



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ENDOCARPO DO COCO SECO COMO MATÉRIA-PRIMA NA EXTRAÇÃO DE LIGNINA

Francisco de A. A. de Figueredo-Sobrinho^{1*} (M), Diego M. Nascimento (D)¹, Yana L. Nunes (D)², João P. S. Morais³ (PQ), Celli R. Muniz⁴ (PQ), Pablo B. Figueiredo⁴ (PQ), Men de Sá M. S. Filho⁴ (PQ), Selma E. Mazzetto¹ (PQ)

1 - Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza – CE, faafsobrinho@gmail.com

2 - Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN

3 – Embrapa Algodão, Campina Grande – PB

4 – Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza - CE

Resumo: O objetivo principal desse trabalho foi avaliar o potencial lignocelulósico do endocarpo do coco seco para utilização como matéria-prima para obtenção de lignina, através de sua caracterização físico-química. Após sofrer processos de secagem e moagem, a matéria-prima foi caracterizada. A caracterização físico-química revelou grande potencial lignocelulósico, sendo a lignina o biopolímero majoritário. Além disso, a análise de FTIR identificou grupos presentes na lignina, celulose e hemicelulose, ressaltando a abundância desses biopolímeros na amostra. As técnicas de TGA e DSC revelaram que o endocarpo possui boa estabilidade térmica, podendo empregar-se altas temperaturas no processo de extração da lignina, normalmente entre 130 °C e 180 °C, sem que haja decomposição dos seus constituintes nessa faixa de temperatura. Por MEV, observou-se que a morfologia da matéria-prima era granular com superfície rugosa formada por grãos menores e que esse tipo de morfologia pode influenciar no processo de obtenção da lignina. A partir das caracterizações, concluiu-se que o endocarpo do coco seco pode ser utilizado como matéria-prima na obtenção de lignina, devido ao alto teor desse biopolímero no endocarpo, bem como pelas suas propriedades térmicas e morfológicas, permitindo o uso de altas temperaturas no processo de extração da lignina, aliado à sua morfologia que tende a influenciar a cinética do processo, bem como o seu rendimento.

Palavras-chave: *Endocarpo do coco, Cocos nucifera, lignina, agrosíduo, biomassa.*

Physicochemical characterization of coconut shell as raw material to lignin extraction

Abstract: The main aim of this work was to evaluate the lignocellulosic potential of coconut shell (*Cocos nucifera*) for use as raw material for the production of lignin, through its physicochemical characterization. After suffering drying and milling processes, the raw material was characterized. The physicochemical characterization showed high lignocellulosic potential, which lignin was the major biopolymer. Moreover, FTIR analysis identified groups present in the lignin, cellulose and hemicellulose, highlighting the abundance of these biopolymers in the sample. TGA and DSC analysis indicated that the coconut shell has good thermal stability and it can be exposed at high temperature in the lignin extraction process, usually between 130 °C and 180 °C, where there is not decomposition of its constituents in this temperature range. SEM analysis showed that the morphology of the raw material was granular with rough surface, which was formed by smaller grains and that this type of morphology can influence the process of lignin extraction. Since the characterizations, it can be concluded that the coconut shell may be used as a raw material in the obtaining lignin process due to the high content of this biopolymer in the raw material, as well as to the thermal and morphological properties, allowing the use of high temperatures in the lignin extraction process, in addition to their morphology, which tends to influence the kinetics of the process, as well as its yield.

Keywords: *Coconut shell, Cocos nucifera, lignin, agrowaste, biomass.*

Introdução

O Brasil é um dos países que possuem a maior biomassa do mundo, bem como uma grande extensão territorial, propiciando uma grande disponibilidade de área agricultável. O agronegócio brasileiro é um setor que tem crescido continuamente, colocando-o em posição de destaque no crescimento do país, sendo responsável por 22,34 % do PIB, 43 % das exportações e 37 % dos empregos. Contudo, esse acentuado crescimento implica no aumento do consumo de insumos, como também na geração de resíduos nas atividades agropecuárias [1]. O agronegócio do coco seco e verde (*Cocos nucifera*) tem grande importância na geração de emprego, renda e alimentação. A procura pelo produto in natura, bem como pelos produtos resultantes do seu processamento, como coco ralado e leite de coco e a perspectiva de exportação contribuem para o aumento da produção e do consumo, conseqüentemente, levando ao aumento da geração de resíduos sólidos [1].

