



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CÂMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DO AMBIENTE

CLÁUDIO CARNEIRO SANTANA JUNIOR

UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS DA AMAZÔNIA LEGAL PARA  
PRODUÇÃO DE BIOPRODUTOS EM UM CONTEXTO ECONÔMICO E  
SOCIOAMBIENTAL

PALMAS – TO

2020

CLÁUDIO CARNEIRO SANTANA JUNIOR

UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS DA AMAZÔNIA LEGAL PARA  
PRODUÇÃO DE BIOPRODUTOS EM UM CONTEXTO ECONÔMICO E  
SOCIOAMBIENTAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, da Universidade Federal do Tocantins, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador (a): Profª Dra. Magale Karine Diel Rambo

PALMAS – TO

2020

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins**

---

S232u Santana Junior, Cláudio Carneiro .  
UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS DA AMAZÔNIA  
LEGAL PARA PRODUÇÃO DE BIOPRODUTOS EM UM CONTEXTO  
ECONÔMICO E SOCIOAMBIENTAL . / Cláudio Carneiro Santana Junior. –  
Palmas, TO, 2020.

99 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins  
– Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em  
Ciências do Ambiente, 2020.

Orientador: Magale Karine Diel Rambo

1. Biorrefinarias. 2. Ácido levulínico e furânicos. 3. Biochar. 4. Importância  
socioeconômica . I. Título

**CDD 628**

---

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer  
forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte.  
A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184  
do Código Penal.

**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

CLÁUDIO CARNEIRO SANTANA JUNIOR

UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS DA AMAZÔNIA LEGAL PARA  
PRODUÇÃO DE BIOPRODUTOS EM UM CONTEXTO ECONÔMICO E  
SOCIOAMBIENTAL

Dissertação apresentada a Universidade Federal do Tocantins (UFT) – Campus Universitário de Palmas, ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, avaliada para a obtenção do título de Mestre e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Data de Aprovação:

11 / 06 / 2020

Banca examinadora:

*Magale Rambo*

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Magale Karine Diel Rambo (Orientadora),  
Universidade Federal do Tocantins (UFT)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Liliansa Pena Naval (Examinadora),  
Universidade Federal do Tocantins (UFT)

---

Prof. Dr. Guilherme Benko de Siqueira (Examinador),  
Universidade Federal do Tocantins (UFT)

## DEDICATÓRIA

*A comunidade LGBTQIA+ que luta bravamente  
para ter seus direitos fundamentais assegurados.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus que, de várias maneiras demonstrou seu amor e cuidado. A Ele toda gratidão.

Aos meus pais, Cláudio Santana e Jacqueline Miranda, por “segurar as pontas” independentemente dos obstáculos, para que eu pudesse concluir mais uma etapa. Aos meus irmãos, Lúcio André, Cláudia Caroline e, minhas primas, Karina Santana, Francielly Santana, Isabela Santana, pelo apoio.

A Prof.<sup>a</sup> Dra. Magale Karine Diel Rambo pelo incentivo, orientação e dedicação prestada ao nosso crescimento profissional e intelectual ao longo deste trabalho; obrigado pela oportunidade. As professoras Dras. Elisandra Scapin e Michele Cristiane Diel Rambo pela parceria e suporte prestado durante a pesquisa.

Aos professores, Liliana Pena Naval e Guilherme Benko de Siqueira, pela participação na banca examinadora.

A Universidade Federal do Tocantins por abrir as portas para novas descobertas e aos demais professores que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa. Em especial aos técnicos dos laboratórios de química, engenharia de alimentos, e agroenergia, em nome da Rachel Nunes, Douglas Martins, Gabriela Eustáquio e Álvaro Alves, pela contribuição e suporte prestado na realização de análises químicas.

Aos Laboratórios de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Unicamp, ao Laboratório Multivariate Chemical Data Analysis Laboratory (MCDALab) da UFV e, ao Departamento de Engenharia Química da UFSM em nome dos Professores MSc. Adilson Brandão, Dr. Reinaldo Teófilo e Dr. Daniel Bertuol, respectivamente, pela contribuição e colaboração na realização deste trabalho.

Aqueles que tornaram essa jornada mais leve, Carol Soares, Mariana Borges, Samyla Tassia, Ulisses Cunha e Mateus Rodrigues, obrigado pelo convívio, amizade, ajuda, incentivo e apoio durante o mestrado.

A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa concedida.

A todas pessoas que me ajudaram e contribuíram para realização desse trabalho.

Muito obrigado!

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AL	Ácido Levulínico
[BMIM][Br]	1-n-butil-3-metil-imidazol
ASL	Lignina solúvel em ácido
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
BMC	Biochar do mesocarpo do coco-verde
BPC	Biochar do pericarpo da castanha-do-brasil
BMB	Biochar do mesocarpo do babaçu
BEC	Biochar do endocarpo da castanha-da-brasil
CF	Carbono Fixo
DCM	Diclorometano
FDA	Fibra em detergente ácido
FDN	Fibra em detergente neutro
FF	Furfural
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
PCS	Poder Calorífico Superior
HMF	5-hidroximetilfurfural
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBI	Iniciativa Internacional Biochar, do inglês <i>International Biochar Initiative</i>
KL	Lignina de Klason
LI	Líquido Iônico
MB	Mesocarpo do babaçu
MC	Mesocarpo do coco-verde
MV	Materiais Voláteis
NREL	Laboratório Nacional de Energia Renovável, do inglês <i>National Renewable Energy Laboratory</i>
PC	Pericarpo da castanha-do-brasil
pH	Potencial Hidrogeniônico
PTFE	Teflon
EC	Endocarpo da castanha-do-brasil

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O MESTRADO

### a) Artigos publicados:

NEMET, Y.K.S.; SANTANA JUNIOR, C.C.; PEDROZA, M.M.; RAMBO, M.C.D. RAMBO, M.K.D. (2020). Comparative study of the products from the pyrolysis of raw and hydrolyzed baru wastes. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 01-12, 2020.

RAMBO, M.K.D.; FERREIRA, M.M.C.; MELO, P.M.de; SANTANA JUNIOR, C.C.; BERTUOL, D.A.; RAMBO, M.C.D. Prediction of quality parameters of food residues using NIR spectroscopy and PLS models based on proximate analysis. **Food Science and Technology**, 40(2), p. 444-450, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/fst.02119>.

SANTANA JUNIOR, C.C., RAMBO, M.K.D., MELO, P.M.de; ROMANO, J.K.S; RAMBO, M.C.D. Avaliação de diferentes pré-tratamentos químicos em biomassas de baru para obtenção de bioprodutos. **Desafios - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, 7(1), p. 27-35, 2020. DOI: <https://doi.org/10.20873/uftv7-7276>.

SCAPIN, E.; RAMBO, M.K.D.; VIANA, G.C.C.; BORGES, M.B.; RAMBO, M.C.D.; SANTANA JUNIOR, C.C. Production of Furanic Compounds and Organic Acids from Brazilian Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) **Residues Using Green Chemistry. J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 00, No. 00, p 1-9, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200023>.

### b) Artigo submetido para publicação:

SANTANA JUNIOR, C.C.; RAMBO, M.C.D.; TEÓFILO, R.F.; Cardoso, W.J.; RAMBO, M.K.D. (2020). Sustainable approach to the production of levulinic acid from coconut residues (*Cocos nucifera* L.). **Biomass and Bioenergy by Editorial Manager®**. Manuscript Number: JBAB-D-20-00572.

### c) Capítulos de livros publicados:

MELO, P.M.de; RAMBO, M.K.D.; RAMBO, M.C.D.; SANTANA JUNIOR, C.C.; BRITO, M.R.; NEMET, Y.K.S. Optimization of alkaline, acidic, ionic liquid and oxidative pretreatments for coconut waste conversion into fermentable sugars. *A Diversidade de Debates na Pesquisa em Química*. 1ed.: **Atena Editora**, 2019, v., p. 27-42. DOI: 10.22533/at.ed.0662013013.

RAMBO, M.K.D.; MELO, P.M.de; SANTANA JUNIOR, C.C.; MOTA, V.L.; BRITO, M.R.; RAMBO, M.C.D. Efeito do pré-tratamento químico com peróxido de hidrogênio no teor de açúcares totais em resíduos de coco. *Meio Ambiente, Sustentabilidade e Tecnologia*. **Editora Poisson**, 2020. DOI: 10.36229/978-65-86127-29-4.CAP.22.

### d) Capítulo de livro aceito para publicação:

SANTANA JUNIOR, C.C.; MAGALHÃES, D.S.; SOUZA, M.A.V. de; SEIBERT, C.S.; ERTZOGUE, M.H. Agricultura familiar e agroecologia em palmas - to: construção social e desafios. **Editora Universitária da Universidade Federal do Tocantins (EDUFT)**, 2020.



**e) Trabalho apresentado em congresso:**

BARBOSA, L.N.; BRITO, M.R.; SANTANA JUNIOR, C.C.; RAMBO, M.K.R.; SCAPIN, E.; PEDROZA, M.M.; RAMBO, M.C.D. Produção e caracterização de biochars da casca do *caryocar brasiliense* a partir do processo de pirólise. In: **Semana Virtual de Química da UFT (SEVIQUI UFT)**, 2020.

BORGES, M.S.; SANTANA JUNIOR, C.C.; FERNANDES, R. M. N.; VIROLI, S.L.M.; RAMBO, M. K. D.; SCAPIN, E. Caracterização de biomassas lignocelulósicas brutas para a obtenção de produtos de biorrefinarias. In: **59º Congresso Brasileiro de Química**, João Pessoa/PB, 2019.

RAMBO, M.K.D.; MELO, P.M. de; RAMBO, M.C.D.; SANTANA JUNIOR, C.C. Optimization the use of alkaline, acid, ionic liquid and oxidative pretreatments for conversion coconut residues in fermentable sugars. In: **42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**, Joinville/SC, 2019.

ROMANO, J.K.S.; MELO, P.M.M.; SANTANA JUNIOR, C.C.; RAMBO, M.C.D.; RAMBO, M.K.D. Avaliação de diferentes pré-tratamentos químicos em biomassas de baru para obtenção de bioprodutos. In: **Semana Virtual de Química da UFT (SEVIQUI UFT)**, 2020.

**f) Trabalho submetido em congresso:**

NEMET, Y.K.S.; SANTANA JUNIOR, C.C.; PEDROZA, M.M.; RAMBO, M.C.D. RAMBO, M.K.D. Comparative study of the products from the pyrolysis of raw and hydrolysed Baru wastes. In: **43ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**, Maceió/AL, 2020.

## RESUMO GERAL

SANTANA JUNIOR, C. C. Utilização de biomassas lignocelulósicas da Amazônia Legal para produção de bioprodutos em um contexto econômico e socioambiental. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Tocantins, Curso de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, 2020.

Os resíduos lignocelulósicos representam uma alternativa atraente como fonte potencial de energia, biocombustível e bioprodutos de alto valor agregado em biorrefinarias. Dada a quantidade enorme desses resíduos produzidos no Brasil, e a composição química favorável dessas biomassas, este estudo propõe a integração da tecnologia de biorrefinaria para produção de uma ampla gama de produtos de alto valor agregado, a partir das cascas de coco-verde, babaçu e castanha-do-brasil. Neste estudo, a composição físico-químicas das biomassas foram analisadas. Técnicas analíticas como, espectroscopia de infravermelho médio (FTIR), cromatografia líquida (HPLC), análise térmica, análise elementar destinadas à determinação do conteúdo de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) e análise química imediata (teor de umidade, matéria volátil, carbono fixo e teor de cinzas), ajudaram a quantificar, identificar e elucidar o potencial desses resíduos dentro da perspectiva de biorrefinaria. As biomassas foram submetidas a hidrólise ácida e pirólise lenta, com o objetivo de produzir produtos de base biológica, açúcares fermentescíveis, biochars, ácido levulínico e outros bioprodutos de valor agregado. Os rendimentos de açúcares fermentescíveis atingiram 70% da hidrólise de celulose. Houve aumentos significativos na liberação de açúcares, xilose e arabinose ( $p < 0,05$ ) após pré-tratamentos químicos aplicados. Os biochars produzidos podem ser utilizados como combustível sólidos (poder calorífico superior  $>23 \text{ MJ.Kg}^{-1}$ ), além de apresentar boa estabilidade, e potencial como agente de sequestro de carbono no solo. O rendimento máximo alcançado de ácido levulínico (AL) foi de  $\cong 43,85\%$ , de 5-hidroximetilfurfural (HMF) e o furfural (FF) foram de  $\cong 13,35\%$  e  $\cong 4,0\%$ , respectivamente. O refino dessas biomassas apresenta, portanto, uma oportunidade frente ao desenvolvimento econômico, ambiental e social.

**Palavras-chave:** Biorrefinaria, açúcares fermentescíveis; Ácido levulínico; furfural; biochar; Hidrólise; Pirólise; Impotência socioeconômica.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>13</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1. Biomassas lignocelulósicas</b> .....	<b>14</b>
2.1.1. Coco-verde ( <i>Cocos nucifera</i> L.) .....	14
2.1.2. Babaçu ( <i>Orbignya phalerata</i> Mart.) .....	16
2.1.3. Castanha-do-brasil ( <i>Bertholletia excelsa</i> Humb. Bonpl.).....	17
<b>2.2. Composição química da biomassa lignocelulósica</b> .....	<b>19</b>
2.2.1. Celulose .....	20
2.2.2. Hemicelulose .....	21
2.2.3. Lignina.....	22
2.2.4. Extrativos.....	23
<b>2.3. Separação dos componentes da biomassa lignocelulósica</b> .....	<b>24</b>
2.3.1. Pré-tratamento físico.....	24
2.3.2. Pré-tratamento químico .....	25
2.3.2.1. Pré-tratamento ácido e alcalino .....	25
2.3.2.2. Líquidos Iônicos (LIs) .....	26
<b>2.4. Bioprodutos</b> .....	<b>27</b>
2.4.1. Biochar .....	27
2.4.2. Ácido Levulínico (AL) .....	29
2.4.3. Furânicos: 5-hidroxi metilfurfural (HMF) e Furfural (FF).....	31
REFERÊNCIAS .....	33
<b>3. UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS LIGNOCELULÓSICAS DA AMAZÔNIA LEGAL PARA CONVERSÃO EM BIOCHARS E BIOPRODUTOS DE VALOR AGREGADO PARA BIORREFINARIAS</b> .....	<b>46</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>46</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>46</b>
<b>3.1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>47</b>
<b>3.2. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>48</b>
3.2.1. Matéria prima .....	48
3.2.2. Caracterização da biomassa.....	48
3.2.2.1. Análise química imediata .....	48
3.2.2.1.1. Teor de umidade (UMD) .....	49
3.2.2.1.2. Teor de cinzas (CZ) .....	49
3.2.2.1.3. Teor de matéria volátil (TMV) .....	49

3.2.2.1.4. Teor de carbono fixo (CF).....	50
3.2.2.2. Extrativos .....	50
3.2.2.3. Hidrólise Ácida .....	50
3.2.2.3.1. Teor de Lignina .....	51
3.2.2.4. Determinação dos polissacarídeos: Celulose e Hemicelulose.....	51
3.2.2.5. Análise de açúcares fermentescíveis: açúcares monoméricos .....	51
3.2.3. Conteúdo de bioprodutos.....	52
3.2.4. Produção de biochar .....	52
3.2.4.1. Procedimento de pirólise .....	52
<b>3.2.4.1.1. Rendimento de pirólise.....</b>	<b>53</b>
3.2.5. Caracterização do biochar .....	53
3.2.5.1. Análise elementar .....	53
3.2.5.2. Poder Calorífico .....	53
3.2.5.3. pH.....	54
3.2.5.4. Grupos funcionais .....	54
3.2.5.5. Ativação dos biochars .....	54
3.2.6. Análise econômica aproximada.....	54
3.2.7. Análise estatística .....	55
<b>3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
3.3.1. Caracterização da matéria prima .....	55
3.3.2. Bioprodutos .....	57
3.3.3. Rendimento de pirólise.....	59
3.3.4. Caracterização dos biochar.....	60
3.3.4.1. Grupos funcionais .....	63
3.3.5. Análise econômica aproximada.....	65
<b>3.4. CONCLUSÃO.....</b>	<b>67</b>
<b>3.5. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>67</b>
<b>4. ABORDAGEM SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DE RESÍDUOS DE COCO-VERDE (<i>cocos nucifera</i> L.).....</b>	<b>75</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>75</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>75</b>
<b>4.1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>76</b>
<b>4.2. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>77</b>
4.2.1. Matéria prima .....	77
4.2.2. Caracterização da biomassa.....	78

4.2.2.1.	Análise química imediata .....	78
4.2.2.2.	Hidrólise ácida.....	78
4.2.2.3.	Teor de lignina .....	78
4.2.2.4.	Determinação de polissacarídeos: celulose e hemicelulose .....	78
4.2.3.	Pré-tratamentos .....	79
4.2.4.	FTIR .....	79
4.2.5.	Determinação de monossacarídeos: glicose, xilose e arabinose .....	80
4.2.6.	Síntese de ácido levulínico .....	80
4.2.6.1.	Ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	80
4.2.6.2.	Líquido iônico (LI).....	81
4.2.6.3.	Síntese bifásica.....	81
4.2.7.	Determinação de ácido levulínico e furânico .....	81
4.2.8.	Rendimento de bioprodutos.....	82
4.2.9.	Balanco econômico.....	82
4.2.10.	Análise estatística .....	83
<b>4.3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>83</b>
4.3.1.	Caracterização da biomassa.....	83
4.3.1.1.	Análise química imediata .....	83
4.3.1.2.	Análise majoritária .....	84
4.3.2.	Análise infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) .....	85
4.3.3.	Ácido levulínico .....	86
4.3.4.	Análise econômica aproximada.....	89
<b>4.4.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>90</b>
<b>4.5.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	98

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

A integração da tecnologia de biorrefinaria para converter biomassas lignocelulósicas em biocombustíveis e bioprodutos de valor agregado, se tornou um tópico emergente em direção ao futuro sustentável (KHAIRUL ISLAM et al., 2019). Devido à crescente demanda global por combustíveis e produtos químicos derivados do petróleo, fontes alternativas de energia e de matérias-primas para a indústria vêm sendo buscadas (KHAN et al., 2020; MALU et al., 2020).

Atualmente, os combustíveis fósseis representam quase 80% da energia primária consumida no mundo (RAUD et al., 2019). Em 2018, o consumo de energia primária aumentou de 1,5% para uma taxa de 2,9%, quase o dobro da média de 10 anos. Além disso, as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) cresceram em 2,0%, o crescimento mais rápido em sete anos (BP, 2019). Com esse cenário de aumento do consumo de energia, especialmente de combustíveis fósseis, é essencial uma cadeia de produção alternativa ou substituta.

Entre os recursos energéticos disponíveis, a biomassa lignocelulósica é documentada como uma fonte alternativa para a diversificação da matriz energética mundial, além de favorecer a destinação sustentável para resíduos urbanos, industriais e agrícolas (JING et al., 2019). A grande quantidade de resíduos produzidos pela indústria de alimentos constitui uma grande perda de materiais valiosos, além de levar a problemas de gerenciamento, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental (MORENO et al., 2020).

No Brasil, diversas biomassas residuais lignocelulosicas estão disponíveis, por exemplo, cascas de coco verde, ouriço da castanha-do-brasil, cascas do babaçu, entre outros (DIAS et al., 2012). Uma variedade de moléculas, podem ser obtidas a partir das matérias-primas residuais por exemplo, ácido levulínico, 5-hidroximetil furfural, furfural, biochar, entre outros, usando rotas catalíticas adequadas (ALAM e SAHA, 2015).

Para que a biorrefinaria lignocelulósica seja uma proposta de valor atraente em termos de custo, são necessárias soluções inovadoras para os desafios tecnológicos, ambientais, sociais e econômicos (DE BHOWMICK et al., 2018). Este trabalho, discute as diferentes opções de matérias-primas disponíveis para a produção de biocombustíveis e biomateriais em um conceito de biorrefinaria, utilizando rotas químicas sustentáveis do ponto de vista ambiental e econômico.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Biomassas lignocelulósicas

#### 2.1.1. Coco-verde (*Cocos nucifera* L.)

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) conhecido popularmente como a árvore da vida, pertence à família *Arecaceae* e à subfamília *Cocoidea*, que inclui 27 gêneros e 600 espécies. Sua palmeira pode atingir de 20 a 30 m de altura. Os coqueiros possuem uma vida útil de cerca de 80 anos e podem viver até 100 anos e são nativos das regiões tropicais do mundo. A origem exata, no entanto, ainda é discutível (LAL et al., 2003; SENGUPTA e BASU, 2016; ARULANDOO et al., 2017).

No Brasil, as duas variedades amplamente cultivadas são *C. nucifera* var. *typica* e *C. nucifera* var. *nana*, respectivamente conhecidas como variedades gigante e anã. O coco seco (polpa) e leite de coco são comumente obtidos da variedade gigante, e a variedade anã é utilizada principalmente para produção da água de coco (BOLIVAR-TELLERIA et al., 2018).

Atualmente, estima-se que é produzindo cerca de 61,1 milhões de toneladas de coco no mundo. A Indonésia, Filipinas e Índia, principais produtores, detêm 72,6% da área e 72,8% da produção mundial. O Brasil é o quinto maior produtor de coco verde do mundo, atingindo 2,3 milhões de tonelada (FAOSTAT, 2018). A Região Nordeste é responsável por 69,25% dessa produção (AVELINO GONÇALVES et al., 2015).

Os frutos de coco podem ser descritos como uma drupa fibrosa de semente única que varia em tamanho e formato variável, podendo ser esférico a oval (ARULANDOO et al., 2017). As estruturas do coco maduro aberto (Figura 1), observadas de fora para dentro, de acordo com Benassi et al. (2013) são:

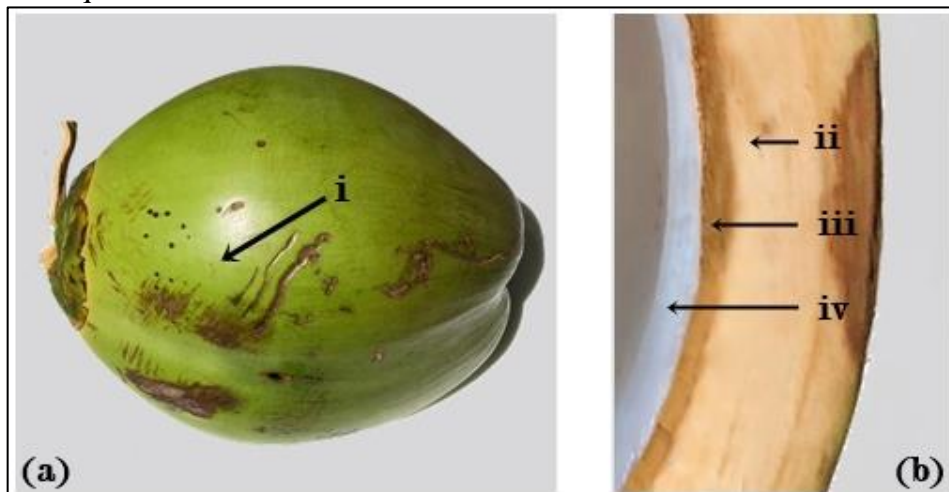
- Epicarpo: película fina e lisa que envolve externamente o fruto, com coloração variável de verde a marrom;
- Mesocarpo: caracterizado por uma camada grossa e fibrosa;
- Endocarpo: lenhoso, de camada dura e coloração escura;
- Albúmen sólido: polpa do fruto, camada branca e muito oleosa;
- Albúmen líquido: água de coco;

Em geral, o comércio mundial de produtos derivados de coco limita-se ao consumo do albúmen sólido (polpa) e albúmen líquido (água-de-coco). Durante o período de 2016-2020, o mercado global preve uma taxa de crescimento anual composta de cerca de 27% e 15% para água de coco e leite de coco, respectivamente (TECHNAVIO, 2016a, 2016b). Por outro lado, o material lignocelulósico dessa biomassa (epicarpo, mesocarpo e endocarpo) por não ser comestível é descartado e tratado como lixo urbano, sendo encaminhada para lixões e aterros sanitários (AVELINO GONCALVES et al., 2015), representando 80 a 85% do peso do fruto (BOLIVAR-TELLERIA et al., 2018). Segundo Passos (2005), para se obter um copo com 250 mL de água de coco são gerados aproximadamente, 1,3 kg de lixo.

Estima-se que sejam descartados no Brasil cerca de 1,8 milhões de tonelada/ano de casca de coco, e apenas 10% do volume total dessa biomassa seja aproveitado (BRASIL, 2019). Embora orgânico, o resíduo do coco é de difícil degradação e demora mais de oito anos para se decompor completamente (CARRIJO et al., 2002).

Dada a quantidade enorme de resíduo produzido e a composição favorável das cascas, celulose (28,82%), hemicelulose (29,24%) e lignina (32,55%), essa matéria-prima torna-se interessante para a produção de bioprodutos de valor agregado no âmbito de biorrefinarias, entre outros (Soares et al., 2016; DE ARAÚJO PADILHA et al., 2019; NUNES et al., 2020; ZHANG et al., 2020a).

**Figura 1.** Coco verde e suas estruturas. a) Coco verde. (b) Corte longitudinal do coco verde sem albúmen líquido.



**Legenda:** i: epicarpo; ii: mesocarpo; iii: endocarpo; iv: albúmen sólido. **Fonte:** Compilação do autor.



### 2.1.2. Babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.)

Babaçu é o nome genérico dado às palmeiras oleaginosas pertencentes à família *Arecaceae* ou *Palmae*. A família apresenta cerca de 1.500 espécies distribuídas em mais de 200 gêneros, popularmente chamadas palmeiras, no entanto, a hibridização entre várias espécies do grupo dificulta o entendimento taxonômico do gênero (NEGRELLE, 2015), conseqüentemente diferentes nomes científicos são utilizados para o babaçu (Cavallari e Toledo, 2016). Nesse trabalho o nome comum de babaçu se refere a *Orbignya phalerata* Mart. (babaçu verdadeiro), mesmo utilizado pela Embrapa, (1984); Clement et al. (2005); Albiero et al. (2007); Souza et al. (2011); Maniglia e Tapia-Blácido, (2016); Vinhal et al. (2014); Ribeiro Neto et al. (2020).

A palmeira de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) é nativa do Brasil, presente principalmente nas regiões Norte e Nordeste do país nas zonas de transição entre o Cerrado e Floresta Amazônia (ALBIERO et al., 2007; PROTÁSIO et al., 2014; DIJKSTRA, 2016). Os Estados do Maranhão, Piauí e Tocantins concentram as maiores extensões de matas onde predominam os babaçus (15 milhões de hectares), onde as florestas contêm cerca de 25 bilhões de árvores (ALBIERO et al., 2007; TEIXEIRA, 2008; PROTÁSIO et al., 2014; ARAUNA ARARUNA et al., 2020). Contudo, elas aparecem em menor grau, na Bolívia, Colômbia e Suriname (SIRAKOV et al., 2019).

Sua palmeira pode atingir até 30 m de altura, com diâmetro de caule variando de 20 a 50 cm (TEXEIRA, 2005; DIJKSTRA, 2016; SIRAKOV et al., 2019). Os frutos desta palmeira são descritos como uma dupla de forma elipsoidal a oblongos, com peso de 40 a 440 g cada, sendo composto por quatro partes: epicarpo fibroso (11–13%), mesocarpo farinhento (20–23%), endocarpo lenhoso (57–63%) e amêndoas (7–9%), detalhamento na Figura 4 (VINHAL et al., 2014; DIJKSTRA, 2016; AMARAL et al., 2019; ARARUNA et al., 2020).

São inúmeros os produtos e serviços derivados dos babaçuais que contribuem para os meios de vida de povos e de comunidades tradicionais, bem como de agricultores familiares. Contudo, apenas a produção comercializada de amêndoas é reconhecida pelas estatísticas oficiais agroextrativistas (SHIRAISHI NETO, 2017; PORRO, 2019). Embora o fruto do babaçu possa ser totalmente explorado, é comum que suas cascas sejam descartadas no meio ambiente após a coleta das amêndoas (DIAS et al., 2012), correspondendo a aproximadamente 93% do total de frutos. Portanto, para cada tonelada de casca de babaçu, existem 930 kg de resíduos (DIAS et al., 2012).

Estima-se que no ano de 2018 foram extraídas 50.798 tolenadas de amêndoas no Brasil (IBGE, 2018). Conforme Dias et al. (2012) seria possível obter cerca de 1.409.016 toneladas de resíduos. Assim como a biomassa do coco-verde, as cascas de babaçu apresentam níveis totais de holocelulose (celulose+hemicelulose) de 62% e lignina de 31%, satisfatórios para o uso em biorrefinarias (PROTÁSIO et al., 2014), atraindo o grande interesse de pesquisadores que lidam com fontes de energia renováveis, reciclagem de resíduos vegetais e biomateriais (RANUCCI et al., 2018; AMARAL et al., 2019; ARARUNA et al., 2020).

A biomassa do babaçu tem potencial para produzir uma ampla gama de produtos como por exemplo, combustível (RANUCCI, et al., 2018), carvão ativado (GHOSH et al., 2018; HOPPEN et al., 2018) entre outros (NOBRE et al., 2018; RIBEIRO NETO et al., 2020).

**Figura 2.** Fruto do babaçu e suas estruturas. (a) Babaçu. (b) Corte longitudinal do babaçu.



**Legenda:** i: epicarpo; ii: mesocarpo; iii: amêndoa; iv: endocarpo. **Fonte:** Compilação do autor.

### 2.1.3. Castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* Humb. Bonpl.)

A castanheira-do-brasil (*Bertholletia excelsa* HBK), como é conhecida no mercado internacional, é uma árvore nativa da Floresta Amazônica, pertencente a família das Lecythidaceae. A espécie ocorre em toda a região amazônica, incluindo Brasil, Bolívia, Peru, Colômbia, Venezuela e Guiana (SANTOS et al., 2012; SALO et al., 2013; KLUCZKOVSKI e MARTINS, 2016; BALDONI et al., 2020). É uma espécie arbórea de grande porte e pode atingir mais de 60 m de altura e a base do tronco pode alcançar mais de 4 m de diâmetro (MÜLLER et al., 1995a; SANTOS et al., 2006).

