Comparação de metodologias para obtenção de polpas branqueadas a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê

Nágila Freitas Souza[1], José Aurélio Pinheiro[2], Niédja Fittipaldi Vasconcelos[2], Ana Carolina de Oliveira Nobre[3], Ana Iraidy Brígida[4], Morsyleide de Freitas Rosa[4]

[1] Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFC. e-mail: nagila.cefet@gmail.com
[2] Instituto Federal do Ceará- IFCE. e-mail: joseaureliopinheiro@gmail.com; niedjafittipaldi@hotmail.com
[3] Universidade Estadual do Ceará – UECE. e-mail: carl_nobre@hotmail.com
[4] Embrapa Agroindústria Tropical - Fortaleza, Ceará-email:ana-iraidy@hotmail.com; morsyleide@gmail.com

Resumo: Na busca de tecnologias cada vez mais limpas e renováveis, tem-se investigado alternativas de aproveitamento dos resíduos fibrosos da prensagem do mesocarpo do dendê obtidos após extração de óleo para produção de biodiesel. Por ser um material lignocelulósico rico em lignina, dois métodos de obtenção de polpas de fibras de dendê foram avaliados com o objetivo de identificar a melhor metodologia para branqueamento deste material, etapa importante dentro do processo de aproveitamento deste. Para tanto, foram realizadas as caracterizações das fibras brutas e as análises de número Kappa, colorimetria, microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras branqueadas. Comparando as metodologias de tratamento das fibras investigadas, pôde-se observar maior eficiência no tratamento realizado com a metodologia 1, promovendo uma fibra mais branca, de superfície mais exposta, e com valores de alvura e número Kappa maiores do que os obtidos com a metodologia 2.

Palavras–chave: biodiesel, branqueamento, fibras de dendê, resíduo
ISBN 978-85-62830-10-5
VII CONNEPI©2012

1. INTRODUÇÃO

Entre as oleaginosas cultivadas, o dendezeiro (*Elaesis guineesis*) é a planta que apresenta a maior produtividade de óleo por área cultivada, produzindo, em média, 10 vezes mais óleo do que a soja. Em condições ecológicas mais favoráveis, chega a produzir 8 toneladas de óleo por hectare e por ano. O óleo de palma ou dendê ocupa hoje o 2° lugar em produção mundial de óleos e ácidos graxos. Devido ao seu baixo custo de produção, boa qualidade e ampla utilização, o óleo de palma é um dos mais requeridos como matéria-prima para diferentes segmentos nas indústrias óleoquímicas, farmacêuticas, de sabões e cosméticos (EMBRAPA, 2007).

Dentro desse contexto, surge então uma preocupação com a quantidade de resíduos gerados durante o processo de extração do óleo. Materiais esses que incluem fibras da prensagem do mesocarpo do dendê (torta de dendê), cachos vazios, engaços e cascas. Com o intuito de agregar valor a esses resíduos, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para aproveitar esse material lignocelulósico e aplicá-lo na produção de novos materiais, como são reportados na literatura estudos sobre o desenvolvimento de biocompósitos que utilizam polímeros sintéticos e fibras extraídas de resíduos de dendê (KHALIL *et al.*, 2008; 2009).

Os processos convencionais de branqueamento de polpas celulósicas envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), geralmente em uma série de etapas, dependendo do grau de alvura desejado. Esses processos apresentam como grande inconveniente a formação de compostos organoclorados, especialmente dioxinas e furanos, de toxidez elevada (RAPPE *et al.*,1987; ERIKSSON *et al.*, 1990; BOWEN *et al.*, 1990).

Para se obter bons resultados no processo de deslignificação e uma alvura elevada da fibra tem-se utilizado fortes reagentes oxidantes, por exemplo, o oxigênio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e ozônio. Dentre esses vários reagentes, podemos citar também os perácidos que, recentemente, passaram a ser considerados como potenciais substitutos para os reagentes clorados utilizados para o branqueamento de polpas em sequência ECF (parcialmente livre de cloro) e, também, como reagente complementar em sequência TCF (totalmente livre de cloro) (GENZ *et al.*, 1993; ANDERSON *et al.*,

1995). O alto poder oxidante dos perácidos tem apresentado bons resultados em termos de resistência, indicando, com isso baixo índices de degradação de celulose das polpas branqueadas (BRASILEIRO *et al.*, 1997; BRASILEIRO, 1999).