Apesar de já existir algumas empresas que trabalham em conjunto com as indústrias de beneficiamento de coco, transformando os resíduos sólidos em produtos de alto valor agregado, como a fibra e a manta do coco, esse ramo de aproveitamento dos resíduos sólidos provenientes do beneficiamento do coco precisa ser mais incentivado para que possa atender à grande quantidade de resíduos gerados, a fim de produzir produtos de alto valor agregado, evitando o descarte indevido desses resíduos e a conseqüente poluição do meio ambiente. A partir desse resíduo sólido do coco, pode-se obter uma vasta gama de insumos, como lignina, celulose, hemicelulose, etc, que podem ser utilizados para a produção de novos materiais poliméricos, como plásticos em geral, compósitos e blendas com diversas aplicações tecnológicas [2].

Portanto, o objetivo desse trabalho foi realizar a caracterização físico-química do endocarpo do coco seco, através do uso de técnicas de termoanálise (Análise Termogravimétrica – TGA e Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Lignocelulósica (AL) para avaliar as suas propriedades e o seu potencial lignocelulósico como matéria-prima na extração de lignina visando a síntese de poliuretano (PU), um polímero que pode ser utilizado no preparo de novos materiais, além de poder ser utilizado com um biomaterial.

Experimental

Preparação e pré-tratamento da matéria-prima

Os endocarpos de coco seco (*Cocos nucifera*) foram obtidos em uma indústria de beneficiamento no município de Paraipaba – CE. Esses passaram por um processo de secagem em estufa de circulação de ar a 65 °C por 24 horas. Após a secagem, os endocarpos passaram por processo de moagem, a fim de aumentar a sua superfície de contato.

Caracterização Físico-Química

A caracterização físico-química foi realizada utilizando-se as técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Lignocelulósica (AL). O experimento de TGA foi conduzido num intervalo de temperatura de 25 °C a 800 °C, sob atmosfera de N₂, com fluxo de 50 mL min⁻¹ e a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ utilizando cadinhos de alumina. Na análise de DSC, a amostra foi submetida a um ciclo de aquecimento de 29 °C a 200 °C, sob atmosfera de N₂, com fluxo de 50 mL min⁻¹ e sob taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ utilizando cadinhos de platina hermeticamente fechados. Na análise de FTIR, a amostra foi medida quanto à absorbância em pastilha de KBr, na faixa de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. Para a visualização da morfologia do endocarpo, uma amostra seca e moída foi montada em stub, recoberta com uma camada de 60 nm de espessura de platina em metalizador. Em seguida, a amostra foi observada utilizando-se um microscópio

eletrônico de varredura, sob uma voltagem de aceleração de 15 KV. A Análise Lignocelulósica (AL) do endocarpo seco e moído (extrativos, cinzas, umidade e composição lignocelulósica) foi realizada segundo a metodologia TAPPI descrita na literatura [3].

Resultados e Discussão

A Tabela 1 resume a composição química do endocarpo do coco seco, bem como mostra os teores de cada componente em porcentagem mássica (%).

Tabela 1: Composição química do endocarpo do coco seco.

Composição		Porcentagem mássica (%)
Extrativos (Etanol)		10,31 ± 0,09
Biopolímeros		
	Lignina Insolúvel	31,40 ± 1,84
	Lignina Solúvel	2,30 ± 0,01
	α -Celulose	25,14 ± 3,74
	Hemicelulose	20,90 ± 2,40
Cinzas		8,60 ± 0,43

Nota: Experimentos realizados em triplicata (teor médio \pm desvio padrão).

A partir da análise da Tabela 1, pode-se observar que o endocarpo do coco seco possui composição química semelhante a descrita por Bledzki *et al.* para a mesma matéria-prima [4]. Apesar de ser a mesma matéria-prima (*Cocos nucifera*), a quantidade de alguns constituintes pode variar, devido as matérias-primas serem de países diferentes, com climas e solos diferentes, etc. A Tabela 1 também ressalta que dentre os biopolímeros que constituem o endocarpo do coco, o mais abundante é a lignina, o que reforça o potencial que essa matéria-prima representa para a extração desse biopolímero.