Os frutos da castanheira são pixídios imperfeitos, chamados popularmente de ouriços (Figura 3). O ouriço é uma cápsula indeiscente de formato esférico ou pouco achatado, com casca lenhosa rígida, com peso de até 2 kg, cada um contendo entre 10 e 25 sementes (SALO et al., 2013). Seu exocarpo possui 0,993 cm de espessura, é castanho escuro, fibroso, opaco, reticulado, com lenticelas estouradas; mesocarpo castanho claro, fibroso, homócromo, mais espesso que o exocarpo (2,422 cm); endocarpo castanho escuro, semelhante ao exocarpo, opaco, rugoso, levemente fibroso e septado (SANTOS et al., 2006). As sementes de formato triangular-anguloso, com casca rígida, possuem em seu interior, as amêndoas, que somam um peso médio de 8,2g cada (MÜLLER et al., 1995b; PETRECHEN e AMBRÓSIO, 2016).

Na América do Sul, um dos mais importantes produtos florestais não madeireiros (PFNM) é a castanha-do-brasil (BATISTA et al., 2019). O beneficiamento das amêndoas da castanha-do-brasil desempenha um papel social importante, fornecendo alimento e renda para as comunidades locais, incluindo os povos indígenas, através da comercialização de suas sementes descascadas e/ou in natura, sendo elas o principal produto dessa atividade extrativista (KLUCZKOVSKI e MARTINS, 2016; BALDONI et al., 2020). No Brasil, a produção de amêndoas da castanha-do-brasil totalizou 34.170 toneladas em 2018, sendo que os Estados que apresentaram maior produção foram o Amazonas (12.161 t), Acre (7.681 t), Pará (7.726 t), Roraima (2.230 t) e Mato Grosso (2.179 t) e Rondônia (1.755 t) (IBGE, 2018).

Em geral, apenas as amêndoas são aproveitadas na cadeia produtiva da castanha-do-brasil, formando todo o resto do fruto, aproximadamente 90%, resíduos do processo. Conforme Müller et al. (1995), somente o ouriço corresponde a 77% do peso do fruto. Para cada fruto colhido são gerados, em média, 1,6 kg de resíduo (biomassa residual lignocelulósica), incluindo a casca da castanha crua (PEREIRA et al., 2019). Segundo Dias et al. (2012) para cada tonelada de castanha limpa geram-se 1,4 toneladas de resíduos (casca e ouriço). Com isso, estima-se que o total de cascas e ouriços gerados no ano de 2018 foi de 47.840 toneladas.

Embora a biomassa residual da castanha-do-brasil apresente potencial de uso, grande parte desse resíduo é descartada após a etapa de retirada das amêndoas (DIAS et al., 2012; PEREIRA et al., 2019). Segundo Nascimento (2012) essa biomassa apresenta composição favorável para utilização em biorrefinarias com: 57,7% de celulose, 37,7% de lignina e 2,4%, de hemicelulose, assim como, as demais biomassas citadas nesse estudo. Algumas das aplicações, citadas na literatura, dadas às cascas de castanha-do-brasil é a fabricação de tijolos (FERREIRA, 2009), briquetes (DIAS et al., 2019) e carvão (PEREIRA et al., 2019).

**Figura 3.** Fruto da castanheira e suas estruturas. (a) Ouriço da castanheira-do-brasil. (b) Corte Transversal do ouriço.

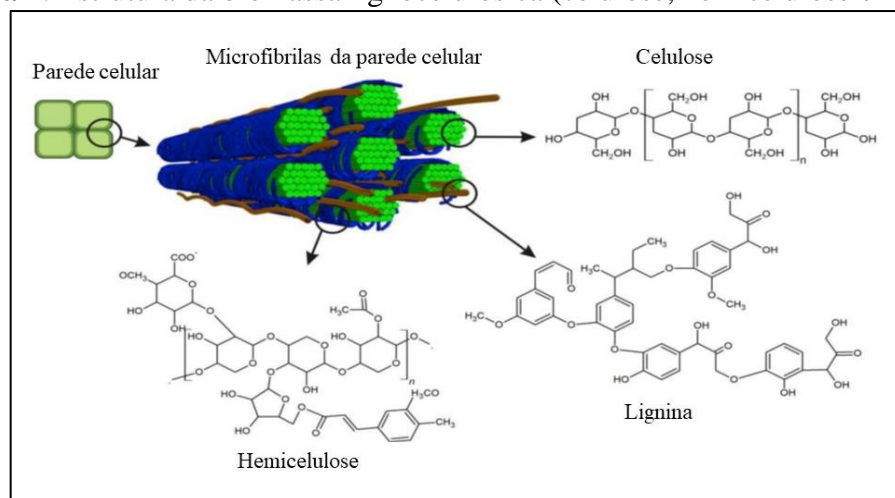


**Legenda:** i: exocarpo; ii: mesocarpo; iii: castanha; iv: pericarpo (exocarpo + mesocarpo); v: amêndoa; vi: endocarpo da castanha-do-brasil. **Fonte:** Compilação do autor.

## 2.2. Composição química da biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros primários celulose, hemicelulose e lignina (Figura 4), que em conjunto compreendem a parede celular vegetal, além dos componentes secundários chamados de extrativos, cuja presença varia de acordo com a espécie. As porcentagens típicas em peso seco da madeira, por exemplo, são de 35 a 50% de celulose, 20 a 35% de hemicelulose, 16 a 33% de lignina e 1 a 10% de extrativos (GARDNER, 2016; RAUD et al., 2019).

**Figura 4.** Estrutura da biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina).

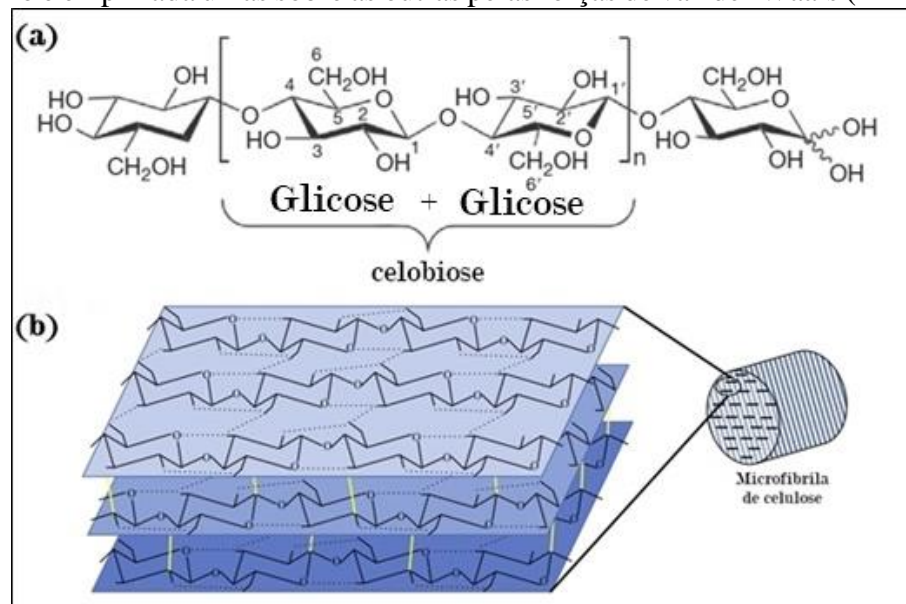


**Fonte:** Raud et al. (2019).

### 2.2.1. Celulose

A celulose é o principal polímero de suporte de carga da estrutura das plantas, que funciona fornecendo rigidez à parede celular. Consiste em um polímero linear, composto de anel D-glucopiranosose (glc) ligado covalentemente entre si por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) –glicosídicas (Figura 5a). O glc apresenta-se na configuração da cadeira  ${}^4C_1$ , que exibe a menor conformação de energia. A ligação  $\beta$  resulta em uma rotação do eixo da cadeia de em  $180^\circ$ . A unidade repetitiva de celulose é glicose (HOLTZAPPLE, 2003; ERGUN et al., 2016; GUPTA e TURNER, 2017).

**Figura 5.** Estrutura da celulose. (a) Os monômeros alternativos de glicose giram  $180^\circ$  para formar uma unidade de celobiose. (b) Cada uma das chapas formadas por complexas ligações de hidrogênio é empilhada umas sobre as outras pelas forças de van der Waals (linhas amarelas).



**Fonte:** Ergun et al. (2016); Gupta e Turner (2017).

Devido à linearidade das cadeias de celulose, as moléculas adjacentes formam uma rede de agregados (microfibrilas) resistente e insolúvel em água, que apresentam ligações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxila. Estas microfibrilas são compostas de fibrilas elementares, que se associam por ligações de hidrogênio, para formar cadeias regulares de celulose em forma de fita permitem um arranjo eficiente e compactado, com uma estrutura terciária fibrilar de alta cristalinidade (HON, 2001).

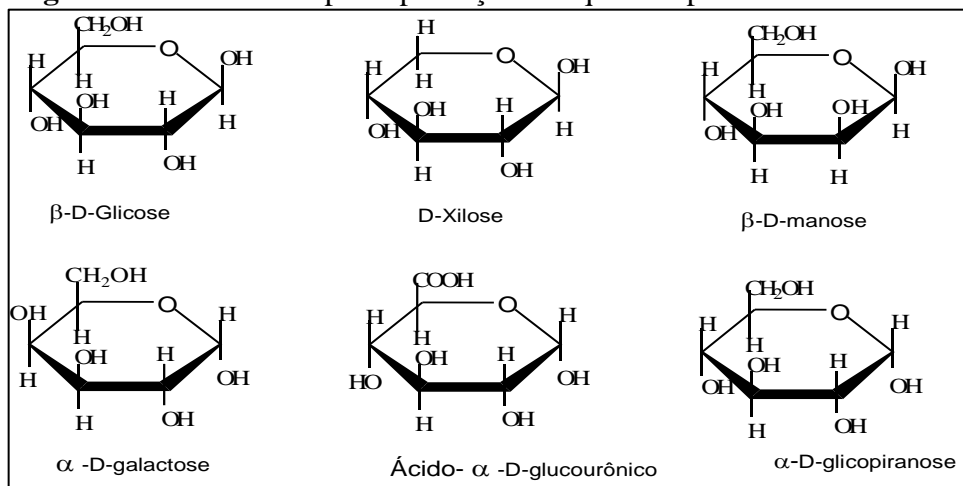
A fita plana expõe os grupos CH na posição axial (nos lados planos da fita) e os grupos OH na posição equatorial (nas bordas da fita). Devido ao grupo hidrofóbico de CH, essas fitas

são empilhadas e estabilizadas através das forças de van der Waals entre elas (Figura 5b). As microfibrilas apresentam regiões cristalinas e amorfas, podendo variar em diâmetro, comprimento e complexidade, dependendo da fonte de celulose (RAMOS, 2003; Heinze e LIEBERT, 2012; GUPTA e TURNER, 2017). As regiões cristalina e amorfa compõem 55-75% e 25-45%, respectivamente, na fibra de celulose (HON, 2001).

### 2.2.2. Hemicelulose

As hemiceluloses melhor indicadas como polioses representam, em média, até 35% da biomassa de plantas anuais e perenes; eles são um imenso recurso renovável (GARDNER, 2016). Sabe-se que a hemicelulose pode atuar como adesivo, formando ligações covalentes e não covalentes com lignina, celulose e outros polímeros essenciais à integridade da parede celular (POLIZELI, 2005).

**Figura 6.** Estrutura dos principais açúcares que compõem a hemicelulose.



Fonte: Fengel e Wegener (1989).

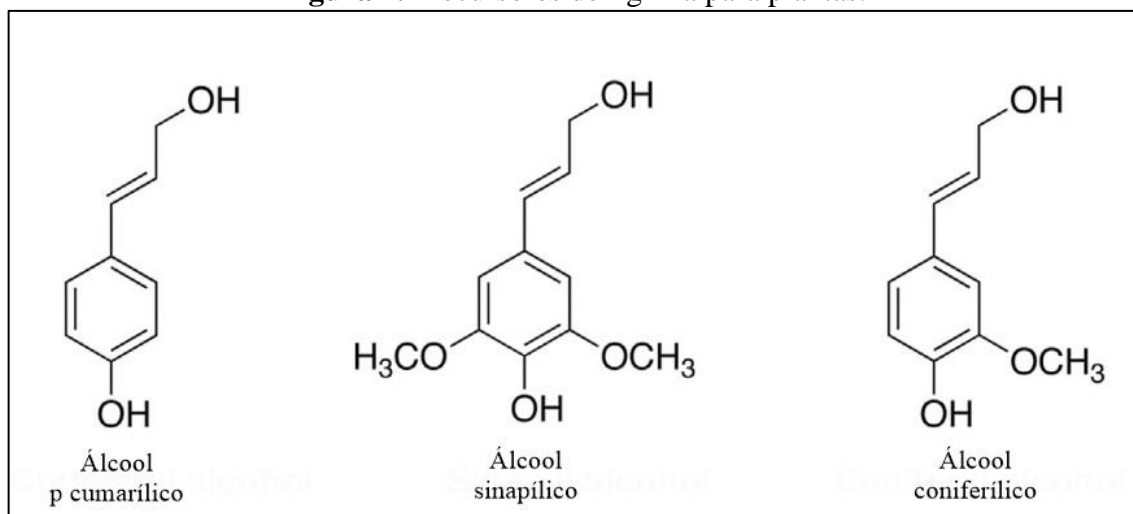
Diferentemente da celulose, a hemicelulose não é quimicamente homogênea. A hemicelulose é uma classe de polímeros à base de açúcares de pentoses e hexoses, ou combinações de ambos, em que o xilano (polímero de D-xilose) é o principal polissacarídeo constituinte da hemicelulose. Os principais monômeros presentes nelas são D-xilose, D-manose, D-glicose, D-galactose e L-arabinose (Figura 6). Portanto, a hidrólise deste polissacarídeo produz os monômeros correspondentes à sua classificação (ROCHA et al., 1997; HEINZE e LIEBERT, 2012; HEINEN et al., 2017; RAUD et al., 2019).

### 2.2.3. Lignina

A lignina é a segunda substância orgânica mais abundante no reino vegetal (HUANG et al., 2019). Ela desempenha um papel multifuncional nas plantas: tem uma função estrutural que confere rigidez e dureza aos tecidos, de tal forma que árvores com mais de cem metros podem se manter em pé (FENGEL e WEGENER, 1989). A maior concentração de lignina está na lamela média, mas também é distribuída por toda a parede secundária, 60 a 80%, está localizada na parede secundária é a maior parte da área total da parede celular (ERIKSSON e BERMEK, 2009).

Quimicamente, a lignina é um polímero tridimensional amorfo, insolúvel, com elevado peso molecular e muitas ligações cruzadas, características de polímeros termorrígidos. Possui natureza química distinta dos carboidratos, caracterizada por estrutura preponderantemente aromática. Apresenta diferentes tipos de ligações, principalmente éter (C–O–C) e/ou carbono-carbono (C–C) (ERIKSSON e BERMEK, 2009; CALVO-FLORES, 2019).

**Figura 7.** Precursores de lignina para plantas.



Fonte: Khan et al. (2020).

Existem três monômeros básicos encontrados nas ligninas (Figura 7), são eles, álcool p-cumarílico (unidade p-hidroxifenil), álcool coniferílico (unidade guaiacol) e álcool sinapílico (unidade seringa), também conhecidos como monolignóis (HEINEN et al., 2017). Os três monolignóis básicos têm uma origem comum: a molécula de fenilalanina. As três principais estruturas fenólicas estão presentes no polímero e formam resíduos de p-hidroxifenil, guaiacil e sinapil (CALVO-FLORES, 2019). É muito importante ressaltar que não há uma lignina única

na natureza. Existem diferenças estruturais notáveis dependendo das espécies de plantas (LIU et al., 2018).

#### 2.2.4. Extrativos

Os extrativos são subprodutos de baixo peso molecular de processos fisiológicos e incluem uma vasta gama de compostos químicos aromáticos e alifáticos de resinas naturais, corantes, lignanas, glicosídeos, terpenos, álcoois, gorduras, ceras e ácidos graxos (MAZELA e POPESCU, 2017; ISSAOUI e EL BOUHTOURY, 2020;). Os teores de extrativos podem compreender de 1 a 10% do peso da madeira (GARDNER, 2016), contudo, pode variar dependendo da espécie e solvente usado (ROSDIANA et al., 2017).

Em uma árvore, o conteúdo extrativo é maior na porção central do caule (cerne) e mais baixa na porção externa do caule (alburno) (GARDNER, 2016). Embora constituam uma pequena porcentagem, os extrativos dominam a química da superfície da madeira, pois tendem a se concentrar em sua superfície quando seca. Eles não formam elementos estruturais nas paredes celulares e não têm influência significativa nas propriedades mecânicas da madeira (MAZELA e POPESCU, 2017).

No entanto, os extrativos dão ao cerne sua cor, fornecem durabilidade natural e resistência à deterioração fungica, estabilidade e resistência à água e contribuem para a inativação da superfície por meios físicos e químicos, por exemplo (*Forest Products Laboratory*, 2010).

A aplicação tecnológica utilizada na biomassa lignocelulósica pode ser diretamente afetado por extrativos (*Forest Products Laboratory*, 2010). Quando é comparada com a biomassa *in natura* (bruta), a biomassa extraída libera os principais produtos de celulose, hemicelulose e lignina, mais cedo (GUO et al., 2010). Além disso, os extrativos inibem a formação de gás e carvão, mas melhoram o rendimento de óleo (WANG et al., 2011). Os extrativos podem ser removidos por solução em água quente ou fria, éter, benzeno ou outros solventes que não reagem quimicamente com os componentes da madeira (*Forest Products Laboratory*, 2010; ROSDIANA et al., 2017).



### **2.3. Separação dos componentes da biomassa lignocelulósica**

A celulose, hemicelulose e lignina formam a parede celular da planta, uma estrutura muito compacta, estável e resistente. Devido a natureza recalcitrante da biomassa lignocelulósica, são necessárias forças mecânicas, químicas e/ou biológicas para separar esses componentes principais (BHUTTO, et al., 2017; LORENCI WOICIECHOWSKI et al., 2020). Nesse contexto, interromper a estrutura compacta e superar a resistência do material lignocelulósico, é um pré-requisito para sua implementação em cenários de biorrefinarias (ALAM e Saha, 2015; USMANI et al., 2020).

Diversas rotas catalíticas e métodos de pré-tratamentos são estudadas, para que a matéria-prima lignocelulósica possa ser convertida em vários produtos especializados e de commodities (KUMAR et al., 2020). A seleção de um método eficaz e eficiente de pré-tratamento torna a biomassa lignocelulósica suscetível à hidrólise, com rendimentos aumentados de açúcares monoméricos (fermentáveis), reduz significativamente a formação de compostos inibidores, a demanda de energia e o custo operacional (BHUTTO, et al., 2017; KANT BHATIA et al., 2019).

De acordo com Moreno et al. (2019) os principais efeitos promovidos na estrutura da biomassa pelas diferentes tecnologias de pré-tratamento incluem:

- Modificação do índice de cristalinidade da celulose e seu grau de polimerização;
- Rompimento das ligações lignina-carboidrato;
- Remoção de lignina e/ou hemiceluloses, e;
- Aumento da porosidade.

#### **2.3.1. Pré-tratamento físico**

O método físico de pré-tratamento inclui trituração a seco, explosão de vapor, moagem de discos úmidos, irradiações por micro-ondas ou ultrassom (HALDAR e PURKAIT, 2019; DE BHOWMICK et al., 2018). Essas tecnologias são eficazes na redução do tamanho das partículas, no índice de cristalinidade da celulose e no seu grau de polimerização, e no aumento da área superficial de contato do material para hidrólise (KUMAR et al., 2020).

Esses processos são considerados tecnologias ambientalmente amigáveis, pois não requerem catalisadores prejudiciais e a biomassa pré-tratada resultante não contém compostos inibitórios da degradação (MORENO et al., 2019). No entanto, alguns métodos são pré-

requisito para obter um tamanho de partícula apropriado antes do pré-tratamento químico ou biológico (KUMAR et al., 2020). Em combinação com outras tecnologias, elas mostram interações sinérgicas, resultando em maior eficiência do processo e redução dos custos gerais (ONUMAEGBU et al., 2018).

### **2.3.2. Pré-tratamento químico**

Os métodos químicos de pré-tratamento geralmente têm preferência pelo tratamento de biomassa lignocelulósica. A biomassa lignocelulósica pré-tratada quimicamente geralmente prossegue à conversão viável em produtos químicos e combustíveis (KHAN et al., 2020). Existem vários métodos químicos de pré-tratamento, nesse estudo é abordado o ácido, alcalino e com líquido iônico.

#### **2.3.2.1. Pré-tratamento ácido e alcalino**

O pré-tratamento químico ácido é aplicado através do uso de ácidos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e ácidos orgânicos, por exemplo. Por outro lado, os alcalinos ocorrem com  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3$  (KUDAKASSERIL KURIAN et al., 2013). O ácido e a base mais comumente utilizados são o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e hidróxido de sódio  $\text{NaOH}$ , respectivamente (DE BHOWMICK et al., 2018; KUMAR et al., 2020).

O pré-tratamento ácido solubiliza principalmente a porção hemicelulósica da biomassa, mas também solubiliza parte da lignina, tornando a celulose mais acessível. Em contrapartida, o pré-tratamento alcalino é muito eficiente na solubilização da lignina e parte da hemicelulose e na redução da cristalinidade da celulose (MORENO et al., 2019; Lorenci Woiciechowski et al., 2020).

Por exemplo, o pré-tratamento do bambu com solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$  a 7,0% por 1h a 120 °C), demonstrou um efeito significativo na remoção de componentes de lignina, levando a um aumento na composição de glucana, melhorando a sacarificação de 41,0% na amostra inicial para 89,5% na amostra pré-tratada (TRI et al., 2018). Enquanto o pré-tratamento com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 1% por 40 min a 140 °C) mostrou maior capacidade de remover hemiceluloses e aumentar a recuperação total de açúcar em até 86,9% quando realizado na palha de soja (QING et al., 2017).

O pré-tratamento com ácido diluído é geralmente realizado em altas temperaturas (180 °C), com curtos tempos de permanência na biomassa, ou em temperaturas relativamente baixas

(cerca de 120 °C), com tempos de retenção mais longos (30-90 min). O tempo de permanência no tratamento alcalino para baixas temperaturas (50–65 °C) pode chegar a vários dias (MORENO et al., 2019). O uso de baixas temperaturas contribui para redução da formação de compostos inibitórios dos processos fermentativos ou químicos subsequentes, mas pode aumentar os requisitos de energia do processo de pré-tratamento, se forem necessários longos tempos de permanência (BHUTTO et al., 2017).

Comparado aos pré-tratamentos com ácido concentrado, o ácido diluído é muito mais atraente para processos industriais, pois apresenta menos problemas de corrosão do equipamento e não há necessidade de recuperação de ácido (KUCHARSKA et al., 2018). O pré-tratamento alcalino, por sua vez, precisa de considerável processamento a jusante, incluindo a lavagem extensiva da biomassa pré-tratada, que resulta em grandes volumes de águas residuais. (MORENO et al., 2019)

#### **2.3.2.2. Líquidos Iônicos (LIs)**

Entre vários pré-tratamentos químicos usados para o fracionamento de biomassas, os líquidos iônicos, emergiram como promissores solventes verdes, já que apresentam boa biodegradabilidade, não são tóxicos e é possível ~ 100% de sua recuperação (MORENO et al., 2019; KHAN, et al., 2020; USMANI et al., 2020). Os LIs são sais de natureza inteiramente orgânica, constituindo espécies aniônicas e catiônicas e possuindo um ponto de fusão inferior a 100 °C. À temperatura ambiente, a maioria das LIs permanece no estado líquido, facilitando o trabalho com esses solventes (ALAYOUBI et al., 2020).

Esses sais são compostos por cátions orgânicos e ânions inorgânicos. Apresentam características internas, como não inflamabilidade, pressão de vapor desprezível, alta viscosidade, baixa condutividade e alta estabilidade térmica e química (BHUTTO et al., 2017; MORENO et al., 2019; PAUL et al., 2020;).

Os LIs são capazes de solubilizar carboidratos devido à interrupção eficiente de sua rede de ligação de hidrogênio. No caso da lignocelulose, os LIs podem ser usados para desconstrução parcial ou completa da biomassa, promovendo o fracionamento da celulose, hemicelulose e lignina, minimizando a formação de compostos de degradação da biomassa (MORENO et al., 2019; KHAN, et al., 2020).

Por exemplo, o pré-tratamento de bagaços (palha de trigo, palha de milho e bagaço de cana-de-açúcar) com o líquido iônico o hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO<sub>4</sub>],

foram alcançados mais de 85% de deslignificação e 80% de recuperação de lignina. A hemicelulose dissolvida durante esse processo, foi solubilizada principalmente como monômeros e convertida em furfural e outros produtos de degradação não identificados durante o processamento. Entre o grande número de LIs, o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]OAc) e o cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM]Cl) são citados como adequados para materiais lignocelulósicos (MÄKI-ARVELA et al., 2010).

O pré-tratamento da biomassa usando LIs fornece várias vantagens, o uso de BMIMBr, por exemplo, pode aumentar a eficiência da conversão de matéria-prima de biomassa em ácido levulínico em 20 a 30% (RAMLI e AMIM, 2014). No entanto, algumas desvantagens podem ser observadas, incluindo sua alta viscosidade e alto custo. Essas limitações levantam a questão de sua aplicabilidade na escala comercial (HALDER et al., 2019).

## 2.4. Bioprodutos

### 2.4.1. Biochar

O biochar ou biocarvão (Figura 8) é um composto sólido carbonáceo, poroso, predominantemente estável e recalcitrante, com um alto grau de aromatização, produzido pelo aquecimento de biomassas (material orgânico) na ausência ou em baixas concentrações de oxigênio, sob temperaturas, geralmente entre 300 °C e 700 °C, em algum processo termoquímico (DAFUL e CHANDRARATNE, 2018; LEE, et al., 2019; PETRUCCELLI e DI LONARDO, 2020; SHEN et al., 2020). A história do biochar está associada à descoberta da Terra Negra da Amazônia, também conhecidas no Brasil como Terra Preta ou Terra Preta de Índio (ZECH et al., 1990; LEE et al., 2019; SHEN et al., 2020).

**Figura 8.** Biochar obtido após o processo de pirólise.



**Fonte:** Compilação do autor.

A Terra Preta é um solo com alta fertilidade, com alto teor de nutrientes e matéria orgânica, criada pelas sociedades pré-colombianas (civilizações indígenas das Américas) residentes locais da bacia amazônica, região central da Amazônia, de 500 a 2500 anos atrás (WOODS e DENEVAN, 2009; BREWER e BROWN, 2012; ARROYO-KALIN, 2017; MACEDO et al., 2019; SHEN et al., 2020). O solo Terra Preta é caracterizado por quantidades aumentadas de carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K) e magnésio (Mg), em comparação com o solo circundante (DEEM e CROW, 2017; BARBOSA et al., 2020).

Estudos mostram que o conteúdo de matéria orgânica na Terra Preta consiste principalmente em carvão (até 70 vezes; referido ao carbono orgânico do solo) e substâncias húmicas altamente aromáticas e estáveis (GLASER et al., 2003; BREWER e BROWN, 2012; SHEN et al., 2020). O alto conteúdo de carbono aromático (estável) em sua fração orgânica forneceu um modelo de solo adequado ao sequestro de carbono que fornece benefícios ao solo em termos de controle de nutrientes e produção agrícola (MYERS et al., 2003; ENDERS et al., 2012; BARBOSA et al., 2020). Nesse contexto, em tentar entender os segredos dos solos escuros e, permanentemente férteis da Amazônia central, surge a tecnologia “biochar” (LEHMANN et al., 2006; BREWER e BROWN, 2012; JOSEPH e TAYLOR, 2014; LEE et al., 2019).

Contudo, é importante diferenciar terminologias como carvão e biochar. O carvão vegetal é um material sólido rico em carbono preparado por carbonização de biomassa, utilizado como combustível sólido para produzir energia. O biocarvão (biochar) é uma alternativa ao carvão vegetal, empregado principalmente para fins como captura e armazenamento de carbono e condicionadores de solo (LEE et al., 2019).

O biochar é um produto de processos de conversão termoquímica de biomassa, como pirólise (LIU et al., 2020), gaseificação (DISSANAYAKE et al., 2020), carbonização hidrotérmica (KRYSANOVA et al., 2019), e torrefação (ZHANG et al., 2019). Em geral, suas características são influenciadas pelas variáveis de produção. As propriedades da matéria-prima utilizada (física e química) e a temperatura do tratamento são consideradas as principais (MIMMO et al., 2014; DAFUL e CHANDRARATNE, 2018; PARIYAR et al., 2020).

Essas duas variáveis alteram as propriedades físico-químicas do biochar, como área de superfície, polaridade, razão atômica, pH, composição elementar e grupos funcionais de superfície, por exemplo (DAFUL e CHANDRARATNE, 2018; GUO et al., 2020). O biochar pode ser uma ferramenta versátil em uma ampla gama de áreas ambientais e industriais, uma

vez que, os recursos morfológicos, a composição físico-química e suas funcionalidades podem ser modificadas (LEE et al., 2019). Manipular estas variáveis podem levar a um biochar com características específicas (LENG et al., 2019, DEEM e CROW, 2017).

Alguns parâmetros de qualidade do biochar destinados à aplicação no solo são avaliados pela Iniciativa Internacional Biochar (IBI, 2015) e Fundação Europeia Biochar (EBC, 2012), bem como, conteúdo de carbono orgânico (Corg), estabilidade, avaliação de toxicantes, distribuição de tamanho de partícula ou porosidade, propriedades químicas elementares como hidrogênio (H), carbono (C), nitrogênio (N), proporção de cinzas, condutividade elétrica, capacidade de elevação do pH, Área de superfície, entre outros.

