



## Otimização da extração da polpa celulósica da palha de sorgo: relação entre o número Kappa e a densidade

Matheus Devile Lisboa dos Santos<sup>1,\*</sup> (IC), Diego Palmiro Ramirez Ascheri<sup>1</sup> (PQ), Jéssica Antônia Andrade Alves<sup>2</sup> (PG), José Luis Ramirez Ascheri<sup>3</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Química Industrial, CCET, Universidade Estadual de Goiás. E-mail: Matheus.devile@hotmail.com.

<sup>2</sup> Curso de Mestrado em Engenharia Agrícola, CCET, Universidade Estadual de Goiás.

<sup>3</sup> Embrapa Agroindústria de Alimentos, Guaratiba, Rio de Janeiro.

**Resumo:** A palha de sorgo pode ter alto potencial fornecedor de celulose de ótima qualidade. Para isto, devem ser estudados seus interferentes, entre estes a dimensão do tamanho da palha. O estudo dessa dimensão contribui na molhabilidade do material com o licor de extração. O número Kappa indica a quantidade de lignina residual que permanece após extração da celulose: menor Kappa menor lignina residual. Sua determinação pode ser substituída pela densidade absoluta, por ter menor custo e tempo de determinação. O objetivo deste trabalho foi otimizar a extração da polpa celulósica em função do tamanho de fibra da palha de sorgo analisando o número Kappa e relacionando este índice com a densidade da polpa celulósica. Os resultados mostraram que as amostras estudadas apresentam diferentes rendimento em polpa celulósica e número Kappa em função do tamanho da palha processada. A densidade se relaciona fortemente com o Kappa, fazendo desta uma medida física viável para a quantificação de lignina residual após a polpação alcalina da palha de sorgo. A palha de sorgo com faixa granulométrica de 74 mesh apresentou menor lignina residual, mostrando ser um material passível de aplicação na extração de celulose e elaboração de polpa branqueada da palha de sorgo.

**Palavras-chave:** Propriedades físicas, químicas e funcionais, resíduo agroindustrial, processos orgânicos, Microscopia eletrônica de varredura

### Introdução

No Brasil, a palha de sorgo tem sido descartada pela agroindústria, porém, muitas vezes utilizada na alimentação animal (THANAPIMMETHA et al., 2011). Este resíduo constitui-se principalmente de celulose (34,4 a 58,23%) (THANAPIMMETHA et al., 2011; MARX et al., 2014), sendo potencialmente considerado como fonte de celulose. A obtenção de celulose a partir desse tipo de material não-convencional deve-se ter em conta os parâmetros tecnológicos das etapas de polpação bruta e



branqueada. No preparo da matéria-prima, a uniformidade do tamanho das fibras celulósicas e a média da densidade destas são muito importantes. A uniformidade das fibras controla melhor a gestão dos fluxos mássicos e da variabilidade do processo de polpação. No caso de madeiras de baixa densidade, a impregnação dos reagentes é facilitada e seu cozimento é mais rápido. Inclusive, o próprio rendimento da conversão pode ser maior, embora em nível de consumo unitário de madeira por tonelada de celulose possa ser pior (FOELKEL, 2013). Neste trabalho, acredita-se que com a uniformidade do tamanho das fibras da palha de sorgo pode se obter celulose de boa qualidade.

O número Kappa relaciona a lignina residual contido na polpa celulósica: quanto menor esse índice menor a quantidade de lignina residual. No entanto, sua determinação não é fácil, porém, ele pode ser substituído pela densidade absoluta que é uma medida física que relaciona o volume e a massa de um composto.

A correlação da densidade absoluta e o número Kappa parte-se da ideia de Brito e Barrichelo (1977). Estes autores referiram que madeira mais densa dá como resultado um carvão mais denso. A presença de um maior teor de substâncias de natureza aromática tais como, extrativos e lignina, dá como consequência um carvão com maior densidade. Isto leva acreditar que pode existir uma relação direta entre a densidade e o Kappa. É dizer, uma polpação com baixo rendimento em celulose pode produzir polpas com valores maiores de número Kappa e densidade ou vice-versa.