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo comparar a eficiência de dois tratamentos químicos na obtenção de fibras branqueadas do mesocarpo do dendê, visando futuras aplicações como obtenção de nanocelulose.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1- Obtenção das Fibras

As fibras do mesocarpo do dendê foram fornecidas pela Embrapa Amazônia Oriental (Belém-PA). Inicialmente, foram moídas em moinho de facas (Tecnal-TE 058) e, com auxilio de uma peneira granulométrica de 35 mesh, selecionou-se a fração maior que 35 mesh para realizar os estudos abaixo.

2.2- Tratamentos das Fibras

Metodologia 1: As fibras foram submetidas a uma lavagem com água a 50°C, por 2 horas, na razão de 1:5 (g/mL) e secas até peso constante em estufa elétrica. Após secagem, foram tratadas com solução alcalina de NaOH 2% (m/v) por 120 minutos a 80^{o}C na razão de 1:5 (g/mL) para remoção de sujidades. Posteriormente, foram utilizados 5g de fibra com 100 mL de H_2O_2 20 % (v/v) e 30 mL de NaOH 4% (m/v) por 90 minutos a 55 ^{0}C objetivando remover a lignina residual que ainda persistia nas fibras.

Metodologia 2: As fibras selecionadas foram submetidas a um tratamento com etanol 50% e água na proporção de 1:10 (g/ml) durante 1 hora em autoclave com as seguinte condições: 1atm e 120^{0}C. Em seguida, as fibras foram lavadas com água e secas até peso constante em estufa elétrica. Após secagem, o material foi submetido ao mesmo branqueamento utilizando: 5g de fibra com 100 mL de H_2O_2 20 % (v/v) e 30 mL de NaOH 4% (m/v), por 90 minutos a 55 ^{0}C.

2.3- Composição química das fibras brutas

As fibras foram caracterizadas segundo as normas: TAPPI T 203 cm-99, T 204 cm-97, T 211 om-02, T 413 om-93, T 421 om-02, para determinação de umidade, cinzas, extrativos, lignina e alfacelulose, respectivamente.

2.4- Análises das fibras tratadas

Caracterização morfológica das fibras: As fibras foram metalizadas com ouro por 15 minutos, usando argônio como gás de arraste por 15 minutos. Posteriormente, foram secas a vácuo por 24 horas e a seguir analisadas por MEV, modelo DSM 940 A (Carl Zeiss).

Teste de Colorimetria: A colorimetria foi realizada em colorímetro da HunterLab, modelo MiniScan EZ. O ensaio de alvura que mede a refletância de ondas eletromagnéticas na faixa do azul (457 nm), foi realizado segundo a metodologia ISO 2470:1977. Cálculos de diferença de cores seguiram método descrito na TAPPI T 524 om-07 (TAPPI, 1994). A análise depende de cinco parâmetros: **L** (alvura), **a** (conteúdo de vermelho a verde), **b** (conteúdo de amarelo a azul), **h^{o}** (tonalidade) e **C** (croma), onde os parâmetros **L**, **a** e **b** são fornecidos pelo equipamento. A tonalidade h^{o} e o croma C são calculadas a partir das fórmulas abaixo:

$H_o = \arctan b/a$ [Eq. 01]

$C = (a^2 + b^2)^{1/2}$ [Eq. 02]

Número Kappa: A análise de número Kappa pode informar o teor de lignina residual ou o grau de deslignificação de polpas celulósicas branqueadas. Para analisar as fibras após branqueamento, as mesmas foram submetidas a polpação utilizando ultrassom de ponteira da marca UNIQUE, com

frequência ultrassônica de 20 kHz e potência máxima de 500 W. A análise de número Kappa foi testada nas duas metodologias envolvendo as polpas celulósicas bruta e branqueada, seguindo metodologia descrita na Tappi 236 cm – 85 (TAPPI, 1994). Para calcular o número Kappa, utilizou-se as fórmulas abaixo:

$$K = \frac{p \times f}{W}; \qquad \text{[Eq. 03]}$$

$$p = \frac{(b-a)N}{0,1}; \qquad \text{[Eq. 04]}$$

$$\log K = \log p/w + 0.00093 (p -50) \qquad \text{[Eq. 05]}$$

onde:

K = número Kappa;
f = fator de correção do consumo de 50% de permanganato que depende de p;
w = peso de polpa seca, em gramas;
p = quantidade de 0,1 N de permanganato de potássio, em mL;
b = quantidade de tiossulfato consumido no branco, em mL;
a = quantidade de tiossulfato consumido na análise, em mL;
N = normalidade do tiossulfato de sódio.