Publicações recentes demonstram que o biochar possui ampla aplicabilidade, por exemplo, melhora as propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos (GUO et al., 2020; HAN et al., 2020), atua na recuperação de nutrientes, melhora a produtividade de culturas (SASHIDHAR et al., 2019; PETRUCCELLI e DI LONARDO, 2020) bem como a capacidade de retenção de água do solo (RAZZAGHI et al., 2019), atua como agente de sequestro de carbono e na redução da emissão de gases de efeito estufa (DISSANAYAKE et al., 2019), na remoção de contaminantes (HOPKINS e HAWBOLDT, 2020; ZHANG et al., 2020c) no tratamento de fármacos e metabólitos em águas residuais (ZHANG et al., 2020b), remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas (LI et al., 2020; SHEN et al., 2020).

#### 2.4.2. Ácido Levulínico (AL)

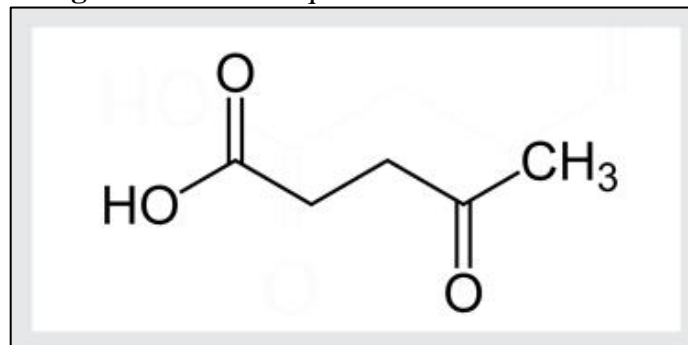
O ácido levulínico (AL) ou 4-oxopentanóico de fórmula  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  é classificado como um cetoácido (Figura 9). Ele possui uma cadeia linear de carbono C5-álquil contendo um grupo ácido carboxílico na posição 1 e um grupo carbonila na posição 4. Por ter dois grupos funcionais reativos, ácido carboxílico e cetona, sua bi-funcionalidade o torna altamente reativo e adequado para transformação em outros produtos químicos de valor agregado, atuando como 1,4-dieletrófilo, e em reações envolvendo os carbonos C2, C3 e C5 (KAMM et al., 2013; CHEN, 2015; PEELA, 2019; MALU et al., 2020).

O AL foi identificado pela primeira vez na década de 1870 por Freiherrn von Grote e Tollens. Esses autores obtiveram o ácido, aquecendo o doce de açúcar em quantidades iguais de ácido concentrado e água por vários dias. A substância recebeu o nome de ácido levulínico, porque a frutose levorotária, chamada levulose, foi o reagente para a geração do ácido (GROTE e TOLLENS 1875; KAMM et al., 2013).

O AL é um produto formado pelo tratamento com ácido de carboidratos de açúcar C-6 (hexoses) derivados de amido ou açúcares lignocelulósicos (celulose, hemicelulose). Também pode ser convertido a partir de açúcares C-5 de hemiceluloses (xilose, arabinose) pela adição de uma etapa de redução subsequente ao tratamento com ácido (*U.S. Department of Energy, 2004; ADELEYE et al., 2019*). Por celulose, a conversão é direta, pois sua degradação passa pelo curso da transformação do AL. A conversão via hemicelulose pode ocorrer a partir da formação do furfural por hidrogenação (PEELA, 2019).

O Departamento de Energia dos Estados Unidos reconheceu o AL como um dos 12 principais produtos químicos de valor agregado. Por ser um bloco de construção muito versátil; puro, ele pode ser usado para a síntese de vários compostos orgânicos de grande interesse industrial (CHANDEL et al., 2018; ADELEYE et al., 2019). Os produtos químicos dos blocos de construção, são moléculas com vários grupos funcionais que possuem o potencial de serem transformados em novas famílias de moléculas úteis (*U.S. Department of Energy, 2004*).

**Figura 9.** Estrutura química do ácido levulínico.



**Fonte:** Compilação do autor.

A família de compostos disponíveis em LA é bastante ampla e atende a vários mercados químicos. Os ésteres levulínicos, obtidos por esterificação de AL, são aplicáveis como combustível oxigenado. A hidrogenação de LA em metiltetra-hidrofurano aborda os mercados de combustíveis como aditivo da gasolina. Sugere-se que o LA poderia ser usado para a produção de ácido acrílico por processos oxidativos e novos poliésteres pela redução completa (*U.S. Department of Energy, 2004; ADELEYE et al., 2019*).

O AL também é um potencial material de partida para a produção de ácido succínico, ácido difenólico, pentanol, 1,4-pentanodiol, 5-nonanona, 5-metil-2 ésteres de pirrolidona e ácido pentanóico, usados como precursores de poliésteres, resinas e outros. Em geral, esses produtos químicos encontraram aplicações como plastificantes, agentes aromatizantes em

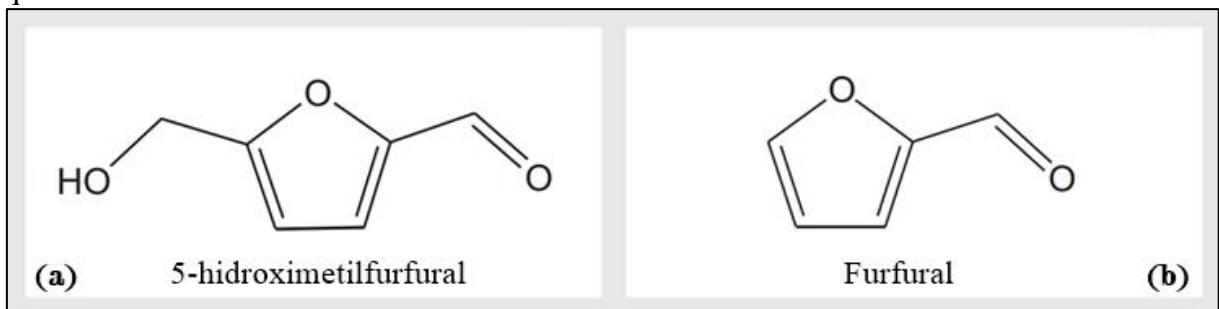
bebidas, aditivos em alimentos, perfumes, cosméticos, aditivos para combustíveis e solventes (MALU et al., 2020). De acordo com estudo da Grand View Research, demanda global do mercado de ácido levulínico deve atingir 3.820 toneladas em 2020, (RESEARCH, 2014).

#### 2.4.3. Furânicos: 5-hidroximetilfurfural (HMF) e Furfural (FF)

Os compostos furânicos 5-hidroximetilfurfural (HMF) e Furfural (FF), assim como o AL, têm sido amplamente reconhecidos como intermediários valiosos para produtos químicos finos, pois apresentam em suas moléculas grupos funcionais com potencial de serem transformados em precursor de muitos produtos de importância industrial (KABBOUR e LUQUE, 2020; ZHU et al., 2020).

HMF é uma molécula multifuncional contendo um anel furano, um grupo carbonil e um grupo hidroximetil, com funcionalidades de aldeído (C=O) e álcool (-OH), respectivamente (Figura 10a) (GÖKMEN e MORALES, 2014; ZHU et al., 2020). Já o Furfural (furano-2-carbaldeído) contém um anel furano heteroaromático com um grupo funcional de aldeído reativo na posição C2 (Figura 10b) (KABBOUR e LUQUE, 2020).

**Figura 10.** Compostos furânicos. (a) Estrutura química do 5-hidroximetilfurfural. (b) Estrutura química do Furfural.



Fonte: Compilação do autor.

O HMF foi relatado pela primeira vez em 1875 como um intermediário na formação de ácido levulínico (AL) a partir de açúcar catalisado por  $H_2SO_4$  (ZHU et al., 2020). O Furfural, por sua vez, foi isolado pela primeira vez pelo químico alemão Johann Wolfgang Döbereiner em 1832, como subproduto da síntese de ácido fórmico a partir do açúcar com dióxido de manganês e ácido sulfúrico (KAMM et al., 2013). A síntese desses compostos furânicos, furfural e 5-HMF, é baseada principalmente na desidratação de açúcares simples de pentose (açúcares C5) e hexose (açúcares C6), respectivamente, podendo ser produzidos com alta



seletividade (LONG et al., 2020; HU et al., 2017; ALAM e SAHA, 2015; MONLAU et al., 2014).

Estes compostos são comumente usados como materiais de plataforma em biorrefinarias para obter produtos químicos e biocombustíveis para diferentes indústrias. Os grupos funcionais presentes nas estruturas do HMF e do Furfural permitem a transformação química de uma variedade de produtos, amplamente utilizados nas indústrias de polímeros, combustíveis, farmacêutica e agroquímica à base de furano (KABBOUR e LUQUE, 2020; ZHU et al., 2020).

O HMF pode ser transformado em vários derivados, por exemplo, em AL, combustíveis como 2,5-dimetilfurano e hidrocarbonetos de cadeia longa por hidrogenação, 5-etoximetil furfural por esterificação, em blocos de construção de poliéster, como 2,5-furandicarbaldeído por oxidação, e em 2,5-di-hidroximetilfurano e 2,5-bis (hidroximetil) tetra-hidrofurano, por redução, os últimos podem substituir componentes de álcool na produção de poliéster (GÖKMEN e MORALES, 2014; ALAM e SAHA, 2015; HU et al., 2017; ZHU et al., 2020).

O furfural e seus derivados têm sido amplamente aplicados como fungicidas e nematicidas, combustíveis de transporte, aditivos para gasolina, lubrificantes, resinas, agentes descolorantes, estoques de mistura de combustível para aviação, medicamentos, inseticidas, bioplásticos, intensificadores de sabor para alimentos e bebidas, entre outros (REED e KWOK, 2014; KABBOUR e LUQUE, 2020). O álcool furfurílico é um dos produtos mais comuns na hidrogenação do furfural. Ele é usado como intermediários na fabricação de lisina, ácido ascórbico, muitos lubrificantes, álcool tetra-hidrofurfurílico, 2-metilfurano e tetra-hidrofurano (VARGAS-HERNÁNDEZ et al., 2014; LONG et al., 2020).

## REFERÊNCIAS

- ADELEYE, A.T. et al. A Review on the conversion of levulinic acid and its esters to various useful chemicals. **AIMS Energy**, 7(2), p. 165–185, 2019. DOI: 10.3934/energy.2019.2.165.
- ALAM, M.I.; SAHA, B. Catalysis for the Production of Sustainable Chemicals and Fuels from Biomass. **Sustainable Catalytic Processes**, p. 99–123, 2015. DOI: 10.1016/b978-0-444-59567-6.00004-2
- ALAYOUBI, R. et al. Low temperature ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass to enhance bioethanol yield. **Renewable Energy**, 145, p. 1808–1816, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.07.091.
- ALBIERO, D. et al. Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. **Acta Amazonica**, 37(3), p. 337-346. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0044-59672007000300004>.
- AMARAL, H. R. et al. Production of high-purity cellulose, cellulose acetate and cellulose-silica composite from babassu coconut shells. **Carbohydrate Polymers**, 210, p. 127–134, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.061.
- ARARUNA, B.F. et al. Green syntheses of silver nanoparticles using babassu mesocarp starch (*Attalea speciosa* Mart. ex Spreng.) and their antimicrobial applications. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 13, p. 100281, 2020. DOI: 10.1016/j.enmm.2019.100281.
- ARROYO-KALIN, M. (2017). Amazonian Dark Earths. **Archaeological Soil and Sediment Micromorphology**, p. 345–357. DOI: 10.1002/9781118941065.ch33.
- ARULANDOO, X.; SRITHARAN, K.; SUBRAMANIAM, M. The Coconut Palm. **Encyclopedia of Applied Plant Sciences**, p. 426–430, 2017. DOI: 10.1016/b978-0-12-394807-6.00237-9.
- AVELINO GONÇALVES, F.; DOS SANTOS, E. S.; DE MACEDO, G. R. (2015). Use of cultivars of low cost, agroindustrial and urban waste in the production of cellulosic ethanol in Brazil: A proposal to utilization of microdistillery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 50, p. 1287–1303, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2015.05.047.
- BAJPAI, P. (2018). Wood and Fiber Fundamentals. Biermann's Handbook of Pulp and Paper: **Raw Material and Pulp Making**, p. 19–74, 2018. DOI: 10.1016/b978-0-12-814240-0.00002-1.
- BALDONI, A. B. et al. Genetic diversity of Brazil nut tree (*Bertholletia excelsa* Bonpl.) in southern Brazilian Amazon. **Forest Ecology and Management**, 458, p.117-795,2020. Doi: 10.1016/j.foreco.2019.117795.

- BALI, G. et al. Characterization of cellulose structure of *Populus* plants modified in candidate cellulose biosynthesis genes. **Biomass and Bioenergy**, 94, p. 146–154, 2016. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.08.013.
- BARBOSA, J. Z. et al. Elemental signatures of an Amazonian Dark Earth as result of its formation process. **Geoderma**, 361, p. 114085, 2020. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.114085.
- BATISTA, A.P.B. et al. Spatial association of fruit yield of *Bertholletia excelsa* Bonpl. trees in eastern Amazon. **Forest Ecology and Management**, 441, p. 99–105, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2019.03.043>.
- BENASSI, A.C.; FANTON, C.; SANTANA, E.N.de. O cultivo do coqueiro-anão-verde: tecnologias de produção. **Instituto Capixaba de Pesquisa**, Assistência Técnica e Extensão Rural, Vitória, ES: Incaper, 2013.
- BENASSI, A.; RUGGIERO, C.; MARTINS, A.B.G.; SILVA, J.A.A.da. Caracterização biométrica de frutos de coqueiro, *Cocos nucifera* L. variedade anã-verde, em diferentes estádios de desenvolvimento. **Revista Brasileira de Fruticultura**, 29(2), p. 302-307, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-29452007000200022>.
- BHUTTO, A.W. et al. Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass. **Energy**, 122, p. 724–745, 2017. DOI: 10.1016/j.energy.2017.01.005.
- BOLIVAR-TELLERIA, M. et al. Second-Generation Bioethanol from Coconut Husk. **BioMed Research International**, 2018, p. 1–20. DOI: 10.1155/2018/4916497.
- BONAMONE, M.B.; GONÇALVES, M.F.S.; LIMA, C.V.H.; BARBOSA, F.B.M.H. Logística reversa do resíduo de coco verde – uma abordagem sobre possibilidades de reaproveitamento. **LOGS – Logística e Operações Globais Sustentáveis**, ISSN 2674-7928. São Paulo, v. 1, n. 1, p. 198-220, 2019. DOI: 10.5935/2674-7928/LOGS.v1n1p198-220.
- BP - *British Petroleum*. (2019). Statistical Review of World Energy. London, Reino Unido, 2019. Disponível em: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>. Acesso: abril de 2020.
- BRANDT-TALBOT, A. et al. An economically viable ionic liquid for the fractionation of lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, 19(13), p. 3078–3102. DOI: 10.1039/c7gc00705a.
- BRASIL, 2019. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). Gargalos das culturas do sisal, malva, piaçava, coco, seda e bambu: breve panorama para orientar uma proposta de governança. Diagnostico setor fibras\_20 março 2019. Câmara Setoriais de Fibras Naturais –CSFN / MAPA. 21ª Reunião Ordinária –20/03/2019. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br>. Acesso: abril de 2020.
- BREWER, C.E.; BROWN, R.C. Biochar. **Comprehensive Renewable Energy**, p. 357–384, 2012. DOI: 10.1016/b978-0-08-087872-0.00524-2.

CALVO-FLORES, F. G. (2019). Lignin: A Renewable Raw Material. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, p. 1-17, 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11517-6

CARRIJO, O.A.; LIZ, R.S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 20, n. 4, p. 533-535, 2002.

CAVALLARI, M.M.; TOLEDO, M.M. What is the name of the babassu? A note on the confusing use of scientific names for this important palm tree. **Rodriguésia**, 67(2), p. 533-538, 2016. DOI: 10.1590/2175-7860201667218.

CHA, J.S. et al. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 40, p. 1–15, 2016. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.06.002.

CHANDEL, A.K. et al. Bioconversion of Hemicellulose Into Ethanol and Value-Added Products. **Advances in Sugarcane Biorefinery**, p. 97–134, 2018. DOI: 10.1016/b978-0-12-804534-3.00005-7.

CHEN, H. Lignocellulose biorefinery product engineering. **Lignocellulose Biorefinery Engineering**, p. 125–165, 2015. DOI: 10.1016/b978-0-08-100135-6.00005-3.

CLEMENT, C.R.; PÉREZ, E.L.; LEEUWEN, J.V. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrociencias**, Montevideo, 9(1-2), p. 67-71, 2005.

Daful, A.G.; Chandraratne, M.R. Biochar Production From Biomass Waste-Derived Material. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2018. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11249-4.

DE ARAÚJO PADILHA, C.E. et al. Valorization of green coconut fibre: Use of the black liquor of organosolv pretreatment for ethanol production and the washing water for production of rhamnolipids by *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27583. **Industrial Crops and Products**, 140, 111604, 2019. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111604.

DE BHOWMICK, G.; SARMAH, A.K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, 247, 1144–1154, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.09.163.

DEEM, L.M.; CROW, S.E. Biochar. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**, 2017. DOI: 10.1016/b978-0-12-409548-9.10524-x.

DIAS, J.M.C.S. et al. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais. Brasília: **Embrapa Agroenergia**, 2012. 130p. (Embrapa Agroenergia. Documentos, 13).

DIJKSTRA, A.J. Lauric Oils. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 517-522, 2016. DOI: 10.1016 / b978-0-12-384947-2.00513-4.

DISSANAYAKE, P.D. et al. Sustainable gasification biochar as a high efficiency adsorbent for CO<sub>2</sub> capture: A facile method to designer biochar fabrication. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 124, 109785, 2020. DOI: 10.1016/j.rser.2020.109785.

DISSANAYAKE, P. D. et al. Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 109582, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109582.

EMBRAPA (1984). Empresa Brasileira de Pesquisa agropecuária. Babaçu: Programa Nacional de Pesquisa. **Departamento de Orientação e apoio à Programação de Pesquisa**, Brasília, D.F. Brasília. EMBRAPA-DDT, 1984. 89p.

ENDERS, A. et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresource Technology**, 114, p. 644–653, 2012. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.03.022.

ERGUN, R.; GUO, J.; HUEBNER-KEESE, B. Cellulose. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 694–702, 2016. DOI: 10.1016/b978-0-12-384947-2.00127-6.

ERIKSSON, K.E.L.; BERMEK, H. Lignin, Lignocellulose, Ligninase. **Encyclopedia of Microbiology**, p. 373–384. DOI: 10.1016/b978-012373944-5.00152-8.

EUROPEAN BIOCHAR CERTIFICATE (EBC). Comparison of European Biochar Certificate Version 4. 8 and IBI Biochar Standards Version 2.0. **EBC foundation**, 2012.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). World Production/Crops. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/?#data/QC>. Acesso: abril de 2020.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: **Walter de Gruyter**, 1989. 613 p.

FERREIRA, B. Pesquisadores fazem tijolo com cascas e caroços. **Globo Rural**, 17 jun. 2009. Disponível em: <http://www.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC1701490-1932,00.html>. Acesso: abril de 2020.

FOREST PRODUCTS LABORATORY. Wood handbook—Wood as an engineering material. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, **Forest Products Laboratory**, 508 p. 2010. DOI: <https://doi.org/10.2737/FPL-GTR-190>.

GARDNER, D. J. Wood: Surface Properties and Adhesion. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2016. Doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.03301-4.

GHOSH, A. et al. CO<sub>2</sub> Sensing by in-situ Raman spectroscopy using activated carbon generated from mesocarp of babassu coconut. **Vibrational Spectroscopy**, 98, p. 111–118, 2018. Doi: 10.1016/j.vibspec.2018.07.014.

GLASER, B.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W.; RUIVO, M.D.L. (2003). Soil Organic Matter Stability in Amazonian Dark Earths. In: **Amazonian Dark**. Lehmann, J., Kern, D. C., Glaser, B., & Wodos, W. I. (Eds.). DOI: 10.1007/1-4020-2597-1.

GÖKMEN, V.; MORALES, F. Processing Contaminants: Hydroxymethylfurfural. **Encyclopedia of Food Safety**, p. 404–408, 2014. DOI: 10.1016/b978-0-12-378612-8.00209-2.

GRAND VIEW RESEARCH. Global levulinic acid market expected to reach 3,820 Tons by 2020. In: **A Globe Newswire**, 2014. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-levulinic-acid-market>. Acesso: abril de 2020.

GROTE, A.F.V.; TOLLENS, B. Untersuchungen über Kohlenhydrate. I. Ueber die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Säure (Levulinsäure). **Justus Liebig's Annalen Der Chemie**, 175(1-2), p. 181–204, 1875. DOI: 10.1002/jlac.18751750113.

GUO, X. et al. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, 2010, 38(1), p. 42–46, 2010. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60019-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60019-9).

GUO, X.; LIU, H.; ZHANG, J. The role of biochar in organic waste composting and soil improvement: A review. **Waste Management**, 102 (2020), p. 884–899, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.003>.

GUPTA, A.; TURNER, S.R. Cellulose. **Encyclopedia of Applied Plant Sciences**, p. 185–190, 2017. DOI: 10.1016/b978-0-12-394807-6.00115-5.

HALDAR, D.; PURKAIT, M.K. Lignocellulosic conversion into value-added products: A review. **Process Biochemistry**, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.10.001>.

HALDER, P. et al. Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 105, p. 268–292, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2019.01.052.

HAN, L. et al. Biochar's stability and effect on the content, composition and turnover of soil organic carbon. **Geoderma**, 364, 114184, 2020. DOI: 10.1016/j.geoderma.2020.114184.

HEINEN, P.R.; BETINI, J.H.A.; POLIZELI, M.L.T.M. Xylanases. **Reference Module in Life Sciences**, 2017. Doi: 10.1016/b978-0-12-809633-8.13127-9.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. (2012). Celluloses and Polyoses/Hemicelluloses. **Polymer Science: A Comprehensive Reference**, p. 83–152, 2012. DOI: 10.1016/b978-0-444-53349-4.00255-7.

HOLTZAPPLE, M.T. CELULOSE. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**, p. 998–1007, 2003. DOI: 10.1016 / b0-12-227055-x / 00185-1.

HON, D.N.S. Cellulose: Chemistry and Technology. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, p. 1039–1045, 2001. DOI: 10.1016/b0-08-043152-6/00192-3.

HOPKINS, D.; HAWBOLDT, K. Biochar for the Removal of Metals from Solution: A Review of Lignocellulosic and Novel Marine Feedstocks. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 103975, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103975.

HOPPEN, M.I. et al. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 102862, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.102862.

HU, L.; LIN, L.; WU, Z.; ZHOU, S.; LIU, S. Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 74, p. 230–257, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.02.042.

HUANG, J.; FU, S.; GAN, L. Structure and characteristics of lignin. **In Lignin Chemistry and Applications**. Elsevier. pp. 25–50, 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-813941-7.00002-3.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2018). Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. **Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA**. Disponível: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289>. Acesso: abril de 2020.

IBI - International Biochar Initiative. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. **Int. Biochar Initiati**, version 2.1, 2015. DOI: <http://www.biochar-international.org/characterizationstandard>.

ISSAOUI, H.; EL BOUHTOURY, F.C. Chapter 7: Bio-based products from wood materials. In: **Biobased Products and Industries**, p. 245-277, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818493-6.00007-5>.

DIAS, J.B. et al. Avaliação de briquetes produzidos a partir da mistura de resíduos de casca da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*) e da serragem de jacarandá (*Dalbergia sp.*) para fins energéticos. *Braz. J. of Develop.* v. 5, n. 10, p. 19841-19869, 2019.

JING, Y.; GUO, Y.; XIA, Q.; LIU, X.; WANG, Y. Catalytic Production of Value-Added Chemicals and Liquid Fuels from Lignocellulosic Biomass. **Chem** 5, 2520–2546, October 10, 2019. DOI: 10.1016/j.chempr.2019.05.022.

JOSEPH, S.; TAYLOR, P. The production and application of biochar in soils. **Advances in Biorefineries**, p. 525–555, 2014. DOI: 10.1533/9780857097385.2.525.

KABBOUR, M.; LUQUE, R. Furfural as a platform chemical. **Biomass, Biofuels, Biochemicals**, p. 283–297, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-444-64307-0.00010-x.

KAMM, B.; GERHARDT, M.; DAUTZENBERG, G. Catalytic Processes of Lignocellulosic Feedstock Conversion for Production of Furfural, Levulinic Acid, and Formic Acid-Based Fuel Components. **New and Future Developments in Catalysis**, p. 91–113, 2013. DOI: 10.1016/b978-0-444-53878-9.00005-9.

KANT BHATIA, S. Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: effect of key parameters, technological improvements, and challenges. **Bioresource Technology**, 300, 122724, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122724>.

KHAIRUL ISLAM, M. et al. Sustainability metrics of pretreatment processes in a waste derived lignocellulosic biomass biorefinery. **Bioresource Technology**, 122558, 2019. Doi: 10.1016/j.biortech.2019.122558.

KHAN, A.S. et al. Conversion of biomass to chemicals using ionic liquids. **Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science**, p. 1–30, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-12-817386-2.00001-9.

KLUCZKOVSKI, A.M.; MARTINS, M. Nuts: Brazil Nuts. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 108–110, 2016. DOI: 10.1016/b978-0-12-384947-2.00773-x.

KRYSANOVA, K.; KRYLOVA, A.; ZAICHENKO, V. (2019). Properties of biochar obtained by hydrothermal carbonization and torrefaction of peat. **Fuel**, 256, 115929, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115929.

KUCHARSKA, K. et al. Pretreatment of lignocellulosic materials as substrates for fermentation processes. **Molecules**, 23(11), 2937, 2018. DOI: 10.3390/molecules23112937.

KUDAKASSERIL KURIAN, J.; RAVEENDRAN NAIR, G.; HUSSAIN, A.; VIJAYA RAGHAVAN, G.S. Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 25, p. 205–219, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2013.04.019.

KUMAR, B. et al. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. **Fuel Processing Technology**, 199, 106244, 2020. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106244.

LAL, J.J.; SREERANJIT KUMAR, C.V.; INDIRA, M. Coconut Palm. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**, p. 1464–1475, 2003. DOI: 10.1016/b0-12-227055-x/00263-7.

LEE, J.; SARMAH, A.K.; KWON, E.E. Production and Formation of Biochar. **Biochar from Biomass and Waste**, p. 3–18, 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-811729-3.00001-7.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, 11(2), p. 403–427, 2006. DOI: 10.1007/s11027-005-9006-5.

LENG, L.; HUANG, H.; LI, H.; LI, J.; ZHOU, W. Biochar stability assessment methods: A review. **Science of The Total Environment**, 647, p. 210–222, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.402.

LI, Y. et al. Comparison of 17 $\beta$ -estradiol adsorption on soil organic components and soil remediation agent-biochar. **Environmental Pollution**, 263, 114572, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114572.



- LIU, J. et al. Preparation of biochar from food waste digestate: pyrolysis behavior and product properties. **Bioresource Technology**, 122841, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122841.
- LIU, Q.; LUO, L.; ZHENG, L. Lignins: Biosynthesis and Biological Functions in Plants. **International Journal of Molecular Sciences**, 19(2), 335, 2018. DOI: 10.3390/ijms19020335
- LOHA, C.; KARMAKAR, M.K.; CHATTOPADHYAY, H.; MAJUMDAR, G. Renewable Biomass: A Candidate for Mitigating Global Warming. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11020-3.
- LONG, J.; ZHAO, W.; LI, H.; YANG, S. Furfural as a renewable chemical platform for furfuryl alcohol production. **Biomass, Biofuels, Biochemicals**, p. 299–322, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-444-64307-0.00011-1.
- LORENCI WOICIECHOWSKI, A. et al. Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – conventional processing and recent advances. **Bioresource Technology**, 122848, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122848.
- MACEDO, R.S. et al. Amazonian dark earths in the fertile floodplains of the Amazon River, Brazil: an example of non-intentional formation of anthropic soils in the Central Amazon region. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas*, 14(1), p. 207-227, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/1981-81222019000100013>.
- MÄKI-ARVELA, P. et al. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids - A review. **Industrial Crops and Products**, 32(3), p. 175–201, 2010. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.04.005.
- MALU, T.J.; MANIKANDAN, K.; CHERALATHAN, K.K. Levulinic acid—a potential keto acid for producing biofuels and chemicals. **Biomass, Biofuels, Biochemicals**, p. 171–197, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-444-64307-0.00006-8.
- MANIGLIA, B.C.; TAPIA-BLÁCIDO, D.R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**, 55, p. 47–55, 2016. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.11.001.
- MAZELA, B.; POPESCU, C.M. Wood as bio-based building material. In: **Performance of Bio-based Building Materials**, p. 21-96, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100982-6.00002-1>.
- MIMMO, T. et al. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus × giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. **Biomass and Bioenergy**, 62, p. 149–157, 2014. DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.01.004.
- Monlau, F. et al. Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed cultures? A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, 32(5), p. 934–951, 2014. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2014.04.007.

MORENO, A.D.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M.J. Biorefineries for the valorization of food processing waste. **The Interaction of Food Industry and Environment**, p. 155–190, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-12-816449-5.00005-9.

MORENO, A.D.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M.J. Pretreatment Technologies for Lignocellulosic Biomass Deconstruction Within a Biorefinery Perspective. **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels**, p.379–399, 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-816856-1.00016-6

MYERS, T.P.; DENEVAN, W.M.; WINKLERPRINS, A.; PORRO, A. Historical Perspectives on Amazonian Dark Earths. In: **J. Lehmann, et al. (eds.)**, Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management, p. 15-24, 2003. DOI: 10.1007/1-4020-2597-1\_2.

NEGRELLE, R.R.B. *Attalea phalerata* Mart. ex spreng: aspectos botânicos, ecológicos, etnobotânicos e agrônômicos. **Ciência Florestal**, 25(4), p. 1061-1066, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5902/1980509820669>.

NEMET, Y.K.S.; SANTANA JUNIOR, C.C.; PEDROZA, M.M.; RAMBO, M.C.D. RAMBO, M.K.D. Comparative study of the products from the pyrolysis of raw and hydrolyzed baru wastes. **Biomass Conversion And Biorefinery**, v. 12, p. 01-12, 2020.

