2021).

Verifica-se a presença da banda em 1050 cm^{-1} em todas as amostras de CNC estudadas, sendo a segunda região mais intensa dos espectros apresentados na Figura 18, referentes ao alongamento C-O e C-H do grupo da celulose. Como pode ser observado, todas as amostras de CNC's estudadas apresentaram bandas características da celulose, nas duas regiões de destaque, com elevada intensidade, indicando alta pureza da nanocelulose obtida. Resultados semelhantes foram reportados por Khan *et al.* (2020) durante o isolamento de nanocelulose da fibra de *dunchi* (*Sesbania bispinosa*) e por Zhao *et al.* (2015) ao isolar nanocelulose da fibra de coco maduro.

A presença de hemicelulose pode ser observada através da banda em 1730 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação C=O de grupos acetil, urônico e éster da hemicelulose, pode-se visualizar que, nesta região há uma diminuição das bandas para todas as amostras quando se compara com os espectros obtidos das celuloses isoladas (Figura 16), indicando a maior eficiência na remoção da hemiceluloses que está diretamente relacionada com a utilização da hidrólise ácida. Esta banda encontra-se quase ausente nos espectros reportados por Arantes (2018) para a nanocelulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar devido a utilização da hidrólise ácida como parte do processo de obtenção dos nanocristais.

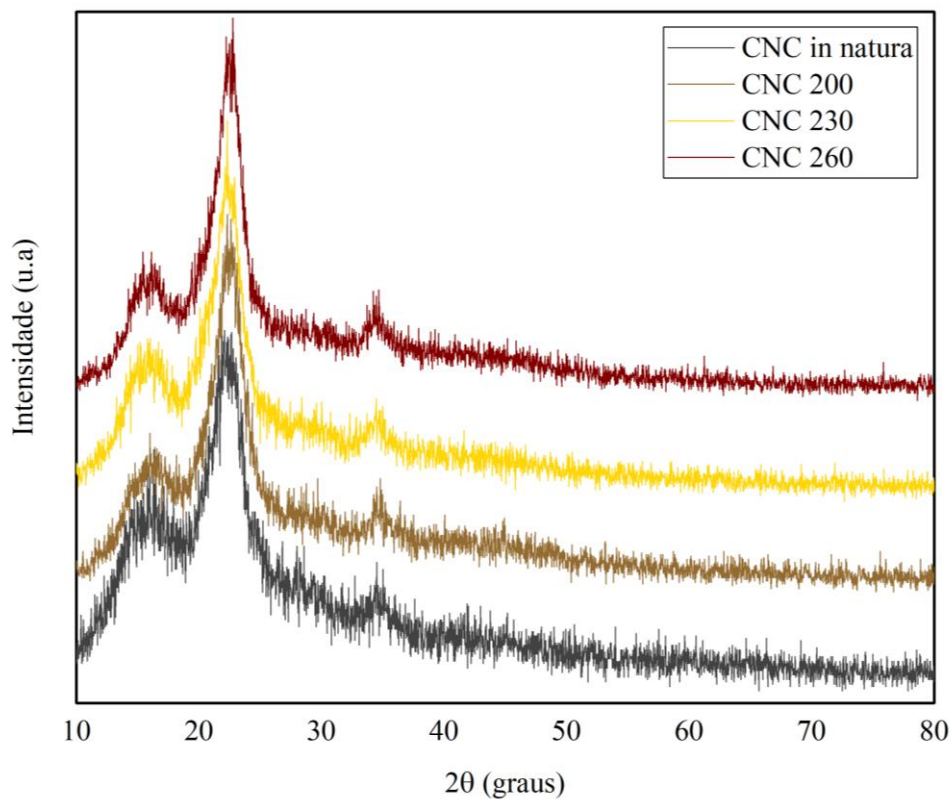
A banda de absorção em aproximadamente 1500 cm^{-1} , atribuída à vibração aromática da lignina, foram alterados drasticamente, com redução da sua intensidade até quase desaparecerem em comparação aos espectros das amostras *in natura* e somente tratadas por hidrólise subcrítica, indicando que o processo de extração dos CNC's foi suficiente para causar a degradação da cadeia da lignina, comportamento também verificado por Zhao *et al.* (2015). Mehanny *et al.* (2021) indicam ainda que, as mesmas bandas atribuídas à lignina das amostras *in natura* dos resíduos de palmeira, reportados em seu estudo, aparecem menores e menos nítidos para as amostras após obtenção da nanocelulose. As bandas FTIR da celulose extraída também foram mais nítidas e maiores após tratamento em relação aos espectros da nanocelulose, como reportado anteriormente, comportamento também verificado neste trabalho.