Para se calcular K, primeiramente calcula-se o p na fórmula [Eq. 04] e na sequência há a necessidade de se calcular o f. A incógnita f é calculada a partir da equação [Eq. 05] juntamente com uma tabela contida na norma Tappi 236 cm – 85 (TAPPI, 1994). Logo após os valores de p e f, é possível o cálculo do número Kappa (K).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição química da fibra bruta

De acordo com a composição química das fibras bruta (Tabela 1), pôde-se perceber através do baixo teor de cinzas que os compostos inorgânicos não interferem significativamente no processo de obtenção das fibras branqueadas. Com relação ao teor de lignina, cerca de 49%, este mostrou-se mais elevado do que a fibra de coco, que apresenta em torno de 37 a 43% dependendo do tempo de maturação (CORRADINI *et al.*, 2008). Assim, pode-se constatar através das análises e caracterizações que a remoção dessa macromolécula exige tratamentos com fortes agentes oxidantes para obter uma fibra livre de lignina e rica em celulose. Com relação a celulose, o teor apresentado nas fibras de dendê são inferiores quando comparados com outros resíduos lignocelulósicos como juta e sisal (MOHANTY *et al.*, 2000).

Tabela 1- Caracterização química da fibra bruta do mesocarpo do dendê.

Composição	Teor (%, m/m)
Umidade	6,76
Cinzas	4,42
Lignina Insolúvel	48,99
Holocelulose	38,3
Alfa-celulose	20,49
Hemicelulose	17,81

3.2 Comparação entre as fibras branqueadas

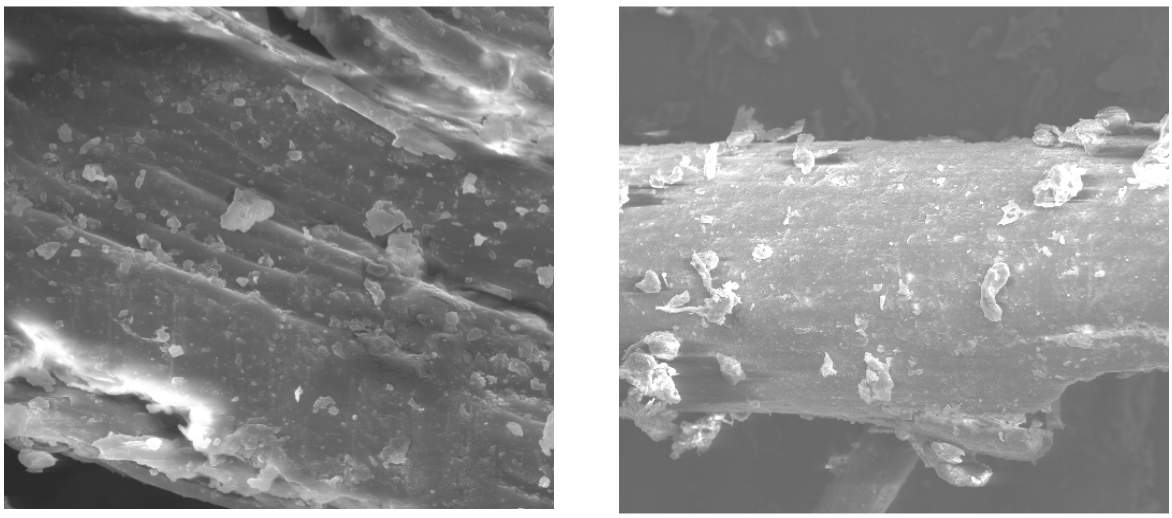
A Figura 1 apresenta o aspecto visual das fibras obtidas após tratamento pelas diferentes metodologias. Com base nesta figura, é possível verificar uma coloração mais clara nas fibras tratadas com NaOH e depois submetidas ao branqueamento (metodologia 1), dando indícios de ter promovido uma maior remoção de lignina.

Figura 1 - Fibra branqueada obtida pela metodologia 1 (a) e Fibra branqueada obtida pela metodologia 2 (b)

(a) (b)

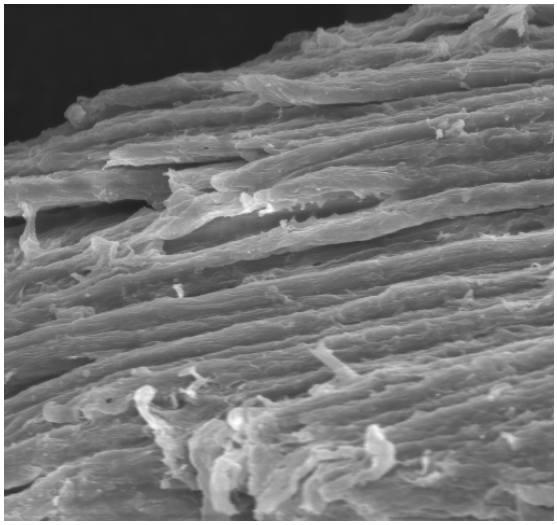
A fim de visualizar as modificações microscópicas provocadas pelos tratamentos, analisou-se a morfologia da superfície das fibras tratadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as mesmas foram comparadas às das fibras naturais (Figura 2). Ambos os tratamentos promoveram uma limpeza da superfície da fibra expondo as microfibrilas e removendo resíduos de cera e óleo. Contudo, o uso de NaOH seguido de branqueamento (metodologia 1) mostrou-se mais eficiente do que a autoclavação com etanol seguido de branqueamento (metodologia 2).