NOBRE, C.B. et al. Antioxidative effect and phytochemical profile of natural products from the fruits of “babaçu” (*Orbignia speciosa*) and “buriti” (*Mauritia flexuosa*). **Food and Chemical Toxicology**, 2018. DOI: 10.1016/j.fct.2018.08.068.

NUNES, L.A.; SILVA, M.L.S.; GERBER, J.Z.; KALID, R.A. Waste green coconut shells: Diagnosis of the disposal and applications for use in other products. **Journal of Cleaner Production**, 120169, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120169.

ONUMAEGBU, C.; MOONEY, J.; ALASWAD, A.; OLABI, A.G. Pre-treatment methods for production of biofuel from microalgae biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 93, p. 16–26, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.04.015

PASSOS, P.R. A. Destinação Sustentável de Cascas do Coco Verde: Obtenção de Telhas e Chapas de Partículas. Dissertação de Doutorado em Engenharia de Planejamento Energético. **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 2005.

PAUL, A.; MUTHUKUMAR, S.; PRASAD, S. Review – Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemical Application with Special Focus on Gas Sensors. **Journal of The Electrochemical Society**, 167(3), 037511, 2020. DOI: 10.1149/2.0112003jes.

PEELA, N. R. Biomass Conversion to Selected Value-Added Chemicals Using Zeolites: A Review. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11499-7.

PARIYAR P.; KUMARI, K.; JAIN, M.K.; JADHAO, P.S. Evaluation of change in biochar properties derived from different feedstock and pyrolysis temperature for environmental and

- agricultural application. **Science of the Total Environment**, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136433>.
- PEREIRA, D.T.O.; NOBRE, J.R.C.; BIANCHI, M.L. Energy quality of waste from Brazil nut (*Bertholletia excelsa*), in the state of Pará. **Braz. J. Dev.** 5 (4), p. 3258–3265, 2019.
- PETRUCCELLI, R.; DI LONARDO, S. Role of biochars in soil fertility management of fruit crops. **Fruit Crops**, p. 431–444, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-12-818732-6.00031-9.
- Polizeli, M.L.T.M. et al. Xylanases from fungi: properties and industrial applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 67(5), p. 577–591, 2005. DOI: 10.1007/s00253-005-1904-7.
- PORRO, R. A economia invisível do babaçu e sua importância para meios de vida em comunidades agroextrativistas. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. **Ciências Humanas**, Belém, v. 14, n. 1, p. 169-188, 2019. Doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1981.81222019000100011>.
- PROTÁSIO, T.P. et al. Mass and energy balance of the carbonization of babassu nutshell as affected by temperature. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 49(3), p.189–196, 2014. Doi: 10.1590/s0100-204x2014000300005.
- QING, Q. et al. Comparison of alkaline and acid pretreatments for enzymatic hydrolysis of soybean hull and soybean straw to produce fermentable sugars. **Industrial Crops and Products**, 109, p. 391–397, 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.08.051.
- RAMLI, N.A.S.; AMIN, N.A.S. Catalytic hydrolysis of cellulose and oil palm biomass in ionic liquid to reducing sugar for levulinic acid production. **Fuel Processing Technology**, 128, p. 490–498, 2014. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.08.011.
- RAMOS, L.P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, 26(6), p. 863-871, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-404220030006 00015>.
- RANUCCI, C.R. et al. Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. **Journal of Cleaner Production**, 185, p. 860–869, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.03.084.
- RAUD, M.; KIKAS, T.; SIPPULA, O.; SHURPALI, N.J. Potentials and challenges in lignocellulosic biofuel production technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 111, p. 44–56, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2019.05.020.
- RAZZAGHI, F.; OBOUR, P.B.; ARTHUR, E. Does biochar improve soil water retention? A systematic review and meta-analysis. **Geoderma**, 114055, 2019. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.114055.

REED, N.R.; KWOK, E.S.C. Furfural. **Encyclopedia of Toxicology**, p. 685–688, 2014. DOI: 10.1016/b978-0-12-386454-3.00147-0.

RIBEIRO NETO, J.A. et al. Using the plants of Brazilian Cerrado for wound healing: From traditional use to scientific approach. **Journal of Ethnopharmacology**, 112547, 2020. DOI: 10.1016/j.jep.2020.112547.

ROCHA, G.J.M.; SILVA, F.T.; ARAÚJO, G.T.; CURVELO, A.A.S.A fast and accurate method for determination of cellulose and polyoses by HPLC. In: **brazilian symposium on the chemistry of lignin and other wood components**, Anais, v. 5, 1997.

ROSDIANA, N.A. et al. Characterization of bark extractives of different industrial Indonesian wood species for potential valorization. **Industrial Crops & Products**, 108 (2017) p. 121–127, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.034>.

SALO, M.; SIRÉN, A.; KALLIOLA, R. Collect Locally, Eat Globally – The Journey of the Brazil Nut. **Diagnosing Wild Species Harvest**, p. 143–160, 2013. DOI: 10.1016/b978-0-12-397204-0.00008-5.

SANTOS, J.U.M. et al. *Bertholletia excelsa* Humboldt & Bonpland (*Lecythidaceae*): aspectos morfológicos do fruto, da semente e da plântula. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi Ciências Naturais**, 1(2), p. 103-112, 2006.

SASHIDHAR, P. et al. Biochar for delivery of agri-inputs: Current status and future perspectives. **Science of The Total Environment**, 134892, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134892.

SENGUPTA, S.; BASU, G. Properties of Coconut Fiber. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2016. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.04122-9.

SHEN, Z. et al. The use of biochar for sustainable treatment of contaminated soils. **Sustainable Remediation of Contaminated Soil and Groundwater**, p. 119–167, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-12-817982-6.00006-9.

SHIRAIISHI NETO, J. Quebradeiras de coco: “babaçu livre” e reservas extrativistas. **Veredas do Direito: Direito Ambiental e Desenvolvimento Sustentável**, Belo Horizonte, v. 14, n. 28, p. 147-166, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.18623/rvd.v14i28.920>.

SIRAKOVA, N. et al. A stage-structured hierarchical Bayes model for the babassu palm tree population dynamics – Estimated from anthropogenic open area data sets. **Ecological Modelling**, 400, p. 14–26, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2019.02.016>.

SOARES, J. et al. Green coconut mesocarp pretreated by an alkaline process as raw material for bioethanol production. **Bioresource Technology**, 216, p. 744–753, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.105.

SOUZA, M.H.S.L. et al. Ethnopharmacological use of babassu (*Orbignya phalerata* Mart) in communities of babassu nut breakers in Maranhão, Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, 133(1), p. 1–5, 2011. DOI: 10.1016/j.jep.2010.08.056.

SUN, X.; LI, M.; CHEN, Y. Biochar facilitated bioprocessing and biorefinery for productions of biofuel and chemicals: A review. **Bioresource Technology**, 122252, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122252.

TECHNAVIO. Global Coconut Water Market - Market Research Report 2016–2020. **Technavio**, London, pp. 85, 2016a. Disponível em: <https://www.technavio.com/report/global-non-alcoholic-beverages-global-coconut-water-market-2016-2020>. Acesso: abril de 2020.

TECHNAVIO. Global Coconut Milk Market - Market Research Report 2016–2020. **Technavio**, London, pp. 62, 2016b. Disponível em: <https://www.technavio.com/report/global-non-alcoholic-beverages-global-coconut-milk-market-2016-2020>. Acesso: janeiro de 2020.

TEIXEIRA, M.A. Heat and power demands in babassu palm oil extraction industry in Brazil. **Energy Conversion and Management**, 46(13-14), p. 2068–2074, 2005. DOI: 10.1016/j.enconman.2004.10.014.

TEIXEIRA, M. A. Babassu – A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, 32(9), p. 857–864, 2008. DOI: 10.1016/j.biombioe.2007.12.016.

TORRES, A.I.; DAOUTIDIS, P.; TSAPATIS, M. Biomass to chemicals. **21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, p. 236–240, 2011. DOI: 10.1016/b978-0-444-53711-9.50048-1.

TRI, C.L.; KHUONG, L.D.; KAMEI, I. The improvement of sodium hydroxide pretreatment in bioethanol production from Japanese bamboo *Phyllostachys edulis* using the white rot fungus *Phlebia* sp. MG-60. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 133, p. 86–92, 2018. DOI: 10.1016/j.ibiod.2018.06.010.

U.S. Department of Energy. WERPY, T.A; HOLLADAY, J.E; WHITE, J.F. Top Value Added Chemicals From Biomass: I. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. **United States: N. p.**, 2004. DOI: 10.2172/926125.

USMANI, Z. et al. Ionic liquid based pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion. **Bioresource Technology**, 123003, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123003

VARGAS-HERNÁNDEZ, D. et al. Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 383-384, p. 106–113, 2014. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.11.034

VINHAL, J.O.; LIMA, C.F.; BARBOSA, L.C.A. Analytical pyrolysis of the kernel and oil of babassu palm (*Orbignya phalerata*). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 107, p. 73–81, 2014. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.02.005.

WOODS W.; DENEVAN, W. Amazonian Dark Earths: The First Century of Reports. In: Woods W.I., Teixeira W.G., Lehmann J., Steiner C., WinklerPrins A., Rebellato L. (eds) **Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision**. Springer, 2009. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9031-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9031-8_1).

WAMBUGU, C.W. et al. Biochar from various lignocellulosic biomass wastes as an additive in biogas production from food waste. **Waste Biorefinery**, p. 199–217, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-12-818228-4.00008-3

WANG Y.; WU, L.; WANG C.; YU, J.; YANG Z. Investigating the influence of extractives on the oil yield and alkane production obtained from three kinds of biomass via deoxy-liquefaction. **Bioresource Technology**, 102, p. 7190–7195, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.060>.

WYPYCH, A. Levulinic acid and its derivatives. **Databook of Plasticizers**, p. 337–340, 2017. DOI: 10.1016/b978-1-895198-96-6.50022-5.

XU, C. et al. Biomass Energy. **Comprehensive Energy Systems**, p. 770–794, 2018. DOI: 10.1016/b978-0-12-809597-3.00121-8.

ZECH, W.; HAUMAIER, L.; REINHOLD, H. Aspectos ecológicos da matéria orgânica do solo no uso da terra tropical. **Publicações da ACSESS**, 1990. DOI: 10.2136/1990.humicsubstances.c8.

ZHANG, C. et al. Oxidative torrefaction of biomass nutshells: Evaluations of energy efficiency as well as biochar transportation and storage. **Applied Energy**, 235, p. 428–441, 2019. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.10.090

ZHANG, Z. et al. Sudden heating of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-loaded coconut shell in CO<sub>2</sub> flow to produce super activated carbon and its application for benzene adsorption. **Renewable Energy**, 2020a. DOI: 10.1016/j.renene.2020.02.059.

ZHANG, R. et al. Biochar-activated peroxydisulfate as an effective process to eliminate pharmaceutical and metabolite in hydrolyzed urine. **Water Research**, 115809, 2020b. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115809.

ZHANG, J. et al. Effect of deashing on activation process and lead adsorption capacities of sludge-based biochar. **Science of The Total Environment**, 716, 137016, 2020c. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137016.

ZHU, C. et al. (2020). 5-Hydroxymethylfurfural – a C<sub>6</sub> precursor for fuels and chemicals. **Biomass, Biofuels, Biochemicals**, p. 61–94, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-444-64307-0.00003-2.

### 3. UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS LIGNOCELULÓSICAS DA AMAZÔNIA LEGAL PARA CONVERSÃO EM *BIOCHARS* E BIOPRODUTOS DE VALOR AGREGADO PARA BIORREFINARIAS

#### Resumo

Os biochars são produtos ecológicos emergentes que mostram excelentes propriedades em áreas como sequestro de carbono, melhoramento de solo, biorremediação, carvões ativados e bioenergia. Esses materiais interessantes podem ser sintetizados a partir de uma ampla variedade de fontes derivadas de resíduos, incluindo resíduos de biomassa lignocelulósica. Neste trabalho, foram produzidos biochars a partir de resíduos da Amazônia brasileira, tais como o coco verde, babaçu e castanha-do-brasil. A síntese de biochars foi realizada em condições de pirólises com tempo fixo de 3 h e variação de temperaturas de 250 °C (T<sub>1</sub>) e 400 °C (T<sub>2</sub>). Rendimentos de produção de biochar >85%, teores de carbono > 56%, e teores de oxigênio > 20% e poder caloríficos > 23 MJ.Kg<sup>-1</sup>, demonstram que os biochars produzidos a partir de biomassas residuais podem ser utilizados como carvões ativados e também como fertilizantes em solos, agregando assim valor a tais resíduos. Além disso, as biomassas utilizadas foram caracterizadas e alcançaram rendimentos notáveis de açúcares fermentescíveis, atingido até 70% na hidrólise de celulose, o que pode ser útil na produção de bioprodutos.

**Palavras-chave:** Pirólise; hidrólise; açúcares fermentescíveis, carvão ativado.

#### Abstract

Biochars are emerging ecological products that show excellent properties in areas such as carbon sequestration, soil conditioner, bioremediation, activated carbon and bioenergy. These interesting materials can be synthesized from a wide variety of sources derived from waste, including lignocellulosic biomass waste. In this work, biochars were produced from residues from the Brazilian Amazon, such as green coconut, babassu and Brazil nut. The synthesis of biochars was carried out under pyrolysis conditions with a fixed time of 3 h and temperature variation of 250 °C (T<sub>1</sub>) and 400 °C (T<sub>2</sub>). Yields of biochar production > 85%, carbon contents > 56%, and oxygen contents > 20% and calorific values > 23 MJ.Kg<sup>-1</sup>, demonstrate that biochars produced from residual biomass can be used as activated carbon and also as soil fertilizers, thus adding value to such waste. In addition, the biomasses used were characterized and achieved remarkable yields of fermentable sugars, reaching up to 70% in cellulose hydrolysis, which can be useful in the production of bioproducts.

**Keywords:** Pyrolysis; hydrolysis, fermentable sugars, activated charcoal.

### 3.1. INTRODUÇÃO

A biomassa é um recurso abundante, renovável e amplamente utilizado e foi reconhecido como uma matéria-prima crucial para a produção de produtos químicos e combustíveis. Os biocombustíveis derivados da biomassa foram identificados como alternativas aos combustíveis fósseis para aliviar as demandas mundiais de energia e reduzir as emissões de gases de efeito estufa (AMIN, 2009; SIQUEIRA et al., 2019). Além de serem obtidos de recursos abundantes, normalmente ocorrem por processos de conversão econômicos e de natureza benigna ao ambiente (TAN et al., 2016; REGUYAL et al., 2017).

Atualmente, há várias formas de aproveitamento da biomassa, dentre as quais se destaca a hidrólise e a pirólise. A hidrólise catalisada por ácido (diluídos e/ou concentrados), em condições amenas (<200 °C), favorece a hidrólise da hemicelulose. Já em condições mais drásticas, há favorecimento da fração da celulose, pois esta necessita de temperaturas elevadas para romper suas ligações (AMICK, 1982). O mecanismo dessas reações hidrolíticas pode ser otimizado de acordo com o tempo, temperatura e tipo de catalisador, afim de aumentar o rendimento do produto final desejado (SWEYGERS, et al., 2018; CHEN et al., 2019; TIONG et al., 2019).

Da mesma forma, a pirólise pode ser direcionada de acordo com os resultados desejados. A pirólise lenta, por exemplo, é preferida para aumentar o rendimento do biochar, enquanto a pirólise rápida é para aumentar o rendimento do bio-óleo (CARRIER et al., 2012). Ambas, são processos termoquímicos realizado a uma temperatura de cerca de 500 °C, em um ambiente livre de oxigênio (MOHAN et al., 2006).

Como subproduto sólido da pirólise, o biochar, tem atraído atenção devido à sua grande área superficial, elevada quantidade de grupos funcionais de superfície e ampla capacidade de aplicação na remoção de poluentes. O biochar é considerado um candidato promissor para imobilizar muitos tipos de contaminantes, incluindo metais pesados (KLASSON et al., 2014; LI et al., 2014). A propriedade de adsorção do biochar pode ser significativamente influenciada por suas características superficiais, uma vez que os grupos funcionais de oxigênio, frações minerais e carbono aromático desempenham papéis-chave nas reações químicas de adsorção.

Além do biochar, as biomassas lignocelulósicas podem ser convertidas em açúcares fermentáveis através do processo de hidrólise (MUHARJA et al., 2018). São obtidos principalmente glicose e xilose, que podem ser usados como fonte de carbono para produzir bioetanol através de processos fermentativos metabolizados por leveduras específicas (MISHRA e GHOSH, 2019), ácido levulínico (AL), ácido fórmico (AF), 5-hidroximetilfurfural



(HMF) e furfural (FF) (BIZZI et al., 2018; LI et al., 2019). A lignina aparece como resíduo da hidrólise, a qual pode ser usada para geração de calor, bio-óleo e carvão ativado (LIU e BAO, 2017; KANG et al., 2018; RAMBO et al., 2020).

Nesse contexto, o presente trabalho busca determinar a usabilidade de resíduos lignocelulósicos depositados na Amazônia legal, para a produção de biochar e açúcares fermentescíveis de diferentes biomassas (coco-verde, babaçu e castanha-do-brasil), como fonte alternativa de energia e bioprodutos.

## **3.2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.2.1. Matéria prima**

Três tipos diferentes de matérias-primas foram utilizados para produzir o biocarvão neste estudo: mesocarpo do coco-verde (MC), mesocarpo do babaçu (MB), pericarpo (PC) e endocarpo (EC) da castanha-do-brasil. Todas as amostras foram obtidas na região Norte do Brasil, Estado do Pará e do Tocantins.

O resíduo de coco-verde (*Cocos nucifera*) foi obtido na cidade de Palmas – TO, a partir do descarte comercial da matéria-prima, após a coleta albúmen líquido (água-de-coco). Os resíduos de Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*), foram fornecidos pela Embrapa Amazônia Oriental, localizada na região de Belém Estado do Pará, os quais descartam este “resíduo” após a da retirada das amêndoas, assim como os de Babaçu (*Orbignya phalerata*) fornecidos pela Tobasa Bioindustrial, localizada em Tocantinópolis –TO.

As amostras foram moídas com um moinho de faca (Wiley tipo TE-650/1), peneiradas a 45 *mesh* (0,354 mm) e armazenadas em frascos para posterior análise. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

### **3.2.2. Caracterização da biomassa**

#### **3.2.2.1. Análise química imediata**

As biomassas foram caracterizadas de acordo com os procedimentos padrão da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM).

### 3.2.2.1.1. Teor de umidade (UMD)

O teor de umidade foi determinado (ASTM D3173-87) para 1g da amostra moída e peneirada, aquecida a  $105 \pm 5$  °C numa estufa (SolidSteel SSD 110L) com circulação de ar durante 12 h. Em seguida, foi colocada em dessecador por 20 min para ser resfriada e o teor de umidade será calculado conforme a Equação (1):

$$Umidade (\%) = \frac{M_i - M_v}{M_i} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde,  $M_i$  é a massa em gramas da amostra usada;  $M_v$  é a massa da amostra em gramas após o aquecimento.

### 3.2.2.1.2. Teor de cinzas (CZ)

O teor de cinzas (CZ) foi determinado de acordo com a ASTM D3174-04 (Sociedade Americana para Ensaio e Materiais, 2004), no qual 1g da amostra moída e peneirada, será deixada em mufla à uma temperatura de  $600 \pm 50$  °C por aproximadamente 4 h. A diferença entre as amostras iniciais e finais fornecerão o teor de cinzas, que pode ser determinado de acordo com a Equação (2):

$$CZ (\%) = \frac{M_i - M_v}{M_i} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde,  $M_i$  é a massa em gramas da amostra usada;  $M_v$  é a massa da amostra em gramas após o aquecimento.

### 3.2.2.1.3. Teor de matéria volátil (TMV)

O teor de matéria volátil (TMV) foi determinado de acordo com a ASTM D 3175-07. A análise consiste em utilizar 1 g da amostra previamente seca e colocá-la em mufla a  $800 \pm 10$  °C por 8 minutos. Após esse tempo, a amostra é retirada e colocada em dessecador para ser resfriada, durante 60 min, sendo finalmente pesada e seu teor de TMV calculado conforme a Equação (3):

$$TMV (\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde,  $M_i$  é a massa em gramas da amostra usada;  $M_f$  é a massa da amostra em gramas após a oxidação em mufla.

#### 3.2.2.1.4. Teor de carbono fixo (CF)

O teor de carbono fixo é uma medida indireta e foi determinado de acordo com Cai et al. (2017), calculado pela Equação (4):

$$CF (\%) = 100 - (UMD + CZ + TMV) \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde, UMD é o teor de umidade; CZ é o teor de cinzas; TMV é o teor de matéria volátil.

#### 3.2.2.2. Extrativos

Os extrativos foram extraídos usando o aparelho Soxhlet. Foram utilizados aproximadamente 3,0 g de cada biomassa. O tempo de reação foi de 8h, com 190 mL de etanol a 95% (v/v). O conteúdo extrativo foi determinado de acordo com o protocolo do Laboratório Nacional de Energias Renováveis (NREL, 2008).

Após o final do refluxo, os cartuchos serão retirados e colocados em placas de petri no balcão por 48 h para serem secados. Amostras finais e iniciais serão pesadas, subtraídas e, assim, o teor de extrativos será determinado a partir da Equação (5).

$$\text{Extrativos (\%)} = \frac{\text{massa da extração}}{\text{massa da amostra bruta}} \times 100 \quad \text{Eq. (5)}$$

#### 3.2.2.3. Hidrólise Ácida

A determinação dos teores de carboidratos estruturais e lignina foram realizados com os procedimentos padronizados do NREL que consiste na hidrólise ácida do material com ácido sulfúrico 72%, que posteriormente é colocado em um banho termostático a 30 °C por 1 h. Em seguida, 84 mL de água foram adicionados e autoclavados (autoclave vertical, Phoenix) a 120 °C por 1 h. As amostras foram filtradas a vácuo (LT 65, Limatec, acoplado) e armazenadas, separando a fração líquida para análises de carboidratos estruturais e lignina solúvel (ASL) e o

sólido para obtenção do teor de lignina insolúvel em ácido, também denominado lignina Klason (LK).

#### **3.2.2.3.1. Teor de Lignina**

A lignina de Klason (KL) e a lignina solúvel em ácido (ASL) foram determinadas de acordo com Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, 2011b). A ASL foi determinada em espectrofotômetro UV-Vis (HACH/Germany, DR5000) com comprimento de onda de 294 nm com de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 4% (m/v) solução do branco.

Para KL os sólidos retidos em cadinhos filtrantes foram levados a estufa a 105 °C para análise de resíduos insolúveis em ácido (AIR) e em seguida submetida a temperatura de 575 °C para efeitos de medição de cinzas insolúveis em ácido (AIA). Por diferença de AIR e AIA, foi obtido o teor de lignina insolúvel, também conhecido como Lignina Klason. A partir da soma de KL + ASL foi determinado Lignina Total (TL).

#### **3.2.2.4. Determinação dos polissacarídeos: Celulose e Hemicelulose**

Afim de aferir o componente fibroso da biomassa (Hemicelulose e celulose) foi realizada a determinação de fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA). Para o teor de fibra FDA pesou-se cerca de 0,6 g da amostra seca e desengordurada, colocou-se em um saco de tecido de TNT (Tecido não tecido), as quais foram digeridas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1,25%, utilizando o digestor de fibras modelo Marconi® MA-444/CI a 90 °C. Já na FDN pesou-se cerca de 0,6 g da amostra seca e desengordurada (após extração), colocou-se em um saco de tecido de TNT, ao qual foram digeridas em NaOH a 1,25% utilizando o digestor de fibras modelo Marconi® MA-444/CI a 90 °C. Após a digestão as amostras foram secas em estufa a 105 °C até atingir o peso constante (AOAC, 1995). O conteúdo livre de umidade de hemicelulose foi estimado por diferença entre FDN e FDA.

#### **3.2.2.5. Análise de açúcares fermentescíveis: açúcares monoméricos**

Os açúcares fermentescíveis, glicose, xilose e arabinose, nas frações líquidas da hidrólise ácida foram determinadas utilizando um equipamento de cromatografia PerkinElmer Series 200, equipado com a coluna Phenomenex Rezex ROA-Organic acid H<sup>+</sup> (8%), e detector de índice de refração modelo RID-10A marca Shimadzu. O volume da amostra injetada foi de 20 µL e a temperatura mantida a 60 °C. A fase móvel utilizada foi o ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5mM) com

fluxo de 0,6 mL min<sup>-1</sup>. As concentrações da glicose, xilose e arabinose produzidas nas reações foram identificadas utilizando os tempos de retenção dos padrões de D-glicose (Sigma-Aldrich, P.A.), xilose (Sigma-Aldrich, ≥ 99% pureza) e arabinose (Sigma-Aldrich, ≥ 98% pureza), calculadas a partir das curvas de calibrações de 6 pontos ( $R^2 > 0,99$ ).

As concentrações dos açúcares monoméricos, glicose, xilose e arabinose, foram determinadas conforme descrito por Lu et al. (2012), usando a Equação (6). Para o cálculo foi utilizado o fator de correção de 0,88 (ou 132/150) para açúcares C-5 e de 0,90 (ou 162/180) para açúcares C-6 de acordo com os métodos NREL (2012).

$$\text{Teor de Açúcares (\%)} = \frac{\text{Açúcar monomérico} \times v \times F}{m} \times 100 \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde, *açúcar monomérico* é a concentração em (g/L) da hexose ou pentose; *m* é massa da biomassa utilizada (g); *v* é o volume líquido final do processo da hidrólise ácida (L); *F* é o fator de correção.

### 3.2.3. Conteúdo de bioprodutos

Foram estimados os rendimentos máximos de ácido levulínico (LA), ácido fórmico (AF) e furfural (FF) a partir dos açúcares fermentescíveis obtidos durante o processo de hidrólise, usando as Equações (7), (8) e (9), conforme Rambo et al. (2015).

$$\text{AL (\%)} = 0,5 \times \text{hexoses \%} \quad \text{Eq. (7)}$$

$$\text{FF (\%)} = 0,5 \times \text{pentoses \%} \quad \text{Eq. (8)}$$

$$\text{AF (\%)} = 0,2 \times \text{hexoses \%} \quad \text{Eq. (9)}$$

### 3.2.4. Produção de biochar

#### 3.2.4.1. Procedimento de pirólise

A pirólise das amostras foi realizada em forno mufla (Digimec FHMP) em diferentes temperaturas: 250 °C e 400 °C. Para realizar os tratamentos foram utilizados cadinhos de porcelana (Chiarotti M-26). Os cadinhos foram completados com biomassa até o limite do volume e tampados com objetivo de diminuir o O<sub>2</sub> durante a degradação térmica (PIRES, 2017).

As condições de processamento térmico seguiram um ciclo de pirólise lenta com aumento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Após a temperatura ser atingida, as amostras permaneceram na mufla por 3 h. As amostras foram resfriadas no dessecador, em seguida, foram pesadas para cálculo do rendimento de produção do biochar.

#### 3.2.4.1.1. Rendimento de pirólise

O rendimento dos produtos pirolisados (RBC) foi calculado a partir da perda de massa calculada por intermédio da massa seca inicial da biomassa de origem (mB), considerada como 100%) e final da amostra de biochar produzido (mBC), conforme a Equação (10), sugerida por Bueno (2017).

$$RBC(\%) = \frac{m_{BC}}{m_B} \times 100 \quad \text{Eq. (10)}$$

Os rendimentos foram expressos com uma média de duas pirólises para a mesma temperatura (n=2). O erro experimental foi  $< \pm 0,5\%$  em peso. Os rendimentos de gás natural e a produção de bio-óleo não foram analisadas nesse trabalho.

### 3.2.5. Caracterização do biochar

O potencial de utilização dos biochars depende de suas propriedades, nesse estudo eles foram analisados a partir das revisões dos padrões do *International Biochar Initiative – IBI* (versão 2.1), vista as diretrizes e propriedades básicas de utilidade destes no solo.

#### 3.2.5.1. Análise elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) foi realizada via Analysen systeme GmbH - vario MICRO cube (analisador elementar). A partir desses teores, foi estimado, por diferença, o teor de oxigênio, conforme ASTM D3176-15.

#### 3.2.5.2. Poder Calorífico

Conhecendo os teores de Carbono (C), Nitrogenio (N), Hidrogênio (H), Enxofre (S), Oxigênio (O) e de cinzas (A), foi estimado o poder calorifico superior (PCS), segundo NREL/TP-433-7965, calculado conforme Equação (11).

$$PCS (\text{MJ.Kg}^{-1}) = 0.3491 \times C + 1,1783 \times H + 0.1005 \times S - 0,1034 \times O - 0,0151 \times N - 0,0211 \times A \quad \text{Eq. (11)}$$

### 3.2.5.3. pH

O medidor digital de pH (AKSO, AK90) foi utilizado para medir o valor do pH das amostras brutas e do biocarvões. As amostras foram misturadas com água destilada na proporção de 1:20 (m/v) para formar uma suspensão homogênea e após 1,5 h (BARDALAI e MAHANTA, 2018) o pH foi determinado.

### 3.2.5.4. Grupos funcionais

Para identificar os grupos funcionais na superfície de biochars, foi realizada a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As análises foram determinadas em um espectrômetro FTIR (Agilent Cary 630 FTIR spectrometer) com faixa de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com incremento de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras para cada amostra. Cada curva representa a média de duas observações (2 espectros) e seu ajuste (espectro médio) foi usado para análise de dados.

### 3.2.5.5. Ativação dos biochars

Os biochars produzidos foram imersos em uma solução de cloreto de zinco -  $\text{ZnCl}_2$ , na concentração de 10% (m/v) na proporção de 1:5 (biochar: solução de  $\text{ZnCl}_2$ ). As amostras foram cobertas com um filme plástico e permaneceu em repouso por 24h. Decorrido esse tempo, as amostras foram lavadas com água destilada e secas em estufa a  $110 \pm 5$  °C. O material lavado foi colocado em um cadinho de cordierita, fechado com lã de rocha e uma placa de cordierita, e pirolisado novamente por tratamento térmico, em forno Mufla Magnu's a  $600 \pm 5$  °C durante 2 h. O carvão ativado foi lavado com uma solução de ácido clorídrico - HCl (2 mols.L<sup>-1</sup>), para remoção e desobstrução dos poros. Ao final do processo, a amostra foi seca em estufa a  $110 \pm 5$  °C por 24 h, e denominado de carvão ativado (COSTA et al. 2015).

