A hidrólise alcalina como acelerador da degradação da casca de coco seco

Manoel Ferreira de Amorim Neto¹, Saniel Carlos dos Santos², André Felipe Câmara Amaral³, Fabiano da Silva Brito⁴, Tâmara Cláudia de Araújo Gomes⁵

Resumo - A cocoicultura é uma das principais atividades socioeconômicas da região Nordeste. Para fins não agrícolas, apenas parte das cascas geradas pelo beneficiamento da polpa do coco maduro é aproveitada e o excedente resulta em grandes problemas ambientais, causados por volumes significativos de resíduos. Nesse sentido, a reciclagem de resíduos orgânicos por meio da compostagem, constitui em uma alternativa importante para a utilização das cascas de coco na propriedade agrícola. Sua lenta degradação, resultante de sua alta relação C/N e alto teor de lignina, dificulta, no entanto, o processamento do composto, que se torna mais demorado. Uma estratégia potencial para a degradação das fibras do coco é o uso de agentes alcalinos, como a cal virgem, a cal hidratada ou o hidróxido de sódio (hidrólise química). No presente trabalho foi avaliado o efeito da hidrólise alcalina sobre o comportamento de parâmetros bioquímicos durante a incubação da casca de coco seco com cal hidratada e hidróxido de sódio. O experimento foi conduzido na Unidade de Execução e Pesquisa (UEP) da Embrapa Tabuleiros Costeiros, em Rio Largo, AL. Para tanto, amostras de 300 g (secas a 50 °C) de casca de coco seco trituradas receberam 100 ml de soluções aquosas com doses crescentes de Ca(OH)₂ P.A. (0; 0,135; 0,270; 0,405 ou 0,540 mol L⁻¹) ou NaOH P.A. (0; 0,25; 0,5; 0,75 ou 1,0 mol L⁻¹) equivalentes à proporção de 0%, 1%, 2%, 3% e 4% da massa seca de casca de coco seco. O ensaio foi desenvolvido em delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 2 x 5, com três repetições. As amostras, coletadas aos 0, 7, 15, 30 e 60 dias após início da incubação, foram pesadas, secas a 50 °C, moídas e submetidas à determinação da condutividade elétrica (CE), pH em água, matéria seca a 65 °C e 105 °C, cinzas, fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), lignina, hemicelulose e celulose. Para a comparação dos agentes químicos, os dados obtidos em cada caráter avaliado foram submetidos à análise de variância. A avaliação do efeito das doses de Ca(OH)2 e NaOH sobre a degradação da casca de coco, foram feitas por meio de análise de regressão. Foram observados efeitos significativos tanto dos agentes alcalinos quanto das doses testadas. Ao final do período, o uso do NaOH resultou em maiores valores de pH, CE e de cinzas na CCS e a cal hidratada, foi mais efetiva em reduzir a FDN, FDA e os teores de celulose. O pré-tratamento da casca de coco seco para fins de compostagem por meio da hidrólise alcalina com Ca(OH)2, se mostrou mais adequado em acelerar a degradação desse resíduo que o NaOH. Seu uso permitiu significativo ataque as fibras da casca de coco seco, sem alterar características da quem possam vir a prejudicar seu uso para fins de compostagem.

Termos para indexação: cal hidratada, fibra de coco, hidróxido de sódio, resíduo agroindustrial.

Introdução

No Brasil, a agroindústria da polpa do coco seco, gera volumes significativos de resíduos. De acordo com o IBGE (2017), a produção nacional de coco alcançou 1.754.425 mil frutos na safra 2016. Para fins não agrícolas, apenas parte das cascas geradas por esta grande quantidade de frutos é aproveitada e o excedente resulta em grandes problemas ambientais. Por descascar os frutos na propriedade agrícola, são os produtores de coco seco que, em primeira instância assumem o passivo ambiental da geração das cascas decorrentes da industrialização coco. Nos coqueirais, esse resíduo favorece a multiplicação de agentes causadores de doenças e de pragas que podem causar grandes prejuízos à própria cultura do coqueiro, além de representar a perda de um material orgânico que, adequadamente tratado, poderia retornar ao sistema produtivo na forma de fertilizante.

