

DIEGO CRISTIANO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO MESOCARPO DE *Cocos nucifera* L.
PARA A PRODUÇÃO DE POLPAS KRAFT PARA PAPEL E PARA
DISSOLUÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

F383c
2018
Ferreira, Diêgo Cristiano, 1990-
Avaliação da qualidade do mesocarpo de *Cocos nucifera* L.
para a produção de polpas kraft para papel e para dissolução /
Diêgo Cristiano Ferreira. – Viçosa, MG, 2018.
xiii, 68 f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Papel - Indústria. 2. Tecidos vegetais. 3. Coco - Produtos.
4. Cascas. 5. Resíduos agrícolas. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa de
Pós-Graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDO adapt CDD 22. ed. 634.98924

DIEGO CRISTIANO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO MESOCARPO DE *Cocos nucifera* L.
PARA A PRODUÇÃO DE POLPAS KRAFT PARA PAPEL E PARA
DISSOLUÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

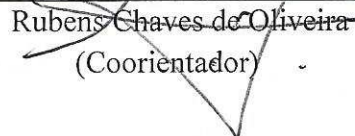
APROVADA: 06 de outubro de 2017.



Marcela Freitas Andrade



Dalton Longue Junior
(Coorientador)



Rubens Chaves de Oliveira
(Coorientador)



Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

“Dedico essa dissertação inteiramente aos meus pais Zé Nilo e Diva, que lutaram muito para que eu chegasse aonde estou e tenho certeza que eles dariam as suas vidas por mim”

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Zé Nilo e Diva e irmãos Daniele e Danilo, pelo exemplo, confiança, incentivo e por sempre acreditarem em mim e que tudo daria certo.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela excelente qualidade de ensino concedido.

Ao meu orientador, professor Dr. Jorge Luiz Colodette, pela oportunidade, pelo incentivo e principalmente, pelos ensinamentos que muito contribuíram e contribuirão para o meu crescimento profissional.

Aos professores conselheiros Dr. Dalton Longue Junior, Dr. Rubens Chaves de Oliveira e Dr. Fernando José Borges Gomes, pelos ensinamentos e incentivos durante o curso e desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos de infância, Alencar, Guilherme, Alysson, Souza, Caio, Luiz, pelos anos de crescimento e risadas.

Aos amigos estudantes e funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, que muito colaboraram para engrandecer meu conhecimento técnico e para realização dos trabalhos.

Aos meus amigos de Viçosa, Floresta 2009, República GodZilla e especialmente ao saudoso Boca Seca Jrs (Gabriel, Filipe, Bruno, Victor, Guilherme, Rafael, Pedro, Mariano, Lucas, Arthur...), pelo convívio diário e pela amizade ao longo dos anos.

BIOGRAFIA

Diego Cristiano Ferreira nasceu em 25 de agosto de 1990 em Janaúba, Minas Gerais.

Em 2008 conclui o 2º grau no colégio CEC Diocesano em Janaúba, Minas Gerais.

Em 2009, iniciou o curso de Engenharia Florestal, na Universidade Federal de Viçosa. Foi monitor de Anatomia das Espermatófitas por dois anos (2010 e 2011) e estagiário no mesmo período no laboratório de Biologia Vegetal na área de Cultura de Tecidos. Foi Bolsista de Iniciação Científica no Laboratório de Patologia Florestal. Foi estagiário por um ano no Laboratório de Celulose e Papel na área de Branqueamento. Concluiu a graduação em Engenharia Florestal em julho de 2015.

Em agosto de 2015, iniciou o curso de pós-graduação no nível de Mestrado em Ciências Florestais subárea Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em outubro de 2017.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	3
CAPÍTULO 1	5
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLÓGICA DA CASCA DO COCO PARA A PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA	5
RESUMO	5
ABSTRACT	6
1. INTRODUÇÃO	7
2. MATERIAL E MÉTODOS	8
2.1. Material	8
2.2. Métodos	8
2.2.1. Densidade da casca do coco.....	8
2.2.2. Análises morfológicas.....	9
2.2.3. Análises químicas	12
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
3.1. Análises físicas	12
3.1.1. Densidade básica.....	12
3.2. Análises morfológicas das dimensões das fibras da casca do coco	13
3.3. Composição química	16
3.3.1. Constituintes orgânicos.....	16
3.3.2 Constituintes inorgânicos.....	19
4. CONCLUSÕES	20

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22
CAPÍTULO 2	26
UTILIZAÇÃO DA CASCA DO COCO PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL DE IMPRESSÃO E ESCRITA	26
RESUMO	26
ABSTRACT	27
INTRODUÇÃO	28
2. MATERIAL E MÉTODOS	29
2.1. Material	29
2.2. Métodos	29
2.2.1. Polpação kraft	29
2.2.2. Branqueamento	30
2.2.3. Procedimentos analíticos	31
2.2.4. Testes físicos-mecânicos das polpas.....	31
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1. Polpação kraft.....	32
3.2. Branqueamento ECF	33
3.3. Testes físico-mecânicos da polpa branqueada.....	35
3.3.1. Drenabilidade e Refinabilidade	36
3.3.2. Índice de tração.....	37
3.3.3. Índice de rasgo	37
3.3.4. Índice de arrebentamento.....	38
3.3.5. Módulo de elasticidade específico (MOE)	39
3.3.6. Energia absorvida em regime de tração (TEA)	41
3.3.7. Resistência à passagem de ar	41
3.3.8. Peso Específico Aparente (PEA) e Volume Específico Aparente (VEA)	42
3.3.9. Opacidade e Coeficiente de dispersão de luz.....	43

3.3.10. Potencial polpa kraft branqueada da casca do coco para a produção de papéis para impressão e escrita.....	44
CONCLUSÕES	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
CAPÍTULO 3.....	50
PRODUÇÃO DE POLPA PARA DISSOLUÇÃO A PARTIR DA CASCA DO COCO.....	50
RESUMO	50
ABSTRACT.....	51
1. INTRODUÇÃO	52
2. MATERIAL E MÉTODOS	54
2.1. Material	54
2.2. Métodos	54
2.2.1. Análises físico-químicas.....	54
2.2.2. Pré-hidrólise e Polpação kraft.....	55
2.2.3. Branqueamento	56
2.2.4. Análises químicas e caracterização das polpas produzidas	57
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1. Análises físico-químicas.....	57
3.2. Produção de polpa para dissolução.....	60
3.3 Branqueamento e características da polpa para dissolução.....	61
4. CONCLUSÕES	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
CONCLUSÕES GERAIS	68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Procedimentos analíticos	12
TABELA 2. Análise morfológica das fibras da casca do coco.....	14
TABELA 3. Índice anatômicos calculados a partir da análise morfológica das fibras da casca do coco.....	15
TABELA 4. Resultados das análises de teor de extrativos, ligninas (solúvel, insolúvel e total) e carboidratos (glicanas, xilanas, galactanas, mananas, arabinanas, ácidos urônicos, grupos acetila e carboidratos totais) para a casca do coco.	17
TABELA 5. Resultados dos teores de cinzas, sílica e metais (ca, mg, cl, k, fe, cu e mn) para a casca do coco.....	20
TABELA 6. Condições do cozimento kraft.....	30
TABELA 7. Condições de branqueamento para alvura 90% iso.....	31
TABELA 8. Procedimentos analíticos para caracterização da polpa marrom e branqueada.	31
TABELA 9. Testes físicos-mecânicos realizados na polpa e a respectiva norma tappi.....	32
TABELA 10. Resultado do cozimento kraft da casca do coco e de outros materiais madeireiros e não madeireiros.	33
TABELA 11. Resumo dos resultados do branqueamento da casca do coco e de outros materiais não madeireiros e madeireiros.....	34
TABELA 12. Propriedades selecionadas de papéis para imprimir e escrever das polpas kraft da casca do coco e eucalipto comercial.....	45
TABELA 13. Condições usadas para polpação da casca do coco.	55
TABELA 14. Condições de branqueamento usadas para a produção de polpa para dissolução.....	56
TABELA 15. Composição química da casca do coco.	58
TABELA 16. Resultados da polpação kraft da casca do coco pré-hidrolisada.	60
TABELA 17. Resultados resumidos do branqueamento pela sequência o-d-(ep)-d-p.....	61
TABELA 18. Resultados da qualidade da polpa para dissolução.....	63

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Alvura (a) e número kappa (b) da sequência completa de branqueamento o-d-e-(ep)-d-p da polpa da casca do coco.	34
FIGURA 2. Drenabilidade (a): índice de tração em função do grau schopper-riegler; refinabilidade (b): consumo de energia em função do grau schopper-riegler.....	36
FIGURA 3. Índice de tração em função do grau schopper-riegler para a polpa branqueada da casca do coco	37
FIGURA 4. Índice de rasgo em função do grau schopper-riegler para a polpa branqueada da casca do coco.	38
FIGURA 5. Índice de arrebentamento em função do grau schopper-riegler para a polpa branqueada da casca do coco.	39
FIGURA 6. Módulo de elasticidade em função do grau schopper-riegler para a polpa branqueada da casca do coco.	40
FIGURA 7. Energia absorvida em regime de tração em função do grau schopper-riegler para a polpa branqueada da casca do coco.	41
FIGURA 8. Resistência à passagem de ar em função do grau schopper-riegler para a polpa branqueada da casca do coco.	42
FIGURA 9. Volume específico aparente (a) e peso específico aparente (b) em função do grau schopper-riegler.	43
FIGURA 10. Opacidade (a) e coeficiente de dispersão de luz (b) em função do grau schopper-riegler.....	44

RESUMO

FERREIRA, Diego Cristiano, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2017. **Avaliação da qualidade do mesocarpo de *Cocos nucifera* L. para a produção de polpas kraft para papel e para dissolução.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: Dalton Longue Júnior e Rubens Chaves de Oliveira.