### 3.2.6. Análise econômica aproximada

A análise econômica do processo foi estimada a fim de avaliar a viabilidade do processo de produção, em escala comercial, para o biochar ativado, AL, AF e furfural. Fez-se um balanço econômico aproximado do processo, considerando investimentos necessários e os rendimentos brutos, sem preocupação com a realidade industrial. O calculo é baseado no fluxo de caixa de entradas e saídas (*output-Input*) assumindo o valor de mercado atual (BEVILAQUA, 2010).

Utilizou-se o valor atual de mercado para os bioprodutos obtidos e dos reagentes utilizados. Em cotrapartida, foi considerado custo zero para os resíduos usados (GAUDERETO, 2017).

### **3.2.7. Análise estatística**

Para comparar estatisticamente a relação, positiva e negativa, entre o poder calorífico e a composição química das biomassas, foram observados os coeficientes de correlação de Pearson “*r*”. O valor “*r*” pode variar de -1 a +1, onde valores próximos a +1 indica uma relação positiva significativa, valores próximos a -1 se traduzem em correlações negativas altas e 0 significa que não há interação. Geralmente, valores acima de  $\pm 0,6$  significam que há uma correlação considerável entre as variáveis (Chelgani, 2019). Gráficos e figuras ilustrativas foram criadas no programa Origin 8.0 (*OriginLab Corporation, U.S.A.*, 2012).

## **3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.3.1. Caracterização da matéria prima**

Os resultados obtidos experimentalmente de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo das amostras brutas estão apresentados na Tabela 1, bem como, a composição química majoritária das biomassas lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina).

Vale ressaltar que a composição destes constituintes varia de uma espécie de biomassa para outra e mesmo dentro de uma única espécie de planta, da idade, condições climáticas, características do solo, modo e local de armazenamento. Além disso, metodologias diferentes podem ser empregadas na caracterização química da biomassa, as quais podem resultar em valores divergentes (PRATTO, 2015; SWEYGERS et al., 2018).

Segundo Chouhan e Sarma (2013), o teor de matéria volátil implica aumento da quantidade de produção de bio-óleo via pirólise. Baixo teor de umidade (< 14%) e cinzas (< 7%) significam um maior rendimento na produção de bioprodutos, aumentando a eficiência do processo e evitam reações secundárias durante a hidrólise. Além disso, o excesso de umidade na biomassa pode reduzir o poder calorífico (CHARLTON et al., 2009). Os baixos teores de extrativos favorecem a formação de gás e carvão (WANG et al., 2011).



**Tabela 1.** Análise química imediata, extrativos, lignina, celulose, hemicelulose das biomassas lignocelulosicas.

<i>Análises</i> (%)	<i>Amostra bruta</i>			
	<i>MC</i>	<i>MB</i>	<i>PC</i>	<i>EC</i>
<i>Umidade</i>	5,22 ± 0,02	7,25 ± 0,07	13,90 ± 0,00	11,35 ± 0,70
<i>Cinzas</i>	2,82 ± 0,04	1,70 ± 0,14	6,75 ± 0,49	0,90 ± 0,28
<i>MV</i>	90,78 ± 0,28	86,70 ± 0,14	75,02 ± 0,71	77,45 ± 0,35
<i>CF</i>	1,18 ± 0,01	4,40 ± 0,01	4,15 ± 0,01	10,40 ± 0,01
<i>Celulose</i>	30,50	33,55	2,35	23,33
<i>Hemicelulose</i>	30,61	34,11	50,82	23,12
<i>Lignina</i>	26,64	29,97	42,70	50,25
<i>Extrativos</i>	12,16	2,37	4,13	3,33

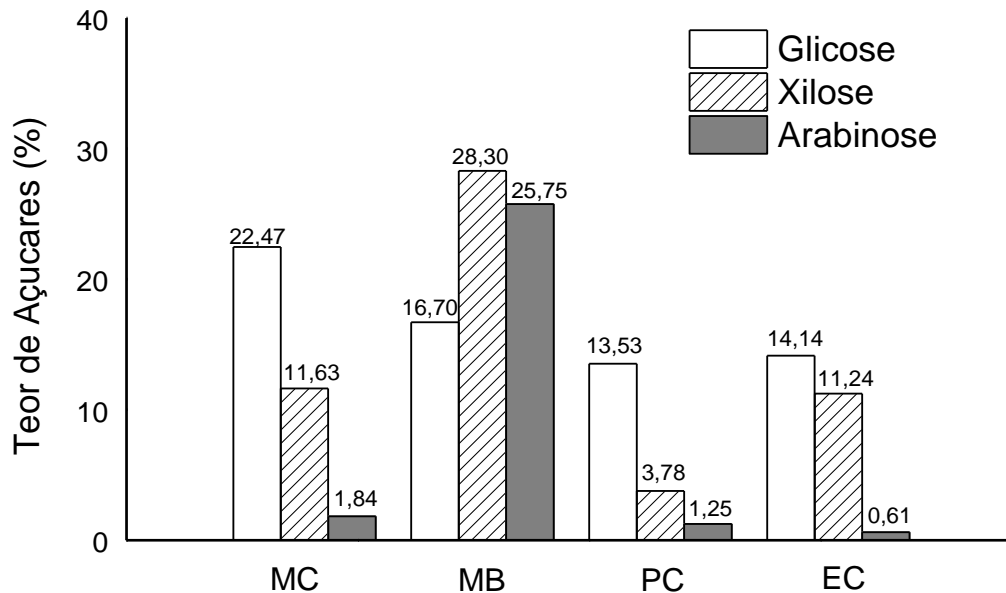
**Legenda:** MC: mesocarpo do coco-verde; MB: mesocarpo do babaçu; PC: pericarpo da castanha; EC: endocarpo da castanha-do-brasil; MV: Materiais Voláteis; CF: Carbono Fixo.

A composição química majoritária das biomassas estudadas é semelhante as relatadas na literatura. Ao caracterizar o resíduo de coco verde, Mariano et al. (2020) obtiveram teores de 35,45% de celulose, 43,90% de hemicelulose e 18,16% de lignina. Castro et al. (2016) quantificaram para o resíduo de babaçu 16,07 % (m/m) de hemicelulose, 6,94% (m/m) de celulose e 26,58% (m/m) de lignina. Para biomassa de cascas de castanha-do-brasil, Bonelli et al. (2001) encontraram teores de holocelulose de 48,5%, 59,4% de lignina e 3,4% de extrativos.

A Figura 1 mostra o conteúdo de glicose, xilose e arabinose obtidos da fração líquida da hidrólise ácida. Os resultados confirmam que as biomassas estudadas constituem uma fonte de carboidratos valiosos e a extração em quantidades desses compostos pode ser viável comercialmente. Os valores de glicose variam de 13,5–22,5% (0,518–0,86 g.L<sup>-1</sup>), xilose de 3,7–28,3% (0,14–1,1 g.L<sup>-1</sup>) e arabinose de 0,62–25,75% (0,02–1,0 g.L<sup>-1</sup>).

Mariano et al. (2020) obtiveram no hidrolisado líquido do resíduo de coco principalmente açúcares C5 e C6 como frutose (27,93%), glicose (20,38%), xilose (12,91%) e arabinose (8,53%), após 60 minutos de pré-tratamento hidrotérmico seguida por hidrólise ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 3%. Utilizando cascas de castanha, Morales et al. (2018), obtiveram 8,6% de glicose, 7,9% de xilose e 3,1% de arabinose, sob a mesma condição utilizada nesse trabalho (seção 3.2.2.3). Para a hidrólise do bolo de babaçu e da farinha de babaçu, López et al. (2013) obtiveram altos níveis de glicose (até 44 g.L<sup>-1</sup>) e xilose (até 19 g.L<sup>-1</sup>).

**Figura 1.** Conteúdo de glicose, xilose e arabinose obtidos a partir da hidrólise ácida do mesocarpo do coco-verde (MC), mesocarpo do babaçu (MB), pericarpo da castanha-do-brasil (PC) e endocarpo da castanha-do-brasil (EC).

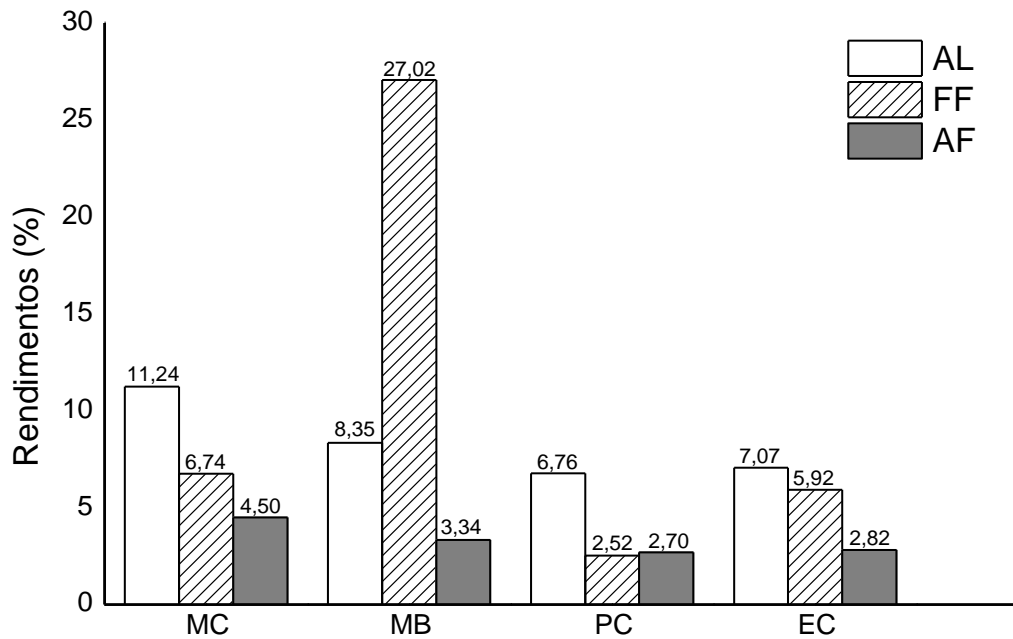


Fonte: Compilação do autor.

### 3.3.2. Bioprodutos

O potencial estimado das matérias-primas lignocelulósicas para a produção de bioprodutos de alto valor agregado a partir dos açúcares fermentescíveis obtidos na hidrólise são demonstrados na Figura 2. A glicose foi encontrada em maior quantidade na casca de coco-verde, resultando na estimativa de AL e AF em quantidades de 11,22% e 4,50%, respectivamente. Em relação às pentoses, a maior porcentagem foi encontrada no mesocarpo do babaçu (teor de xilose de 28%), favorecendo o rendimento furfural (27%). Os menores rendimentos de AL, FF e AF foram no pericarpo da castanha (PC).

**Figura 2.** Rendimento estimado de ácido levulínico (LA), furfural (FF) e ácido fórmico (AF) para o mesocarpo do coco-verde (MC), mesocarpo do babaçu (MB), pericarpo da castanha-do-brasil (PC) e endocarpo da castanha-do-brasil (EC).



Fonte: Compilação do autor.

Alguns resultados da literatura para os rendimentos de AL, FF e AF são apresentados na Tabela 2. O rendimento estimado de AL foi superior ao previsto por Sweyggers et al. (2018) para biomassa do bambu, em reação catalisada com HCl a 0,37 M, durante 3 h, a 160 °C. Para biomassa do coco, o valor estimado de FF foi próximo ao apresentado por Rambo et al. (2015). O teor de AF foi inferior aos citados na tabela 2.

**Tabela 2.** Os resultados da literatura para rendimentos experimentais (%) de ácido levulínico (LA), Furfural e ácido fórmico (AF).

Biomassa	Rendimento (%)			Literatura
	AL	FF	AF	
Casca de coco	~ 17,5	~ 7,0	~ 8,5	Rambo et al. (2015)
Pequi	23,7	65,0	–	Scapin et al. (2020)
Grãos de café	47,0	–	29,0	Kim et al. (2020)
Espiga de milho	–	–	42,5	Lu et al. (2018)
Bambu	10,13	2,75	–	Sweyggers et al. (2018)

Apesar de não ser encontrado estudos dos bioprodutos em questão para biomassa da castanha-do-brasil e do babaçu, Cinelli et al. (2014) apresenta resultados promissores para produção de etanol a partir do amido de babaçu (glicose), eficiência de 83% na conversão de amido em etanol. Além do etanol, a xilose também pode ser usada para a produção de xilitol,

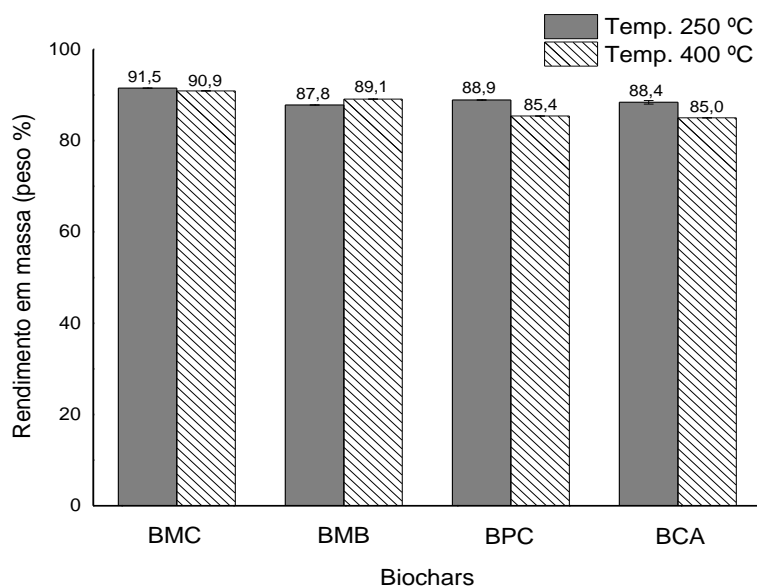
mediante o uso de leveduras especializadas (DASGUPTA et al., 2017) e 5-hidroximetilfurfural (HMF) (LI et al., 2019), por exemplo. O uso dos resíduos gerados após o processo de hidrólise também revela potencial para produção de carvão ativado com alta área superficial ( $542,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (RAMBO et al., 2020).

### 3.3.3. Rendimento de pirólise

O biochar é um insumo valioso nas mais diversas indústrias e se destaca entre os principais produtos obtidos após o processo de pirólise. Nesse estudo, os biochars produzidos apresentaram rendimentos superiores a 80% (Figura 3).

Os valores obtidos foram superiores aos reportados por Gonzaga et al. (2018) e Siengchum et al. (2013) que encontraram rendimentos médio de 45% e 25,4 – 38,3% para o biochar da casca do coco, em pirólises de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $400\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Entretanto, os resultados foram similares ao relatado por Tsai et al. (2006) de 75% para pirólise da biomassa do coco a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ghosh et al. (2018) obtiveram rendimento de 17% de biochar do mesocarpo do babaçu em pirólise a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quanto as cascas de castanha, Jiang et al. (2018) obtiveram o rendimento 44,31% em peso quando pirolisadas a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Figura 3.** Rendimento em massa do biochar do mesocarpo do coco-verde (BMC), do mesocarpo do babaçu (BMB), do pericarpo da castanha-do-brasil (BPC) e do endocarpo da castanha-do-brasil (BCA) produzidos em diferentes temperaturas de pirólise a partir das biomassas brutas.



Fonte: Compilação do autor.

O rendimento do sólido residual da pirólise, segundo Tsai et al. (2006) apresentam uma tendência decrescente à medida que a temperatura de pirólise e o tempo de espera aumentam, onde ocorre a formação de produtos líquidos e gasosos. De acordo com Ortiz et al. (2020) as reações de degradação em pirólises com temperaturas em torno de 300 °C produzem maiores rendimentos de biochar. Novak et al. (2009) atribuíram a diminuição do rendimento de biochar à desidratação dos grupos hidroxila e degradação térmica das estruturas de celulose e lignina. Abe et al. (1998) relatam que a celulose e hemicelulose são decompostas em torno de 180-250 °C, produzindo ácidos orgânicos e substâncias fenólicas.

### 3.3.4. Caracterização dos biochar

Os resultados básicos necessários para avaliar a utilidade do biochar para uso no solo (Teste de categoria A), bem como, composição química elementar, proporções atômicas (H/C e [(O + N)/C]), teor de cinzas e poder calorífico superior (PCS), dos biochar de melhor rendimento (BMC, BPC e BEC a 250 °C e BMB a 400 °C) são mostrados na Tabela 3. Nesse estudo os biochars foram analisados a partir das revisões dos padrões do *International Biochar Initiative – IBI* (versão 2.1), e não foram comparados entre si.

Os biochars produzidos a partir do coco-verde e da castanha-do-brasil são de classificados de *Classe 2* e o de babaçu de *Classe 1*, com teores de carbono orgânico (C<sub>org</sub>) entre ≥ 30% e < 60% e ≥ 60%, respectivamente (IBI, 2015). De acordo com Lima et al. (2019) a porcentagem de carbono presente no BMB-400 °C justifica, por si só, o uso desse resíduo como fonte de carbono, semelhante aos carbonos ativados comerciais (75-85%).

**Tabela 3.** Características físicas e químicas dos biochars obtidos das frações de coco-verde, babaçu e castanha do brasil.

Biochars	Composição elementar (%)					Cinzas (%)	Relação atômica			pH	PCS MJ.Kg <sup>-1</sup>
	C	H	N	O	S		H/C	O/C	C/N		
BMC-250 °C	59,36	5,56	0,81	29,38	0,31	4,58	1,12	0,37	62,86	6,9	24,15
BMB-400 °C	73,27	3,77	0,73	20,13	0,15	1,96	0,62	0,20	86,03	6,8	27,90
BPC-250 °C	56,48	6,01	0,55	34,55	0,17	2,24	1,27	0,46	88,02	7,3	23,19
BEC-250 °C	57,98	5,88	0,57	33,33	0,18	2,07	1,21	0,43	87,18	7,1	23,69

**Legenda:** BMC: Biochar mesocarpo do coco-verde; BMB: Biochar mesocarpo do babaçu; BPC: Biochar pericarpo da castanha; BEC: Biochar do endocarpo da castanha-do-brasil. C: Carbono ou C<sub>org</sub>; H: Hidrogênio; N: Nitrogênio; O: Oxigênio; S: Enxofre; pH: Potencial Hidrogeniônico; PCS: Poder Calorífico Superior.

Os valores da composição química elementar dos biochar BPC-250°C e BEC-250°C são semelhantes aos encontrados por Bonelli et al. (2001) para os resíduos da castanha-do-brasil. Para o biochar do mesocarpo do coco (BMC-250 °C) os resultados foram inferiores aos apresentados por Bispo et al. (2018) para pirolise do coco a 700 °C. Os valores para o biochar do babaçu (BMB-400 °C) foi semelhante aos reportados por Lopes et al. (2017) para amostra do endocarpo de coco babaçu.

A razão atômica H/C indica o grau de aromaticidade do biochar (WEI et al., 2020). Materiais processados termoquimicamente que têm um valor de H/C maior que 0,7 (BMC-250 °C, BPC-250 °C e BEC-250 °C) podem ser termoquimicamente "alterados", mas não são considerados termoquimicamente "convertidos" (IBI, 2015), preservando parte de seus resíduos orgânicos originais, como CH<sub>2</sub> e ácidos graxos, lignina (núcleo aromático) e celulose (frações polares) (CHEN et al., 2008). Essa propriedade mostra boa estabilidade do biochar e seu potencial como agente de sequestro de carbono no solo (STYLIANOU et al., 2020). Além disso, Wei et al. (2020) demonstraram que o valor de H/C pode ser um potencial indicador para o mecanismo de adsorção de contaminantes orgânicos. O biochar BMB-400 °C é o único dentro dos padrões exigidos (<0,7).

As relações O/C demonstram que o BMB-400 °C (0,2) é teoricamente o biochar mais estável, seguido pelo BMC-250 °C (0,37), BEC-250 °C (0,43) e BPC-250 °C (0,46). Conforme Spokas (2010), biochars com razão molar O/C inferior a 0,2 são tipicamente os mais estáveis, possuindo uma meia-vida estimada em mais de 1000 anos; razão molar O/C de 0,2-0,6 possui meia-vida intermediária (100-1000 anos); e, o biocarvão com uma razão O/C superior a 0,6 possui uma meia-vida na ordem de 100 anos.

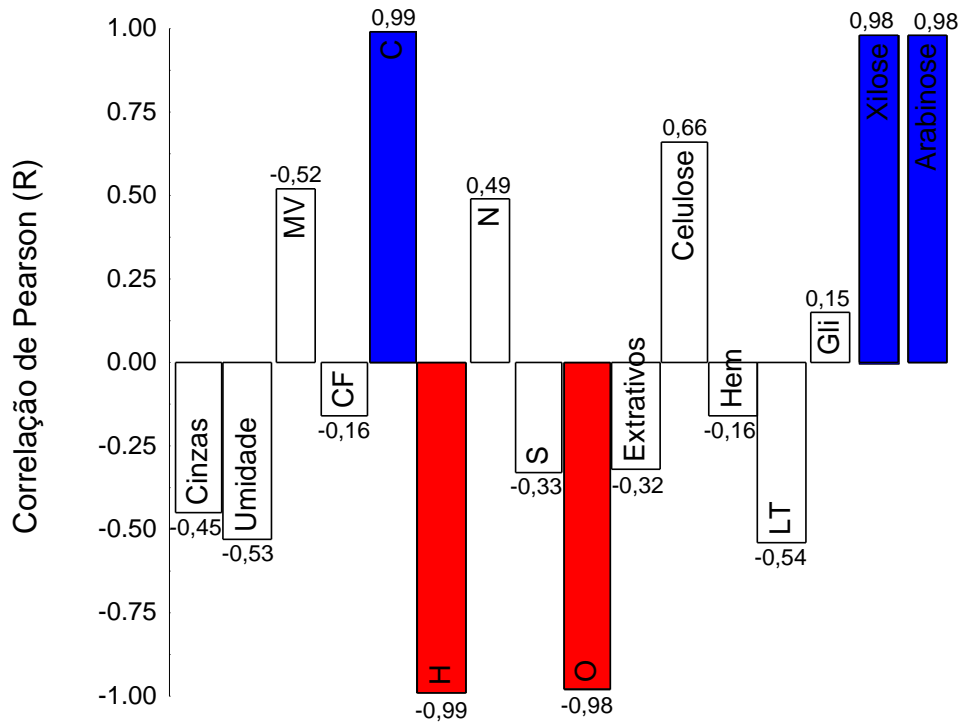
A relação C/N para os biochars produzidos estão entre 50-100. Essa relação (C/N) é um parâmetro importante, pois influencia fortemente a resposta da disponibilidade de fósforo (P) e nitrogênio (N) no solo. Gao et al. (2018) relatam que a aplicação de biochar aumentaram o P disponível em 45% e biomassa microbiana de P em 48%. Além disso, aplicações de biochar em combinação com fertilizante orgânico mostraram um potencial significativo para melhorar a disponibilidade de N inorgânico no solo. Contudo, esses efeitos do biochar no solo são inconsistentes, pois cada combinação de biocarvão/tipo de solo requer uma caracterização adicional para melhor prever a retenção e liberação de nutrientes (GONZAGA et al., 2018). Os valores de pH encontrados, demonstram que os biochars obtidos são de natureza neutra (6,8-7,3) e dessa forma indicados para uso no solo (IBI, 2015) e para fins de elevação do pH (STYLIANOU et al., 2020).

Os valores de PCS obtidos estavam na faixa de 23,2 – 27,9 MJ.Kg<sup>-1</sup>, revelando o potencial energético desses resíduos como combustíveis sólidos, uma vez que, a capacidade calorífica desses biochars são semelhantes à do carvão betuminoso (27-33 MJ.Kg<sup>-1</sup>) (VAZZOLER, 2017). Os resultados encontrados para o poder calorífico superior, estão coerentes aos relatados na literatura. Jiang et al. (2018) quando pirolisaram as cascas de castanha a 250 °C e 750 °C, obtiveram poder calorífico do biochar de 18,88 MJ.kg<sup>-1</sup> e 35,48 MJ.kg<sup>-1</sup>, respectivamente. O poder calorífico do biochar de coco foi de 23,68 MJ.kg<sup>-1</sup> a uma temperatura de pirólise a 600 °C (ROUT et al., 2016). Para o babaçu, Ranucci et al. (2018) relatam valores caloríficos entre 36-45 MJ.kg<sup>-1</sup>.

A figura 4 mostra a relação positiva e negativa (correlação de Pearson) entre o poder calorífico dos biochars e a composição físico-química das biomassas. Os resultados revelaram que, para os parâmetros das análises próximas (umidade, matéria volátil - MV, carbono fixo - CF e teor de cinzas), apenas o MV podem afetar positivamente o poder calorífico, os demais afetam negativamente. Lu et al. (2017) ressalta que poder calorífico resulta principalmente da combustão de compostos orgânicos como CF e MV. Portanto, o baixo teor de CF obtido confirma essa relação negativa. Brand (2010) afirma que o poder calorífico diminui com altos teores de cinzas, visto que os materiais minerais (cinzas) não participam do processo de combustão. Além disso, o baixo teor de carbono fixo e o alto rendimento de cinzas está associado a baixa qualidade do combustível (ÖZYUĞURAN e YAMAN, 2017). O mesmo acontece com teor de umidade, quanto maior, menor o poder calorífico (BRAND et al., 2014).

Avaliando os conteúdos C, H, N, S e O, foi encontrada correlação positiva entre o PCS e o teor de C e N, os demais apresentaram uma correlação negativa. De acordo com Protásio et al. (2011) há uma tendência de maiores valores de PCS estarem associados a maiores valores percentuais de H e C. Por outro lado, Ozyuguran et al. (2018) demonstram que conteúdos H e S não melhoram o desempenho de valores caloríficos de biomassas. Protásio et al. (2011) estabelecem uma relação inversa entre o teor de O, corroborando o presente trabalho. Huang et al. (2009) afirmam que altos valores de oxigênio decrescem o poder calorífico. Ozyuguran et al. (2018) concluíram que, apenas dois parâmetros, incluindo carbono e um elemento extra, nitrogênio ou oxigênio, é ideal para prever o PCS.

**Figura 4.** Correlação de Pearson entre a composição físico-química e o poder calorífico dos biochars do coco-verde (BMC), do babaçu (BMB) e da castanha-do-brasil (BPC e BEC).



**Legenda:** MV: Materiais Voláteis; CF: Carbono Fixo; C: Carbono; H: Hidrogênio; N: Nitrogênio; S: Enxofre; O: Oxigênio; Hem: Hemicelulose; LT: Liganina Total; Gli: Glicose. **Fonte:** Compilação do autor.

As correlações baseadas na composição química estrutural (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos) não são viáveis devido à variação das propriedades dos componentes (PROTÁSIO et al., 2011). Contudo, o conteúdo de celulose, hemiceluloses e lignina liberam energia na queima (PATIL e DESHANNAVAR, 2018). Observe que, apenas a celulose apresentou relação positiva com o PCS, provavelmente devido sua taxa de decomposição que ocorre principalmente na faixa de 200 - 340 °C, enquanto a decomposição da lignina ocorre quase em toda a pirólise (340 - 900 °C) (JIANG et al., 2018). Conforme Guo et al. (2010) as biomassas extraídas decompõem-se a 250 - 400 °C e possui maior energia de ativação. Os teores de açúcares tiveram uma relação positiva ao PCS, corroborando com Rambo et al. (2015).

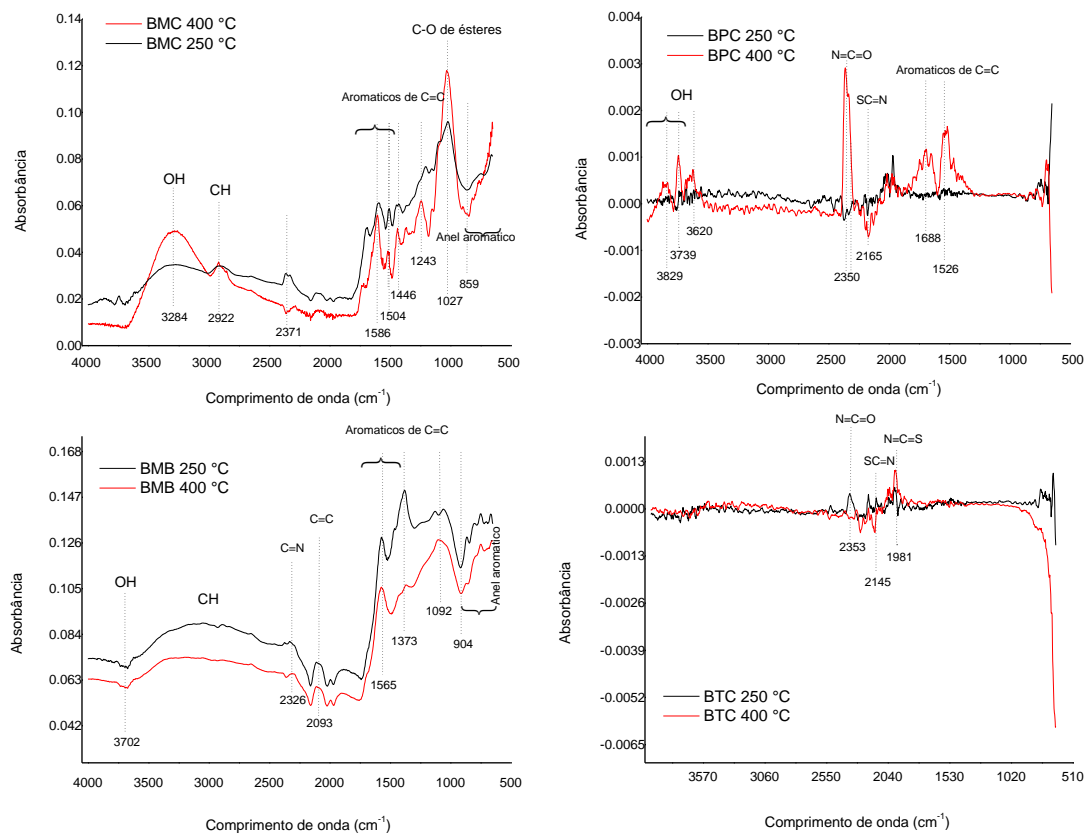
### 3.3.4.1. Grupos funcionais

Os resultados da análise de FT-IR do biochars produzidos são apresentados na Figura 5. Os biochars em análise apresentam bandas características na região entre 3800 - 2700  $\text{cm}^{-1}$  da qual são atribuídas à vibração do alongamento dos grupos hidroxila (OH) e vibração CH. A amostra de BMC-400 °C apresentou um alongamento nessa região com o aumento da



temperatura, assim como a amostra de BPC-400 °C que mostrou picos acentuados distintos em  $3829\text{ cm}^{-1}$ ,  $3739\text{ cm}^{-1}$  e  $3620\text{ cm}^{-1}$ . Jiang et al. (2018) sugere que com o aumento da temperatura um grande número de hidroxila foi reagido. Isitan et al. (2016) atribue os picos a formação de  $\text{H}_2\text{O}$  ocorre devido à quebra de grupos hidroxila dos grupos alifáticos.