Com a variação do tamanho das fibras da palha de sorgo se poderia obter polpas celulósicas de diferentes qualidades e rendimentos, por esse motivo, o objetivo deste trabalho foi otimizar a extração de polpa celulósica em função do tamanho das fibras da palha de sorgo, correlacionando o número Kappa e a densidade das polpas.

## Material e Métodos

Os experimentos foram realizados nos laboratórios dos cursos de Pesquisa de Química da UEG Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas - Henrique Santillo (Anápolis, GO).





A palha de sorgo, constituída de colmos e folhas da cultivar Catissorgo, foi fornecida pela Fazenda Waleria (Piracanjuba, Goiás, Brasil). A palha foi seca e moída em moinho de facas até passar a peneira de malha com furos de 1 mm de diâmetro.

As amostras de palha de sorgo com diferentes tamanhos de fibra foram obtidas após a análise granulométrica que foi realizada por peneiramento via seca, em duplicata, com peneiras de 20 cm de diâmetro e 5 cm de altura, com as seguintes malhas: 200, 150, 80, 60, 48 e 42 mesh, em agitador magnético da marca Granutest da série Tyler. O material retido em cada peneira foi medido sua massa em gramas.

O planejamento experimental foi conduzido ao acaso realizando a extração da polpa bruta de cada amostra, estudando-se o efeito do tamanho de fibra da palha (FP) sobre a densidade (d), lignina (Lig) e número Kappa (Kappa). A polpação foi realizada em reator de vidro adicionado de 20 volumes de NaOH a 1,25% por unidade de massa de amostra, em refluxo e agitação por 2,5 h a 90 °C (ALVES, 2017).

O tratamento com menor Kappa foi selecionado e submetido a processo de branqueamento. A solução branqueadora constituiu-se de partes iguais (v/v) de tampão de acetato (pH 4,5) e clorito de sódio a 2% (m/v). O branqueamento foi realizado misturando uma unidade de massa de polpa em 24 mL de solução branqueadora por 30 min a 80 °C, sob agitação.

O rendimento em polpa (RP%) foi determinado pela razão entre as massas, em base seca, antes e depois do processo de polpação e branqueamento aplicado, multiplicados por 100.

A composição química das polpas bruta e branqueada foi determinada segundo BRASIL (2008).

Da palha de sorgo e da polpa com menor Kappa e branqueada foram determinadas a holocelulose (BROWING, 1963), celulose (SAAD et al., 1988) e  $\alpha$ -celulose, (BROWNING, 1963). O teor de lignina foi determinado segundo TAPPI (2011) e Goldschmid (1971). O Kappa e densidade foram determinados segundo TAPPI (2006) e Schoch e Leach (1964), respectivamente.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em microscópio eletrônico de varredura de bancada.

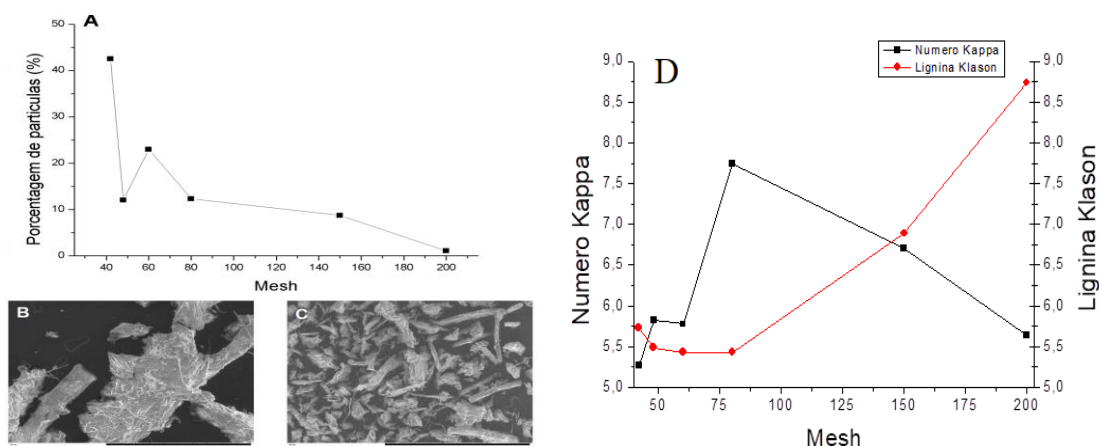
Todos os resultados foram determinados em triplicata. Aplicou-se regressão não linear para as variáveis Kappa, densidade e lignina em função de TP, a nível de 95% de confiança. Os critérios usados para se determinar o melhor ajuste foi o coeficiente de determinação ajustado ( $R_{aj}^2$ ) e o desvio percentual médio (P).