5.11. ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DA NANOCELULOSE EXTRAÍDA

Os difratogramas gerados, por meio da técnica de difração de raios-X (DRX), para os nanocristais de celulose (CNC) extraídos da biomassa *in natura* e dos resíduos remanescentes

do processo de hidrólise com água subcrítica nas três condições experimentais estudadas estão apresentados na Figura 19. Nota-se que todos os difratogramas apresentaram o mesmo padrão de difração, com a maior intensidade no pico correspondente a 2θ igual a $22,5^\circ$, halo que encontra-se mais intenso e estreito em comparação com a casca de coco *in natura* e submetida a hidrólise subcrítica. Comportamento já esperado, visto que o processo de obtenção de CNC através da utilização da hidrólise ácida objetiva a remoção dos domínios amorfos da celulose e, dessa forma, seus picos característicos tendem a portar-se dessa forma (HASSAN *et al.*, 2021).

Figura 19 - Difratogramas de raios-X da nanocelulose obtida da casca de coco *in natura* e dos resíduos do processo de hidrólise subcrítica



Como já visto, os picos em 2θ igual a, aproximadamente, 16° e 22° , são característicos da celulose tipo I, entretanto, no CNC 260 observa-se o aparecimento de um halo de pequena intensidade em 2θ em cerca de 12° , indicando a presença da celulose tipo II. Segundo Nilsson (2017), este pico não é tão evidente pois, provavelmente, há uma mistura entre a celulose tipo I e II nessa região. O surgimento deste halo pode ser explicado devido a capacidade em que hidrólise ácida tem de atacar as regiões amorfas da celulose de diferentes formas, produzindo diferentes polimorfos. Indica-se também que os parâmetros de hidrólise, como o tempo e temperatura de reação, alteram a cristalinidade do material e, também, suas formas polimórficas, o aparecimento deste pico também foi observado em trabalhos reportados na literatura por Mahmud *et al.* (2019) e Arantes (2018).

Em relação aos espectros de difração da celulose, o halo correspondente a 2θ igual a 34° encontra-se um pouco deslocado, conforme pode-se observar na Figura 19, que pode estar associado as variações no tamanho dos cristalitos devido a diferentes forças compressivas no cristal e na célula unitária (BARROS, 2020). Outro aspecto que pode ser mencionado é que, em relação ao difratograma apresentado para a celulose extraída (Figura 17), alguns picos, em 2θ igual a 45° , 57° e 76° , desaparecem ou se apresentam com uma menor intensidade, o que pode indicar a possível dissolução das regiões cristalinas durante o tratamento com a hidrólise ácida, Mehanny *et al.* (2021) puderam visualizar o mesmo comportamento em seu trabalho.

Os valores de IC obtidos, em relação a casca de coco *in natura*, aumentou de 66 para 80,5%, depois do procedimento de obtenção de CNC, entretanto, em relação a celulose extraída, esse valor diminuiu 0,7%, conforme pode-se observar na Tabela 5. Comportamento também visualizado para os resíduos remanescentes da hidrólise subcrítica a 200, 230 e 260°C, a diminuição de IC, em relação a obtenção de celulose, foi de, respectivamente, 84,2 para 81,1%, 89,6 para 84,5% e 90,9 para 85,2%. Resultado semelhante foi encontrado por Mehanny *et al.* (2021), que objetivou extrair nanocelulose dos resíduos de palmeira através da hidrólise ácida com ácido sulfúrico a 20% por 30 minutos, os autores puderam observar que o processo de hidrólise diminuiu a cristalinidade do material em aproximadamente 3%, sugerindo que ocorreu um aumento do conteúdo amorfo contido na celulose.