Nesse sentido, a reciclagem de resíduos orgânicos por meio da compostagem, constitui em uma alternativa importante para viabilizar a utilização das cascas de coco no âmbito da propriedade agrícola. A compostagem tem sido reconhecida como uma alternativa ambientalmente sustentável para o manejo e reciclagem de resíduos orgânicos sólidos, objetivando a obtenção de produtos orgânicos de qualidade, conhecidos como compostos, usados como fertilizantes orgânicos (Pagans et al. 2006). No entanto, um dos desafios para o uso das cascas de coco seco (CCS) para a obtenção de compostos orgânicos é a sua lenta degradação, resultante de sua alta relação C/N e alto teor de lignina, exigindo maior tempo de processamento. Quanto à relação C/N da casca de coco seco, Rosa et al. (2001) referem-se a valores que variaram de 74 a 186:1. A fibra de coco é formada basicamente por celulose, hemicelulose e lignina além de pectina, e outras substâncias em menor proporção (Rocha et al., 2015). A celulose é um polímero

Graduando em Agronomia, bolsista PIBIC/CNPq, Embrapa Tabuleiros Costeiros, Unidade de Execução de Pesquisa de Rio Largo, Rio Largo, AL.

² Graduando em Agronomia, bolsista PIBIC/FAPEAL, Embrapa Tabuleiros Costeiros, Unidade de Execução de Pesquisa de Rio Largo, Rio Largo, AL.

³ Químico, mestre em Química Orgânica, analista da Embrapa Tabuleiros Costeiros, Unidade de Execução de Pesquisa de Rio Largo, Rio Largo, AL.

⁴ Graduando em Agronomia, Rio Largo, AL.

⁵ Engenheira-agrônoma, doutora em Agronomia, pesquisadora da Embrapa Tabuleiros Costeiros, Unidade de Execução de Pesquisa de Rio Largo, Rio Largo, AL.

linear, contendo unidades de glicose e apresenta algumas regiões cristalinas. A hemicelulose é um polímero ramificado, feito de vários polissacarídeos. A Lignina é uma mistura amorfa e heterogênea de polímeros aromáticos condensados e monômeros de fenilpropano (Duchese; Daniel, 1999). As fibras das cascas de coco têm percentual menor de celulose, entretanto a quantidade de lignina é muito grande em comparação a outras fibras vegetais, estando em torno de 35% no fruto maduro (Castro, 2011).

Uma estratégia potencial para a degradação das fibras da casca do coco é o uso de agentes alcalinos, como a cal virgem, a cal hidratada ou o NaOH (hidrólise química) os quais solubilizam parcialmente a hemicelulose, expandem a celulose, causam a ruptura das pontes de hidrogênio, facilitando o ataque dos microrganismos à parede celular (Jackson, 1977). Silva et al (2015) verificaram a retirada de constituintes superficiais da fibra de coco, como cutículas, partículas globulares, cavidades e também lignina em amostras imersas em solução de NaOH 12,5 mol L⁻¹. Após um período de oitenta e um dias, apresentaram 67,95% de perda de massa das fibras em relação à massa inicial.

Apesar do comprovado efeito da hidrólise alcalina sobre a degradação de fibras, ainda há carência de conhecimentos que viabilizem seu uso em nível de campo, promovendo a aceleração da degradação das fibras da CCS sem alterar significativamente características desse resíduo que venham a interferir na eficiência do processo de compostagem. A condutividade elétrica e pH, por exemplo, podem interferir não só na atividade da microbiota que se estabelece em leiras de composto, mas também nas perdas de nitrogênio durante seu processamento (Sánchez-Monedero et al., 2001). Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo analisar os efeitos da hidrólise alcalina sobre a fibra e características químicas da casca de coco seco resultante do uso de Ca(OH)2 e NaOH em ensaio de laboratório.