A relação entre a densidade e Kappa foi analisada através do coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ), a 5% de probabilidade, sendo interpretado como (CALLEGARI-JACQUES, 2003): Se  $0.00 < r < 0.30$ , fraca correlação linear; se  $0.30 < r < 0.60$ , moderada correlação linear; se  $0.60 < r < 1.00$ , forte correlação linear. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Statistica 8.0.

## Resultados e Discussão

A palha de sorgo está constituída de 3,3% de água, 1,2% de lipídios, 2,7% de proteína, 10,5% de carboidratos e 6,6% de cinzas. Estes resultados estão de acordo com a literatura (THANAPIMMETHA et al., 2011; MARX et al., 2014).

Segundo a Figura 1A, aproximadamente 42% da palha de sorgo foram retidas na peneira 42 mesh. Esta fração constitui-se principalmente de pedaços de folhas e caule (Figura 1B), apresentando formas irregulares, típica de este tipo de material particulado. Mais de 39% das partículas foram retidas da peneira de 200 mesh.



**FIGURA 1** – Teste granulométrico da palha de sorgo. A) porcentagem de fibras retidas nas peneiras, B) e c) frações da palha de 42 e 200 mesh, respectivamente. D) Relação entre lignina e Kappa das amostras de palha de sorgo.



O rendimento em polpa bruta variou de 39 a 49%. O maior e menor RP% foram obtidos nas amostras retidas nas peneiras de 60 e 200 mesh, respectivamente. As demais amostras apresentaram RP% igual a 46,8%.

Sabe-se que o Kappa indica a quantidade residual de lignina contido na polpa celulósica (BAJPAI, 2016). Os resultados destas variáveis (lignina e Kappa) também estão na Figura 1D. Nesta figura observa-se dois pontos atípicos. A polpa bruta obtido da amostra da peneira de 200 mesh contém mais lignina que as demais. Supõe-se que esta amostra devia apresentar maior Kappa que as demais amostras, no entanto, o valor deste foi 5,6, bem próximo do Kappa da amostra da peneira de 42 mesh (Kappa = 5,27). O outro ponto atípico foi aquele da amostra da peneira 80 mesh que apresentou maior Kappa, saindo da proporção esperada, sendo o contrário, o menor Kappa, proporcional com o seu conteúdo em lignina. Considerando estas observações, a polpa bruta da amostra da peneira de 60 mesh foi selecionada para seu branqueamento por conter o menor valor de lignina remanescente.

Os resultados da composição da palha de sorgo na faixa granulométrica de 60 mesh estão na Tabela 1. Esta palha se constituiu de 68,68% de holocelulose, 49,48% de celulose, 49,43% de  $\alpha$ -celulose, 19,18% de hemicelulose e 30,42% de lignina. Estes valores estão de acordo com a literatura (Marx et al., 2014).