**Figura 5.** Identificação dos grupos funcionais por espectroscópica no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de biochar do mesocarpo do coco-verde (BMC), biochar mesocarpo do babaçu (BMB); biochar pericarpo da castanha-do-brasil (BPC) e biochar do endocarpo da castanha-do-brasil (BEC).



**Fonte:** Compilação do autor.

A região de  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  está associada a alongamentos assimétricos e simétricos nos grupos metil ( $-\text{CH}_3$ ) e metileno ( $-\text{CH}_2$ ) (BRITO et al., 2019). As bandas de  $1704\text{-}1612\text{ cm}^{-1}$  representaram a vibração de alongamento dos grupos carboxilas ( $\text{C}=\text{O}$ ) entre hemiceluloses e lignina (OKENWA UFODIKE et al., 2019; KHAN et al., 2018). As bandas entre  $1605\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$  (vibração de alongamento  $\text{C}=\text{C}$ ) estão associadas a posição da banda de lignina (WU et al., 2015). O BPC apresentou picos acentuados nessa região com o aumento da temperatura

para 400 °C. Segundo Brito et al. (2019) essas bandas indicam um aumento da aromaticidade, devido a decomposição térmica da lignina.

As bandas de 1025  $\text{cm}^{-1}$  e 890  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas ao movimento de tesoura de  $\text{CH}_2$  e estiramento de C-O-C em celulose, respectivamente, sendo essas bandas sensíveis à quantidade de celulose cristalina e amorfa (KHAN et al., 2018). Estudos na literatura relataram que grupos funcionais contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, em geral, são predominantes em processos que envolvem adsorção de diferentes tipos de compostos, incluindo metais pesados (BRITO et al., 2019; YANG et al., 2019). Grupos funcionais com essas bandas de absorção são observadas nos BPC e BEC a 400 °C, na região de 2400-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.5. Análise econômica aproximada

Em nossas condições de trabalho, o rendimento médio para a obtenção dos Biochars (BCV, BMB, BPC e BEC) foram de 91%, 88% 87% e 86% respectivamente, o que corresponde em média a 880 Kg de biochar produzida, para cada tonelada de biomassa (Tabela 4). O valor de mercado considerado para o biochar bruto foi de R\$ 1,29 o Kg, conforme a Portaria SEFA Nº 611 de 10/09/2015 do Estado do Pará, para o carvão vegetal de uso industrial.

Já para o biocarvão ativado, a partir de 10 g de biocarvão imerso em uma solução de cloreto de zinco -  $\text{ZnCl}_2$ , na concentração de 10%, obteve-se um rendimento máximo de biocarvão após ativação de 82%, 84%, 86% e 88%, para o biochar de BCV, BMB, BPC e BEC respectivamente, o que corresponde a 850 kg de carvão ativado. O preço do carvão ativado industrial de alta pureza segundo o catálogo de um grande fornecedor (<https://www.sigmaaldrich.com/>) é de R\$ 457,00/kg. Para o presente estudo, considera-se um carvão de pureza baixa a intermediária, com custo de R\$ 20,00/kg.

**Tabela 4.** Balanço econômico aproximado dos biochars e do carvão ativado.

BIOMASSAS	SAÍDA			ENTRADA			
	Conc. (1)	Quantidades processadas	Valores (R\$)	Biochar	Valores (R\$)	Carvão Ativado	Valores (R\$)
MC	-	1 t	-	910 Kg	1.174,00	746 Kg	14.920,00
MB	-	1 t	-	880 Kg	1.135,00	739 Kg	14.780,00
PC	-	1 t	-	870 Kg	1.122,00	748 Kg	14.960,00
EC	-	1 t	-	860 Kg	1.109,00	757 Kg	15.140,00
$\text{ZnCl}_2$	10%	3.000 L	2.250,00	-	-	-	-
<b>TOTAL</b>			2.250,00		4.539,00		59.800,00

SALDO TOTAL (Output-Input) para o Biochar = R\$ 4.539,00.

SALDO TOTAL (Output-Input) para o Carvão Ativado = R\$ 57.550,00.

**Legenda:** (1) concentração.

Desconsiderando os gastos com insumos, o consumo de energia elétrica, e considerando que as biomassas utilizadas não têm preço de mercado, pode-se obter uma renda total de até R\$ 57.550,00 a partir do biochars produzidos. Os benefícios econômicos podem ser obtidos, também, com a comercialização de bioprodutos. Em relação ao AL, FF e AF, o rendimento teórico possível de se obter é de 11,24%, 27,02% e 4,5% respectivamente, podendo alcançar valores comerciais consideráveis de acordo com a tabela 5.

**Tabela 5.** Bioprodutos comercializáveis estimados a partir da hidrólise das biomassas.

BIOPRODUTOS	BIOMASSAS				VALOR (R\$/ g)
	Rendimento estimado (%)				
	MC	MB	PC	EC	
AL	11,24   (0,97)	8,35   (0,72)	6,76   (0,58)	7,07   (0,61)	0,36
FF	6,74   (0,58)	27,02   (2,35)	2,52   (0,21)	5,92   (0,51)	0,60
AF	4,50   (0,39)	3,34   (2,29)	2,70   (0,23)	2,82   (0,24)	0,52

**Legenda:** ( ) rendimento mássico estimado (g). Valor comercial obtidos na Sigma-Aldrich.

Para além dos benefícios de caráter ambiental e econômico, a gestão integrada e sustentável desses resíduos (MC, MC, PC e EC) abrange também aspectos sociais. Ainda que intrínseca, o aproveitamento desses resíduos, é uma alternativa que permite geração de renda e inclusão social e trabalhista, de pessoas de baixa renda envolvidas na cadeia produtiva dessas biomassas, além da recuperação econômica deste resíduo (ELEUTÉRIO et al., 2017; MAKISHI, 2012). Sob a perspectiva dos catadores de materiais recicláveis, por exemplo, esse resíduo não é apenas uma matéria-prima que se troca por dinheiro, mas uma maneira de garantir a continuidade da vida (SOUSA et al., 2019).

Iniciativas bem-sucedidas da transformação de resíduos lignocelulósicos em oportunidades de negócio podem ser encontradas em diferentes segmentos da agroindústria brasileira (MAKISHI, 2012). A Tobasa Bioindustrial, por exemplo, desenvolve projetos voltados para o aproveitamento integral do babaçu na Amazônia Legal, através de uma logística inovadora e sustentável. A Biorrefinaria conta com 150 funcionários e 1.500 extrativistas como parceiros, no processo de industrialização de vários produtos derivados do babaçu, dentre eles o carvão ativado (BRITO, 2019).

Contudo, faz-se necessário refletir sobre as políticas públicas que estimulam o desenvolvimento de tecnologias e sistemas que contribuam com a gestão e aproveitamento

energético desses resíduos em biorrefinarias, de forma a incentivar os aspectos participativos e de inclusão social (MARTINKUS et al., 2019).

### 3.4. CONCLUSÃO

A caracterização das matérias-primas e biochars a partir dos resíduos do coco-verde, babaçu e castanha-do-brasil revelando o potencial desses resíduos para serem utilizados como combustível sólido nas indústrias (devido ao seu alto valor calorífico  $\geq 23,19$ ), melhorador do solo (Classe 1 e 2) da categoria A, com rendimentos superior a 80%, biorremediação (devido a diversidade de grupos funcionais com capacidade de adsorção de metais pesados), e biorrefinarias na conversão de açúcares fermentáveis e bioprodutos de valor agregado, além de poder gerar emprego e renda e, mitigar um passivo ambiental.

### 3.5. REFERÊNCIAS

- ABAIDE, E. R. et al. Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode. **Bioresource Technology**, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.075>.
- ABE, F. The thermochemical study of forest biomass. *Forest Prod. Chem.* 45, p. 91-95, 1988.
- American Society for Testing and Materials – *ASTM International*. **ASTM D 3173-87**. Standard method for determination of moisture content in biomass; 2003.
- American Society for Testing and Materials – *ASTM International*. **ASTM D 3174-04**. Standard method for ash in the analysis sample of coal and coke; 2004.
- American Society for Testing and Materials – *ASTM International*. **ASTM D 3175-07**. Standard method for volatile matter in the analysis sample of coal; 2007.
- American Society for Testing and Materials – *ASTM International*. **ASTM D 1762 – 84**. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood.
- BISPO, M. D. et al. Production of activated biochar from coconut fiber for the removal of organic compounds from phenolic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6(2), p. 2743–2750, 2018. DOI: [10.1016/j.jece.2018.04.029](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.029).
- BIZZI, C.A. et al. Furfural Production from Lignocellulosic Biomass by Ultrasound-assisted Acid Hydrolysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2018. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2018.09.011](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.09.011).
- BOGUSZ, A.; OLESZCZUK, P.; DOBROWOLSKI, R. Application of laboratory prepared and commercially available biochars to adsorption of cadmium, copper and zinc ions from water. **Bioresource Technology**, 196, p. 540-549, 2015.

BRAND, M. A. Energia de biomassa florestal. Rio de Janeiro: **Interciência**, 131 p, 2010.

BRAND, M.A. et al. Produção de biomassa para geração de energia em povoamentos de *Pinus taeda* L. com diferentes idades. **Revista Árvore**, 38(2), p. 353-360, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-67622014000200016>.

BRITO, G.M. et al. One-step methodology for preparing physically activated biocarbons from agricultural biomass waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7, 103113, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103113>.

BRITO, V. Caso de sucesso - Tobasa Bioindustrial. Notícias SEBRAI - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, **Centro Sebrae de sustentabilidade**, 2019. Disponível em: <http://sustentabilidade.sebrae.com.br> Acesso: junho de 2020.

BUENO, C.C. Biochar: caracterização estrutural e interações com nutrientes e microorganismos pedológicos. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". **Instituto de Ciência e Tecnologia** (Campus de Sorocaba), 2017.

CASTILLA-CABALLERO, D. et al. Experimental data on the production and characterization of biochars derived from coconut-shell wastes obtained from the Colombian Pacific Coast at low temperature pyrolysis. **Data in Brief**, 28, 104855, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104855>.

CASTRO, A.M.DE; CASTILHO, L.R.; FREIRE, D.M.G. Characterization of babassu, canola, castor seed and sunflower residual cakes for use as raw materials for fermentation processes. **Industrial Crops and Products**, 83, p. 140–148, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.050>.

CHARLTON, A.; ELIAS, R.; FISH, S.; FOWLER, P.; GALLAGHER, J. The biorefining opportunities in Wales: Understanding the scope for building a sustainable, biorenewable economy using plant biomass. **Chemical Engineering Research and Design**, 87(9), p. 1147–1161, 2009. DOI: [10.1016/j.cherd.2009.06.013](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.06.013).

CHELGANI, S.C. Exploring relationships of gross calorific value and valuable elements with conventional coal properties for North Korean coals. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 29, p. 867-871, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.09.005>.

CHEN, B.L.; ZHOU, D.D.; ZHU, L.Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. **Environ. Sci. Technol.** 42, p. 5137-5143, 2008.

CHEN, X.; LIU, Y.; WU, J. Sustainable production of formic acid from biomass and carbon dioxide. **Molecular Catalysis**, 110716, 2019. DOI: [10.1016/j.mcat.2019.110716](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110716).

CINELLI, B.A.; LOPEZ, J.A.; CASTILHO, L.R.; FREIRE, D.M.G; CASTRO, A.M. Granular starch hydrolysis of babassu agroindustrial residue: a bioprocess within the context of biorefinery. **Fuel**, 124, p. 41–48, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.076>.

DASGUPTA, D.; GHOSH, D.; BANDHU, S.; ADHIKARI, D.K. Lignocellulosic sugar management for xylitol and ethanol fermentation with multiple cell recycling by *Kluyveromyces marxianus* IPE453. **Microbiological research**, 200, p. 64-72, 2017.

DE ARAÚJO PADILHA, C.E.; NOGUEIRA, C.N.; SOUZA, D.F.S.; OLIVEIRA, J. A.; SANTOS, E.S. Valorization of green coconut fibre: Use of the black liquor of organosolv pretreatment for ethanol production and the washing water for production of rhamnolipids by *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27583. **Industrial Crops and Products**, 140, 111604, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111604>.

DE COSTA, P.D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Rev. Virtual Quim.** (v) 7 (4), p. 1272-1285, 2015.

ELEUTÉRIO, G.A.; LORENZON, R.Z.; COUTO, M.C.L. Estimativa do custo de implantação de uma unidade de beneficiamento da casca do coco verde consumido *in natura*. In: Congresso da **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, III-352, 2017.

GAO, S.; DE LUCA, T.H.; CLEVELAND, C.C. Biochar additions alter phosphorus and nitrogen availability in agricultural ecosystems: A meta-analysis. **Science of The Total Environment**, 2018. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2018.11.124](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.124).

GAUDERETO, H.S.; CABRAL, L.G.; RODRIGUES, F.A. Produção de ácido levulínico a partir do bagaço de cana: estudo cinético, simulação e viabilidade econômica. **Engevista**, v. 19, n.1, p. 236-255, janeiro 2017.

Ghosh, A. et al. CO<sub>2</sub> Sensing by In-situ Raman Spectroscopy using activated carbon generated from mesocarp of babassu coconut. **Vibrational Spectroscopy**, 98, p. 111-118, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.07.014>.

GONZAGA, M.I.S.; MACKOWIAK C.; ALMEIDA, A.Q.; CARVALHO JUNIOR, J.I.T.; ANDRADE, K. R. Positive and negative effects of biochar from coconut husks, orange bagasse and pine wood chips on maize (*Zea mays* L.) growth and nutrition. **Catena**, 162, p. 414–420, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.10.018>.

GUO, X.; WANG, S.; WANG, K.; LIU, Q.; LUO, Z. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, 38(1), p. 42–46, 2010. DOI: [10.1016/s1872-5813\(10\)60019-9](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(10)60019-9).

HUANG, C.; HAN, L.; YANG, Z.; LIU, X. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. **Waste Management**, 29(6), p. 1793–1797, 2009. DOI: [10.1016/j.wasman.2008.11.027](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.027).

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE (IBI). Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. **IBI Biochar Standards**, version 2.1, 2015.

ISITAN, S. et al. Product quality optimization in an integrated biorefinery: Conversion of pistachio nutshell biomass to biofuels and activated biochars via pyrolysis. **Energy Conversion**

**and Management**, 127, p. 576–588, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.09.031>.

JIANG, K.; CHENG, C.; RAN, M.; LU, Y.; WU, Q. Preparation of a biochar with a high calorific value from chestnut shells. **New Carbon Materials**, 33(2), p. 183–187, 2018. DOI: [10.1016/s1872-5805\(18\)60333-6](https://doi.org/10.1016/s1872-5805(18)60333-6).

JUNG, C.; PHAL, N.; OH, J.; CHU, K.H.; JANG, M.; YOON, Y. Removal of humic and tannic acids by adsorption–coagulation combined systems with activated biochar. **Journal of Hazardous Materials**, 300, p. 808–814, 2015.

KANG, S.; FU, J.; ZHANG, G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 94, p. 340–362, 2018. DOI: [10.1016/j.rser.2018.06.016](https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.016).

KASSAYE, S.; PANT, K.K.; JAIN, S. Hydrolysis of cellulosic bamboo biomass into reducing sugars via a combined alkaline solution and ionic liquid pretreatment steps. **Renewable Energy**, 104, p. 177–184, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.12.033>

KIM, K.H. et al. Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. **Renewable Energy**, 50, p. 188–195, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.06.030>.

KIM, B.; YANG, J.; KIM, M.; LEE, J.W. One-pot selective production of levulinic acid and formic acid from spent coffee grounds in a catalyst-free biphasic system. **Bioresource Technology**, 122898, 2020. DOI: [10.1016/j.biortech.2020.122898](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122898).

KLASSON, K.T.; UCHIMIYA, M.; LIMA, I.M. Uncovering surface area and micropores in almond shell biochars by rainwater wash. **Chemosphere**, 111, p. 129–134, 2014.

LI, J.; LI, Y.; WU, Y.; ZHENG, M. A comparison of biochars from lignin, cellulose and wood as the sorbent to an aromatic pollutant. **Journal of Hazardous Materials**, 280, p. 450–457, 2014.

LI, X. et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. **Industrial Crops and Products**, 130, p. 184–197, 2019. DOI: [10.1016/j.indcrop.2018.12.082](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.082).

LIMA, D.R. et al. Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. **Colloids and Surfaces A**, 583, 123966, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123966>.

LIU, G.; BAO, J. Evaluation of electricity generation from lignin residue and biogas in cellulosic ethanol production. **Bioresource Technology**, 243, p. 1232–1236, 2017. DOI: [10.1016/j.biortech.2017.07.022](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.022).

LOPES, T. R. et al. Multinuclear magnetic resonance study on the occurrence of phosphorus in activated carbons prepared by chemical activation of lignocellulosic residues from the babassu production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 5(6), p. 6016–6029, 2017. DOI: [10.1016/j.jece.2017.11.028](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.028).

LÓPEZ, J.A. et al. Characterization of multienzyme solutions produced by solid-state fermentation of babassu cake, for use in cold hydrolysis of raw biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 77, p. 231–239, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2013.06.006>.

LU, J.; LI, X.; ZHAO, J.; QU, Y. Enzymatic Saccharification and Ethanol Fermentation of Reed Pretreated with Liquid Hot Water. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, p. 1–9, 2012. DOI:10.1155/2012/276278.

LU, T.; HOU, Y.; WU, W.; NIU, M.; WANG, Y. Formic acid and acetic acid production from corn cob by catalytic oxidation using O<sub>2</sub>. *Fuel Processing Technology*, 171, p. 133–139, 2018. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.11.010.

LU, Z.; MO, J.; YAO, S.; ZHAO, J.; LU, J. Rapid Determination of the Gross Calorific Value of Coal Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Coupled with Artificial Neural Networks and Genetic Algorithm. *Energy & Fuels*, 31(4), p. 3849–3855, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00025.

CARRIER, M.; HARDIE, A.G.; URAS, Ü.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, p. 24–32, 2012. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.02.016.

MAKISHI, F. Criação de valor compartilhado na cadeia de reciclagem: processamento dos resíduos da comercialização do coco verde. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

MARIANO, A.P.B.; UNPAPROM, Y.; RAMARAJ R. Hydrothermal pretreatment and acid hydrolysis of coconut pulp residue for fermentable sugar production. *Food and Bioproducts Processing*, v., 122, p., 31–40, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.04.003>.

MARTINKUS, N. et al. A multi-criteria decision support tool for biorefinery siting: Using economic, environmental, and social metrics for a refined siting analysis. *Biomass and Bioenergy*, 128, 105330, 2019. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105330.

MISHRA, A.; GHOSH, S. Bioethanol production from various lignocellulosic feedstocks by a novel “fractional hydrolysis” technique with different inorganic acids and co-culture fermentation. *Fuel*, 236, p. 544–553, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.09.024.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), p. 848–889, 2006. DOI: 10.1021/ef0502397

MORALES, A. et al. Optimization of alkaline pretreatment for the co-production of biopolymer lignin and bioethanol from chestnut shells following a biorefinery approach. *Industrial Crops and Products*, 124, p. 582–592, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.08.032>.

National Renewable Energy Laboratory - NREL. (2011a) **NREL/TP-510-42618**: determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Golden.



National Renewable Energy Laboratory - NREL. (2011b). **NREL/TP-510-42619**: determination of extractives in biomass. Golden.

NOVAK, J.M. et al. Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. **Soil Science**, 174(2), p. 105–112, 2009. DOI: <https://doi:10.1097/ss.0b013e3181981d9a>.

NREL/TP-433-7965: An atlas of thermal data for biomass and other fuels. **National Renewable Energy Laboratory**, 1995.

OZYUGURAN, A.; AKTURK, A.; YAMAN, S. Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass. **Fuel**, 214, p. 640–646, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.082.

ÖZYUĞURAN, A.; YAMAN, S. Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis. **Energy Procedia**, 107, p. 130–136, 2017. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.12.149.

PARÁ. Secretaria de Estado da Fazenda – SEFA. Portaria SEFA Nº 611/2015. Altera o Boletim de Preços Mínimos de Mercado, constante da Portaria nº 354, de 14 de dezembro de 2005, os produtos conforme especifica. **Publicado no DOE – PA**, 2015. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br>. Acesso: maio de 2020.

PATIL, R.A.; DESHANNAVAR, U.B. Estudar o efeito da trituração mecânica na porcentagem de lignina e no valor calorífico das folhas secas de cana-de-açúcar. **Materials Today: Proceedings**, 5 (9), p. 18135–18141, 2018. DOI: 10.1016 / j.matpr.2018.06.149.

PIRES, I.C.S.O.A. Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*). Dissertação (mestrado) – **Universidade Federal de São Carlos**, campus Sorocaba, 2017.

PROTÁSIO, T.P. et al. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, 31(66), p. 113–122, 2011. DOI: 10.4336/2011.pfb.31.66.113.

RAMBO, M.K.D., NEMET, Y.K.S., SANTANA JUNIOR, C.C.; PEDROZA, M.M.; RAMBO, M.C.D. Comparative study of the products from the pyrolysis of raw and hydrolyzed baru wastes. **Biomass Conv. Bioref.** 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00585-0>.

RAMBO, M.K.D., SCHMIDT, F.L.; FERREIRA, M.M.C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, 144, p. 696–703, 2015. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.06.045.

REGUYAL, F.; SARMAH, A.K.; GAO, W. Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl<sub>2</sub> for the removal sulfamethoxazole from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, 321, p. 868–878, 2017.

RANUCCI, C.R. et al. Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas L.*), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. **Journal of Cleaner Production**, 185, p. 860–869, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.03.084.

ROUT, T.; PRADHAN, D.; SINGH, R.K.; KUMARI, N. Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4(3), p. 3696–3705, 2016. DOI: 10.1016/j.jece.2016.02.024.

SCAPIN, E. et al. Production of Furanic Compounds and Organic Acids from Brazilian Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) Residues Using Green Chemistry. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 00, No. 00, 1-9, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200023>.

SHAHBAZI, A.; ZHANG, B. Dilute and concentrated acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioalcohol Production**, p. 143–158, 2010. DOI: 10.1533/9781845699611.2.143.

SIENGCHUM, T.; ISENBERG, M.; CHUANG, S.S.C. Fast pyrolysis of coconut biomass – An FTIR study. **Fuel**, 105, p. 559–565, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.039>.

SIQUEIRA, J.G.W. et al. Current advances in on-site cellulase production and application on lignocellulosic biomass conversion to biofuels: A review. **Biomass and Bioenergy**, 132, 105419, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105419>.

SOUSA, R.R.; PEREIRA, R.D.; CALBINO, D. Memórias do lixo: luta e resistência nas trajetórias de catadores de materiais recicláveis da asmarel. **REAd. Rev. eletrôn. adm. (Porto Alegre)**, Porto Alegre, v. 25, n. 3, p. 223-246, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/1413-2311.250.92258>.

SPOKAS K.A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. **Carbon Management**, 1(2), p. 289-303, 2010.

STYLIANOU, M. et al. Physicochemical and structural characterization of biochar derived from the pyrolysis of biosolids, cattle manure and spent coffee grounds. **Journal of the Energy Institute**, 2020. DOI: 10.1016/j.joei.2020.05.002.

SWEYGERS, N.; SOMERS, M.H.; APPELS, L. Optimization of hydrothermal conversion of bamboo (*Phyllostachys aureosulcata*) to levulinic acid via response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, 219, p. 95–102, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.04.105.

TAN, X. et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. **Bioresource Technology**, 212, p. 318-333, 2016.

TIONG, Y.W.; YAP, C.L.; GAN, S.; YAP, W.S.P. Optimisation studies on the conversion of oil palm biomass to levulinic acid and ethyl levulinate via indium trichloride-ionic liquids: A response surface methodology approach. **Industrial Crops and Products**, 128, p. 221–234, 2019. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.10.087.

TSAI, W.T.; LEE, M.K.; CHANG, Y.M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 76, p. 230–237, 2006. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.11.007.

VAZZOLER, A. Introdução ao estudo das viabilidades técnica e econômica de processos químicos: Estimativas de custos para projetos conceituais e anteprojetos. Campinas, SP, 2017.

WANG, P. et al. Characterization of peanut-shell biochar and the mechanisms underlying its sorption for atrazine and nicosulfuron in aqueous solution. **Science of The Total Environment**, 134767, 2019. DOI: <https://doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134767>.

WANG Y.; WU, L.; WANG C.; YU, J.; YANG Z. Investigating the influence of extractives on the oil yield and alkane production obtained from three kinds of biomass via deoxy-liquefaction. **Bioresource Technology**, 102, p. 7190–7195, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.060>.

WEI, L. et al. The ratio of H/C is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide metolachlor to biochars. **Environmental Research**, 109324, 2020. DOI: [10.1016/j.envres.2020.109324](https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109324).

YANG, X. et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, 2019. DOI: <https://doi:10.1016/j.cej.2019.02.119>.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. **Bioresource Technology**, 176, p. 288–291, 2015. DOI: <https://doi:10.1016/j.biortech.2014.11.011>.

ZHANG, J.; WANG, Y.; DU, X.; QU, Y. Selective removal of lignin to enhance the process of preparing fermentable sugars and platform chemicals from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, 122846, 2020. DOI: [10.1016/j.biortech.2020.122846](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122846).

#### 4. ABORDAGEM SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DE RESÍDUOS DE COCO-VERDE (*cocos nucifera* L.)

##### Resumo

A investigação do potencial de aproveitamento da biomassa de coco-verde (mesocarpo) para a produção de ácido levulínico (LA) é o objetivo deste estudo. Vários métodos foram aplicados para caracterizar físico e química essa biomassa, no que diz respeito à análise química imediata, extrativos, lignina total, espectroscopia no infravermelho (FTIR) e cromatografia líquida (HPLC), a fim de um direcionamento assertivo na utilização desse resíduo. A síntese de LA foi realizada com diferentes catalisadores, ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), líquido iônico BMIMBr e solvente orgânico de diclorometano (DCM). As reações de conversão foram realizadas variando o tempo (t) e a temperatura (T). Com o propósito de aumentar o rendimento de LA, a biomassa foi pré-tratada com solução ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), básica (NaOH) e H<sub>2</sub>O (soxhlet). O rendimento máximo alcançado de LA foi de  $\cong 43,85\%$ , nas seguintes condições de reação: 3 h, 180 °C e 4,5% (v/v) de ácido clorídrico (HCl). Além do AL, o 5-hidroximetilfurfural (HMF) e o furfural (FF) também foram quantificados, com rendimentos de  $\cong 13,35\%$  e  $\cong 4,0\%$ , respectivamente. Os pré-tratamentos aplicados a biomassa foram ineficientes para produção de LA quando comparados com a síntese da biomassa bruta. Contudo, houve aumentos significativos na liberação de açúcares, xilose e arabinose ( $p < 0,05$ ) após os pré-tratamentos. Os resultados demonstraram, o potencial das cascas de coco verde no âmbito de biorrefinarias para produzir produtos químicos com valor agregado.

**Palavras-chave:** Biomassa; biorefinaria; ácido orgânico; furânicos; pré-tratamento.

##### Abstract

The objective of this study is to investigate the potential of green coconut biomass (mesocarp) for the production of levulinic acid (LA). Several methods have been applied to characterize this biomass physically and chemically, with regard to immediate chemical analysis, extractives, total lignin, infrared spectroscopy (FTIR) and liquid chromatography (HPLC), in order to provide an assertive direction in the use of this residue. The synthesis of LA was performed with different catalysts, hydrochloric acid (HCl), sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), BMIMBr ionic liquid, and dichloromethane organic solvent (DCM). The conversion reactions were performed by varying time (t) and temperature (T). In order to increase the yield of LA, the biomass was pre-treated with sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sodium hydroxide (NaOH), and water (H<sub>2</sub>O in soxhlet) solutions. The maximum yield of LA was  $\cong 43.85\%$ , under the following reaction conditions: 3 h, 180 °C, and 4.5% (v/v) of hydrochloric acid (HCl). Besides levulinic acid, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural (FF) were also quantified, with yields of  $\cong 13.35\%$  and  $\cong 4.0\%$ , respectively. The pre-treatments applied to the biomass were inefficient for levulinic acid production when compared to raw biomass synthesis. However, there were significant increases in the release of sugars, xylose, and arabinose ( $p < 0.05$ ) after the pre-treatments. The results demonstrated the potential of green coconut shells within biorefineries to produce value-added chemicals.

**Keywords:** Biomass; biorefinery; organic acid; furanics; pretreatments.

## 4.1. INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação de mitigar os impactos ambientais diretos e indiretos resultantes do uso intensivo de produtos petrolíferos, fontes alternativas de energia e matérias-primas para a indústria têm sido procuradas (LU et al., 2018; ALALWANA et al., 2019; CHOWDHURY e LOGANATHAN, 2019). A biomassa tem sido apontada como uma fonte alternativa para combustíveis e produtos químicos de valor agregado, uma vez que é amplamente produzida em todo o mundo, além de promover um destino sustentável para resíduos urbanos, industriais e agrícolas (DONG et al., 2019; GO et al., 2019; MAHMOOD et al., 2019).