Há uma demanda da sociedade por alternativas que permitam uma utilização mais racional dos resíduos agrícolas industriais gerados na atualidade, tais como a casca do coco. A produção de polpas celulósicas para papéis e para dissolução são duas possíveis aplicações para este material. Em razão desse potencial um estudo detalhado da caracterização físico-química e morfológica de suas fibras torna-se de grande importância. O objetivo principal deste estudo foi caracterizar, detalhadamente, físico-quimicamente e a morfológicamente as fibras da casca do coco e avaliar o seu potencial na produção de polpa celulósica kraft para papel para impressão e escrita e para dissolução. A dissertação está dividida em 3 capítulos: 1º) caracterização química e morfológica da casca do coco; 2º) avaliação da casca do coco para a produção de papéis para imprimir e escrever e 3º) avaliação da casca do coco para a produção de polpa para dissolução. O capítulo 1 teve como objetivo caracterizar, detalhadamente, a composição química e determinar a morfologia das fibras da casca do coco. A casca do coco apresentou teores de celulose, hemiceluloses e lignina dentro da faixa de teores observados para materiais lignocelulósicos encontrados na literatura utilizados na indústria de celulose e papel. A análise morfológica das fibras da casca do coco indicou ser um material constituído por fibras mais curtas que as de madeiras de folhosas. O objetivo do capítulo 2 foi avaliar o potencial da casca do coco para produção de polpa para papéis de impressão e escrita. Comparada com polpas de materiais madeireiros e não-madeireiros a polpa da casca do coco apresentou bons valores de refinabilidade, volume e peso específico aparente, coeficiente de dispersão de luz, opacidade e a resistência à passagem de ar, mas valores inferiores se comparadas às propriedades de índice de tração, índice de rasgo, índice de arrebatamento, módulo de elasticidade específico e energia absorvida em regime de tração. Em geral, a polpa branqueada da casca do coco apresentou propriedades aceitáveis, no entanto, essas polpas estão em condições inferiores às polpas tradicionais de eucalipto e às polpas de outros materiais não-madeireiros. O objetivo do capítulo 3 foi avaliar o potencial da casca do coco para a produção de polpa para dissolução. A polpa para dissolução produzida apresenta baixa viscosidade e teor de α -celulose, o que limita seu uso para certas aplicações de

polpa para dissolução como acetato e nitrato, mas pode ser utilizada na produção de viscose rayon e derivados de carboximetilcelulose (CMC) além da aplicação na produção de fibras de Lyocell.

ABSTRACT

FERREIRA, Diego Cristiano, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2017. **Quality evaluation of the *Cocos nucifera* L. husk for the production of kraft pulps for paper and for dissolution.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-advisers: Dalton Longue Junior and Rubens Chaves de Oliveira.

There is a demand from society for alternatives that allow a more rational utilization of industrial agricultural residues generated at present, such as coconut husk. The production of cellulosic pulps for papers and for dissolving are two possible applications for this material. Because of this potential, a detailed study of the chemical and morphological composition of its fibers becomes of great importance. The main goal of this study was to characterize in detail the chemistry and morphology of coconut husk fibers and to analyze their potential for production of pulps for paper and dissolving. The dissertation is divided into 3 chapters: 1) Chemical and morphological characterization of the coconut husk; 2) evaluation of the coconut husk for the production of printing and writing papers and 3) evaluation of the coconut husk for the production of dissolving pulp. On the first chapter the main goal were characterizing, in detail, the chemical composition and the morphological composition of the fibers of the coconut husk. Coconut husk presented cellulose, hemicelluloses and lignin contents within the range of found contents for lignocellulosic materials observed in the literature used in the pulp and paper industry. The morphological analysis of the fibers of the coconut husk indicated a material constituted by fibers shorter than those of hardwoods. The goal of the second chapter was to evaluate the potential of the coconut husk to produce pulp for printing and writing papers. Compared with wood pulp and non-wood pulps, the pulp of the coconut husk had good values of refinability, apparent specific volume and weight, scattering coefficient and opacity, but lower values when compared to the other properties. In general, the bleached pulp of the coconut husk has acceptable properties, however, these pulps have conditions inferior to the traditional eucalyptus pulps and the pulps of other non-wood materials. The goal of third chapter was to evaluate the potential of the coconut husk for the production of dissolving pulp. The production of dissolving pulp was possible by the prehydrolysis kraf process. The dissolving pulp produced has low viscosity and α -cellulose content, which limits its use for certain dissolving pulp applications such as acetate and nitrate,

but can be used in the production of rayon viscose and carboxymethylcellulose derivatives (CMC) in addition to production of Lyocell fibers.

INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, dentre os setores industriais que se destacam pela quantidade de resíduos produzidos, temos os setores madeireiro e agrícola como os principais. Estes resíduos são considerados um problema potencial, pois apresentam grande dificuldade de transporte, acumulando, de tal modo, grande quantidade de matéria-prima sem valor econômico, que normalmente é queimada ou simplesmente depositada sem algum tipo de cuidado na natureza, causando sérios problemas ambientais.

Com uma vasta gama de espécies utilizadas na agroindústria que geram resíduos vegetais, o Brasil possui espécies não madeireiras de elevado potencial para uso no contexto de produção de polpas celulósicas para diferentes finalidades, como polpas para papéis para impressão e escrita e dissolução (ANDRADE, 2014).

Dentre esses resíduos que se acumulam nas cidades e em aterros sanitários tem-se a casca do coco. Estima-se que sejam gerados 3 milhões de toneladas por ano desse resíduo somente no Brasil, já que 80% a 85% do peso total do fruto é considerado casca (ROSA et al., 2001). Nesse sentido, um estudo sobre a casca do coco, que é uma fonte de biomassa lignocelulósica, é de grande importância já que se trata de uma matéria-prima renovável, abundante e de fácil acesso.

O coco (*Cocos Nucifera* L.) é um membro importante da família Arecaceae (família das palmeiras) e é a única espécie classificada do gênero *Cocos*. É uma planta monocotiledônea arborescente de grande porte, com altura variando entre 10 e 20 metros, sendo seu fruto utilizado como fonte de alimentos, óleos, fibras, combustível dentre outros produtos (PASSOS, 1998). O cultivo do coco se originou no sudoeste asiático e é muito bem adequado na maioria dos países de clima tropical e subtropical. O Brasil é o quarto maior produtor de coco no mundo, atrás da Indonésia, Filipinas e Índia (FAO, 2014). Em 2016, o Brasil produziu cerca de 3,9 milhões de toneladas de cocos em 250 mil hectares de terra, com produtividade média anual de aproximadamente 15,6 t/ha (IBGE, 2017).

Atualmente, o processo de polpação Kraft é o dominante para a produção de polpa celulósica devido às características do processo e da qualidade da polpa produzida, a saber: alta resistência da polpa; recuperação eficiente dos produtos químicos utilizados no cozimento; produção de polpa de adequada branqueabilidade, permitindo obter alvuras superiores a 90% ISO, além da adaptabilidade do processo a

praticamente todos os tipos de madeira (GOMIDE et al., 1980), assim como materiais lignocelulósicos não-madeireiros como capim elefante (GOMES et al. 2013) e bambu (GUO et al., 2010),. A casca do coco é um material constituído de fibras lignocelulósicas com potencial para a produção de polpa celulósica para dissolução. As polpas para dissolução devem conter um alto teor de celulose (90-99%), baixo teor de hemiceluloses (2-4%) e vestígios de lignina residual, extrativos e minerais (IBARRA et al., 2010; SIXTA, 2006) para produção de derivados de celulose, como acetato de celulose, carboximetilcelulose, rayon, dentre outros produtos. A etapa de pré-hidrólise foi aplicada comercialmente no chamado processo de pré-hidrólise kraft, que produz polpa para dissolução como produto (LIU et al., 2010). A introdução da pré-hidrólise antes de qualquer processo de polpação alcalina ajuda a produzir polpa com um conteúdo satisfatoriamente elevado de celulose e com baixo teor de hemiceluloses, resultante da destruição ou degradação de hemiceluloses com substâncias solúveis em álcali (BEHIN e ZEYGHAMI, 2009).

O Brasil é um dos maiores produtores de papéis do mundo. Em 2015, o setor situava-se como o 9º produtor mundial de papel subindo para o 8º maior produtor mundial em 2016 com produção de 10,3 milhões de toneladas do produto (IBÁ, 2017). A casca do coco torna-se uma matéria-prima de grande interesse para a produção de papéis para impressão e escrita, uma vez que se trata de um material fibroso renovável e lignocelulósico.

O objetivo principal deste estudo foi caracterizar, detalhadamente, a composição físico-química e a morfologia das fibras da casca do coco e analisar o seu potencial na produção de polpa celulósica kraft para papel e para dissolução. A dissertação está dividida em 3 capítulos: 1º) caracterização química e morfológica da casca do coco; 2º) avaliação da casca do coco para a produção de papéis para imprimir e escrever e 3º) avaliação da casca do coco para a produção de polpa para dissolução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, M. F. **Caracterização e utilização do bagaço de cana-de-açúcar e capim-elefante para produção de polpa solúvel e papel de impressão e escrita.** 2014. 130 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- BEHIN, J., ZEYGHAMI, M. (2009). “Dissolving pulp from corn stalk residue and waste water of Merox unit,” **Chemical Engineering Journal**; 152, 26–35.
- FAO. Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação. Food Agricultural Organization. Coco. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#home>. Acesso em: agosto de 2017.
- FOELKEL, C. (1998). Eucalypt wood and pulp quality requirements oriented to the manufacture of tissue and printing & writing papers. **Proceedings...** of the 52^o Appita Conference, Brisbane, Australia (1): 149 – 154.
- GOMES, F. J. B. **Estudos de caracterização e desconstrução de biomassas de eucalipto e capim elefante para aplicações em biorrefinarias integradas à indústria de celulose.** Tese de doutorado apresentada a Universidade Federal de Viçosa, 2013
- GOMIDE, J.L., OLIVEIRA, R.C., COLODETTE, J.L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v.4, n.2. p.203 – 214, 1980.
- GUO, S.; HEJNESSON-HULTEN, A.; BASTA, J.; WANG, Q.; GERMGARD, U. Cozimento kraft ótimo de bambu - a influência das condições de cozimento nas propriedades da celulose e das fibras. Artigo Técnico, **Revista O Papel**, v.71, n.7, p.63-67, 2010.
- IBÁ. INDUSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório IBÁ 2016. 2017.** São Paulo. Disponível em: <http://iba.org/pt/> Acesso em: 23 agosto. 2017. Relatório.
- IBARRA, D., KÖPCKE V., EK, M. (2010). “Behavior of different monocomponent endoglucanases on the accessibility and reactivity of dissolving-grade pulps for viscose process,” **Enzyme and Microbial Technology**; 47, 355–362.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento sistemático da produção agrícola: 2016. (2017). Rio de Janeiro, v.29 n. 12 p. 1-82.