Tabela 5 - Índice de cristalinidade das amostras estudadas

Amostra	IC (%)	Amostra	IC (%)	Amostra	IC (%)
Casca de coco <i>in natura</i>	66	CEL <i>in natura</i>	81,2	CNC <i>in natura</i>	80,5
CC 200	64,6	CEL 200	84,20	CNC 200	81,1
CC 230	65	CEL 230	89,60	CNC 230	84,5
CC260	68,9	CEL 260	90,90	CNC 260	85,2

Benini (2015) indica em seu estudo que, as suspensões de nanocristais de celulose obtidos através da hidrólise ácida a 60% por 60 minutos, também resultou em uma diminuição do IC em torno de 7%, indicando que essa condição proporcionou a degradação de parte da celulose cristalina. Outro aspecto que pode ser mencionado é em relação ao tempo de hidrólise, que ainda segundo o autor, tempo de reação prolongado não remove apenas as regiões amorfas, mas também degrada parcialmente os domínios cristalinos. Porém, dentre as condições de hidrólise ácida utilizada para a obtenção dos CNC das fibras de capim-sapê pelo autor, os

melhores resultados foram obtidos na solução de H_2SO_4 60% (m/m) a 60°C por 30 min, condição semelhante a utilizada no presente estudo.

Vale ressaltar que, apesar do IC das amostras CNC terem diminuído em relação ao processo de extração da celulose, esse valor ainda pode ser considerado significativo. O presente estudo apresentou IC's maiores que o obtido por Machado (2011), para a nanocelulose obtida da fibra de coco através da hidrólise ácida utilizando H_2SO_4 a 64% por 15 minutos, que obteve um índice de 69,1%. Por outro lado, Nascimento (2014) já indica que os CNC obtidos a partir da hidrólise com ácido sulfúrico 60% da fibra de coco apresentaram o maior índice de cristalinidade, de 93,66%, os autores ainda apontam que os processos com ácido sulfúrico concentrado geram nanocristais de alto índice de cristalinidade.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho teve o intuito de reunir tecnologias que visem a utilização do resíduo de coco maduro, gerados em alta quantidade em indústrias de alimentos e bastante comum na região norte do Brasil, através da hidrólise subcrítica e de métodos de obtenção de celulose e nanocelulose, a fim de gerar produtos de maior valor agregado, visto que esse material normalmente é utilizado como combustíveis para caldeiras. Os resultados obtidos demonstram que o componente predominante da casca de coco *in natura* é a celulose, com 34,85%, seguido pela lignina com 30,70% e hemicelulose com 15,57%, além disso, foram quantificados os teores de umidade ($9,37 \pm 0,1\%$), cinzas ($2,90 \pm 0,04\%$) e extrativos (14,11%) presentes na amostra analisada.

Com relação ao rendimento de açúcares redutores, o presente estudo demonstra que a hidrólise da casca de coco maduro, utilizando água no estado subcrítico, tem potencial para a obtenção de açúcares fermentescíveis para a posterior produção de etanol de segunda geração. A partir das condições avaliadas, a temperatura de 260°C e razão água/sólido de 20, foi a que apresentou melhores resultados. Através do perfil cinético, pode-se observar que a maior taxa de obtenção de AR é nos primeiros minutos de reação.

Pode-se verificar, também, que a quantidade de resíduo sólido resultante do processo subcrítico é alto, com teores expressivos de celulose não hidrolisados, demonstrando o potencial uso em processos de obtenção de subprodutos. A partir das caracterizações do material sólido obtido do processo de hidrólise com água subcrítica, através das análises termogravimétricas, espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X, foi possível compreender as modificações na estrutura da casca de coco antes e após o tratamento. Através da análise FTIR, concluiu-se que as mudanças nas intensidades das bandas indicam que a estrutura da casca de coco maduro foi deslignificado e solubilizado após o tratamento com hidrólise subcrítica.

A partir dos resultados obtidos do método DRX, foi possível notar que o processo de hidrólise subcrítica, não foi suficiente para alterar a estrutura cristalográfica da celulose presente em todas as amostras. Por meio da caracterização termogravimétrica, realizando a derivada da curva da análise termogravimétrica (TGA), pode-se observar que, a temperatura de 260°C razão de 20, foi a condição que obteve a maior taxa de dissociação da hemicelulose e celulose, porém, as amostras ainda possuem porcentagens expressivas de celulose remanescentes que pode ser reaproveitada para outras finalidades. Os resultados obtidos estão de acordo com o que é apontado pela literatura em relação à degradação dos componentes da estrutura lignocelulósica nas diferentes condições experimentais estudadas.