Vários tipos de resíduos de biomassa estão disponíveis. Quando bem utilizados, esses resíduos podem gerar insumos energéticos e químicos, evitando danos ao meio ambiente (GOYAL e SAXENA, 2008; CHANDRA et al., 2012), pois possuem grande teor de celulose, hemicelulose e lignina, que podem ser convertidos em monossacarídeos e conseqüentemente em bioprodutos de alto valor agregado, por exemplo, ácido levulínico (FANG e HANNA, 2002; LIU et al., 2018).

O ácido levulínico (LA) é um subproduto da degradação da celulose que pode ser produzido por hidrólise com ácidos diluídos, sob temperaturas e pressões moderadas, e é de grande importância para as indústrias alimentícia, farmacêutica e química (KANG et al., 2018; BADGUJAR et al., 2019). Vários estudos relataram uma série de investigações sobre a síntese de ácido levulínico e seus intermediários a partir de açúcares monoméricos e celulose (KANG et al., 2018; LI et al., 2019; BADGUJAR et al., 2020).

As cascas do coco-verde (*Cocos nucifera* L.) surgem como alternativa de matéria-prima lignocelulósica. Apesar das diversas aplicações do resíduo de coco, como na construção civil (SATHIPARAN et al., 2017; RAMESH K. e KESAVAN, 2019), produção de etanol (DE ARAÚJO PADILHA et al., 2019), carvão ativado (ZHANG et al., 2020), entre outros (NUNES et al., 2020). Nenhum trabalho foi encontrado na literatura sobre a obtenção de LA a partir dessa biomassa.

De acordo com o Banco de Dados Estatísticos Corporativos da Organização para Agricultura e Alimentação (FAOSTAT), a produção de coco no Brasil totalizou 2,3 milhões de toneladas em 2018. No entanto, a atividade comercial limita-se à água e à polpa. Conforme Benassi et al. (2007) a água-de-coco correspondeu a 18,66%, o albúmen sólido 3,32% e a casca, fibra, endocarpo e brácteas a 78,02%. A parte dura e fibrosa (material lenhocelulósico)

representa 85% do peso da fruta, e são descartados (1,8 milhões de toneladas) e tratados como lixo urbano (AVELINO GONÇALVES et al., 2015; BRASIL, 2019).

Dada a quantidade enorme de resíduos produzidos e a sua composição favorável (celulose e hemicelulose > 28,00% e lignina < 35,00%) (DE ARAÚJO PADILHA et al., 2019), a hidrólise da biomassa é vantajosa, pois em meio ácido leva à liberação de açúcares monômeros, que, por aquecimento, se desidratam e formam LA, 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural (FF) (KANG et al., 2018). No entanto, produzir hidrolisados com altos teores de açúcares e consequentemente alcançar níveis satisfatórios de conversão, mantendo a viabilidade econômica, é um dos principais desafios (SOARES et al., 2017; TYAGI et al., 2020).

Várias técnicas são estudadas para superar a natureza recalcitrante do material lignocelulósico e produzir produtos de valor agregado (GONZÁLEZ-GARCIA et al., 2016; HASSAN et al., 2018; SCAPIN et al., 2020). A hidrólise catalisada por ácido (SWEYGERS et al., 2018; TYAGI et al., 2020) utilização de líquidos iônicos (KHAN et al., 2018a; KUMAR et al., 2020), solventes (KIM et al., 2020; LI et al., 2020) e/ou pré-tratamentos (WEERACHANCHAI e LEE, 2013; SANTANA JUNIOR et al., 2020) com ácidos minerais (diluído ou concentrado) ganharam atenção e são comumente empregados.

O objetivo do presente trabalho é, portanto, estudar a melhoria e a seletividade do processo reacional, visando a produção de AL e possíveis subprodutos de valor agregado, utilizando diferentes pré-tratamentos, catalisadores, líquidos iônicos, solventes orgânicos e várias temperaturas e tempos de reação.

## **4.2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.2.1. Matéria prima**

Os experimentos foram conduzidos com resíduos de coco (*Cocos nucifera*) obtidos em março de 2018 em Palmas - TO, após descarte comercial da matéria-prima, quando o albume líquido (água de coco) foi removido. As amostras coletadas foram secas em temperatura ambiente, em seguida, em estufa a 50 °C, trituradas em moinho de facas (tipo Wiley TE-650/1), peneiradas e armazenadas em frascos para posterior análise. Todos os ensaios foram realizados em duplicado.

## **4.2.2. Caracterização da biomassa**

### **4.2.2.1. Análise química imediata**

A biomassa foi caracterizada de acordo com os procedimentos padrão da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) para teor de umidade (ASTM D3173-87), teor de cinzas (ASTM D3174-04), matéria volátil (ASTM D3175-07) e carbono (valor calculado pela diferença) de acordo com Cai et al. (2017b).

### **4.2.2.2. Hidrólise ácida**

A determinação de carboidratos estruturais e lignina foi realizada usando os procedimentos padrão do NREL (2012), que consiste basicamente na hidrólise ácida do material com ácido sulfúrico a 72%, que é então colocada em um banho termostático a 30 ° C por 1 h, depois foram adicionados 84 mL de água e autoclavados (autoclave vertical, Phoenix) a 120 ° C por 1 h. As amostras foram filtradas sob vácuo (LT 65, Limatec, acopladas) e armazenadas, separando a fração líquida para análises de carboidratos estruturais e lignina solúvel (ASL) e o sólido para obtenção do teor de lignina insolúvel em ácido, também chamado de Klason lignina (LK).

### **4.2.2.3. Teor de lignina**

A lignina de Klason (KL) e a lignina solúvel em ácido (ASL) foram determinadas de acordo com NREL (2012). O teor de KL foi obtido pela diferença entre a diferença de resíduo insolúvel em ácido (AIR) e cinza insolúvel em ácido (AIA). Os sólidos retidos dos cadinhos filtrantes foram levados ao forno a 105 °C para análises de AIR e depois levados a um forno de mufla a 575 °C para medições de AIA. A ASL foi determinada em um espectrofotômetro UV-Vis (HACH / Alemanha, DR5000) usando o comprimento de onda de 294 nm e uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 4% (m / v) foi usada como solução de fundo (branco). A lignina total (TL) é determinada a partir da soma de KL + ASL.

### **4.2.2.4. Determinação de polissacarídeos: celulose e hemicelulose**

Para medir o componente fibroso da biomassa (hemicelulose e celulose), foi realizada a determinação da fibra em detergente neutro (FDN) e da fibra em detergente ácido (FDA). Para o teor de fibras do FDA e FDN, aproximadamente 0,6 g da amostra seca e desengordurada foram pesadas, colocadas em um saco de tecido TNT (tecido não tecido), digeridas ao digestor

de fibras Marconi® MA-444 / CI e colocadas em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1,25% e NaOH a 1,25% respectivamente, a 90 °C. Após a digestão, as amostras foram secas em estufa a 105 °C até atingir peso constante (AOAC, 1995). O teor de umidade livre de umidade da hemicelulose foi estimado pela diferença entre o FDN e o FDA.

#### 4.2.3. Pré-tratamentos

A biomassa de coco-verde foi submetida a três pré-tratamentos (Tabela 1) a fim de aumentar a sua susceptibilidade a síntese de AL e consequentemente aumentar seu rendimento.

**Tabela 1.** Métodos de pré-tratamentos da biomassa de coco.

Pré-tratamento	Método	Temperatura	Tempo	Volume
Extração aquosa	Soxhlet	100 °C	12h	100 mL
Solução ácida H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1% (v/v)	Autoclave	121 °C	1h 30min	10 mL
Solução básica de NaOH 2% (v/v)	Autoclave	121 °C	1h 30min	10 mL

Após a autoclavagem, a fração sólida foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada até atingir pH cinco para solução ácida (BRIENZO et al., 2014) e pH 7 para solução alcalina (MONTE et al., 2010), em seguida, as biomassas pré-tratadas foram secas em estufa a 45 °C por 12h e então armazenadas até análise posterior. O rendimento da biomassa pré-tratada recuperada (RY %) foi calculado a partir da Equação (1), de acordo com Weerachanchai e Lee (2014).

$$RY(\text{peso } \%) = \frac{\text{Massa de biomassa pré-tratada (g)}}{\text{Massa de biomassa bruta (g)}} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Realizado os pré-tratamentos, as amostras foram hidrolisadas em solução de HCl a 4,5%, durante 3 h a uma temperatura de 180 °C, por ter apresentado melhor rendimento para AL.

#### 4.2.4. FTIR

A análise espectroscópica no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada na biomassa *in natura* e pré-tratada (item 4.2.3). Os espectros foram obtidos com leitura direta da amostra no espectrômetro Agilent Cary 630 FTIR no intervalo de comprimento de onda de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>, com incremento de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras para cada amostra. O



acessório utilizado foi ATR Diamond (Reflectância Total Atenuada) com reflexão única. Dois espectros foram coletados para cada amostra e o espectro médio foi utilizado para análise dos dados.

#### 4.2.5. Determinação de monossacarídeos: glicose, xilose e arabinose

Os monossacarídeos (glicose, xilose e arabinose) presentes no hidrolisado foram analisados usando um instrumento de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) PerkinElmer Série 200. Utilizou-se uma coluna Phenomenex Rezex ROA-Ácido Orgânico H + (8%) e o detector de índice de refração Shimadzu RID-10A. O volume de injeção foi de 20 µL e a temperatura foi mantida a 60 °C. A fase móvel utilizada foi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 mM) com um fluxo de 0,6 mL.min<sup>-1</sup>. Todos os açúcares foram separados em um tempo de execução isocrático de 22 min. As concentrações de glicose, xilose e arabinose foram identificadas usando os tempos de retenção dos padrões D-glicose (Sigma-Aldrich, PA), xilose (Sigma-Aldrich, ≥ 99% de pureza) e arabinose (Sigma-Aldrich, ≥ 98% de pureza), calculado usando curvas de calibração de 6 pontos (R<sup>2</sup> > 0,99).

As concentrações dos açúcares monoméricos (hexoses e pentoses) foram determinadas a partir da Equação (2), apresentada por Lu et al. (2012). Para os açúcares C-5 (xilose e arabinose) foi utilizado uma correção de 0,88 (ou 132/150) e para os açúcares C-6 (glicose, galactose e manose) uma correção de 0,90 (ou 162 / 180) de acordo com os métodos NREL (2012).

$$\text{Teor de Açúcares (\%)} = \frac{\text{Açúcar monomérico} \times v \times F}{m} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde, *açúcar monomérico* é a concentração em (g/L) de hexose ou pentose; *m* é massa da biomassa utilizada (g); *v* é o volume de líquido de hidrólise ácida (L); *F* é o fator de correção.

#### 4.2.6. Síntese de ácido levulínico

##### 4.2.6.1. Ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

As experiências foram conduzidas usando HCl a 4,5% (v / v) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 5% (v / v) como catalisadores ácidos. As amostras foram submetidas a diferentes condições de reação quanto ao tempo (65 min, 90 min e 180 min) e temperatura (120 °C, 140 °C, 160 °C e 180 °C). Um grama (1g) de biomassa foi colocado no copo de Teflon (PTFE) e misturado a 50 mL das soluções e

colocado em um forno e / ou autoclave para obter a temperatura de reação desejada. A temperatura máxima de operação para o copo de Teflon (PTFE) foi de até 160 ° C; portanto, as reações de 180 °C foram conduzidas em banho de óleo usando um agitador de placa magnética (Fisatom 752A).

#### **4.2.6.2. Líquido iônico (LI)**

A conversão de LA foi testada usando 1-n-butil-3-metil-imidazol líquido iônico ([BMIM] [Br]), preparado pela reação de bromobutano e 1-metimidazol com referência à metodologia de Dharaskar et al. (2016). Foram adicionados 750 mg de [BMIM] [Br], seguidos pela adição de 25 mg de biomassa e 75 mg de H<sub>2</sub>O a 100 ° C por 3 h (KHAN et al., 2018a). Após a síntese, os tubos foram mantidos em banho de gelo para finalizar a reação.

#### **4.2.6.3. Síntese bifásica**

Uma quantidade de biomassa igual a 10 mg foi colocada em um tubo de micro-digestor contendo solvente diclorometano orgânico (DCM) (mantendo a razão aquosa/DCM de 1:5) e HCl a 4,5% (v/v). O tubo foi firmemente vedado para evitar qualquer vazamento de solvente após a adição da barra de agitação magnética. A reação foi conduzida em um banho de óleo a 180 °C por 3 h usando um agitador magnético de placa quente (KUMAR et al., 2018). Após a reação, a fase orgânica foi coletada e analisada em HPLC.

#### **4.2.7. Determinação de ácido levulínico e furânico**

Os padrões para LA, furfural e 5-HMF foram adquiridos na Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA). As concentrações destes compostos foram calculadas utilizando curvas de calibração de 6 pontos ( $R^2 > 0,99$ ) da solução padrão (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$  de pureza). Todos os produtos químicos são de grau analítico e utilizados sem purificação adicional.

As amostras foram previamente diluídas e filtradas através de um filtro de seringa de PVDF de 0,22  $\mu\text{m}$  e a água utilizada foi purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). A fase móvel utilizada nos dois métodos cromatográficos foi o ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5mM) com um fluxo de 0,6 mL.min<sup>-1</sup>. O volume injetado foi de 20  $\mu\text{L}$  e as temperaturas da coluna foram mantidas em 60 °C e 50 °C, respectivamente para os métodos A e B, descritos abaixo.

Método A: As concentrações de LA das amostras obtidas pela metodologia HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram determinadas por HPLC (Dionex Ultimate 3000), com uma coluna RPM Phenomenex Rezex, conectada em série com um detector de índice de refração (Modelo RID-10A).

Método B: As concentrações das amostras obtidas utilizando as metodologias de líquido iônico [BMIM] [BR] e DCM foram determinadas por HPLC usando uma coluna aminex HPX-87H, acoplada a um conjunto de matrizes de diodos DAD 3000 e detector de índice de refração, RI-101 (Shodex).

Foi utilizado um instrumento Shimadzu 20AT Prominence para determinar as concentrações de 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) e furfural (FF). Foi utilizada uma coluna de RPM (Phenomenex® Rezex) (tamanho de partícula de 8 µm, faixa de pH neutro, altura de 300 mm e largura de 7,8 mm). A fase móvel consistiu em 15:85 acetonitrila: água. Os parâmetros consistiram em temperatura a 80 °C, vazão de 0,850 mL / min e volume de injeção de 10 µL. O detector usado foi de matriz de diodos (DAD). O tempo total de execução foi de 18 min.

#### 4.2.8. Rendimento de bioprodutos

Os rendimentos de AL foram calculados de acordo com Tiong et al. (2019) usando a Equação (3). Os rendimentos de HMF e furfural foram calculados de acordo com Cai et al. (2017a) usando as Equações (4) e (5).

$$\text{Rendimento de AL (\%)} = \frac{[\text{concentração de AL (ppm)} \cdot \text{volume de líquido (mL)}] / 116}{\text{mg de celulose}/162} * 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\text{Rendimento de HMF (\%)} = \frac{[\text{concentração de HMF (ppm)} \cdot \text{volume de líquido (mL)}] / 126}{\text{mg de celulose}/162} * 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

$$\text{Rendimento de FF (\%)} = \frac{[\text{concentração de FF (ppm)} \cdot \text{volume de líquido (mL)}] / 96}{\text{mg de hemicelulose}/132} * 100 \quad \text{Eq. (5)}$$

#### 4.2.9. Balanço econômico

A análise econômica foi aplicada para estimar a viabilidade econômica do processo de produção dos bioprodutos, sem preocupação com a realidade industrial, muito variável e dependente de vários fatores. Considerou-se apenas o custo de fabricação durante a síntese da biomassa, incluindo os reagentes, matéria-prima disponível e desconsiderando o consumo de

energia elétrica e água. A receita consiste na venda dos produtos (AL, HMF e FF) a partir dos rendimentos obtidos, baseada no fluxo de caixa de entradas e saídas (*output-Input*) assumindo o valor de mercado atual (BEVILAQUA, 2010).

#### 4.2.10. Análise estatística

A fim de comparar estatisticamente os teores de açúcares monoméricos obtidos durante o processo de síntese, antes e após, os pré-tratamentos, aplicou-se o teste t de Student, com  $p \leq 0,05$  considerado estatisticamente significativo. Os desvios padrões foram aceitos apenas se inferiores a 1%, caso contrário, as análises foram repetidas. Todos os gráficos e figuras ilustrativas foram criadas no programa Origin 8.0 (*OriginLab Corporation, U.S.A., 2012*).

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1. Caracterização da biomassa

##### 4.3.1.1. Análise química imediata

A caracterização físico-química da biomassa lignocelulósica é fundamental para o estudo da rota tecnológica de reutilização de resíduos. Segundo McKendry (2002), essas propriedades são importantes parâmetros de tomada de decisão em relação ao processo de conversão e a qualquer processamento subsequente de biomassa como fonte de energia. A umidade, a cinza, a matéria volátil e o carbono fixo foram determinados e comparados com outros trabalhos da literatura, como mostra a Tabela 2.

**Tabela 2:** Análise química imediata de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Parâmetros (%)				Literatura
	Umidade	Cinzas	MV <sup>(1)</sup>	CF <sup>(2)</sup>	
Casca do coco	5,22 ± 0,02	2,82 ± 0,04	90,78 ± 0,28	1,18 ± 0,01	Este estudo
Coco	9,56 ± 2,29	1,41 ± 0,72	88,9 ± 3,22	9,76 ± 3,16	Rambo et al. (2020a)
Cascas de coco	10,5	0,80	71,1	17,60	Yahaya et al. (2019)
Casca de coco verde	6,14	2,34 ± 0,11	*	*	Gonçalves et al. (2015)
Fibra de coco	*	8,10	80,90	11,00	Liu et al. (2013)
Cascas de coco	10,53	0,74	78,30	20,96	Guo et al. (2009)

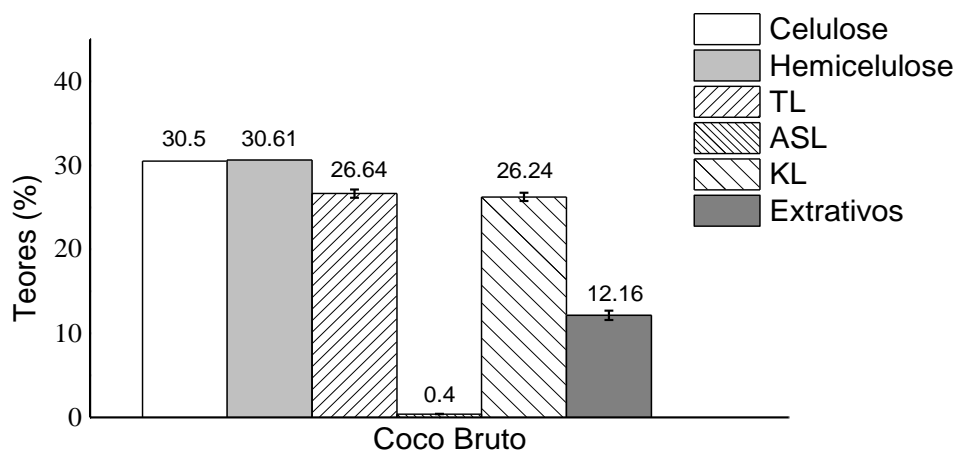
**Legenda:** <sup>(1)</sup> MV: Teor de Materiais Voláteis; <sup>(2)</sup> CF: Carbono Fixo; \*Dados ausentes.

Analisando a composição imediata da biomassa, observa-se que o resíduo é formado principalmente por materiais voláteis (VMC), com teores acima de 90%. McKendry (2002) ressalta que esse percentual fornece informações sobre a facilidade com que as biomassas podem ser convertidas em insumos de energia através de processos termoquímicos. Segundo Chouhan Singh e Sarma (2013), o conteúdo volátil de matéria implica em um aumento na quantidade de produção de bio-óleo via pirólise. Baixa umidade (cerca de 6%) e teor de cinzas (cerca de 2,82%) podem significar um maior rendimento na produção de bioprodutos, um aumento na eficiência do processo e evitar reações secundárias durante a hidrólise.

#### 4.3.1.2. Análise majoritária

Analisando a composição química do coco encontrada neste estudo (Figura 1), pode-se observar que os valores encontrados de celulose, hemicelulose e lignina estão próximos dos intervalos descritos na literatura por Araújo Padilha et al. (2019) e Samanta et al. (2018) no qual obtiveram porcentagens de 28-39% de celulose, 30-32% de lignina e 24-29% de hemiceluloses. A amostra estudada tem o potencial de proporcionar altos rendimentos de AL, uma vez que possuem teor de celulose acima de 30%. O alto teor de hemicelulose (> 30%) também é útil para promover a formação de possíveis subprodutos, como compostos furânicos.

**Figura 1.** Composição química majoritária do resíduo de coco-verde.



TL (Lignina Total); ASL (lignina Solúvel em ácido); KL (Lignina de Klason)

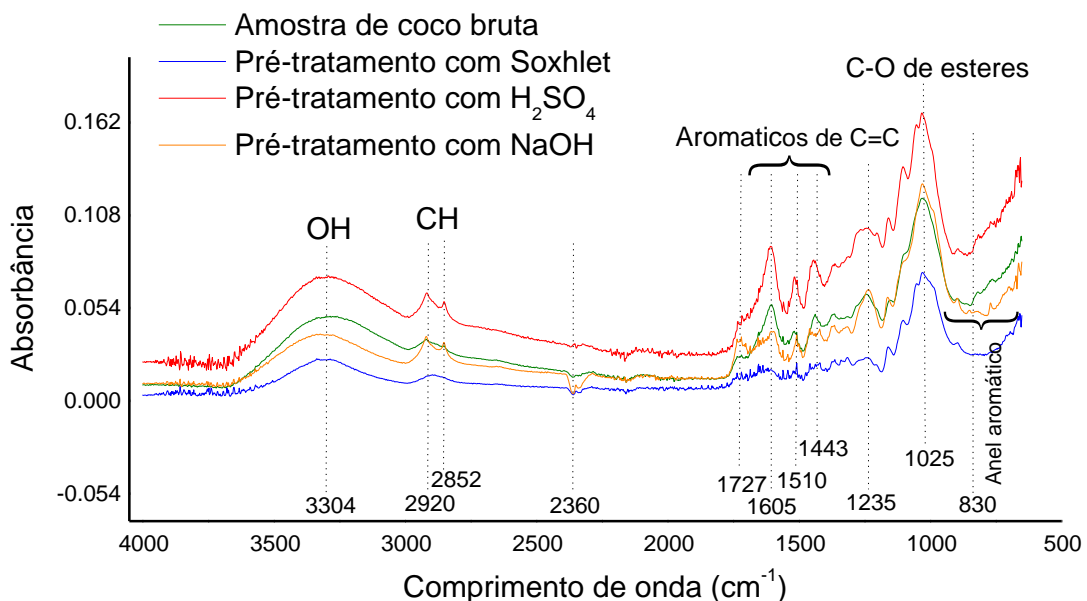
**Legenda:** TL: lignina total; ASL: lignina solúvel em ácido; KL: Klason lignin. **Fonte:** Compilação do autor.

Os baixos níveis de extrativos também são importantes, pois evitam a ocorrência de reações paralelas, afetando a seletividade do processo (RAMBO et al., 2017). Quanto ao conteúdo de lignina na biomassa do coco, o uso de resíduos após a hidrólise pode ser uma fonte interessante de biocarvão (RAMBO et al., 2020b).

#### 4.3.2. Análise infravermelha por transformada de Fourier (FTIR)

A análise por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi usada para investigar os efeitos dos pré-tratamentos nos grupos funcionais da biomassa de coco (brutos e pré-tratados), e os espectros são mostrados na Figura 2.

**Figura 2.** Identificação dos grupos funcionais por espectroscópica no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da biomassa de coco (bruta e pré-tratadas).



**Fonte:** Compilação do autor.

Na Figura 2, é possível observar bandas características na região entre 3800 e 2700  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações OH e CH (CASTILLA-CABALLERO et al., 2020). Os espectros mostraram picos acentuados distintos em 2920 e 2852  $\text{cm}^{-1}$  devido ao aumento no domínio amorfo correspondente à vibração de C-H em amostras pré-tratadas com NaOH e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

O pico de 1727 a 1630  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao grupo carbonil (C = O) das hemiceluloses e lignina, segundo Khan et al. (2018b). De acordo com Okenwa Ufodike et al. (2019) esse pico corresponde a estruturas da molécula de hemicelulose, nas quais se percebe uma redução dessa

banda para uma amostra pré-tratada com NaOH e Soxhlet, o que provavelmente levou à solubilização da hemicelulose e, conseqüentemente, à aumento do teor de açúcar C-5 (xilose e arabinose) observado na Figura 3.

Houve uma pequena redução na intensidade da banda de 1605 para 1510  $\text{cm}^{-1}$  (vibração de alongamento C = C) associada à posição da banda de lignina para amostras pré-tratadas de Soxhlet, o que reflete a deslignificação (WU et al. 2015). Há uma redução substancial no pico de nitidez em 1235  $\text{cm}^{-1}$  (alongamento C-O da hemicelulose), indicando a remoção da massa hemicelulósica (SAMANTA et al., 2018). Esta diminuição é devida à quebra da ligação do éster em lignina e hemicelulose após tratamentos aplicados (extração aquosa e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

A região espectral de FTIR de 1800 a 800  $\text{cm}^{-1}$  é característica das estruturas de celulose e lignina. As bandas de 1025  $\text{cm}^{-1}$  e 890  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao trecho CH<sub>2</sub> e C-O-C, respectivamente, da molécula pulpar, que são muito sensíveis à quantidade de celulose cristalina e amorfa (KHAN et al., 2018b). É possível observar bandas características na região de 830  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração C-H fora do plano, provavelmente de estruturas de R<sub>2</sub>C = CHR da molécula de lignina. Observa-se que não houve alterações significativas nessa região em nenhuma das amostras pré-tratadas quando comparadas à amostra bruta, o que significa que parte da lignina não foi removida eficientemente após os pré-tratamentos.

#### 4.3.3. Ácido levulínico

O maior rendimento de AL neste estudo foi de 43,85%, utilizando biomassa sem pré-tratamento, HCl 4,5% (v / v) durante 3 h de reação a 180 °C sob banho de óleo (Tabela 3). De acordo com Lappalainen e Dong (2019), a conversão da biomassa lignocelulósica em AL requer altas temperaturas, geralmente 180 ° C ou mais. Embora exigindo altas temperaturas, o pico cromatográfico de LA foi observado em reações com temperaturas abaixo de 180 °C nos ensaios 1, 2, 3 e 6 (Tabela 3).

Como coprodutos desse processo, compostos furânicos como 5 hidroximetilfurfural (HMF) e furfural (FF) também foram determinados no hidrolisado, com rendimentos de 13,35% (0,0623 g L<sup>-1</sup>) e 4,0% (0,0176 g L<sup>-1</sup>), respectivamente. Já foi demonstrado que o furfural é mais vulnerável às reações de polimerização do que o ácido levulínico, o que explica seu baixo rendimento nessa reação (SWEYGERS et al., 2017).

Para amostras hidrolisadas com HCl 4,5% (v/v) ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5% (v/v) sob pressão (autoclave e copo de Teflon) a 160 °C por 90 min, foram obtidos rendimentos de 34,45% e 24,06% dos valores teóricos para LA, respectivamente. O HCl provou ser um conversor

catalítico mais eficiente que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , certamente devido ao tempo de reação e às condições de temperatura mantidos durante a síntese do AL, que resultaram na degradação de parte da glicose devido ao poder desidratante do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (GUAN et al., 2020).

De acordo com a literatura, Liang et al. (2018) encontraram rendimentos de 19,7-54,4% para a espiga de milho; Lopes et al. (2020) e Schmidt et al. (2017) encontraram rendimentos de 7,5 mol% e 67,7 mol%, respectivamente, para o bagaço de cana; Fleig et al. (2018) encontraram rendimentos de 60,6 mol% em experimentos com casca de arroz. Até então, nenhum estudo utilizando resíduo de coco verde para a produção de AL foi encontrado na literatura.

**Tabela 3.** Resultados para o processo de conversão da produção de AL.

Ensaio	Condições					Concentração (g.L <sup>-1</sup> )	Rendimento (%)
	Catalisador	Método	Temp. (°C)	Tempo (min)	Volume (mL)		
1	HCl 4,5% (v/v)	Autoclave	120	65	50	0,081	18,85
2		Teflon (PTFE)	140	90		0,016	3,72
3			160	90		0,148	34,45
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 % (v/v)	Autoclave	120	65	50	*	*
5		Teflon (PTFE)	140	90		*	*
6			160	90		0,103	24,06
7	HCl 4,5% (v/v)	Banho de óleo	180	180	50	0,851	43,85
8	Pré-tratamento H <sub>2</sub> O (Soxhlet)					0,023	1,07
9	Pré-tratamento NaOH (2%)					0,047	2,19
10	Pré-tratamento H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1%)					0,027	1,26
11	HCl 4,5% (v/v) + 1:5 (H <sub>2</sub> O:DCM)	Banho de óleo	180	180	10	*	*
12	[BMIM][Br]					100	180

**Legenda:** Temp.: temperatura; \*Picos cromatográficos não foram detectáveis.

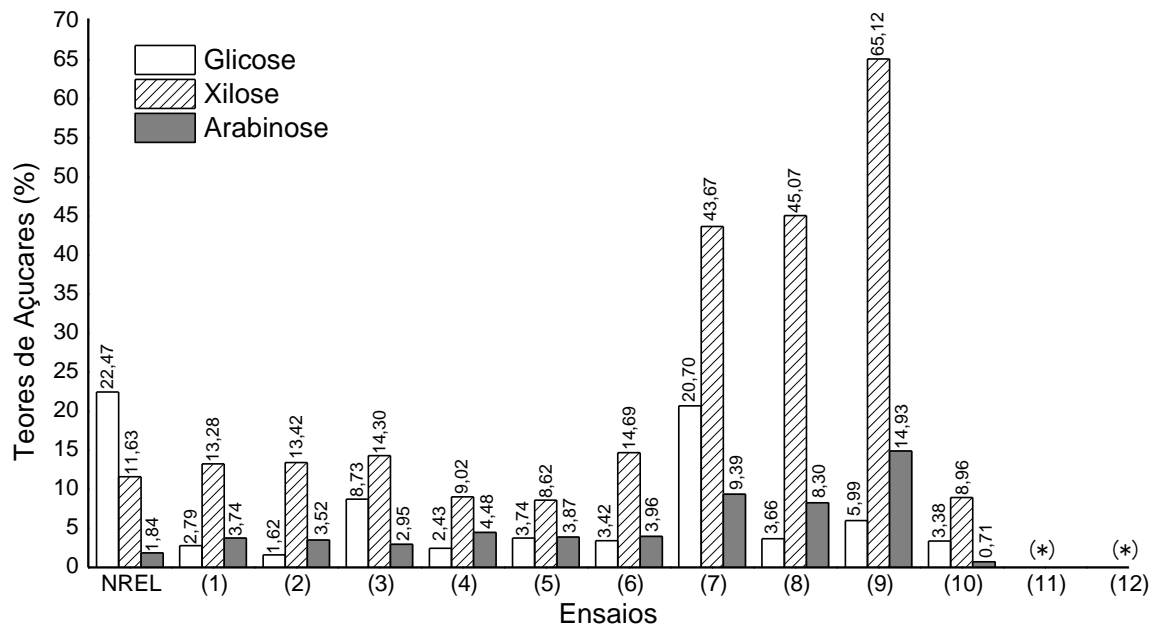
Analisando o efeito dos pré-tratamentos (ensaio 8, 9, 10) utilizados, pode-se concluir que nenhum apresentou vantagens para o processo de produção de AL (Tabela 3). No entanto, as amostras pré-tratadas com NaOH 2% e extração aquosa (Soxhlet) proporcionaram aumentos significativos na conversão de xilose ( $p = 0,024$ ) e arabinose ( $p = 0,049$ ), quando comparadas ao método NREL (Figura 3). O pré-tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 1% não teve efeito positivo em nenhum dos processos.