LIU, Z., FATEHI, P., JAHAN, M. S., NI, Y. (2010). “Separation of lignocellulosic materials by combined processes of pre-hydrolysis and ethanol extraction,” **Bioresource Technology**, doi:10.1016/j.biortech.2010.08.049.

PASSOS, E. E. M.; FERREIRA, J.M.S.; WARWICK, D.R.N; SIQUEIRA, L.A. **A cultura do coqueiro no Brasil**, v. 2, p. 57-64, 1998.

SIXTA, H. (2006). “Dissolving Grape Pulp”; in **Handbook of Pulp**, Wiley-Vch Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 1022.

CAPÍTULO 1

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLÓGICA DA CASCA DO COCO PARA A PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA

RESUMO

A casca do coco é um resíduo agrícola que se acumula nas cidades e em aterros sanitários, e no Brasil, são gerados anualmente cerca de 3 milhões de toneladas desse resíduo. A casca do coco é um material lignocelulósico com potencial para a produção de polpa celulósica. Uma caracterização física, morfológica e química completa da casca do coco é relevante para uma utilização mais racional da casca do coco para a produção de polpa celulósica e papéis, polpa para dissolução dentre outros produtos. O principal objetivo deste capítulo foi caracterizar as propriedades física, morfológicas e químicas da casca do coco. A densidade básica observada foi de 350 kg/m^3 . De acordo com as análises morfológicas, o material se caracterizou como fibra curta, com comprimento médio de 0,68 mm. Já pelas análises químicas foi concluído que as glicanas, xilanas e lignina são os principais constituintes desse material, com teores de 38,4%, 16,7% e 31,7% respectivamente. A casca do coco apresentou teores baixos de minerais (0,9% de cinzas e 0,11% de sílica) se comparados com outras matérias-primas não madeireiras.

Palavras-chave: Casca do coco, caracterização físico-química, caracterização morfológica.

ABSTRACT

Coconut husk is an agricultural residue that accumulates in cities and in landfills, and in Brazil, about 3 million tons of this residue are generated every year. The coconut husk is a lignocellulosic material with potential for the production of cellulosic pulp. A complete physical, morphological and chemical characterization of the coconut husk is relevant for a more rational use of this for the production of printing and writing pulp, dissolving pulp, among others products. The main objective of this chapter was to characterize the physical, morphological and chemical properties of the coconut husk. The basic density observed was 350 kg/m^3 . For the morphological analysis of the material it was characterized as short fiber, with an average length of 0.68 mm. For the chemical analyzes, it was concluded that glycans, xylans and lignin are the main constituents of this material, with levels of 38.4%, 16.7% and 31.7%, respectively. The coconut shell presented low minerals contents (0.9% ash and 0.11% silica) compared to other non-wood raw materials.

Keywords: coconut husk, physico-chemical characterization, morphological characterization.

1. INTRODUÇÃO

Com o advento das discussões ambientais, a demanda da sociedade por alternativas que permitam uma utilização mais racional dos recursos naturais é constante. Isso tem levado a ideias e soluções para mitigar o impacto ambiental causado pelas grandes quantidades de resíduos agrícolas industriais gerados na atualidade.

Dentre esses resíduos que se acumulam nas cidades e em aterros sanitários tem-se a casca do coco. Em 2016, cerca de 3,9 milhões de toneladas de cocos foram produzidas, em área cultivada de 250 mil hectares (IBGE, 2017). Estima-se que sejam gerados 3 milhões de toneladas por ano desse resíduo somente no Brasil, já que 80% a 85% do peso total do fruto é considerado casca (ROSA et al., 2001).

De acordo com Soares et al. (2008), a casca do coco é um recurso produtivo potencialmente reaproveitável que necessita da realização rápida de estudos focando na melhoria do seu ciclo de aproveitamento. Uma caracterização física, química e anatômica completa da casca do coco é relevante para uma utilização mais racional desse resíduo em diversos setores da indústria. Por se tratar de um material fibroso e lignocelulósico, a indústria de celulose e papel aparece como alternativa apropriada para o aproveitamento desse resíduo.

Do ponto de vista tecnológico, qualquer matéria-prima fibrosa pode ser utilizada na produção de celulose e papel. No entanto, quando analisada sob o aspecto econômico vários fatores devem ser levados em consideração como características anatômicas, morfológicas, físicas e químicas; disponibilidade; custos e mercado (BARRICHELO E BRITO, 1979). A literatura escassa acerca da casca do coco aponta constituição de 35-45% de lignina, 23-43% celulose e 3-12% de hemiceluloses (CARRIJO, 2004 apud JÚNIOR, 2007), com isso faz-se necessário um estudo mais detalhado da natureza química da casca do coco.

As variáveis das dimensões das fibras responsáveis pela determinação das características físicas e da qualidade da polpa celulósica e do papel são classificadas pela análise morfológica das mesmas. As propriedades de índice de enfiamento, coeficiente de flexibilidade, fração parede e o índice Runkel podem facilitar a compreensão das características dessa biomassa relacionadas às propriedades de resistência (FOELKEL; BARRICHELO, 1975).

Dessa forma, o objetivo deste estudo foi determinar as propriedades físicas, morfológicas e químicas da casca do coco com ênfase na produção de polpa celulósica e papel.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Nesse estudo foram utilizadas fibras de coco verde oriundas de uma beneficiadora localizada na cidade de Acaiaca, Minas Gerais. O processamento da casca do coco passou por duas etapas. A primeira consistiu na trituração das cascas por meio de facas rotativas em disco, as quais realizam o fatiamento da casca, e na segunda etapa, as mesmas passaram por martelos fixos, responsáveis pelo esmagamento do produto. Em seguida, as fibras foram então peneiradas para separação de impurezas (finos e partes do endocarpo do fruto). Finalmente, as fibras foram então prensadas em blocos de 1 m³ e ensacadas para transporte e armazenamento para diminuir o contato com a umidade do ambiente.

Para a execução das análises químicas, o material foi transformado em serragem, utilizando-se moinho de facas Wiley Marconi. A serragem foi classificada por meio de um conjunto de peneiras, sendo a fração utilizada nas análises químicas a que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh. Esperou-se, então, que a serragem atingisse seu teor de umidade de equilíbrio, sendo aclimatadas em sala climatizada com controle interno de temperatura ($23 \pm 1^\circ \text{C}$) e umidade relativa ($50 \pm 2\%$). Toda serragem aclimatada foi armazenada em recipientes hermeticamente fechados. Os teores de umidade das amostras foram determinados de acordo com a norma TAPPI T 264 om-88.

2.2. Métodos

2.2.1. Densidade da casca do coco

A análise de densidade básica da casca do coco foi realizada de acordo com o método de imersão em água descrito por Vital (1984). As amostras foram imersas em água até atingirem a saturação total, com auxílio de uma bomba de vácuo. Estas amostras foram retiradas da água e devidamente pesadas, obtendo-se o peso saturado. Em seguida foram pesadas imersas em água, obtendo-se o peso imerso. Por último foram colocadas em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ até massa constante, determinando-se o peso seco. A densidade básica obtida foi calculada através da Equação 1:

$$Db = \frac{PS}{PU-PI} \times Dl \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

Db = densidade básica (g/cm^3); PS = peso seco (g); PU = peso úmido (g); PI = peso imerso (g); Dl = densidade da água, (g/cm^3).

2.2.2. Análises morfológicas

As cascas foram investigadas quanto às dimensões de fibras (comprimento e largura das fibras, diâmetro do lume e espessura da parede). Para a execução dessas análises, foi utilizado o método de Nicholls e Dadswell descrito por Ramalho (1987) modificado, conforme a metodologia utilizada no laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa. Este método, também conhecido como método do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), utiliza como solução macerante de peróxido de hidrogênio 30% e ácido acético glacial, na proporção de 1:1. Amostras das fibras foram colocadas em tubos de ensaio de 30 mL. Os tubos foram colocados em banho termostaticado a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante um tempo de 48 horas em capela com agitação lenta e constante. Após a maceração as amostras foram filtradas e lavadas com água corrente destilada para favorecer a dispersão das fibras. Lâminas microscópicas foram preparadas e as fibras dispersas foram coradas com azul de astra para melhor visualização das fibras.

As medições foram feitas com auxílio de vídeo microscópio computadorizado do programa Image-Pro Plus devidamente calibrado, sendo mensuradas 100 fibras

para a estimativa dos comprimentos e dos diâmetros das fibras. Na mensuração das fibras determinou-se o comprimento da fibra, o diâmetro da fibra e do lume e a espessura da parede celular. As determinações de espessura de parede celular foram estimadas por meio da Equação 2:

$$Ep = \frac{Df - Dl}{2} \quad \text{(Equação 2)}$$

Sendo:

Ep: Espessura da parede, dada em μm ; Df: Diâmetro da fibra, dado em μm ; e Dl: Diâmetro do lume, dado em μm .

O monitoramento do coeficiente de variação foi feito a cada 25 medições. Os dados obtidos pelas mensurações foram transferidos para o programa Office Excel 2013, onde se determinaram as médias, os desvios padrões e os coeficientes de variação.