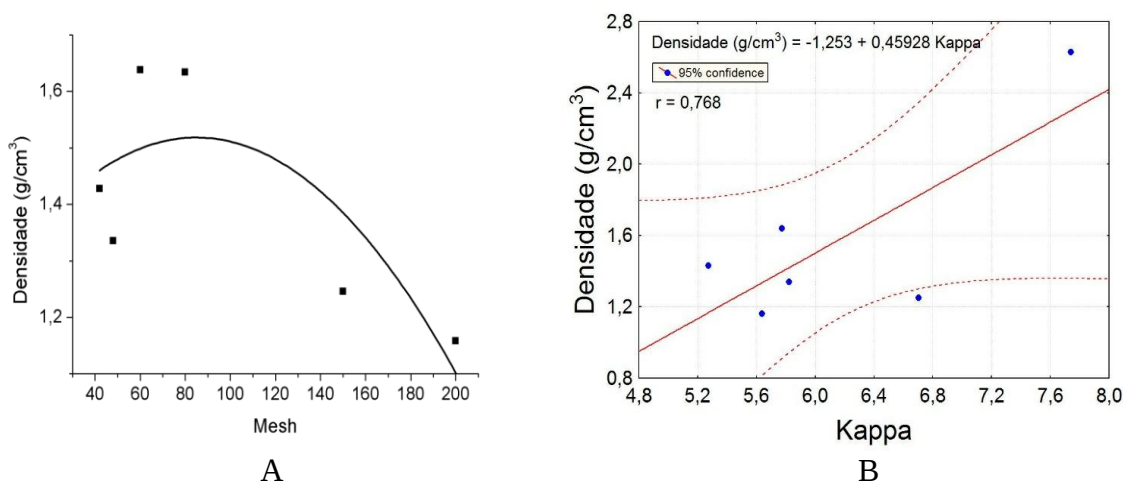
**TABELA 1** - Média  $\pm$  desvio padrão da composição química da palha de sorgo (PS), polpa bruta (PBR) e polpa branqueada (PB) na faixa granulométrica de 60 mesh.

| Componente             | PS               | PBR               | PB               |
|------------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Holocelulose (%)       | 68,68 $\pm$ 0,33 | 91,21 $\pm$ 0,41  | 91,14 $\pm$ 0,54 |
| Celulose (%)           | 49,48 $\pm$ 0,08 | 66,01 $\pm$ 0,20  | 65,97 $\pm$ 0,29 |
| $\alpha$ -celulose (%) | 49,43 $\pm$ 0,16 | 70,85 $\pm$ 0,003 | 71,40 $\pm$ 0,11 |
| Hemicelulose (%)       | 19,18 $\pm$ 0,25 | 25,20 $\pm$ 0,21  | 25,17 $\pm$ 0,25 |
| Rendimento (%)         | -                | 48,98 $\pm$ 0,66  | 93,57 $\pm$ 0,49 |

Praticamente toda a celulose contida na palha de sorgo é  $\alpha$ -celulose, indicando que este polímero resiste a tratamentos alcalinos durante sua extração produzindo celulose pura. Maior valor de  $\alpha$ -celulose significa também maiores rendimentos em polpa celulósica com boas propriedades mecânicas (JAHAN et al., 2016).

Aproximadamente 45% da lignina presente na palha de sorgo é lignina solúvel, indicando que sua remoção não é um problema durante a extração da celulose. Ela pode ser facilmente removida durante o tratamento alcalino.

De acordo Brito et al. (1977) a presença de elevada quantidade de substâncias fenólicas tais como, extrativos e lignina, o material lignocelulósico pode apresentar polpas celulósicas com maior densidade. Inicialmente a palha de sorgo constitui-se de caule, panículo e folhas. Porém, as diferentes amostras obtidas no presente estudo podem conter diferentes proporções dessas partes da planta. É de supor que o panículo seja menos denso que o caule e as folhas e o caule mais denso que as folhas. E, durante o peneiramento essas frações podem estar em maior ou menor proporção nas diferentes amostras analisadas. Os resultados da densidade em função do tamanho de partícula estão na Figura 2.



**FIGURA 2** – Densidade vs. Número Kappa da polpa bruta de palha de sorgo. A) densidade em função do tamanho de fibra e B) correlação da densidade x Kappa.



Os resultados mostram uma relação quadrática em função do tamanho de fibra. Nesta Figura 2A observa-se que em amostras das peneiras de 80 e 60 mesh concentram-se frações da planta com maior densidade.

Existe uma forte correlação entre a densidade e o número de Kappa mostrado na Figura 2B. A correlação foi positiva com coeficiente de terminação igual a 0,768, calculada a 95% de confiança.