Dos resíduos remanescentes do tratamento com água subcrítica, extraiu-se celulose através do processo de branqueamento e, posteriormente, obteve-se os nanocristais de celulose (CNC) pela hidrólise ácida. A espectroscopia (análise FTIR), através das mudanças nas intensidades das bandas, sinaliza a maior exposição da celulose em seus espectros devido a remoção dos componentes amorfos (lignina, hemicelulose e celulose amorfas) após os dois procedimentos de extração estudados. Em relação aos espectros de difração de raios-X, por meio do aumento da intensidade e estreitamento de seus halos característicos, a celulose obtida apresentou índices de cristalinidade maiores que os nanocristais de celulose (CNC), porém, esses valores ainda são bastante significativos, com IC maiores que a maioria dos trabalhos reportados na literatura.

Portanto, pode-se concluir que a casca de coco maduro possui grande potencial de utilização em processos que visem a obtenção de açúcares fermentescíveis e posterior extração de celulose e nanocelulose cristalina residuais do processo. O presente trabalho pode demonstrar que esse material possui uma vasta gama de aplicações que, além de agregarem valor a esse resíduo, também tornam-se uma alternativa ambientalmente acessível, diminuindo os impactos ambientais causados por sua queima, contribuindo, assim, para a redução das emissões de CO₂ na atmosfera.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das informações obtidas na presente dissertação e com o intuito do processo estudado seja aplicado industrialmente com a utilização dos produtos obtidos, para trabalhos futuros, sugere-se:

- Avaliar a realização do processo de fermentação para obtenção de etanol de segunda geração a partir das soluções hidrolisadas obtidas do tratamento subcrítico;
- Analisar os aspectos morfológicos das partículas de todas as amostras obtidas neste estudo através da microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Obter as nanofibrilas de celulose (CNF's) a partir da celulose extraída;
- Avaliar a adição da celulose e nanocelulose (CNC) obtidas em, por exemplo, filmes biodegradáveis, para a produção de hidrogel e fabricação de compósitos.

REFERÊNCIAS

ABAIDE, Ederson R.; TRES, Marcus V.; ZABOT, Giovani L.; MAZUTTI, Marcio A. Reasons for processing of rice coproducts: Reality and expectations. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 240-256, jan. 2019a.

ABAIDE, Ederson R.; UGALDE, Gustavo; LUCCIO, Marco D.; MOREIRA, Regina F.P.M.; TRES, Marcus V.; ZABOT, Giovani L.; MAZUTTI, Marcio A. Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode. **Bioresource Technology**, v. 272, p. 510-520, jan. 2019b.

ABAIDE, Ederson. R. **Hidrólise subcrítica de palha e cascas de arroz para obtenção integrada de açúcares fermentescíveis e material adsorvente**. 2019, 209 p. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2019.

AGRIZZI, Tiago. **Pirólise da casca de coco: estudo da cinética de devolatilização e indentificação dos produtos**. 2017. 101 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santos, São Mateus, 2017.

AMARAL, Heliane R. **Obtenção de celulose e seus derivados a partir da casca do coco de babaçu e sua aplicação como biomaterial**. 2019, 141 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, part. 2, cap. 4. 3^a ed. Brasília: Aneel, 2008.

ARANTES, Thaís M. **Nanocompósitos biocompatíveis de poliuretana com hidroxiapatita e nanocelulose**. 2018, 162 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Biotecnologia e Biodiversidade, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2018.

ARISHT, Shalini N.; ABDUL, Peer M.; LIU, Chun-Min; LIN, Sheng-Kai; MAAROFF, Rizal M.; WU, Shu-Yii; JAHIM, Jamaliah M. Biototoxicity assessment and lignocellulosic structural changes of phosphoric acid pre-treated young coconut husk hydrolysate for biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 5830-5843, mar. 2019.

AZARGOHAR, Ramin; NANDA, Sonil; KOZINSKI, Janusz A.; DALAI, Ajay K.; SUTARTO, Ronny. Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass. **Fuel**, v. 125, p. 90-100, jun. 2014.

BARCELOS, Kamilla M. **Análise do potencial do leito de jorro como reator para pirólise da casca de coco:** estudo experimental e simulação via CFD. 2016, 115 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2016.

BAJPAI, Pratima. Chapter 4 - Production of Nanocellulose. **Pulp and Paper Industry**, p. 41-67, 2017.

BARLA, F.; KUMAR, S. Subcritical water technology in bioproducts extraction and nanocellulose production. **Sub- and Supercritical Hydrothermal Technology Industrial Applications**, p. 1–29, 2019.

BARROS, Silma de Sá. **Síntese e caracterização de nanocelulose a partir da folha de abacaxi (*Ananás comosus* (L) Merrill) CV. Vitória.** 2020, 70 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2020.