A partir das medições dos elementos anatômicos do material, foram estimados alguns índices tecnológicos das fibras. Esses índices facilitam o entendimento sobre o comportamento do material quando transformado em polpas de celulose, principalmente relacionadas às suas resistências físico mecânicas (FOELKEL et al., 1975b). Nesse estudo foram determinados os seguintes índices: índice de enfeltramento (Equação 3), coeficiente de flexibilidade (Equação 4), fração parede (Equação 5), relação entre comprimento e espessura da parede (Equação 6) e o índice Runkel (Equação 7) de acordo com Milanez e Foelkel (1981) e Azzini et al. (1984).

$$\text{Índice de enfeltramento} = \frac{Cf}{Df} \times 1000 \quad \text{(Equação 3)}$$

Sendo:

Cf: Comprimento da fibra, dado em mm; Df: Diâmetro da fibra, dado em μm ; e 1000: Fator de conversão de μm para mm, permitindo, assim, que o índice de enfeltramento seja um número adimensional.

$$\text{Coeficiente de flexibilidade} = \frac{Dl}{Df} \times 100 \quad \text{(Equação 4)}$$

Sendo:

Dl: Diâmetro do lume, dado em μm ; Df: Diâmetro da fibra, dado em μm ; e 100: Fator de conversão para porcentagem, sendo que o coeficiente de flexibilidade expresso nessa unidade.

$$\text{Fração parede} = \frac{2 \times Ep}{Df} \times 100 \quad \text{(Equação 5)}$$

Sendo:

Ep: Espessura da parede, dada em μm ; Df: Diâmetro da fibra, dado em μm ; e 100: Fator de conversão para porcentagem, sendo que a fração parede é expressa nessa unidade.

$$Cf / Ep = \frac{Cf}{Ep} \times 1000 \quad \text{(Equação 6)}$$

Sendo:

Cf: Comprimento da fibra, dado em mm; Ep: Espessura da parede, dada em μm ; e 1000: Fator de conversão de μm para mm, permitindo que essa relação seja expressa em número adimensional.

$$\text{Índice Runkel} = \frac{2 \times Ep}{Dl} \quad \text{(Equação 7)}$$

Sendo:

Ep: Espessura da parede, dada em μm ; e Dl: Diâmetro do lume, dado em μm .

Os valores encontrados compreendem a média de cada índice para o conjunto de fibras. Para cada uma das dimensões encontradas, assim como dos índices

calculados, foram determinados os valores médio, máximo, mínimo e coeficiente de variação.

2.2.3. Análises químicas

A caracterização química do material foi realizada em duplicata utilizando os seguintes procedimentos: teor de extrativos totais, lignina solúvel, insolúvel e total, relação guaiacila/siringila da lignina, carboidratos (glicanas, xilanas, galactanas, mananas, arabinanas, grupos acetila e ácidos urônicos), cinzas, sílica e metais (Mg, K, Ca, Mn, Fe e Cu). Os procedimentos analíticos utilizados estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1. Procedimentos analíticos

Parâmetros	Procedimentos
Teor de extrativos totais	TAPPI T 264 cm-97
Teor de lignina solúvel	Goldschimid (1971)
Teor de lignina insolúvel	Gomide e Demuner (1986)
Teor de carboidratos*	Wallis et al. (1996) modificado
Grupos acetila	Solar et al. (1987) modificado
Ácidos urônicos	Scott (1979)
Relação S/G	Lin e Dence (1992) modificado
Cinzas	TAPPI 211 om-93
Teor de sílica	TAPPI 245 om-98
Metais**	SCAN CM 38:96

*Glicanas, xilanas, galactanas, mananas e arabinanas.

** Cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio e sódio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises físicas

3.1.1. Densidade básica

As amostras analisadas nesse estudo apresentaram densidade básica média de 350 kg/m³, valor abaixo da faixa considerada ideal (450 a 550 kg/m³) para a produção de polpa celulósica (WEHR e BARRICHELO, 1993). Densidades mais baixas, em geral, favorecem a impregnação do licor de cozimento. Neste estudo, o resultado

encontrado para a casca do coco foi maior do que os reportados por Cardoso (2016) (130 kg/m^3) também estudando a casca do coco, por Carvalho (2012) (131 kg/m^3) para bagaço da cana-de-açúcar e por Gomes (2013) (130 kg/m^3) estudando capim elefante. Mas vale ressaltar que Gomide et al. (2005) mostrou que as empresas nacionais de celulose e papel têm priorizado, na seleção de materiais, densidades básicas próximas a 500 kg/m^3 , com tendência para densidades ligeiramente inferiores. O mesmo autor estudando diversos clones comerciais de eucalipto (GOMIDE, 2010), encontrou valor médio para densidade básica de 493 kg/m^3 . O resultado encontrado nesse estudo mostra a dificuldade em processar industrialmente a casca do coco e a necessidade para desenvolver métodos para compactar esse tipo de material de modo a aumentar a sua densidade e assim diminuir o volume de material dentro do digestor.

3.2. Análises morfológicas das dimensões das fibras da casca do coco

A Tabela 2 mostra os resultados das dimensões das fibras da casca do coco.

Os dados da Tabela 2 indicam que a casca do coco avaliada apresentou comprimento médio de 0,64 mm classificadas como curtas, pois apresentam valores médios inferiores aos das fibras de eucalipto (1,00 mm) encontrados na literatura. Ferreira et al. (2006) observou comprimentos médios de diversos clones de eucalipto para a produção de polpa celulósica de 1,07 mm, classificadas como curtas. Já Carvalho (2012), encontrou comprimento médio para fibras de bagaço da cana-de-açúcar de 1,59 mm. Andrade (2014) estudando capim elefante para a produção de papel observou comprimento médio de 1,1 mm.

O diâmetro da fibra da casca do coco observado foi de $16,9 \mu\text{m}$, valor superior ao encontrado para o capim elefante ($14,7 \mu\text{m}$) estudado por Andrade (2014) e inferior ao encontrado por Carvalho (2012) estudando fibras do bagaço de cana-de-açúcar ($23,0 \mu\text{m}$). Ferreira et al. (2006), estudando clones comerciais de eucalipto encontrou valor médio para o diâmetro das fibras de $21,25 \mu\text{m}$.

A espessura média da parede das fibras do coco encontra-se em uma faixa inferior à das fibras de eucalipto ($4,6\text{-}5,2 \mu\text{m}$) observados por Gomide et al. (2005), à das fibras do bagaço da cana-de-açúcar ($4,8 \mu\text{m}$) de acordo com Carvalho (2012) e às das fibras de capim elefante ($3,4 \mu\text{m}$) segundo Andrade (2014). Esses valores de espessura de parede da casca do coco comparados com os valores de diâmetro do lume

foram bem baixos, fazendo com que o potencial das fibras se colapsarem aumente além de ocorrer menores potenciais de drenagem em máquinas de secagem e de formação de papel.

De modo geral, as fibras da casca do coco apresentaram dimensões ligeiramente inferiores das fibras de madeiras de eucalipto e de outros materiais não madeireiros utilizadas na indústria de celulose e papel.

Tabela 2. Análise morfológica das fibras da casca do coco.

Característica	Dimensões das fibras		
	Média	Máximo	Mínimo
Comprimento da fibra (mm)	0,64	1,08	0,36
Diâmetro da fibra (μm)	16,96	25,83	8,44
Diâmetro do Lume (μm)	11,31	20,22	5,97
Espessura da Parede (μm)	2,83	6,47	0,64

Com base nos dados da Tabela 2 foi possível estabelecer outras informações por meio de correlações entre os diferentes valores de dimensões das fibras. Estas informações podem favorecer a compreensão de características das polpas celulósicas produzidas, por exemplo, suas resistências (FOELKEL et al., 1975). Dessa forma, essas relações foram calculadas com base no valor médio de cada característica morfológica analisada na Tabela 2.

A Tabela 3 apresenta as principais relações entre as dimensões das fibras, consideradas importantes na indústria de celulose e papel e estão diretamente ligadas às suas propriedades físico-mecânicas. Essas relações ajudam a entender a influência da morfologia da fibra na formação e propriedades do papel (FOELKEL e BARRICHELO, 1975). Fibras com alto índice Runkel e fração parede, e baixo coeficiente de flexibilidade são mais rígidas e apresentam alta resistência ao rasgo, que é uma propriedade dependente da força intrínseca da fibra, mas baixos índices de tensão e ruptura, que são propriedades que dependem das ligações interfibras. (FOELKEL e BARRICHELO, 1975).

Tabela 3. Índice anatômicos calculados a partir da análise morfológica das fibras da casca do coco.

Relações	<i>Cocos nucifera</i>	<i>Eucalyptus</i> spp. ¹	<i>Saccharum officinarum</i> ²	<i>Pennisetum purpureum</i> ³
Coef. flexibilidade, %	66,6	28-47	58	53,7
Índ. de enfieltramento, %	39,3	48-59	69	74,8
Fração parede, %	33,4	52-73	42	46,3
Índice Runkel	0,53	1,1-2,7	0,73	0,86

¹Foelkel et al., 1975; ²Carvalho, 2012; ³Andrade, 2014

Os resultados para o coeficiente de flexibilidade (66,57%) para as fibras da casca do coco as classificam como fibras de parede celular delgadas. Quanto maior o valor do coeficiente, mais flexível será a fibra possibilitando maiores chances de ligações entre elas, aumentando assim as resistências à tração e ao estouro (FOELKEL et al., 1978). As fibras da casca do coco mostraram valores para o coeficiente de flexibilidade superiores aos relatados para o bagaço da cana-de-açúcar (CARVALHO, 2012) e para o capim-elefante (ANDRADE, 2014) que foram de 58 e 53,7%, respectivamente. Trugilho et al. (2005) estudando diversos clones de eucalipto para a produção de polpa celulósica encontrou valores de coeficiente de flexibilidade na faixa de 64% a 74%. Esse resultado sugere que as fibras da casca do coco verde estudadas são muito flexíveis e favoráveis à produção de celulose e papel.

O índice de enfieltramento é outra forma de avaliar o grau de flexibilidade das fibras, pois relaciona o comprimento das fibras com a sua largura. Valores elevados desse índice indicam que os papéis fabricados serão resistentes ao rasgo e arrebatamento. O valor observado nesse estudo (39,3%) pode ser considerado baixo sendo inferior aos valores observados na literatura para as fibras de clones comerciais de eucalipto, do bagaço da cana-de-açúcar e do capim-elefante (Tabela 3). Baldi (2001) relata que valores acima de 50 são os mais indicados para a produção de papel.