A análise de FTIR possibilitou a identificação de grupamentos característicos de lignina, celulose e hemicelulose, a partir dos valores dos números de onda. A Fig.1 mostra o espectro de FTIR para o endocarpo do coco. Foram observadas bandas de absorção em: 3402 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação O – H. A largura dessa banda ressalta a hidrofiliabilidade da matéria-prima, pois ela se refere aos grupos O – H, os quais estão presentes em álcoois alifáticos e aromáticos que compõem os principais constituintes do endocarpo; 2918 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos C – H presentes em compostos alifáticos saturados, como celulose e hemicelulose; 2344 cm^{-1} e 2103 cm^{-1} , referentes a óxidos ou hidretos inorgânicos multivalentes; 1735 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação –C=O de ésteres constituintes da hemicelulose ou a ligações ésteres entre ácidos carboxílicos constituintes da lignina; 1611 cm^{-1} , referente à amida I, a qual representa 80 % do estiramento –C=O do grupamento amida, acoplado no plano a deformação angular de N – H e ao estiramento de C – N; as bandas na faixa de 1319 – 1380 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformações simétricas e assimétricas de –C – H em álcoois metílicos e fenólicos ou ao balanço de –C – H em alcanos; as bandas entre 1170 e 1243 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento Si –CH₂ em alcanos ou ao estiramento de C – C e C – O e a deformação de C – O na celulose e na lignina; 1044 cm^{-1} , refere-se a deformação de C – O em álcoois secundários e éteres alifáticos; 893 cm^{-1} , banda característica de ligações β – glicosídicas entre unidades de açúcares [4][5]. Os resultados de FTIR ressaltam a presença de grupos presentes na lignina, celulose e hemicelulose, confirmando a abundância desses constituintes lignocelulósicos na matéria-prima.

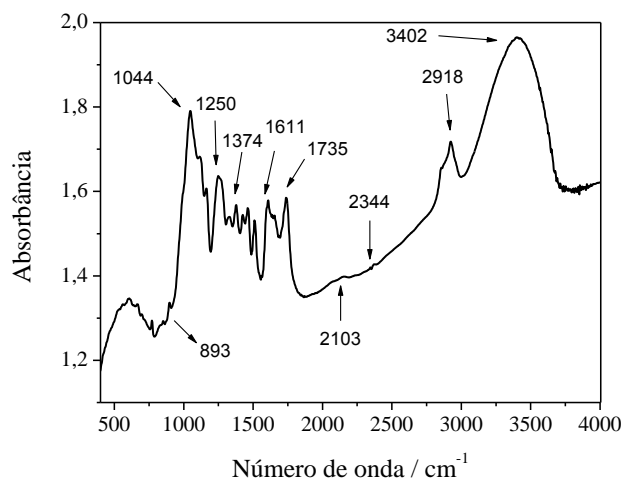


Figura 1: Espectro de FTIR para amostra de endocarpo de coco seca e moída.

Os resultados do TGA revelaram a existência de 4 eventos de perda de massa, como apresentado na figura 2. O primeiro situou-se na faixa de 30 °C a 110 °C e foi referente à perda de água, resultando em, aproximadamente, 4,5 % de perda de massa. O segundo e o terceiro evento ocorreram em 280 °C e 350 °C, respectivamente, e corresponderam à decomposição térmica da hemicelulose e da celulose, respectivamente, resultando em perdas de massa de 26,3 % e 26,6 %, respectivamente. O quarto evento ocorreu em 422 °C e foi referente à degradação térmica da lignina, com aproximadamente, 19 % de perda de massa. A partir da análise dos resultados de TGA, pode-se inferir que a matéria-prima tem boa estabilidade térmica, já que seus principais constituintes sofrem decomposição térmica em elevadas temperaturas. Além disso, visando a extração da lignina a partir do endocarpo, pode-se utilizar processos de obtenção que empreguem temperaturas elevadas, já que a lignina sofre degradação em 422 °C.

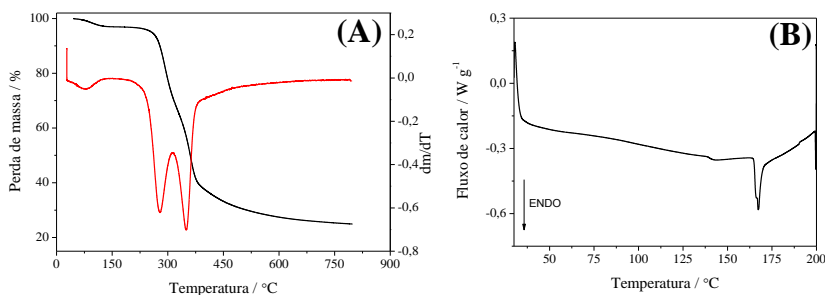


Figura 2: (A) Termograma e Termograma derivativo e (B) Termograma Diferencial de Varredura para uma amostra de endocarpo de coco seca e moída.