Figura 2 - Micrografias eletrônicas das fibras bruta (a) aumento de 500x e (b) aumento de 1000x e das fibras branqueadas métodos 1 (c) e método 2 (d). Aumento de 1.000x

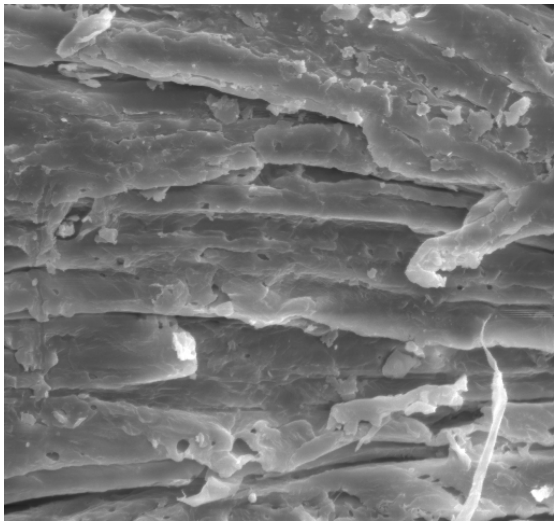


(a) (b)

Figura 2 - Micrografias eletrônicas das fibras bruta (a) aumento de 500x e (b) aumento de 1000x e das fibras branqueadas métodos 1 (c) e método 2 (d). Aumento de 1.000x (Continuação)



(c)



(d)

Após a realização do branqueamento das fibras naturais, avaliou-se, por colorimetria, todos os parâmetros envolvidos nesse teste (Tabela 2). O ganho de alvura após o branqueamento das fibras para o metodologia 1 foi de 38,28%, já para o metodologia 2 foi de 29,21%. A polpa obtida pela metodologia 1 apresentou uma maior alvura devido à maior eficiência do pré-tratamento com NaOH frente ao pré-tratamento com solvente (metodologia 2). Apesar de ter-se obtido uma alvura de 68,5% nas fibras obtidas pela metodologia 1, este valor ainda é inferior ao esperado para polpas branqueadas industriais, onde espera-se um mínimo de 87% de alvura (LOUREIRO *et al.*, 2008).

O ganho de croma (C) para a metodologia 1 foi de 19,1, já para metodologia 2 foi de 10,52. Esse ganho representa que as fibras tratadas, independente da metodologia utilizada, tiveram sua coloração mais distantes do vermelho devido à remoção de compostos como lignina e extrativos. De forma semelhante, concordando com o observado para a alvura, a metodologia 1 mostrou-se mais eficiente na remoção da tonalidade vermelha frente a metodologia 2.

O aumento do ângulo hue (h) para as fibras branqueadas representa a intensificação do tom verde que contribui para a coloração final das fibras. Porém, relacionando o valor de h tanto para fibra natural, quanto para fibra tratada, pode-se observar uma pequena diferença, não sendo esta tão representativa.

Tabela 2 – Teste colorimétrico de fibras naturais e branqueadas de dendê.

Amostra	Alvura (% ISO)	a	b	C	h
>60 mesh, natural (padrão)	30,2	5,3	11,4	12,5	1,1
Metodologia 1	68,48	6,79	30,8625	31,6006	1,3542
Metodologia 2	59,415	4,455	22,5925	23,0275	1,3761

Os valores de número Kappa para as polpas de fibra bruta e tratadas estão apresentados na Tabela 3. Para a polpa de dendê bruta (>60 mesh), o número Kappa obtido foi superior a 190, valor limite para uma boa detecção pelo método, o que reflete um alto teor de lignina na polpa não branqueada**.** Os valores de número Kappa das fibras branqueadas foram entre 2,5 e 20, intervalo este compatível com o indicado na literatura para polpas branqueadas (TAPPI, 1994). A grande redução do

valor da fibra bruta para os das fibras tratadas indicam uma elevada remoção no teor de lignina, mostrando a eficiência dos tratamentos realizados. Comparando-se as metodologias analisadas, com base no desvio padrão dos valores, apesar de apresentarem número Kappa próximo, a metodologia 1 promoveu a obtenção de uma polpa com número Kappa estatisticamente diferente e inferior ao da polpa obtida pela metodologia 2.