BENINI, Kelly C. C. de C. **Compósitos de Nanocelulose/PHBV:** manta microfibrilica por eletrofição. 2015, 166 p. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

CABRAL, Mirelle Márcio dos Santos. **Aproveitamento da casca do coco verde para a produção de etanol de segunda geração.** 2015. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2015.

CAI, J.; WU, W.; LIU, R.; HUBER, G.W. A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Green Chem**, v.15, p. 1331-1340, 2013.

CARDENAS-TORO, Fiorella P.; FORSTER-CARNEIRO, Tania; ROSTAGNO, Mauricio A.; PETENATE, Ademir J.; MAUGERI FILHO, Francisco; MEIRELES, M. Angela A.. Integrated supercritical fluid extraction and subcritical water hydrolysis for the recovery of bioactive compounds from pressed palm fiber. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 42-48, set. 2014.

CELIK TAS, Melih Soner; YAGLIKCI, Mine; MALEKI, Farshid Khosravi. Subcritical water extraction derived lignin for creation of sustainable reinforced composite materials. **Polymer Testing**, v. 77, p. 105918, ago. 2019.

CHEN, H. **Biotechnology of Lignocellulose:** Theory and Practice. Springer, 1 ed, 2014.

COCERO, María J.; CABEZA, Alvaro; ABAD, Nerea; ADAMOVIC, Tijana; VAQUERIZO, Luis; MARTÍNEZ, Celia M.; PAZO-CEPEDA, María V. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 550-565, 2018.

CONAB. **Follow-up of brazilian safra 2015/2016** - grains - eleventh survey. National supply company, v. 11, p. 1-176, 2016. ISSN 2318-6852.

DAHLEM JÚNIOR, Marcos A. **Avaliação do tratamento com líquido iônico em diferentes rotas de obtenção de nanocelulose a partir de resíduos de erva-mate**. 2021, 111 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

DELGADO-AGUILAR, Marc; TARRÉS, Quim; PÈLACH, Àngels M.; MUTJÉ, Pere; FULLANA-I-PALMER, Pere. Are cellulose nanofibers a solution for a more circular economy of paper products? **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 12206-12213, 2015.

FERREIRA, Juliana. **Produção de bioetanol utilizando cascas de banana, maracujá e coco verde por co-fermentação de *Zymomonas mobilis* e *Pachysolen tannophilus***. 2017, 119 p. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2017.

FISHER, Travis; HAJALIGOL, Mohammad; WAYMACK, Bruce; KELLOGG, Diane.. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, p. 331-349, fev. 2002

GONÇALVES, Fabiano A.; RUIZ, Héctor A.; SANTOS, Everaldo S.; TEIXEIRA, José A.; MACEDO, Gorete R. Bioethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia stipitis* and *Zymomonas mobilis* from delignified coconut fibre mature and lignin extraction according to biorefinery concept. **Renewable Energy**, v. 94, p. 353-365, 2016.

GONÇALVES, Fabiano. A. **Avaliação do potencial da fibra e casca de coco maduro, casca de coco verde e cacto pré-tratados visando à produção de etanol**. 2014, 245 p. Tese (Doutorado) – Curso de Biotecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

GONÇALVES, Fabiano A.; RUIZ, Héctor A.; NOGUEIRA, Cleitiane da C.; SANTOS, Everaldo S.; TEIXEIRA, José A.; MACEDO Gorete R. Comparison of delignified coconuts

waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies. **Fuel**, v. 131, p. 66-76, set. 2014.

HASSAN, S.H.; VELAYUTHAMB, T.S.; CHEN, Y.W.; LEE, H.V. TEMPO-oxidized nanocellulose films derived from coconut residues: Physicochemical, mechanical and electrical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 180, p. 392-402, 2021.

HORST, Diogo José; BEHAINNE, Jhon Jairo Ramírez; ANDRADE JÚNIOR, Pedro Paulo de; KOVALESKI, João Luiz. An experimental comparison of lignin yield from the Klason and Willstatter extraction methods. **Energy For Sustainable Development**, [s.l.], v. 23, p. 78-84, dez. 2014.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA)**. Rio de Janeiro, 2018.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-químicos para análises de alimentos**. 4^a. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1^aed.

KALPANA, V.P.; PERARASU, V.T. Analysis on cellulose extraction from hybrid biomass for improved crystallinity. **Journal of Molecular Structure**, v. 1217, p. 128350, out. 2020.