Em relação ao índice de Runkel, o resultado encontrado de 0,53, classifica as fibras da casca do coco como boas para a fabricação de papel, uma vez que Runkel apud Paula (2000) propôs a seguinte classificação: fibra com índice até 0,25 é considerada como excelente para papel; de 0,25 a 0,50 muito boa; 0,50 a 1,00 boa; 1,00 a 2,00 regular e, acima de 2,00 não deve ser usada para papel por se tratar de fibras com paredes espessas ou muito espessas. O valor observado para as fibras da casca do coco é inferior aos valores comumente observados na literatura para as fibras

de eucalipto e de outras fibras não-madeireiras. Este índice avalia o grau de colapso das fibras na produção do papel. Altos valores dessa relação não são interessantes já que representam fibras rígidas e com impedimento de acomodações e união das fibras no papel (NISGOSKI et al., 2012).

Segundo Foelkel e Barrichelo (1975), fibras com fração parede acima de 40% não produzem polpa celulósica de boa qualidade, pois essas fibras são rígidas, possuem baixa flexibilidade e não se interligam facilmente. Para a fração parede das fibras da casca do coco verde, obteve-se um valor médio de 33,4%, as classificando como muito boas para a produção de celulose e papel. Esses valores são menores do que os observados por Foelkel (1975) estudando clones de eucalipto e de outras fibras não madeireiras observados por Carvalho (2012) e por Andrade (2014) para cana-de-açúcar e capim-elefante respectivamente. Espera-se nesse caso, alta resistência à tração e ao estouro devido ao elevado poder de colapso das fibras dando resistência ao papel.

O valor médio do índice de enfiamento encontrado neste presente estudo indica baixa resistência do papel ao rasgo e arrebatamento. No entanto, o coeficiente de flexibilidade, o índice de Runkel e a fração parede demonstram uma boa superfície de contato e flexibilidade, ocasionando boa união interfibras. Assim, numa visão geral, os índices obtidos neste estudo para as fibras da casca do coco, bem como suas dimensões, mostram que o material tem potencial para a produção de polpa celulósica e papel.

3.3. Composição química

A análise da composição química de matérias-primas destinadas à produção de polpa celulósica é de suma importância, uma vez que se relaciona com a eficiência e a característica do processo de polpação, influenciando na quantidade de reagentes químicos consumidos e no rendimento da polpação.

3.3.1. Constituintes orgânicos

A Tabela 4 mostra os resultados médios dos constituintes orgânicos da casca do coco além da relação S/G da lignina.

Tabela 4. Resultados das análises de teor de extrativos, ligninas (solúvel, insolúvel e total) e carboidratos (glicanas, xilanas, galactanas, mananas, arabinanas, ácidos urônicos, grupos acetila e carboidratos totais) para a casca do coco.

Constituintes, %	<i>Cocos nucifera</i>	<i>Eucalyptus spp.</i>¹	<i>Saccharum officinarum</i>²	<i>Pennisetum purpureum</i>³
Extrativos acetona	0,8	-	-	-
Extrativos etanol/tolueno	2,5	-	-	-
Extrativos totais	3,3	3,0	15,0	14,8
Lignina solúvel	1,3	3,4	1,6	2,1
Lignina insolúvel	30,4	26,3	16,7	18,1
Lignina total	31,7	29,7	18,3	20,2
Relação S/G	0,7	2,4	-	1,1
Glicanas	38,4	49,8	35,8	39,9
Xilanas	16,7	11,7	21,2	14,0
Galactanas	0,4	1,2	0,7	0,5
Mananas	1,0	1,6	0,8	0,0
Arabinanas	1,0	0,5	1,9	1,1
Ácidos urônicos	3,1	-	1,3	1,3
Grupos acetila	3,5	2,5	2,6	2,1
Carboidratos totais*	64,1	-	64,3	58,9
Cinzas	0,9	-	2,3	6,0
Total**	100	-	100	100

*Incluindo glicanas, xilanas, galactanas, mananas, arabinanas, ácidos urônicos e grupos acetila.

**Incluindo lignina total, carboidratos totais, cinzas e extrativos.

¹Ferreira et al., 2006, ²Carvalho, 2012, ³Andrade, 2014

O percentual de extrativos extraídos em etanol tolueno observado nesse estudo foi de 2,5%. Gomide et. al. (2005) estudando clones industriais de eucalipto observou valores na faixa de 1 a 4% para esse mesmo extrator. Já em relação à extração com acetona, o valor observado foi de 0,8%, similar aos valores encontrados por Alves et al. (2011) e Gomes (2007) estudando clones industriais de eucalipto. O valor total de extrativos observado para a casca do coco (3,3%) foi bem inferior aos valores encontrados para outros materiais não madeireiros estudados para a produção de polpa celulósica. Carvalho (2012) encontrou valor médio de 15% de extrativos totais para o bagaço da cana-de-açúcar, próximo ao encontrado por Andrade (2014) para o capim elefante (14,8%). Os extrativos são problemáticos no processo de polpação pois causam dificuldades no funcionamento das instalações industriais, causando perda de tempo para manutenção de equipamentos e instrumentos devido a sua viscosidade e pegajosidade. Além disso, pode ocorrer a deposição dessas substâncias na polpa, que são chamados de pitch (BARBOSA et al., 2005), diminuindo a sua qualidade.

O teor de lignina encontrado na casca do coco verde (31,7%) é relativamente alto para o processo de polpação, porém, situa-se dentro da faixa de 27,4% a 35,2% e 27,5 a 31,7% encontrada por Trugilho et al. (2005) e por Gomide et al. (2005) respectivamente, ambos estudando clones de eucalipto para a indústria de celulose e papel. Carvalho (2014) e Martino (2015) estudando o bagaço da cana-de-açúcar e Gomes (2013) e Andrade (2014) estudando o capim-elefante encontraram teores menores de lignina, 21,4%, 21,3%, 18% e 20,2%, respectivamente. Em determinadas condições de cozimento, esse teor de lignina, pode afetar negativamente a taxa de deslignificação, já que a casca do coco precisaria de condições de polpação mais severas (maiores temperaturas e cargas químicas) do que matérias-primas com menores teores de lignina para atingir um número kappa satisfatório.

Para a produção de celulose e papel é desejável um baixo teor de lignina associado a uma alta relação S/G devido ao aumento da polpabilidade do material (GOMES, 2008). Neste presente estudo observou-se uma relação S/G de 0,7 muito baixa em relação ao que é encontrado na literatura. Gomes (2007) avaliando as características de eucaliptos de diferentes regiões observou valores para a relação S/G variando na faixa de 2,5 a 3,12.

Em relação à constituição dos carboidratos da casca do coco, as glicanas foram responsáveis por 38,4% da composição química da biomassa, seguidas das xilanas com 16,7%, que foi a fração dominante entre as hemiceluloses. Esses valores são considerados comuns de materiais lignocelulósicos utilizados na indústria de celulose e papel. O teor de celulose está diretamente associado ao rendimento da polpação, e nesse caso, está um pouco abaixo dos valores reportado por Gomes (2013) e Gomide (2005) para clones de eucalipto. O alto teor de xilanas presente na casca de coco, torna esta matéria-prima interessante para a produção de papel para impressão e escrita e também para o uso subsequente de derivados de xilanas para fins de biorrefinaria. Os teores das outras hemiceluloses foram todos inferiores a 1%, valores comuns para madeiras de eucalipto utilizadas no país.

O teor de ácidos urônicos (3,1%) observado nesse estudo foi superior ao comumente encontrado na literatura para matérias-primas utilizadas na indústria de celulose e papel. A importância desses grupos está relacionada com o consumo de álcali na polpação, com sua consequente hidrólise e dissolução, e com a formação de ácidos hexenurônicos, indesejáveis no branqueamento da polpa celulósica (GOMIDE et al., 2005).

O teor de grupos acetila da casca do coco foi de 3,5%, superior ao conteúdo de outros materiais madeireiros e não madeireiros (FERREIRA et al., 2006; CARVALHO, 2012; ANDRADE, 2014). Os grupos acetila presentes nas xilanas são considerados uma desvantagem tecnológica, pois, além de consumir álcali durante o cozimento kraft, representa perda de rendimento, uma vez que são totalmente hidrolisados e solubilizados durante o cozimento (GOMIDE, 2000).

3.3.2 Constituintes inorgânicos

Na Tabela 5 encontram-se os resultados dos principais constituintes inorgânicos da casca do coco. O teor de cinzas (inorgânicos totais) medido pela combustão completa da biomassa foi de 0,9%. Esse é um pouco superior ao comumente encontrado na literatura para espécies de eucalipto amplamente utilizado na indústria de celulose e papel. Gomes (2013), estudando diversos clones de eucalipto para a produção de polpa celulósica, encontrou teor médio de cinzas na faixa de 0,1 a 0,24%. Já em relação à outros materiais não madeireiros, a casca do coco apresentou teor de cinzas inferiores aos observados por Carvalho (2012) para a o bagaço da cana-de-açúcar e Andrade (2014) para o capim elefante.

O maior teor de compostos inorgânicos na casca do coco, comparado com materiais madeireiros, pode ser explicado pela natureza botânica desse material, que apresenta metabolismo rápido na idade jovem e imobilização de nutrientes na biomassa.

De modo geral, a mesma tendência observada para o teor de cinzas foi também verificada para outros compostos inorgânicos, ou seja, os valores obtidos são superiores aos valores comumente encontrados para eucalipto e inferiores aos encontrados para materiais não madeireiros na literatura usual.

A sílica foi o principal elemento inorgânico encontrado na amostra da casca do coco, e sua concentração foi ligeiramente maior do que outros compostos inorgânicos. O cálcio o magnésio e a sílica são indesejáveis em processos industriais, pois formam incrustações no ciclo de recuperação do licor negro. Por outro lado, devido ao acúmulo de íons cloreto e potássio no processo, ocorrem vários problemas operacionais, como a redução da eficiência térmica da caldeira de recuperação e

corrosão das tubulações independentes da sua composição (SATURNINO et al., 2006).