Tabela 3 – Análise de Número Kappa de fibras naturais e branqueadas de dendê

Amostra	a	b	w	Número Kappa
>60 mesh, natural	7,84	11,875	0,0306	260,4379 ± 98,6743
Metodologia 1	7,2	11,8333	1,4625	6,2447 ± 0,6394
Metodologia 2	8,25	11,8333	0,8944	7,8967 ± 0,4720

6. CONCLUSÕES

Com base nos percentuais de lignina e celulose nas fibras da prensagem do mesocarpo do dendê com outras fibras, tem-se que estas são ricas em lignina, requerendo fortes tratamentos para a remoção das mesmas.

Comparando as metodologias de tratamento das fibras investigadas, pôde-se observar maior eficiência no tratamento realizado com a metodologia 1, promovendo uma fibra mais branca, de superfície mais exposta, e com valores de alvura e número Kappa maiores do que os obtidos com a metodologia 2.

Porem, considerando os valores mínimos industrialmente exigidos para polpas branqueadas, tem-se que futuros estudos sejam necessários para otimizar o tratamento das fibras de dendê com NaOH seguido de branqueamento, de forma a melhorar a qualidade da polpa final.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Embrapa Agroindústria Tropical, a Rede Agronano, CAPES, FUNCAP e ao CNPQ.

REFERÊNCIAS

ANDERSON, J. R.; WILKINSON, W.; AMINI, B.; **81st Annual Meeting Can. Pulp Paper Associacion, Tech. Sect.**, Montreal, 1995

BOWEN, I. J.; SHU, J. C. L.; **Tappi J.** 1990, 73-205p

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D.; **5th Braz.Symp. Chem. Lign. Wood Comp.** , Curitiba, PR, 1997.

BRASILEIRO, L. B.; **Tese de Doutorado**; UFMG, Belo Horizonte, MG, 1999.

CORRADINI, E.; ROSA, M.F.; PALADIN, D.P.; MATTOSO, L.H.C. **Composição Química, Propriedades Mecânicas e Térmicas da Fibra de Frutos de Cultivares de Coco Verde.** Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 31, n. 3, p. 837-846 Setembro 2009**.**

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em: <http://www.embrapa.br>. Acesso em: 07 ago 2012.

ERIKSSON, K.E. L.; **Wood Science and Technology.** 1990. 24-79p.

GENG, Z. P.; CHANG, H. -M.; JAMEEL, H.; EVANS, B.; AMINI, B.; WEBSTER, J. R.; **Tappi Pulp. Conf** , Atlanta, 1993.

KHALIL. A. **Cell walls of tropical fibers.** Bioresources, v.1 e v.2 . 2006. 220-232p.

LOUREIRO ,P.E.G.;ANTUNES, J.M.C.;FERREIRA, L.M.G.A.; EVTUGUIN, D.V.; CARVALHO, M.G.V.S.; **Comparação das cinéticas de branqueamento no estágio final de peróxido de hidrogênio das sequências de branqueamento $DE_{oP}DP$ e OQ(PO)DP.** O PAPEL, v. 70, num. 05, pp. 56-58 MAY-2009.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRINCHSEN, G. **Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: An overview**. Macromolecular Materials and Engineering, Berlin, v.276, n.3-4, p.1-24, 2000.

RAPPE, C.; ANDERSSON, R.; BERGQVIST, P. A.; BROHEDE, C.; HANSSON, M.; KJELLER, L. O.; LINDSTROEM, G.; MARKLUND, S., NYGREN, M.; **Chemosphere**. 16ª ed. 1987.1603p.

TAPPI. T 203 cm-99. **Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp.** 2009, 7p.

TAPPI. T 204 cm-97. **Solvent extractives of wood and pulp.** 1997, 4-10p.

TAPPI. T 211 om-02. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525ºC.** 2002b. 5p.

TAPPI. T 236 cm-85. **Kappa number of pulp.** 1993

TAPPI. T 413 om-93. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 900ºC.** 1993, 4p.

TAPPI. T 421 om-02. **Moisture in pulp, paper and paperboard.** 2002a. 3p.

TAPPI. T 524 om-07. **Color of paper and paperboard.** 2007

Technical Association for the woldwide pulp, paper and converting industry. TAPPI Standard Test Methods. Atlanta. 1994.