Material e Métodos

Foi estudada a dinâmica de parâmetros bioquímicos durante o processo de hidrólise alcalina da casca de coco seco, em ensaio de incubação em laboratório, na Unidade de Execução de Pesquisa da Embrapa Tabuleiros Costeiros, situada no Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Alagoas, localizado na BR 104 Norte, Km 85, em Rio Largo, AL. Para tanto, amostras de 300 g (secas a 50 °C) de casca de coco seco trituradas (triturador de coco Laboremus, modelo TCL12) foram incubadas em bandejas de polietileno (45cm x 28 cm), onde receberam 100 ml de soluções aquosas com doses crescentes de Ca(OH)₂ P.A. (0; 0,135; 0,270; 0,405 ou 0,540 mol L⁻¹) ou NaOH P.A. (0; 0,25; 0,5; 0,75 ou 1,0 mol L⁻¹) equivalentes à proporção de 0%, 1%, 2%, 3% e 4% da massa seca de casca de coco tratada. O ensaio foi desenvolvido em delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 2 x 5, com três repetições. Durante o período de incubação de sessenta dias, de forma a se monitorar o processo, o material incubado foi amostrado ao 0, 7, 15, 30 e 60 dias após início da incubação. As amostras foram pesadas, secas a 50 °C, moídas e submetidas à determinação da condutividade elétrica (CE) (Simard et al., 1988) e pH em água (relação CCS:água igual a 1:10); matéria seca a 65 °C e 105 °C e teor de cinzas por ignição em mufla a 550 °C por duas horas. As análises de fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA) e lignina foram realizadas conforme proposto por Van Soest e Wine (1968), adotando-se modificações referentes ao emprego de saquinhos de TNT (tecido não-tecido) e uso de autoclave (Cichoski et al., 2009; Valente et al., 2011). Para a comparação dos agentes químicos (cal hidratada e NaOH), os dados obtidos em cada caráter avaliado foram submetidos à análise de variância. A avaliação do efeito das doses de Ca(OH)₂ e NaOH sobre a degradação da casca de coco, foi feita por meio de análise de regressão utilizando-se o programa estatístico SAEG (Sistema de Análises Estatísticas e Genéticas) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Resultados e Discussão

A análise de variância dos dados obtidos mostrou (Tabela 1) que a maioria das variáveis consideradas foi modificada de modo significativo tanto pelas doses quanto pelos agentes alcalinos utilizados (P < 0.01). Só não foi observada distinção entre os efeitos da cal hidratada e do NaOH, sobre os teores de lignina e hemicelulose.

Tabela 1. Análise de variância geral dos dados obtidos aos sessenta dias após o início da incubação das cascas de coco seco (CCS) trituradas com diferentes doses de Ca(OH)2 e NaOH em laboratório. Rio Largo, AL, outubro a dezembro de 2017.

FV	GL	Quadrado Médio								
		pН	CE	Cinzas	SVT ⁽¹⁾	$FDN^{(2)}$	$FDA^{(3)}$	Hemic ⁽⁴⁾	Celulose	Lignina
Doses (D)	4	4,432**	1,865**	37,407**	37,407**	33,813**	36,913**	0,225	2,843	21,439
Hidróxidos(H)	1	2,170**	4,540**	48,775**	48,775**	101,582**	70,099**	2,912	69,947**	0,0001
D x H	4	0,418**	0,438	11,461**	11,462**	2,540	0,538	0,999	11,564	12,005
Resíduo	20	0,040	0,289	1,583	1,583	5,718	5,100	2,286	7,204	8,214
CV (%)		2,93	11,92	10,51	1,43	3,00	3,24	25,20	9,18	7,08

^{**} Significativo a 1% de probabilidade. (1) SVT = sólidos voláteis totais; (2) FDN = Fibra insolúvel em Detergente Neutro; (3) FDA = Fibra insolúvel em Detergente Neutro;

(4) Hemic = Hemicelulose.