Em relação aos teores dos metais de transição (Fe, Cu e Mn), houve uma mesma tendência, os valores encontrados em comparação com os observados em clones de eucaliptos estudados por Gomes (2013), foram maiores salvo para o manganês que se encontra dentro da faixa. Esses compostos são importantes em sistemas operacionais onde o oxigênio é usado, pois são agressivos às ligações entre oxigênio, degradando assim qualquer forma de peróxido de hidrogênio com formação de radicais livres altamente reativos, afetando assim negativamente a integridade das cadeias de carboidratos e no consumo de específico desse reagente (MOREIRA, 2006).

Tabela 5. Resultados dos teores de cinzas, sílica e metais (Ca, Mg, Cl, K, Fe, Cu e Mn) para a casca do coco.

Constituintes	<i>Cocos nucifera</i>	<i>Eucalyptus</i> spp. ¹	<i>Saccharum officinarum</i> ²	<i>Pennisetum purpureum</i> ³
Cinzas, %	0,9	0,1-0,25	2,3	6,0
Sílica, %	0,11	-	1,4	15
Ca, mg/kg	202	263-627	431	423
Mg, mg/kg	563	81-183	686	490
Cl, mg/kg	529	260-701	-	6631
K, mg/kg	714	152-469	3185	21194
Fe, mg/kg	78	8,2-20,4	163	11,2
Cu, mg/kg	5,2	0,5-1,4	2,26	8,8
Mn, mg/kg	2,5	2,2-23,6	30,3	11,1

^{1,3}Gomes, 2013; ²Carvalho, 2012.

4. CONCLUSÕES

- A casca do coco apresentou densidade básica um pouco abaixo da faixa considerada ideal para a produção de celulose e papel, mas apresentou valores elevados quando comparados com espécies não madeiras. Podendo assim, em relação à essa propriedade, ser utilizada na produção de polpa celulósica.

- As análises morfológicas da casca do coco indicaram um material de fibra curta, semelhante às madeiras de eucalipto. Esse tipo de fibra é geralmente mais adequada

para fabricação de papéis que possam ter boa formação, superfície bastante homogênea, boa opacidade, como é o caso dos papéis para impressão e escrita.

- Os resultados quanto às dimensões das fibras da casca do coco e as relações entre essas dimensões as classificam com bom potencial para competir com fibras tradicionalmente utilizadas na indústria de celulose e papel.

- A casca do coco apresentou teores de celulose e lignina dentro da faixa de teores observados para materiais lignocelulósicos observados na literatura utilizados na indústria de celulose e papel. Podendo assim, ser utilizada na produção de polpa celulósica.

- O alto teor de xilanas presente na casca de coco torna esta matéria-prima interessante para a produção de papel e também para o uso subsequente de derivados de xilanas para fins de biorrefinaria.

- De modo geral, a partir dos resultados obtidos conclui-se que a casca do coco apresenta um bom potencial para a produção de polpa celulósica, fazendo desse material uma fonte alternativa de matéria-prima na indústria de celulose e papel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, I. C. N., GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., & DA SILVA, H. D. Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose Kraft. **Ciência Florestal**, n. 21(1), p. 167-174, 2011.

ANDRADE, M. F. **Caracterização e utilização do bagaço de cana-de-açúcar e capim-elefante para produção de polpa solúvel e papel de impressão e escrita.** 2014. 130 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

AZZINI, A., SAVY, F. A., SALGADO, A. L. B., ARNALDI, F. Z. “Deslignificação dos resíduos agrícolas da cultura da mamona para a produção de celulose”. **Bragantia**. Campinas, n. 43(2), p. 519.1984.

BALDI, F. Il processo di produzione delle paste chimiche e il loro trattamento. In: CORSO DI TECNOLOGIA PER TECNICI CARTARI, n. 8, 2000, Verona. **Anais...** Verona: Scuola Grafica Cartaria, 2001. 41p.

BARBOSA, L. C. A., MALTHA, C. R. A., CRUZ M. P., (2005) Chemical composition of lipophilic and polar extractives of *Eucalyptus grandis*, **Science & Engineering Journal**. n. 15(2), p. 13-20.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. A Utilização da Madeira na Produção de Celulose. In: **Circular Técnica** (pp. 1-16). Piracicaba: IPEF. 1979.

CARVALHO, D. M. **Caracterização físico-química e polpação etanol/soda do bagaço e da palha de cana-de-açúcar.** 2012. 165 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

EL-HOSSEINY, F.; ANDERSON, D. Effect of fibre length and coarseness on the burst strength of paper. **Tappi Journal**.1999,82, 202–203.

FERREIRA, C. R., FANTINI, M. J., COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., CARVALHO, A. M. M. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 - qualidade da madeira para produção de celulose Kraft, **Scientia Forestalis** n. 70, p. 161-170, 2006.

FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G. Relações entre características da madeira e propriedades da celulose e papel. **O Papel**, São Paulo, v.36, n.9, p.49- 53, 1975.

FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G. Relações entre características da madeira e propriedades da celulose e papel. In: Proceedings of the 8th ABCP Annual Congress. **Anais...** São Paulo. p.40 - 53. (1975b).

FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E. G.; MILANEZ, A. F. Estudo comparativo das madeiras de *Eucalyptus saligna*, *E. paniculata*, *E. citriodora*, *E. maculata* e *E. tereticornis* para produção de celulose sulfato. **IPEF**, n. 10, p. 17-37, 1975c.

FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J.; MEDEIROS, S.J. Eucaliptos tropicais na produção de celulose kraft. **CENIBRA Pesquisa**, v.68, 31p., 1978.

GOMES, A. F. **Avaliação das características da madeira e da polpa de Eucalyptus mediante a aplicação de métodos não destrutivos na árvore viva**. 2007. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

GOMES, F. J. B., GOMES, A. F., COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., CARVALHO, A. M. M. L., TRUGILHO, P. F., GOMES, C. M., and ROSADO, A. M. Influence of content and S/G relation of the wood lignin on kraft pulping performance, **O Papel**. 12, 95-105, 2008.

GOMES, F. J. B.; COLODETTE, J. L.; BURNET, A.; BATALHA, L. A. R.; BARBOSA, B. M. "Potential of elephant grass for pulping production," **BioRes**. 8(3), 4359-4379, 2013.

GOMES, F. J. B. **Estudos de caracterização e desconstrução de biomassas de eucalipto e capim elefante para aplicações em biorrefinarias integradas à indústria de celulose**. Tese de doutorado apresentada a Universidade Federal de Viçosa, 2013

GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., OLIVEIRA, R. C., SILVA, C. M. Technological characterization of the new generation of Eucalyptus clones in Brazil for kraft pulp production, **Revista Árvore** (Impresso) 29(1), 129-137, 2005.

GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H. Aspectos fundamentais da polpação kraft de madeira de *Eucalyptus*. **O Papel**, v.3 n. 61, p. 62-68, 2000.

GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **Revista Árvore**, v.34, n.2, p.339-344. 2010.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento sistemático da produção agrícola**: 2016. (2017). Rio de Janeiro, v.29 n. 12 p. 1-82.

JÚNIOR, V. B. **Tanino como macromonômero na síntese de polímeros fenólicos visando a preparação de compósitos reforçados com material de origem vegetal**. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

PAULA, J.E.; SILVA-JÚNIOR, F.G. da, SILVA, A.P.P. Caracterização anatômica de madeiras nativas de matas ciliares do centro-oeste brasileiro. **Scientia Forestalis**. n. 58. P. 73-89, 2000.

MILANEZ, A. C., FOELKEL, C. E. B. “Processo de deslignificação com oxigênio para a produção de celulose de eucalipto”. Publicado em **CONGRESSO ANUAL DA ABCP**, 14. 1981, São Paulo. São Paulo: ABCTP, (1981). 9. 37-110.

MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo Kraft**. Viçosa, 2006. 108f. Tese (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.

NISGOSKI, S., MUÑIZ, G. I. B. D., TRIANOSKI, R., MATOS, J. L. M. D., & VENSON, I. (2012). Características anatômicas da madeira e índices de resistência do papel de *Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake proveniente de plantio experimental. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 40, n. 94, p. 203-211, 2012.

QUEIROZ, S.C.S. GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., OLIVEIRA, R. C. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden X *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.28, n.6, p.901-909, 2004.

RAMALHO, R.S. **Notas de aula de anatomia da madeira**. Viçosa, 1987.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAUJO, F. B. S.; NOROES, E. R. V. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Comunicado Técnico**, 54. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, p. 6. 2001.

SATURNINO, D. M.; OLIVEIRA, E. D.; CARDOSO M. Uma análise da eficiência do processo de lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação para remoção de cloreto e potássio. **O PAPEL** v. 67, num 9, p. 75-86. 2006.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD TESTING COMMITTEE. Scan Test Methods, 1993.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Tappi Standard Methods. Atlanta: TAPPI, 2000.

TRUGILHO, P. F., BIANCHI, M. L., GOMIDE, J. L., LIMA, J. T., MENDES, L. M., MORI, F. A., GOMES, D. D. F. F. Clones de *Eucalyptus* versus a produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 15, n. 2, p. 145-155, 2005.

WEHR, T. R. BARRICHELO, L. E. G. Cozimentos kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. **O Papel**, v.54, n.5, p.33- 41, 1993.

CAPÍTULO 2

UTILIZAÇÃO DA CASCA DO COCO PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL DE IMPRESSÃO E ESCRITA

RESUMO

A madeira é a principal matéria-prima para a produção de celulose e papel, mas a crescente demanda por esses produtos leva a uma escassez desse tipo de matéria-prima. Portanto, faz-se necessário o estudo da substituição das matérias-primas tradicionais madeireiras por não-madeireiras. Nesse contexto, a casca do coco aparece como uma fonte alternativa para indústrias de celulose e papel. O objetivo principal deste estudo foi avaliar o potencial das fibras da casca do coco para a produção de papel para impressão e escrita. A casca do coco foi transformada em polpa celulósica de número kappa 18 pelo processo de polpação kraft. A polpa resultante foi branqueada pela sequência O-D-(EP)-D-P e caracterizada pela refinabilidade, drenabilidade e propriedades físico-mecânicas. A polpa kraft não branqueada produzida apresentou baixo rendimento (37,8%) e viscosidade (591 dm³/kg) devido à alta carga alcalina exigida. No processo de branqueamento, o cloro ativo total (CAT) consumido foi de 45,2 kg/tas, para atingir um alvura de 90% ISO. A polpa branqueada da casca do coco demonstrou boa refinabilidade e drenabilidade com um baixo consumo de energia na faixa de 0-9 Wh. Foi observado também valores aceitáveis de volume e peso específico aparente (VEA e PEA), coeficiente de dispersão de luz e opacidade e em relação às outras propriedades, os valores observados são inferiores aos encontrados na literatura. Conclui-se que em geral, a polpa branqueada da casca do coco apresentou propriedades aceitáveis para a produção de papéis para impressão e escrita, no entanto, essas polpas não se comparam às polpas tradicionais de eucalipto e às polpas de outros materiais não madeireiros para essa mesma finalidade.