Pela análise de DSC, observou-se a ocorrência de dois eventos térmicos de natureza endotérmica, como mostrado na figura 3. O primeiro ocorreu em, aproximadamente, 143 °C e o segundo em 167 °C. Apesar desses eventos não terem sido notados no TGA, eles podem ser atribuídos a vaporização de compostos voláteis presentes nos extrativos [6]. Pode-se inferir também através do DSC que até 200 °C não há a decomposição térmica da lignina, celulose e hemicelulose, o que pode ser confirmado pelo TGA. Portanto, a junção das duas técnicas de termoanálise ressalta que o processo de extração da lignina pode ser conduzido a altas temperaturas, normalmente, entre 130 °C e 180 °C, sem haver decomposição dos componentes lignocelulósicos nessa faixa de temperatura.

A análise de MEV revelou que o endocarpo do coco moído apresentou morfologia granular, com superfície rugosa formada por grãos menores espalhados de maneira não-uniforme. O tamanho e a forma das partículas da matéria-prima são parâmetros importantes e que podem afetar a cinética do processo de extração da lignina e, conseqüentemente, o rendimento desse processo. A Fig. 2 mostra as micrografias do endocarpo do coco em diferentes aumentos.

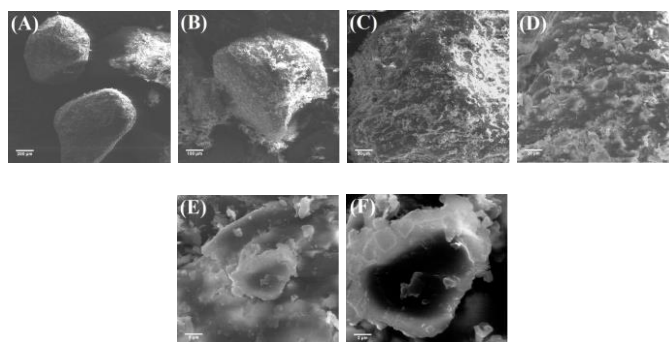


Figura 2: Micrografias do endocarpo seco e moído em aumentos de (A) 50 x, (B) 100 x, (C) 500 x, (D) 1000 x, (E) 2000 x e (F) 5000 x.

Conclusões

A partir da análise da caracterização físico-química, conclui-se que o endocarpo do coco seco pode ser utilizado como matéria-prima para a obtenção de lignina, devido ao seu grande potencial lignocelulósico, tendo a lignina como biopolímero presente em maior quantidade, como também pela sua alta estabilidade térmica, tornando viável a utilização de altas temperaturas no processo de extração da lignina.

Agradecimentos

Universidade Federal do Ceará (UFC), Programa de Pós-Graduação em Química da UFC, Embrapa Agroindústria Tropical, CAPES e a todos os envolvidos nesse trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] A. L. A. Mattos; M. F. Rosa; L. A. Crisóstomo; F. C. Bezerra; D. Correia; L. G. C. Veras. Beneficiamento Da Casca de Coco Verde, Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza.
- [2] C. Cioban; M. Ungureanu; L. Ignat; D. Ungureanu; V.I. Popa. *Ind. Crops Prod.* 2004, 20, 231.
- [3] J. P. S. Morais; M. F. Rosa; J. M. Marconcini. Procedimentos Para Análise Lignocelulósica, Embrapa Algodão, Campina Grande - PB, 2010.
- [4] A. K. Bledzki; A. A. Mamun; J. Volk. *Compos. Sci. Technol.* 2010, 70, 840.
- [5] B. M. Cherian; L. A. Pothan; T. Nguyen-Chung; G. Mennig; M. Kottaisamy; S. Thomas. *J. Agric. Food Chem.* 2008, 56, 5617.
- [6] J. E. G. Van Dam; M. J. A. Van Den Oever; W. Teunissen; E. R. P. Keijsers; A. G. Peralta. *Ind. Crops Prod.* 2004, 19, 207.