KHAN, Muhammad N.; REHMAN, Noor; SHARIF, Ahsan; AHMED, Ejaz; FAROOQI, Zahoor H.; DIN, Muhammad I. Environmentally benign extraction of cellulose from dunchi fiber for nanocellulose fabrication. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 72-78, 2020.

KHAN, Tanveer Ahmed; SAUD, Anisah Sajidah; JAMARI, Saidatul S.; RAHIM, Mohd Hasbi Ab; PARK, Ji-won; KIM, Hyun-joong. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: a review. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 130, p. 105384, nov. 2019.

KHUWIJITJARU, Pramote; POKPONG, Areewan; KLINCHONGKON, Khwanjai; ADACHI, Shuji. Production of oligosaccharides from coconut meal by subcritical water treatment. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 49, p. 1946-1952, fev. 2014.

KUMODE, Marina M. N.; BOLZON, Graciela I. M.; MAGALHÃES, Washington L. E.; SATYANARAYANA, Kestur G. Microfibrillated Nanocellulose from Balsa Tree as Potential Reinforcement in the Preparation of 'Green' Composites with Castor Seed Cake. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 1157-1163, abr. 2017.

LACHOS-PEREZ, D.; TOMPSETT, G.a.; GUERRA, P.; TIMKO, M.t.; ROSTAGNO, M.a.; MARTÍNEZ, Julian; FORSTER-CARNEIRO, T.. Sugars and char formation on subcritical water hydrolysis of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 1069-1077, nov. 2017.

LACHOS-PEREZ, Daniel. **Projeto e construção de uma unidade piloto para hidrólise e gaseificação em água sub/supercrítica**. 2015, 117 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

LIN, Ning; DUFRESNE, Alain. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302-325, out. 2014.

MACHADO, Bruna A. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco**. 2011, 163 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MAHMUD, Md M.; PERVEEN, Asma; JAHAN, Rumana A.; MATIN, Md A.; YEEWONG, Siew; LI, Xu; ARAFAT, M. Tarik. Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 969-976, 2019.

MARIANO, Alissandra P. B.; UNPAPROM, Yuwalee; RAMARAJ, Rameshprabu. Hydrothermal pretreatment and acid hydrolysis of coconut pulp residue for fermentable sugarproduction. **Food and Bioproducts Processing**, v. 22, p. 31-40, 2020.

MARTINS, C. R., JESUS JÚNIOR, L. A. **Produção e comercialização de coco no Brasil frente ao comércio internacional: panorama 2014**. Embrapa Tabuleiros Costeiros, 51 p. 2014.

MARTINS, Fernanda de Araújo; MARTIM, Thamara; CORRÊA, Andressa Maria; OLIVEIRA, Faberson Ferreira de. A produção do Etanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar. **Revista Latino-americana de Inovação e Engenharia de Produção**, v. 2, n. 3, p. 5, 28 out. 2014.

MAYANGA, Paulo. C. T. **Obtenção de açúcares fermentáveis a partir de resíduos da indústria do café por processo de hidrólise em água subcrítica**. 2016, 109 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

MEHANNY, Sherif; MAGD, Ehab E. A.; IBRAHIM, Maha; FARAG, Mahmoud; GIL-SAN-MILLAN, Rodrigo; NAVARRO, Jorge; HABBAK, Abd E. H. E.; EL-KASHIF, Emad. Extraction and characterization of nanocellulose from three types of palm residues. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 10, p. 526-537, jan-fev. 2021.

MILÉO, Patricia. C. **Estudo do uso de ligninas como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2015, 201 p. Tese (Doutorado) – Curso de Ciências, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426–428, 1959.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco Energético Nacional**. Biomassa, Biocombustíveis, Bioenergia. Brasília: MME, 2016. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben>. Acesso em: 24 abr. 2020.

MOHAN, Mood; BANERJEE, Tamal; GOUD, Vaibhav V.. Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment. **Bioresource Technology**, v. 191, p. 244-252, set. 2015

MORESCHI, Silvana. R. M. **Hidrólise, com água subcrítica e CO₂ do amido e celulose presentes no resíduo de extração supercrítica de gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*): Produção de oligossacarídeos**. 2004, 140 p. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MUHARJA, Maktum; UMAM, Dimas K.; PERTIWI, Dini; ZUHDAN, Jayyid; NURTONO, Tantular; WIDJAJA, Arief. Enhancement of sugar production from coconut husk based on the impact of the combination of surfactant-assisted subcritical water and enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 274, p. 89-96, 2019.