No início do período de incubação, o pH, a CE e o teor de cinzas da CCS eram, respectivamente, 5 mS/cm,25 mS/cm, 3 mS/cm, 96 mS/cm e 8%. A FDN e a FDA iniciais estiveram, respectivamente, em torno de 78,62% e 74,54%. Os teores iniciais de celulose (38,32%) e de lignina (36,22%) da CCS foram menores que aqueles reportados por Mohanty et al. (2000), os quais observaram teores de 36% a 43 % de celulose e 41 a 45% de lignina. Faruk et al. (2012) também se refere a faixas de valores de 32% a 43% de celulose e 40% a 45% de lignina, mas a valores muito menores de hemicelulose (0,15% a 0,25%) que os encontrados no início do ensaio (4,08%).

Ao final do período, o uso do NaOH resultou em maiores valores de pH, CE e de cinzas na CCS que aqueles proporcionados pelo Ca(OH)₂ (Tabela 2). Por sua vez, a hidrólise alcalina resultante do uso da cal hidratada, foi mais efetiva em reduzir a FDN, FDA e os teores de celulose da CCS que o NaOH.

Tabela 2. Valores médios dos dados obtidos aos sessenta dias após o início da incubação das cascas de coco seco (CCS) trituradas com Ca (OH)2 e NaOH em laboratório. Médias de quinze repetições. Rio Largo, AL, outubro a dezembro de 2017.

	11	CE	Cinzas	SVT	FDN	FDA	Hemicel	Celulose	Lignina
	pН	(mS/cm)	(mS/cm)						
Ca(OH) ₂	6,57 B	4,12 B	10,69 B	89,31 A	73,88 B	68,19 B	5,69	27,70 B	40,50
NaOH	7,11 A	4,90 A	13,24 A	86,76 B	77,56 A	71,25 A	6,31	30,75 A	40,50

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si (p < 0.01). $^{(1)}$ SVT = sólidos voláteis totais; $^{(2)}$ FDN = Fibra insolúvel em Detergente Neutro; $^{(3)}$ FDA = Fibra insolúvel em Detergente ácido.

Para a maioria das variáveis consideradas, os dados obtidos em função dos aumentos das doses dos agentes alcalinos, apresentaram ajuste linear (Figura 1). Ao final do período de incubação, embora o aumento do pH da casca de coco seco tenha se mostrado altamente correlacionado tanto com o aumento das doses do Ca(OH)₂ quanto do NaOH (r = 99,05 e r = 99,19, P < 0,01, respectivamente), este último proporcionou aumentos mais expressivos (Figura 1A). O acréscimo de 3% e 4% de NaOH elevaram o pH a valores médios de 7,95 e 8,38, os quais predisporiam a maiores perdas de amônia por volatilização durante processos de compostagem, a qual pode ser particularmente alta em pH maiores que 7,5 (Bernal et al., 2009). O aumento das doses do NaOH também influenciaram mais fortemente a condutividade elétrica e o teor de cinzas da CCS que àquelas do Ca(OH)₂.

Embora o aumento das doses do $Ca(OH)_2$ e NaOH tenham fortemente influenciado a FDN (r = -99,69, P < 0.01 e r = -87,95, P < 0.05, respectivamente) e a FDA (r = -99,69 e r = -87,95, P < 0.01, respectivamente), o efeito foi discreto sobre a lignina (r = -68,85, P < 0.1 e r = -81,00, P < 0.05, respectivamente) e celulose ($r_{Ca(OH)2} = -75,39$, P < 0.1), e não influenciou os teores de hemicelulose.

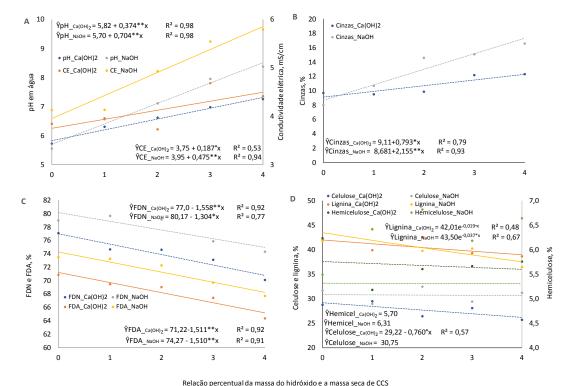


Figura 1. Condutividade elétrica (CE), pH, cinzas, fibra em detergente neutro (FDA), Fibra em detergente ácido (FDA), celulose, hemicelulose e lignina, obtidos aos sessenta dias após o início da incubação de cascas de coco seco (CCS) com doses crescentes de Ca(OH)₂ e NaOH, em laboratório. Médias de três repetições. Rio Largo, AL, outubro a dezembro de 2017.