Palavras-chave: Casca do coco, processo kraft, papel para impressão e escrita.

ABSTRACT

Wood is the main raw material for the production of pulp and paper, but the growing demand for these products leads to a scarcity of this type of raw material. Therefore, it is necessary to study the substitution of traditional wood raw materials for raw materials non-wood. In this context, coconut husk appears as an alternative source for pulp and paper industries. The main goal of this study was to evaluate the potential of coconut husk fibers for the production of printing and writing paper. The coconut shell was cooked by the kraft pulping process for a kappa 18. The resulting pulp was bleached by the O-D- (EP)-D-P sequence and characterized by refinability, drainability and physico-mechanical properties. The unbleached kraft pulps showed low yield (37.8%) and viscosity (591 dm³/kg) due to the high alkaline load required. In the bleaching process, the total active chlorine (TAC) required was (45.2 kg/odt), to achieve a brightness of 90% ISO. The bleached pulp of the coconut husk showed good refinability and resistance to drainage with a low energy consumption in the range of 0-9 Wh. Acceptable values of apparent specific volume and apparent specific weight, scattering coefficient and opacity were observed, but in relation to the other properties, the observed values are inferior to those found in the literature. It is concluded that in general, the bleached pulp of the coconut husk has acceptable properties, depending on the purpose of the paper, however, these pulps do not compare to the traditional eucalyptus pulps and other non-wood materials pulps.

Keywords: Coconut husk, kraft process, printing and writing paper.

INTRODUÇÃO

Por mais de um século, as espécies de madeira foram as principais matérias-primas para a produção de celulose. Como resultado, as espécies madeireiras representam 90-95% de todas as matérias-primas utilizadas para a produção de polpa celulósica (Rodríguez et al., 2008).

No entanto, a produção atual de polpa celulósica não pode atender ao forte crescimento das demandas, que estão crescendo rapidamente nos países em desenvolvimento e continuam a aumentar nos países desenvolvidos. Isso está levando a uma crescente escassez de matérias-primas de madeira e a um desmatamento gradual de algumas áreas do planeta.

Os problemas ambientais levantados por este aumento no uso da madeira provocaram grandes esforços tecnológicos envolvendo o desenvolvimento de novas espécies de madeira de maior qualidade e crescimento. Esforços adicionais se concentraram na substituição parcial das matérias-primas tradicionais madeireiras por materiais não-madeireiros e residuais, incluindo biomassa de várias pastagens, resíduos florestais e resíduos agrícolas.

Neste contexto, o coco aparece como uma fonte alternativa para indústrias de celulose e papel, particularmente nas áreas tropicais do mundo. Os coqueiros (*Cocos nucifera*) são árvores da espécie *Arecaceae*, família *Palmae*, e seu fruto é um produto industrial valioso em países tropicais (CHAKRABORTY et al., 2009). No processamento do fruto do coco resíduos são gerados, dentre eles a casca é a principal fração, se acumulando nas cidades e em aterros sanitários. Em 2016, cerca de 3,9 milhões de toneladas de cocos foram produzidas no país, em uma área cultivada de 250 mil hectares (IBGE, 2017). Estima-se que sejam gerados 3 milhões de toneladas por ano desse resíduo somente no Brasil, já que 80% a 85% do peso total do fruto é considerado casca (ROSA et al., 2001). Por se tratar de um material lignocelulósico, sem dúvida, a casca do coco é uma fonte alternativa potencial de matéria-prima para a produção de polpa para a fabricação de papel de impressão e escrita.

Atualmente, o processo de polpação Kraft é o dominante para a produção de polpa celulósica devido às características do processo e da qualidade da polpa produzida, a saber: alta resistência da polpa; recuperação eficiente dos produtos químicos utilizados no cozimento; produção de polpa de adequada branqueabilidade,

permitindo obter alvuras superiores a 90% ISO, além da adaptabilidade do processo a praticamente todos os tipos de madeira (GOMIDE et al., 1980), bem como materiais lignocelulósicos não madeireiros.

O objetivo principal deste estudo foi avaliar o potencial da casca do coco para a produção de polpa celulósica kraft para a fabricação de papel para impressão e escrita.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Nesse estudo, foram utilizadas fibras da casca do coco oriundas de uma beneficiadora localizada na cidade de Acaiaca, Minas Gerais. O processamento da casca do coco passou por duas etapas. A primeira consistiu na trituração das cascas por meio de facas rotativas em disco, as quais realizam o fatiamento da casca, e na segunda etapa, as mesmas passaram por martelos fixos, responsáveis pelo esmagamento do produto. Em seguida, as fibras foram então peneiradas para separação de impurezas (finos e partes do endocarpo do fruto). Finalmente, as fibras foram então prensadas em blocos de 1 m³ e ensacadas para transporte e armazenamento para diminuir o contato com a umidade do ambiente.

2.2. Métodos

2.2.1. Polpação kraft

A primeira etapa do trabalho consistiu na coleta e preparo do material. Foram coletadas amostras de diferentes regiões do bloco de fibras para que houvesse uma amostragem mais homogênea possível. Em seguida as melhores fibras foram selecionadas visualmente eliminando impurezas, finos e partes do endocarpo.

A polpação kraft foi realizada no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, em digestor PARR 4848 M de 20 litros, aquecido

eletricamente por meio de controles eletrônicos e dotado de sensores de temperatura, manômetro, trocador de calor e bomba para circulação do licor de cozimento. O tempo e temperatura de cozimento foram monitorados por meio de controles eletrônicos. Utilizou-se 400 gramas seco do material. As condições de cozimento foram definidas por meio de testes preliminares. Devido à baixa densidade das fibras da casca do coco foi requerida uma relação licor/biomassa de 12/1 L/kg. A carga alcalina, as temperaturas, bem como os tempos de cozimento definidos foram suficientes para obter número kappa 18 e estão representados na Tabela 6.

Tabela 6. Condições do cozimento kraft.

Parâmetro	Condições
Álcali ativo, %	50
Sulfidez, %	29
Relação licor/biomassa, L/kg	12/1
Temperatura, °C	175
Tempo até temperatura, min	50
Tempo à temperatura, min	50

2.2.2. Branqueamento

A polpa marrom obtida na etapa de polpação foi deslignificada com oxigênio em um reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc.) e em seguida branqueada pela sequência ECF D-(EP)-D-P, seguindo os parâmetros exigidos para obtenção da polpa para fabricação de papel para impressão e escrita. Os estágios D correspondem a estágios de dioxidação ácida, os estágios EP e P são estágios alcalinos que utilizam o peróxido de hidrogênio como espécie oxidante.

Os estágios de branqueamento foram realizados em sacos de polietileno, utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para ajuste de pH nos estágios ácidos e alcalinos, respectivamente. O conjunto foi homogeneizado e colocado em banho de vapor termostático na temperatura desejada. Ao final do tempo de reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e quantidade de reagente residual. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³/t de polpa absolutamente seca e após ser desaguada na centrífuga, foi armazenada em saco de polietileno. A Tabela 7 mostra as condições utilizadas para cada estágio de branqueamento.

Tabela 7. Condições de branqueamento para alvura 90% ISO.

Condições	Estágios				
	O	D	EP	D	P
Consistência, %	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	105	90	85	80	80
Tempo, min	120	120	75	90	90
Pressão, kPa	750	-	-	-	-
O ₂ , kg/t	25	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	2,55	-	3,3	-
NaOH, kg/t	25	-	8	-	5
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	7	-	0,2	-
MgSO ₄ , kg/t	5	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	4,4	-	9,2
pH final	11	3,6	11,1	4,6	11,2

Nota 1: As dosagens de dióxido de cloro estão expressas como dióxido de cloro.

Nota 2: Todas as dosagens de reagentes estão expressas com base no peso da polpa absolutamente seca.

2.2.3. Procedimentos analíticos

As análises das polpas marrom e branqueada foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da TAPPI e CPPA, conforme descrito na Tabela 8. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Tabela 8. Procedimentos analíticos para caracterização da polpa marrom e branqueada.

Parâmetros	Procedimentos
Número kappa	TAPPI T236 om-06
Número de Permanganato	CPPA G-17H
Viscosidade	TAPPI T230 om-08
Alvura	TAPPI T452 om-08

2.2.4. Testes físicos-mecânicos das polpas

As polpas foram refinadas em moinho laboratorial PFI, conforme norma TAPPI wd- 97, com diferentes níveis de revoluções: 0, 250, 500 e 750. Dessas amostras foram formadas folhas manuais laboratoriais com gramatura de aproximadamente 60 g/m², em uma formadora tipo Tappi (TAPPI T 205 sp-06).

Os testes relacionados a esforços de tração foram feitos em dinamômetro tipo Instron, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/min. e célula de carga de 1.000 N.

Os testes de resistência ao rasgo, ao arrebatamento e à passagem de ar foram realizados em aparelhos Eldendorf, Müllen e porosímetro Gurley, respectivamente. Os procedimentos utilizados nos testes físicos-mecânicos das polpas são descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Testes físicos-mecânicos realizados na polpa e a respectiva norma TAPPI.