MUHARJA, Maktum; JUNIANTI, Fitri; RANGGINA, Dian; NURTONO, Tantular; WIDJAJA, Arief. An integrated green process: Subcritical water, enzymatic hydrolysis, and fermentation, for biohydrogen production from coconut husk. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 268-275, fev. 2018.

NANDA, Sonil; ISEN, Jamie; DALAI, Ajay K.; KOZINSKI, Janusz A. Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. **Energy Conversion and Management**, v. 110, p. 296-306, fev. 2016.

NASCIMENTO, Diego M. **Comparação ambiental e tecnológica de nanoestruturas de celulose obtidas da fibra de coco**. 2014, 91 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

NILSSON, Claes. **Preparation and characterization of nanocellulose from wheat bran**. Department of Chemical Engineering Lund University, 2017.

NREL, 2018. **Biomass Compositional Analysis Laboratory Procedures**, in: Laboratory, N.R.E. L. USA.

ONUAGULUCHI, Obinna; BANTHIA, Nemkumar. Plant-based natural fibre reinforced cement composites: a review. **Cement And Concrete Composites**, v. 68, p. 96-108, abr. 2016.

PEREIRA, P. H. F.; VOORVWALD, H. C. J.; CIOFFI, M. O. H.; PEREIRA, M. L. C. P. da S. Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos Celulose/ NbOPO₄.nH₂O a partir de Celulose Branqueada de Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 88-95, 2012.

PHANTHONG, Patchiya; REUBROYCHAROEN, Prasert; HAO, Xiaogang; XU, Guangwen; ABUDULA, Abuliti; GUAN, Guoqing. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, p. 32-43, 2018.

PINHEIRO, I.F.; FERREIRA, F.V.; SOUZA, D.H.S.; GOUVEIA, R.F.; LONA, L.M.F.; MORALES, A.R.; MEI, L.H.I. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. **European Polymer Journal**, v. 97, p. 356-365, 2017.

PINTO, Lidiane de O. **Produção de nanocelulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em filmes**. 2019, 82 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

PRADO, Juliana M.; LANCHOS-PEREZ, Daniel; FOSTER-CARNEIRO, Tânia; ROSTAGNO, Mauricio A. Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugar: A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 95-123, 2016.

PRADO, Juliana M.; FORSTER-CARNEIRO, Tânia; ROSTAGNO, Mauricio A.; FOLLEGATTI-ROMERO, Luis A.; MAUGERI FILHO, Francisco; MEIRELES, Angela M. A. Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed palm fiber by

hydrolysis with subcritical water. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 89, p. 89-98, maio 2014.

PUTRINO, Fernando. M. **Estudo da obtenção de açúcares redutores a partir de fibra de coco verde utilizando CO₂ supercrítico**. 2016, 71 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

RAMALHO, J. J. A. *et al.* **Perspectivas para produção de etanol de segunda geração utilizando da fibra de coco verde**. V Workshop de pesquisa tecnologia e inovação, II Simpósio internacional de inovação e tecnologia – SIINTEC. Anais de congresso, Salvador: FIEB, p. 371-381, 2015.

RAMALHO, José. J. A. **Estudo do pré-tratamento alcalino e sacarificação enzimática da fibra do coco para produção do etanol 2G**. 2019, 99 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Gestão e Tecnologia Industrial, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2019.

REDDY, Harvind K.; MUPPANENI, Tapaswy; SUN, Yingqiang; LI, Yin; PONNUSAMY, Sundaravadivelnathan; PATIL, Prafulla D.; DAILEY, Peter; SCHAUB, Tanner; HOLGUIN, F. Omar; DUNGAN, Barry. Subcritical water extraction of lipids from wet algae for biodiesel production. **Fuel**, v. 133, p. 73-81, out. 2014.

SABA, N.; JAWAID, M.; ASIM, M. Nanocomposites with nanofibers and fillers from renewable resources. **Green Composites for Automotive Applications**, p. 145-170, 2019.

SANTIAGO, Bárbara. L. S.; RODRIGUES, F. D. A. Processamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol: uma revisão. **The journal of engineering and exact sciences**, v. 3. p. 1011-1022, 2017.

SANTOS, Maicon S. N.; ZABOT, Giovani L.; MAZUTTI, Marcio A.; UGALDE, Gustavo A.; REZZADORI, Katia; TRES, Marcus V. Optimization of subcritical water hydrolysis of pecan wastes biomasses in a semi-continuous mode. **Bioresource Technology**, v. 306, p. 123-129, jun. 2020.