Embora se observe um ponto fora dos limites da zona de confiança, o valor da densidade das polpas celulósicas aumentou de valor com o aumento do número Kappa (Figura 2B). Tal comportamento pode ser explicado devido à presença de frações não celulósicas como concentrações de extrativos e lignina residual que o tratamento alcalino não foi capaz de solubilizar, permanecendo estes ainda colando inter e intra-molecularmente na rede celulósica da polpa.

Como citado por Brito et al. (1977), a presença da lignina aumenta a densidade do material celulósico, portanto, no presente estudo se pode observar que a maior densidade foi das amostras de 60 mesh e a menor densidade foi das amostras de 200 mesh.

## Considerações Finais

Nas condições do presente trabalho, a palha de sorgo apresenta potencial na utilização como matéria-prima para a produção de polpas bruta e branqueada por conter 49,48% de celulose.

A melhor a polpa celulósica, a qual foi selecionada para o branqueamento, foi a das amostras da peneira de 60 mesh, apresentando menor teor de lignina Klason com rendimento em polpa branqueada de 93,6% com 66% de celulose.

A densidade correlaciona com o número Kappa ( $r = 0,768$ ). Esta medida física pode substituir a determinação química do número Kappa. Se apresenta como boa ferramenta para estimar a quantidade de lignina residual em polpas celulósicas.



## Agradecimentos

Ao Programa de Concessão de Bolsa de Incentivo ao Pesquisador da UEG (BIP). À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (Fapeg) pelo financiamento do projeto e à PIBIC/CNPq pela bolsa concedida.

## Referências

ALVES, J. A. A. **Produção de polpas celulósicas e acetato de celulose a partir de resíduo de sorgo catissorgo**. 2017. 96 f. Dissertação (mestrado) – Curso de Mestrado em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2017.

BAJPAI, P. **Pretreatment flignocellulosicbiomass for biofuelproduction**. 1. ed. Singapura: Springer. 87p, 2016.

BRASIL, INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. 4.ed. São Paulo, v.1, 2008.

BRITO, J; BARRICHELO, L. **Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I. Densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto**. IPEF n.14, p.9-20, 1977.

BROWING, B. L. **The Chemistry of Wood**. New York: Interscience Publisher, p.574, 1963.

CALLEGARI-JACQUES, S. M. **Bioestatística, Princípios e Aplicações**. Porto Alegre: Artemed, 2003.

CHOCH, T.J.; LEACH, H.W. **Swelling power and solubility of granular starches**. In: **Methods in carbohydrate chemistry**. c. III, item 28; New York and London; Academic Press, v. 4, p. 107-108, 1964.



FOELKEL. **Aspectos Práticos e Conceituais sobre a Fabricação de Celulose de Mercado do Tipo Kraft Branqueada a Partir de Madeira de Eucalipto.** 2013.

GOLDSCHIMID, O. **Ultraviolet spectra.** In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions.** New York: John Wiley Interprice, p. 241-298, 1971.

JAHAN, M. S.; HARIS, F.; RAHMAN, M. M.; SAMADDAR, P. R.; SUTRADHAR, S. **Potassium hydroxide pulping of rice straw in biorefinery initiatives.** Bioresource Technology, v. 219, p. 445-450, 2016.

MARX, S.; NDABA, B.; CHIYANZU, I.; SCHABORT, C. Fuel ethanol production from sweet sorghum bagasse using microwave irradiation. **Biomass and Bioenergy**, v. 65, p. 145-150, 2014.

SAAD, S. M.; NADA, A. M. A.; IBRAHIN, A. A.; TAWFIK, H. **Soda Anthraquinone Pulping Bagasse.** Holzforschung, Berlin, v. 42, n. 1, p. 67–69, 1988.

TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. **Standard Method T 222 om-11** –Tappi Test Methods, 2011.

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **Standard Methods.T 236 om-06** - Tappi Test Methods, 2006.

THANAPIMMETHA, A.; VUTTIBUNCHON, K.; SAISRIYOOT, M.; SRINOPHAKUN, P. Chemical and microbial hydrolysis of sweet sorghum bagasse for ethanol production. In: **World Renewable Energy Congress-Sweden**; 8-13 May; 2011; Linköping: Sweden. Linköping University Electronic Press. p. 389-396, 2011.