Esses resultados sugerem que os pré-tratamentos aplicados à biomassa (ensaio 8 e 9) foram capazes de solubilizar a maior parte da hemicelulose, aumentando o teor de pentoses. No



entanto, o pré-tratamento com ácido (teste 10) resultou em uma degradação indesejável de celulose e hemicelulose (reação peering ou degradação oxidativa), reduzindo assim o conteúdo de glicose, xilose e arabinose (AN et al., 2019). Observe que, independentemente da etapa de pré-tratamento, a severidade das condições da reação, tempo (180 min) e temperatura (180 °C) foram suficientes para degradar a celulose e hemicelulose presentes na matéria-prima (teste 7).

**Figura 3.** Teores de açúcares monoméricos (glicose, xilose e arabinose) dos hidrolisados obtidos nos processos de conversão de ácido levulínico (AL).



**Legenda:** (\*) O teor de açúcar não foi quantificado. **Fonte:** Compilação do autor.

Entre os pré-tratamentos, a melhor recuperação de biomassa foi obtida por extração aquosa (85,47%), seguida por NaOH (78,14) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (68,83%). Segundo Gonzales et al. (2016), os baixos rendimentos de biomassa recuperados não fornecem uma amostra razoável para fins de hidrólise e estão diretamente relacionados à recuperação de açúcar e à formação de subprodutos inibidores.

A presença de AL nas amostras hidrolisadas com líquido iônico (IL) e solvente orgânico não foi detectada (ensaios 11 e 12). Esses resultados sugerem que as temperaturas da reação não eram adequadas para a conversão de celulose em AL, sendo insuficientes no ensaio 12 e superiores no ensaio 11. O mesmo fenômeno foi relatado por Ramli e Amin (2014) para a conversão de celulose usando zeólitos Fe / HY com BR [BMIM], no qual, a uma temperatura de 100 °C, o rendimento foi mantido quase constante e, a temperaturas  $\geq 120$  °C, o uso de BR [BMIM], pode aumentar a síntese de AL em até 30%.

Por outro lado, Liu et al. (2018) mostraram que o rendimento de AL diminuiu levemente em temperaturas acima de 180 °C na primeira hora de reação, indicando uma reação mais rápida quando em temperaturas elevadas. Kim et al. (2020) obtiveram rendimentos de AL de 47% (p / p%), em um sistema bifásico de 1,2-dicloroetano (DCE) - água, a partir de grãos de café, à temperatura de 180 °C.

#### **4.3.4. Análise econômica aproximada**

Atualmente, as cascas de coco-verde são compradas a R\$ 0,30/Kg (MFRural, 2020). Considerando que são descartados 1,8 milhões de toneladas de coco ao ano no Brasil (BRASIL, 2019), a venda desse resíduo a uma biorrefinaria, poderia gerar uma receita de R\$ 540.000,00 para produtores e comerciantes, inseridos na cadeia agroindustrial do coco. Além disso, pode ampliar o campo de atuação de um grupo já existente em nossa sociedade: o de catadores de material reciclável e reutilizável (COSTA et al., 2006).

Em biorrefinarias a métrica social quantitativa mais consistentemente usada é o número de empregos locais criados (MARTINKUS et al., 2019). Por se tratar de uma atividade simples, onde não é necessário mão-de-obra qualificada, a coleta e venda desse resíduo, vista a receita gerada, poderia beneficiar 516 trabalhadores que se encontra fora do mercado de trabalho, com um salário mínimo de R\$ 1.045,00 conforme estabelecido pela Lei N° 14.013, de 10 de junho de 2020.

Em uma biorrefinaria, o processo de produção do AL, também permite agregar maior valor econômico a essa biomassa (tabela 4). Em nossas condições de trabalho, o máximo valor encontrado para o rendimento mássico de AL foi de 2,97 g% (m/m), podendo-se estimar que, 1 tonelada de casca de coco, pode produzir 148,92 Kg de AL. O valor comercial do AL com pureza  $\geq 97\%$  na Sigma-Aldrich chega a US\$ 70,00/kg (1US\$=5,20R\$), (www.sigmaaldrich.com), podendo-se produzir AL com valor agregado de R\$ 54.206,88.

Ainda, como co-produtos deste processo, tem-se o 5-HMF e o FF, com rendimento mássico de 0,21% (m/m) e 0,06% (m/m), podendo-se assim produzir 10,5 kg de HMF e 2,96 kg de FF a partir de 1 t de casca de coco. O valor comercial do HMF com pureza  $\geq 99\%$  e do FF  $\geq 99\%$ , chega a US\$ 5.920,00/kg e US\$ 117,00/kg, (www.sigmaaldrich.com), podendo resultar em uma receita de R\$ 323.232,00 e R\$ 1.800,86, respectivamente.

**Tabela 4.** Balanço econômico aproximado para o rendimento máximo encontrado de AL, HMF e FF, a partir das cascas de coco-verde.

PARÂMETROS	SAÍDA		ENTRADA		
	Cascas de coco	HCl <sup>(1)</sup>	AL	HMF	FF
Concentração	-	4,5% (v/v)	0,85 g.L <sup>-1</sup>	0,06 g.L <sup>-1</sup>	0,017 g.L <sup>-1</sup>
Quantidades processadas	1 t	450 L <sup>(2)</sup>	148,92 Kg	10,5 Kg	2,96 Kg
Valores (R\$)	500,00	85.176,00	54.206,88	323.232,00	1.800,86
<b>Saldo total (Output-Input) = R\$ 293.563,74</b>					

**Legenda:** (1) concentrado; (2) US\$ 36,40/L.

Cabe ressaltar que os produtos se encontram sem uma emulsão e que para atingir esses valores, necessitam de etapas de separação e purificação, o que encarece o custo do processo, e por isso, o valor aqui apresentado é apenas uma ideia inicial.

Em síntese, o aproveitamento do resíduo de coco-verde, se apresenta como uma alternativa para destinação do resíduo gerado na industrialização e consumo da água de coco (MATTOS et al., 2011). O uso sustentável dessa biomassa associado a melhoria da qualidade tecnológica, no conceito de biorrefinaria, contribui para o avanço da sua cadeia agroindustrial, que se estender desde o setor agrícola até a indústria química (BONAMONE et al., 2019).

Ainda que, o principal objetivo da indústria do processamento de coco-verde seja econômico, a questão social, mesmo que implícita, surge com força de expressão própria, que se revela como uma política eco-eficiente e sócio-ambientalmente responsável, potencial de geração de oportunidades de trabalho e renda e, por conseguinte, contribuindo para o desenvolvimento econômico local (SENHORAS, 2004).

#### 4.4. CONCLUSÃO

A caracterização físico-química da biomassa de coco revelou o potencial desse resíduo nas biorrefinarias, servindo como precursor de compostos de alto valor agregado. A produção de AL a partir desta biomassa é uma alternativa promissora para reduzir os resíduos gerados na cadeia produtiva, além de contribuir para o desenvolvimento sustentável, mitigando um passivo ambiental. Apesar de esperar uma resposta positiva, o líquido iônico- [BMIM] Br, solvente orgânico e pré-tratamentos aplicados à biomassa não foram eficientes para alcançar melhor rendimento de LA. Os resultados sugerem que a produção de AL pode ser uma opção viável para a valorização industrial do resíduo de coco, podendo gerar emprego e renda.

#### 4.5. REFERÊNCIAS

ALALWANA, H.A.; ALMINSHIDB, A.H.; ALJAAFARIC, H.A.S. Promising evolution of biofuel generations. Subject review. **Renewable Energy Focus**, Volume 28, Number 00, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.12.006>.

American Society for Testing and Materials – ASTM International. **ASTM D 3173-87**. Standard method for determination of moisture content in biomass; 2003.

American Society for Testing and Materials – ASTM International. **ASTM D 3174-04**. Standard method for ash in the analysis sample of coal and coke; 2004.

American Society for Testing and Materials – ASTM International. **ASTM D 3175-07**. Standard method for volatile matter in the analysis sample of coal; 2007.

AN, S. et al. Combined dilute hydrochloric acid and alkaline wet oxidation pretreatment to improve sugar recovery of corn stover. **Bioresource Technology**, 271, p. 283–288, 2019. Doi: 10.1016/j.biortech.2018.09.126

Association Of Official Analytical Chemists (A.O.A.C.). Methods of analysis of the Association of official Analytical Chemists. 12 ed., Washington. 1995. 1994.1094 p.

AVELINO GONÇALVES F.; DOS SANTOS E.S.; DE MACEDO, G.R. Use of cultivars of low cost, agroindustrial and urban waste in the production of cellulosic ethanol in Brazil: A proposal to utilization of microdistillery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 50, p. 1287–1303, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2015.05.047.

BADGUJAR, K.C.; BADGUJAR, V.C.; BHANAGE, B.M. A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid. *Fuel Processing Technology*, 197, 106213, 2020. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106213.

BADGUJAR, K.C.; WILSON, L.D.; BHANAGE, B.M. Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: Current scenario, opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 102, p. 266–284, 2019.

BENASSI, A.C.; RUGGIERO, C.; MARTINS, A.B.G.; DA SILVA, J.A.A. Caracterização biométrica de frutos de coqueiro, *Vocos nucifera L.* variedade anã-verde, em diferentes estádios de desenvolvimento. **Revista Brasileira de Fruticultura**, 29(2), p. 302-307. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-29452007000200022>.

BEVILAQUA, D.B.; RAMBO, M.K.D.; CARDOSO, A.L.; RIZZETTI, T.M.; MARTINS, A.F. Cleaner production: levulinic acid from rice husks. **Journal of Cleaner Production**, 47, p. 96-101, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.01.035>.

BONAMONE, M.B.; GONÇALVES, M.F.S.; LIMA, C.V.H.; BARBOSA, F.B.M.H. Logística reversa do resíduo de coco verde – uma abordagem sobre possibilidades de reaproveitamento. *LOGS – Logística e Operações Globais Sustentáveis*, ISSN 2674-7928. São Paulo, v. 1, n. 1, p. 198-220, 2019. DOI: 10.5935/2674-7928/LOGS.v1n1p198-220.

BRASIL. Lei Nº 14.013/2020 - " Dispõe sobre o valor do salário-mínimo a vigorar a partir de 1º de janeiro de 2020; e dá outras providências". Brasília, 10 de junho de 2020. Publicação DOU, em 12/06/2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). Bottlenecks of sisal, mallow, piassava, coconut, silk and bamboo cultures: a brief overview to guide a governance proposal. **Sectorial Chamber of Natural Fibers - CSFN / MAPA**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br>. Acesso: maio de 2020.

BRIENZO, M.; FERREIRA, S.; VICENTIM, M.P.; DE SOUZA, W.; SANT'ANNA, C. Comparison Study on the Biomass Recalcitrance of Different Tissue Fractions of Sugarcane Culm. *BioEnergy Research*, 7(4), p. 1454–1465, 2014. DOI: 10.1007/s12155-014-9487-8.

CAI, C.; LIU, Q.; TAN, J.; WANG, T.; ZHANG, Q.; MA, L. Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural using Inorganic Acidic Catalysts in the Presence of Pressurized Water Steam. *BioResources*, 12(1), 2017a. DOI: 10.15376/biores.12.1.1201-1215.

CAI, J.; HE, Y.; YU, X.; BANKS, S.W.; YANG, Y.; ZHANG, X.; BRIDGWATER, A.V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, p. 309–322, 2017b. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.072.

CASTILLA-CABALLERO D. et al. Experimental data on the production and characterization of biochars derived from coconut-shell wastes obtained from the Colombian Pacific Coast at low temperature pyrolysis. *Data in Brief*, 28, 104855, 2020. DOI: 10.1016/j.dib.2019.104855.

CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), p. 1462–1476, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2011.11.035.

CHOUHAN SINGH, A.P.; SARMA, A.K. Critical analysis of process parameters for bio-oil production via pyrolysis of biomass: a review. *Recent Pat Eng*, 7, p. 98–114, 2013.

CHOWDHURY, H.; LOGANATHAN, B.; 3rd generation biofuels from microalgae: A review. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2019. DOI: 10.1016/j.cogsc.2019.09.003.

COSTA, A.C.S.; LIMA, G.B.A.; DIAS, J.C. Estratégias de reutilização de resíduos: o caso do projeto coco verde. **XIII SIMPEP** - Bauru, SP, Brasil, 06 a 08 de novembro de 2006.

DE ARAÚJO PADILHA, C.E.; DA COSTA NOGUEIRA, C.; SOUZA, D.F.S.; DE OLIVEIRA, J.A.; DOS SANTOS E.S. Valorization of green coconut fibre: Use of the black liquor of organosolv pretreatment for ethanol production and the washing water for production of rhamnolipids by *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27583. *Industrial Crops and Products*, 140, 111604, 2019. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111604.

DHARASKAR, S.A.; WASEWAR, K.L.; VARMA, M.N.; SHENDE, D.Z.; YOO, C. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

for extractive desulfurization of liquid fuel. **Arabian Journal of Chemistry**, 9(4), p. 578–587, 2016. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.09.034.

DONG, C. et al. New Generation Urban Biorefinery toward Complete Utilization of Waste Derived Lignocellulosic Biomass for Biofuels and Value-Added Products. **Energy Procedia**, 158, p. 918–925, 2019. DOI: 10.1016/j.egypro.2019.01.231.

FANG, Q.; HANNA, M. Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum. **Bioresource Technology**, v.81, p.187-192, 2002.

FLEIG, O.P.; LOPES, E.S.; RIVERA, E.C.; MACIEL FILHO, R.; TOVAR, L.P. Concept of rice husk biorefining for levulinic acid production integrating three steps: Multi-response optimization, new perceptions and limitations. **Process Biochemistry**, 65, p. 146–156, 2018. DOI: 10.1016/j.procbio.2017.11.015.

FAOSTAT - Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). **World Production/Crops**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/?#data/QC>. Acesso: maio de 2020.

GO, A.W.; CONAG, A.T.; IGDON, R.M.B.; TOLEDO, A.S.; MALILA, J.S. Potentials of agricultural and agro-industrial crop residues for the displacement of fossil fuels: A Philippine contexto. **Energy Strategy Reviews**, 23, p. 100–113, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.esr.2018.12.010>.

GONÇALVES, F.A.; RUIZ, H.A.; DOS SANTOS, E.S.; TEIXEIRA, J.A.; DE MACEDO, G.R. Bioethanol production from coconuts and cactus pretreated by autohydrolysis. **Industrial Crops and Products**, 77, p. 1–12, 2015. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.06.041.

GONZALES, R.R.; SIVAGURUNATHAN, P.; KIM, S.-H. Effect of severity on dilute acid pretreatment of lignocellulosic biomass and the following hydrogen fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 41(46), p. 21678–21684, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.198.

GONZÁLEZ-GARCIA, S.; GULLÓN, B.; RIVAS, S.; FEIJOO, G.; MOREIRA, M.T. Environmental performance of biomass refining into high-added value compounds. **Journal of Cleaner Production**, 120, p. 170–180, 2016. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.02.015.

GOYAL, H.B.; SAXENA, R.C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.12, p.504–517, 2008.

GUAN, C.Y.; CHEN, S.S.; LEE, T.H.; YU, C.P.; TSANG, D.C.W. Valorization of biomass from plant microbial fuel cells into levulinic acid by using liquid/solid acids and green solvents. **Journal of Cleaner Production**, 260, 121097, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121097.

GUO, S. et al. Effects of CO<sub>2</sub> activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. **Applied Surface Science**, 255(20), p. 8443–8449, 2009. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.05.150.

HAMELINCK, C.N.; HOOIJDONK, G.V.; FAAIJ A.P. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy**, 28(4), p. 384–410, 2005. DOI: 10.1016/j.biombioe.2004.09.002.

HASSAN, S.S.; WILLIAMS, G.A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, 262, p. 310–318, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.04.099.

KANG, S.; FU, J.; ZHANG, G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 94, p. 340–362, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.06.016.

KHAN, A.S. et al. Dicationic ionic liquids as sustainable approach for direct conversion of cellulose to levulinic acid. **Journal of Cleaner Production**, 170, p. 591–600, 2018a. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.103.

KHAN, A.S. et al. Efficient conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid using acidic ionic liquids. **Carbohydrate Polymers**, 181, p. 208–214, 2018b. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.10.064.

KIM, B.; YANG, J.; KIM, M.; LEE, J.W. One-pot selective production of levulinic acid and formic acid from spent coffee grounds in a catalyst-free biphasic system. **Bioresource Technology**, 122898, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122898.

KUMAR, S. et al. Improved levulinic acid production from agri-residue biomass in biphasic solvent system through synergistic catalytic effect of acid and products. **Bioresource Technology**, 251, p. 143–150, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.12.033.

KUMAR, K.; PATHAK, S.; UPADHYAYULA, S. 2nd generation biomass derived glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid catalyzed by ionic liquid and transition metal sulfate: Elucidation of kinetics and mechanism. **Journal of Cleaner Production**, 120292, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120292.

LAPPALAINEN, K.; DONG, Y. Simultaneous production of furfural and levulinic acid from pine sawdust via acid-catalysed mechanical depolymerization and microwave irradiation. **Biomass and Bioenergy**, 123, p. 159–165, 2019. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.02.017.

LIANG, C.; HU, Y.; WANG, Y.; WU, L.; ZHANG, W. Production of levulinic acid from corncob residue in a fed-batch acid hydrolysis process. **Process Biochemistry**, 2018. DOI: 10.1016/j.procbio.2018.08.002.

LI X. et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. **Industrial Crops and Products**, 130, p. 184–197, 2019. Doi: 10.1016/j.indcrop.2018.12.082.

LI, X. et al. Efficient catalytic production of biomass-derived levulinic acid over phosphotungstic acid in deep eutectic solvent. **Industrial Crops and Products**, 145, 112154, 2020. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112154.

LIU, L.; LI, Z.; HOU, W.; SHEN, H. Direct conversion of lignocellulose to levulinic acid catalyzed by ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, 181, p. 778–784, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.11.078.

LIU, Z.; QUEK, A.; KENT HOEKMAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. **Fuel**, 103, p. 943–949, 2013. Doi: 10.1016/j.fuel.2012.07.069.

LOPES, E.S. et al. Challenges to Levulinic Acid and Humins Valuation in the Sugarcane Bagasse Biorefinery Concept. **BioEnergy Research**, 2020. DOI: 10.1007/s12155-020-10124-9.

LU, G.; ZHANG, K.; CHENG, F. The fusion characteristics of ashes from anthracite and biomass blends. **Journal of the Energy Institute**, 91(5), p. 797–804, 2018. DOI: 10.1016/j.joei.2017.05.001.

LU, J.; LI, X.; ZHAO, J.; QU, Y. Enzymatic Saccharification and Ethanol Fermentation of Reed Pretreated with Liquid Hot Water. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, p. 1–9, 2012. Doi: 10.1155/2012/276278.

MAHMOOD, H.; MONIRUZZAMAN, M.; IQBAL, T.; KHAN, M.J. Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and value-added products. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 2019. DOI: 10.1016/j.cogsc.2019.08.001.

MARTINKUS, N. et al. A multi-criteria decision support tool for biorefinery siting: Using economic, environmental, and social metrics for a refined siting analysis. **Biomass and Bioenergy**, 128, 105330, 2019. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105330.

MATTOS, A.L.A. et al. Processamento da casca de coco verde para a produção de pó e fibra. **Journal of the InterAmerican Society for Tropical Horticulture**, p. 85-88, 2011.

MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002.

MONTE, J.R.; BRIENZO, M.; MILAGRES, A.M.F. Utilization of pineapple stem juice to enhance enzyme-hydrolytic efficiency for sugarcane bagasse after an optimized pretreatment with alkaline peroxide. **Appl. Energy**, v. 88, p. 403–408, 2010.

National Renewable Energy Laboratory - NREL. (2008). **NREL/TP-510-42619**: determination of extractives in biomass. Golden, Colorado 80401-3393.

National Renewable Energy Laboratory - NREL. (2012). **NREL/TP-510-42618**: determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Golden, Colorado 80401.

NUNES, L.A.; SILVA, M.L.S.; GERBER, J.Z.; KALID, R.A. Waste green coconut shells: Diagnosis of the disposal and applications for use in other products. **Journal of Cleaner Production**, 120169, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120169.

OKENWA UFODIKE, C. et al. Investigation of Molecular and Supramolecular Assemblies of Cellulose and Lignin of Lignocellulosic Materials by Spectroscopy and Thermal Analysis.



**International Journal of Biological Macromolecules**, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.09.214.

RAMBO, M.K.D.; ALMEIDA, K.J.C.R.; RAMBO, M.C.D.; BARUQUE FILHO, E.A. The Response Surface Methodology as a tool to optimize the extraction and acid hydrolysis processes applied to babaçu residues. **Revista Brasileira de Pós-Graduação**, v. 13, n. 32, 2017. DOI: <https://doi.org/10.21713/2358-2332.2016.v13.953>.

RAMBO, M.K.D. et al. Prediction of quality parameters of food residues using NIR spectroscopy and PLS models based on proximate analysis. **Food Science and Technology**, 40(2), p. 444-450, 2020a. DOI: <https://doi.org/10.1590/fst.02119>.

RAMBO, M.K.D. et al. Comparative study of the products from the pyrolysis of raw and hydrolyzed baru wastes. **Biomass Conv. Bioref.** 2020b. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00585-0>.

RAMESH KUMAR, G. B.; KESAVAN, V. Study of structural properties evaluation on coconut fiber ash mixed concrete. **Materials Today: Proceedings**, 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.10.158.

RAMLI, N.A.S.; AMIN, N.A.S. (2014). Catalytic hydrolysis of cellulose and oil palm biomass in ionic liquid to reducing sugar for levulinic acid production. **Fuel Processing Technology**, 128, p. 490–498, 2014. DOI: 10.1016 / j.fuproc.2014.08.011.

SAMANTA, A.K.; BASU, G.; MISHRA, L. Role of major constituents of coconut fibres on absorption of ionic dyes. **Industrial Crops and Products**, 117, p. 20–27, 2018. Doi: 10.1016/j.indcrop.2018.02.080.

SANTANA JUNIOR, C.C. et al. Avaliação de diferentes pré-tratamentos químicos em biomassas de baru para obtenção de bioprodutos. **Desafios - Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins**, 7(1), p. 27-35, 2020. DOI: <https://doi.org/10.20873/uftv7-7276>.

SATHIPARAN, N.; RUPASINGHE, M.N.; PAVITHRA, B.H.M. Performance of coconut coir reinforced hydraulic cement mortar for surface plastering application. **Construction and Building Materials**, 142, p. 23–30, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.058.

SCAPIN, E. et al. Production of Furanic Compounds and Organic Acids from Brazilian Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) Residues Using Green Chemistry. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 00, No. 00, p. 1-9, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200023>.

SCHMIDT, L.M. et al. Levulinic acid production integrated into a sugarcane bagasse based biorefinery using thermal-enzymatic pretreatment. **Industrial Crops and Products**, 99, p. 172–178, 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.02.010.

SENHORAS, E.M. Oportunidades da cadeia agroindustrial do coco verde: do coco-verde nada se perde, tudo se transforma. **Revista Urutágua – revista acadêmica multidisciplinar**, ISSN 1519.6178, Maringá, PR, Brasil, 2004.

SOARES, J. et al. Fed-batch production of green coconut hydrolysates for high-gravity second-generation bioethanol fermentation with cellulosic yeast. **Bioresource Technology**, 244, p. 234–242, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.140.

SWEYGERS, N.; DEWIL, R.; APPELS, L. Production of Levulinic Acid and Furfural by Microwave-Assisted Hydrolysis from Model Compounds: Effect of Temperature, Acid Concentration and Reaction Time. **Waste and Biomass Valorization**, 9(3), p. 343–355, 2017. DOI: 10.1007/s12649-016-9797-5.

SWEYGERS, N.; SOMERS, M.H.; APPELS, L. Optimization of hydrothermal conversion of bamboo (*Phyllostachys aureosulcata*) to levulinic acid via response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, 219, p. 95–102, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.04.105.

TIONG, Y.W.; YAP, C.L.; GAN, S.; YAP, W.S.P. Optimisation studies on the conversion of oil palm biomass to levulinic acid and ethyl levulinate via indium trichloride-ionic liquids: A response surface methodology approach. **Industrial Crops and Products**, 128, p. 221–234, 2019. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.10.087.

TYAGI, U.; ANAND, N.; KUMAR, D. Efficient hydrolysis of Babool wood (*Acacia nilotica*) to total reducing sugars using acid/ionic liquid combination catalyzed by modified activated carbon. **Renewable Energy**, 146, p. 56–65, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.06.150.

WEERACHANCHAI, P.; LEE, J.M. Recyclability of an ionic liquid for biomass pretreatment. **Bioresource Technology**, 169, p. 336–343, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.06.072.

WEERACHANCHAI, P.; LEE, J.M. Effect of Organic Solvent in Ionic Liquid on Biomass Pretreatment. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 1(8), p. 894–902, 2013. DOI: 10.1021/sc300147f

WU, Q.Q.; MA, Y.L., CHANG, X.; SUN, Y.G. Optimization and kinetic analysis on the sulfuric acid – Catalyzed depolymerization of wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, 129, p. 79–86, 2015. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.04.053

YAHAYA, A.Z. et al. Effect of particle size and temperature on gasification performance of coconut and palm kernel shells in downdraft fixed-bed reactor. **Energy**, 2019. DOI: 10.1016/j.energy.2019.03.138.

ZHANG, Z. et al. Sudden heating of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-loaded coconut shell in CO<sub>2</sub> flow to produce super activated carbon and its application for benzene adsorption. **Renewable Energy**, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2020.02.059.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados encontrados revelaram o potencial das biomassas como fontes promissoras nas biorrefinarias. A tecnologia empregada, tornou o uso da biomassa mais eficiente e competitivo, com a produção de maior variedade de produtos de forma renovável e sustentável.

Também foi observado que a conversão termoquímica das biomassas do coco-verde, babaçu e castanha-do-brasil com o objetivo de produzir biochar é um processo alternativo, viável, de aproveitamento integral dessas matéria-primas, com geração de insumos de considerável interesse econômico, que podem ser utilizados como combustível sólido, como melhorador de solo e biorremediação. Ademais, o processo contribui para a mitigação do problema ambiental de disposição final desses resíduos.

Por outro lado, o processo de hidrólise ácida também se mostrou muito interessante no aproveitamento dessas biomassas, pois, além de contribuir para a solução do crescente problema ambiental, possibilita a subsequente bioconversão de açúcares fermentescíveis (glicose, xilose e arabinose) e bioprodutos de valor agregado, ácido levulínico (AL), furfural (FF) e 5-hidroximetilfurfural (HMF), que são valioso insumo químicos em diversos setores da indústria.

Também foi observado que o rendimento máximo de ácido levulínico a partir da síntese da biomassa do coco-verde, foi em solução hidrolítica de HCl a 4,5% (v/v), em tempo 180 min e temperatura de 180 °C. A etapa de pré-tratamento da biomassa não teve influência positiva no nesse processo. Este fato pode estar relacionado à severidade das condições reacionais (temperatura e tempo de reação), suficientes para degradar a celulose presente na matéria-prima, independente da etapa de pré-tratamento. Isto, do ponto de vista industrial, ambiental e econômico, pode ser interessante uma vez que reduz o tempo de processamento e o consumo de reagentes e insumos. O mesmo ocorre como o uso de líquido iônico [BMIM] Br. Ainda, como co-produto da síntese de AL tem-se o 5-HMF e FF.

Ao verificar o valor comercial dos bioprodutos obtidos e/ou com potencial de serem produzidos, mesmo que em algumas frações, os valores sejam em pequenas quantidades, pode-se concluir que os balanço econômicos investigados tem saldo positivo ainda que o cálculo tenha sido feito de maneira aproximada.

As possibilidades advindas do desenvolvimento das biorrefinarias e do aproveitamento eficiente dessas biomassas (coco-verde, babaçu e castanha-do-brasil), apontam para o enorme potencial social, econômico e ambiental. Soma-se a isto, o fato de que a diversificação de

produtos impactará de forma positiva às diversas cadeias produtivas envolvidas, repercutindo em benefícios para a sociedade, na geração de empregos e renda, na conquista de mercados externos, redução de impactos ambientais, entre outros.