Conclusões

O pré-tratamento da casca de coco seco para fins de compostagem por meio da hidrólise alcalina com cal hidratada, se mostrou mais adequado em acelerar a degradação desse resíduo que o NaOH. Seu uso permitiu significativo ataque as fibras da casca de coco seco, sem alterar características da quem possam vir a prejudicar seu uso para fins de compostagem.

Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos do primeiro autor.

Referências

BERNAL, M. P.; ALBURQUERQUE, J. A.; MORAL, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. **Bioresource technology**, v. 100, n. 22, p. 5444-5453, 2209.

CASTRO, C. D. P. D. C. Avaliação da fibra de coco verde como material de acolchoamento em sistemas de embalagens para mamão e manga. 2011. 121 f. Tese (Doutorado)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

CICHOSKI, E.; SANTOS, G. T.; SILVA, G. T.; CECATO, U.; SANTOS, W. B. R.; MARTINS, E. N.; GASPARINO, E. Diferentes tipos de sacos para análise de digestibilidade in vitro de forrageiras. **Archivos de Zootecnia**, v. 58, n. 224, p. 749-752, 2009.

DUCHESE, I,; DANIEL, G. Wood ultrastructure of wood fibre surfaces as shown by a variety of microscopical methods - a review. **Nordic Pulp and Paper Research Journal.**, v. 14, n. 2, p. 129–38, 1999.

FARUK, O.; BLEDZKI, H.; FINK, H. P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress Polymer Science**, v. 37, p. 1552-1596, 2012.

IBGE. Levantamento sistemático da produção agrícola. Rio de Janeiro, v. 30 n.1 p. 1-81, jan. 2017.

JACKSON, M. G. Review article: the alkali treatment of straws. Animal Feed Science and Technology, v. 2, n. 2, p. 105-130,1977.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., & HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. **Macromolecular materials and Engineering**, v. 276, n. 1, p. 1-24, 2000.

PAGANS, E.; BARRENA, R.; FONT, X.; SA'NCHEZ, A. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes: dependency on process temperature. **Chemosphere**, v. 62, p. 1534-1542, 2006.

ROCHA, A. M.; SILVA, M. S.; FERNANDES, F. M.; SOARES, P. M.; KONISH, F. Aproveitamento de fibra de coco para fins energéticos: revisão e perspectivas. In: CONGRESSO SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIA NO MEIO RURAL, 10., 2015, São Paulo. Anais... São Paulo: USP, 2015.

ROSA, M. de F.; ABREU, F. A. P. de; FURTADO, A. A. L.; BRÍGIDO, A. K. L.; NORÕES, E. R. de V. **Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde**. Fortaleza: Embrapa Agroindustria Tropical, 2001. 3 p. (Embrapa Agroindústria Tropical. Comunicado Técnico, 61).

SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A.; ROIG, A.; PAREDES, C.; BERNAL, M. P. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. **Bioresource technology**, v. 78, n. 3, p. 301-308, 2001.

SILVA, E. J.; MARQUES, M. L.; VELASCO, F. G.; FORNARI JUNIOR, C.; LUZARDO, F. H. Degradação da fibra de coco imersa em soluções alcalinas de cimento e NaOH. **Revista Brasileira de Engenharia Agricola e Ambiental-Agriambi**, v. 19, n. 10, p. 981–988, 2015.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R. H. Determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate. **Journal of Association of Official Agricultural Chemists**, v. 51, p. 780-785, 1968.