SAVASTANO, H.; SANTOS, S.f.; FIORELLI, J.; AGOPYAN, V.. Sustainable use of vegetable fibres and particles in civil construction. **Sustainability Of Construction Materials**, p. 477-520, 2016.

SEIXAS, Marcus V. S. **Obtenção de nanocelulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar e incorporação em EVA.** 2019, 132 p. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

SHIMIZU, Felipe. L. **Remoção de lignina e hemicelulose:** influência na acessibilidade à celulose e sacarificação enzimática. 2018, 76 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Microbiologia Aplicada, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2018.

SILVA, Pledro. H. F. **Fracionamento da biomassa lignocelulósica pelo processo *Organosolv*.** 2017, 101 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Tecnologias Química e Biológica, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

SILVEIRA, Mariana. V. **Análise do Comportamento Mecânico e da Durabilidade em Compósitos de Areia Reforçada com Fibras Naturais de Curauá e Sisal.** 2018, 148 p. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

SOARES, Fernanda C. **Fibras e fibrilas de celulose:** processo de isolamento a partir do sisal e avaliação das características dos compósitos com matriz de quitosana. 2016, 116 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

SOUZA, Nágila F. **Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do Dendê.** 2014, 104 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

THINKOHKAEW, A. K.; RODTHONGKUMB, N.; UMMARTYOTINA, S. Coconut husk (*Cocos nucifera*) cellulose reinforced poly vinyl alcohol-based hydrogel composite with control-release behavior of methylene blue. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 6602-6611, 2020.

TRACHE, D.; HUSSIN, M. H.; HAAFIZ, M. K. M.; THAKUR, V. K. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. **Nanoscale**, v. 9, p. 1763–1786, 2017.

VAN DAM, Jan E.g.; OEVER, Martien J.a. van Den; KEIJERS, Edwin R.p.. Production process for high density high performance binderless boards from whole coconut husk. **Industrial Crops And Products**, v. 20, n. 1, p. 97-101, jul. 2004.

VEDOVATTO, Felipe; UGALDE, Gustavo; BONATTO, Charline; BAZOTI, Suzana F.; TREICHEL, Helen; MAZUTTI, Marcio A.; ZABOT, Giovani L.; TRES, Marcus V. Subcritical water hydrolysis of soybean residues for obtaining fermentable sugars. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 167, 105043, jan. 2021.

VIEIRA, Ana C. **Produção de nanocelulose a partir da casca de eucalipto iodegradada por “*Pycnoporus Sanguineus*”**. 2018, 86 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2018.

VIEIRA, Daniela. **Obtenção e caracterização de nanocelulose a partir de fibras de *Chorisia Speciosa St. Hil.*** Trabalho de Graduação – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

XU, Honggao; WANG, Weiyou; LIU, Xin; YUAN, Fang; GAO, Yanxiang. Antioxidative phenolics obtained from spent coffee grounds (*Coffea arabica* L.) by subcritical water extraction. **Industrial Crops And Products**, v. 76, p. 946-954, dez. 2015.

WATKINS, Dereca; NURUDDIN, Md; HOSUR, Mahesh; TCHERBI-NARTEH, Alfred; JEELANI, Shaik. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26-32, 2015.

WU, Jun; DU, Xueyu; YIN, Zhibing; XU, Shuang; XU, Shuying; ZHANG, Yucang. Preparation and characterization of cellulose nanofibrils from coconut coir fibers and their reinforcements in biodegradable composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, p. 49-56, 2019.

YANG, Liangcheng; XU, Fuqing; GE, Xumeng; LI, Yebo. Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 824-834, abr. 2015.

ZHAO, Yuqing; XU, Changyan; XING, Cheng; SHI, Xiaomei; MATUANA, Laurent M.; ZHOU, Handong; MA, Xiaoxiao. Fabrication and characteristics of cellulose nanofibril films from coconut palm petiole prepared by different mechanical processing. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 96-101, 2015.

ZHU, Zhangbing; LIU, Zhidan; ZHANG, Yuanhui; LI, Baoming; LU, Haifeng; DUAN, na; SI, Buchun; SHEN, Ruixia; LU, Jianwen. Recovery of reducing sugars and volatile fatty acids from cornstalk at different hydrothermal treatment severity. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 220-227, jan. 2016.