Parâmetros	Procedimentos
Gramatura	TAPPI T410 om-08
Espessura	TAPPI T551 om-06
Schopper-Riegler	TAPPI T423 cm-07
Índice de rasgo	TAPPI T414 om-04
Índice de arrebatamento	TAPPI T403 om-02
Índice de tração	TAPPI T494 om-06
Módulo de elasticidade	TAPPI T494 om-96
Energia absorvida em regime de tração	TAPPI T494 om-96
Resistência à passagem de ar	TAPPI T460 om-02
Volume específico aparente	TAPPI T220 sp-96
Peso específico aparente	TAPPI T220 sp-96
Opacidade	TAPPI T1214 sp-07
Coefficiente de dispersão de luz	TAPPI T1214 sp-07

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Polpação kraft

A polpa da casca do coco obtida foi comparada com outros materiais não madeireiros também produzidas pelo processo kraft de polpação. Nesse estudo, o número kappa 18 foi escolhido pois é amplamente utilizado na produção de polpa branqueável. O processo kraft é o convencional e mais utilizado na indústria de celulose pois se trata de um processo versátil em lidar com diferentes matérias-primas, juntamente com a qualidade superior da polpa e uma recuperação desenvolvida dos compostos químicos utilizados no cozimento (MUURINEN, 2000).

Para atingir o número kappa 18, exaustivos cozimentos foram realizados. Observa-se na Tabela 10 os resultados de número kappa, rendimento, alvura e viscosidade bem como a comparação com outros materiais. A polpa não branqueada da casca do coco foi comparada com outros materiais não madeireiros e madeireiros produzidos também pelo processo kraft de polpação com número kappa similar.

Tabela 10. Resultado do cozimento kraft da casca do coco e de outros materiais madeireiros e não madeireiros.

Parâmetros	<i>Cocos nucifera</i>	<i>Bambusa spp.¹</i>	<i>Pennisetum purpureum²</i>	<i>Eucalyptus spp.^{3,4}</i>
Kappa	18,1	18,9	20	18
Álcali efetivo, %	42	21	13	15,9
Sulfidez, %	29	26	26	30
Rendimento bruto, %	37,8	48,1	47,9	50,7
Rejeitos, %	0	0,2	5,6	1,4
Álcali residual, %	8	11,2	8	n.a
Alvura, % ISO	31,2	36,4	31,1	34,6
Viscosidade, dm³/kg	591	1244	1359	1503

n.a = não analisado; ¹Guo et al. (2010); ²Gomes (2013); ^{3,4}Ferreira et al. (2006).

A polpa da casca de coco produzida apresentou rendimento de 37,8% e viscosidade de 591 dm³/kg, valores inferiores se comparados com os outros materiais madeireiro e não madeireiros produzidos pelo processo kraft com kappa similar. Esses resultados eram esperados devido à alta carga alcalina utilizadas no cozimento. A alta carga alcalina é uma característica desfavorável, uma vez que penaliza o rendimento, as cadeias de carboidratos (baixa viscosidade), a caldeira de recuperação e aumento no custo de produção (GOMIDE et al., 2005).

3.2. Branqueamento ECF

A polpa kraft marrom da casca do coco foi branqueada pela sequência O-D-(EP)-D-P objetivando alvura 90% ISO para a produção de papel para impressão e escrita. Para melhor entendimento, comparou-se o branqueamento de outros materiais não madeireiros produzidos pelo processo Soda e madeireiros produzidos pelo processo kraft de número kappa inicial semelhante (em torno de 18) seguindo sequência e condições de branqueamento similares (Tabela 11).

Tabela 11. Resumo dos resultados do branqueamento da casca do coco e de outros materiais não madeireiros e madeireiros.

Parâmetros	<i>Cocos nucifera</i>	<i>Saccharum officinarum</i> ¹	<i>Pennisetum purpureum</i> ²	<i>Eucalyptus spp.</i> ³
Cloro Ativo Total*	45,2	44	42,1	40,9
Alvura, % ISO	90,5	88,3	89,9	90
Viscosidade, dm³/kg	356	899	680	768
Número kappa	0,2	0,58	0,47	n.a

*CAT, kg/tas = (ClO₂ (kg/tas)*2,63 + H₂O₂(kg/tas)*2,09); n.a = não analisado. ^{1,2}Andrade (2014); ³Almeida (2010).

A eficiência de deslignificação com oxigênio da casca do coco observada foi de 62,4%, valor superior ao observado por Andrade (2014) estudando o bagaço da cana-de-açúcar (61,1%) e ao observado por Almeida (2010) estudando um “mix de eucalipto comercial” (43,3%) e inferior à eficiência observada por Andrade (2014) estudando o potencial do capim elefante para a produção de papel para impressão e escrita (69,4%). O valor de alvura após a deslignificação com oxigênio foi de 46,3% ISO, menor do que os valores observados para o bagaço da cana-de-açúcar, o capim-elefante e para o eucalipto que foram de 50,6, 48,5 e 50,3% ISO, respectivamente. Esse fato pode ser explicado devido à formação de complexos lignina-carboidratos que não foram devidamente solubilizados durante a polpação além da natureza desses complexos e da quantidade de ácidos hexenurônicos que compõe o número kappa. A eficiência da deslignificação com oxigênio é calculada com base no número kappa antes e depois desta etapa. As alvuras e os números kappa da casca do coco observados são apresentados na Figura 1.

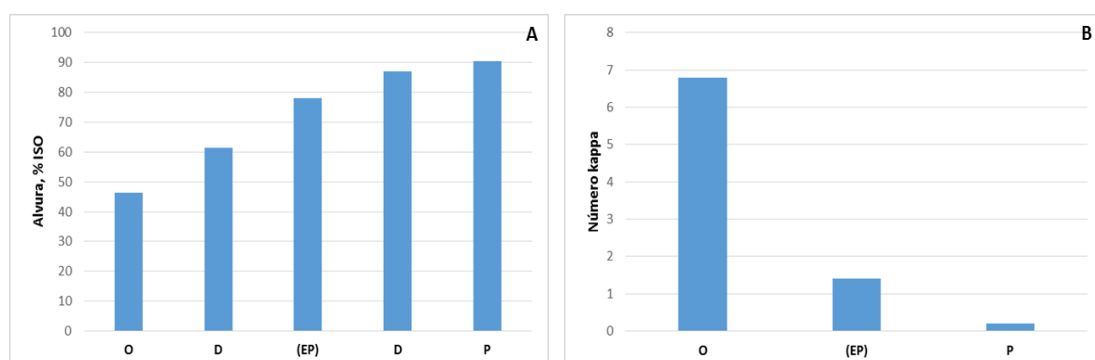


Figura 1. Alvura (A) e número kappa (B) da sequência completa de branqueamento O-D-E-(EP)-D-P da polpa da casca do coco.

Foi observado um aumento constante da alvura nos primeiros 3 primeiros estágios (O, D e EP). O efeito positivo nos valores de alvura da polpa da casca do coco é devido à remoção constante de lignina. O objetivo principal de reforçar um estágio de extração com H₂O₂ (EP e P) é aumentar a quantidade de lignina removida (BARBOSA, 2005), o que resultou em uma redução do número kappa após estas etapas. Foram observados números kappa após estas extrações de 1,4 e 0,2.

O valor de viscosidade diminuiu durante o processo de branqueamento, como era esperado. Nesse caso, as condições de polpação mais severas usadas para se obter a polpa marrom com número kappa relativamente baixo, causaram perda do conteúdo de carboidratos. As condições utilizadas nos estágios D (alta temperatura associado à um baixo pH ocorrendo hidrólise ácida das ligações glicosídicas) e nos estágios que utilizam peróxido de oxigênio (há decomposição do H₂O₂ em condições alcalinas gerando radicais livres que atacam as fibras de celulose) influenciaram negativamente sobre a viscosidade. A viscosidade final da polpa branqueada da casca do coco foi de 356 dm³/kg, valor inferior ao encontrado para as polpas branqueadas relatadas na literatura para o bagaço da cana-de-açúcar, o capim elefante e o eucalipto que foram de 899, 680 e 768 dm³/kg, respectivamente (Tabela 11).

O consumo total de reagentes químicos do branqueamento da casca do coco, medido como cloro ativo total (CAT), foi de 45,2 kg/tas para atingir um valor de alvura de 90% ISO. Esse valor é ligeiramente superior aos observados em materiais não madeireiros por Andrade (2014) estudando o bagaço da cana-de-açúcar e o capim elefante (44 e 42,1 kg/tas) para a produção de papel para impressão e escrita objetivando alvura de 88 e 90% ISO, respectivamente, e também superior ao observado por Almeida (2010) para eucalipto (40,9 kg/tas) objetivando alvura de 90% ISO. Os resultados resumidos do branqueamento da casca do coco pela sequência O-D-(EP)-D-P bem como a comparação com outros materiais não madeireiros e madeiro pela sequência O-D-(EP)-D são apresentados na Tabela 11.

3.3. Testes físico-mecânicos da polpa branqueada

As propriedades avaliadas foram plotadas em gráficos construídos em função do grau Schopper-Riegler (°SR), uma vez que este se relacionou melhor graficamente com as outras propriedades, e é eventualmente de relevância para a produção de papéis

para impressão e escrita. O °SR foi escolhido devido à relação que apresenta de resistência à drenagem no processo de formação da folha em cada nível de refino para a realização dos ensaios, sendo possível comparar polpas de mesmo tipo.

3.3.1. Drenabilidade e Refinabilidade

A drenabilidade da polpa pode ser definida como inverso da medida de resistência da polpa a um fluxo de água medida em °SR. O aumento desse parâmetro faz com que o índice de tração também aumente. A refinabilidade da polpa pode ser definida como a quantidade de energia necessária gasta no refino para atingir um determinado grau de resistência à drenagem. Assim, a relação entre o °SR e o consumo de energia indica indiretamente a refinabilidade da polpa. Quanto maior a quantidade de energia de refino necessária para atingir um certo °SR, menor será a capacidade de refino da polpa. A Figura 2 mostra as relações entre o °SR e o índice de tração (A) e o °SR e o consumo de energia (B) para a polpa branqueada da casca do coco. Como previsto, a resistência à drenagem aumentou com o aumento do índice de tração e o °SR aumentou com o aumento do consumo de energia.

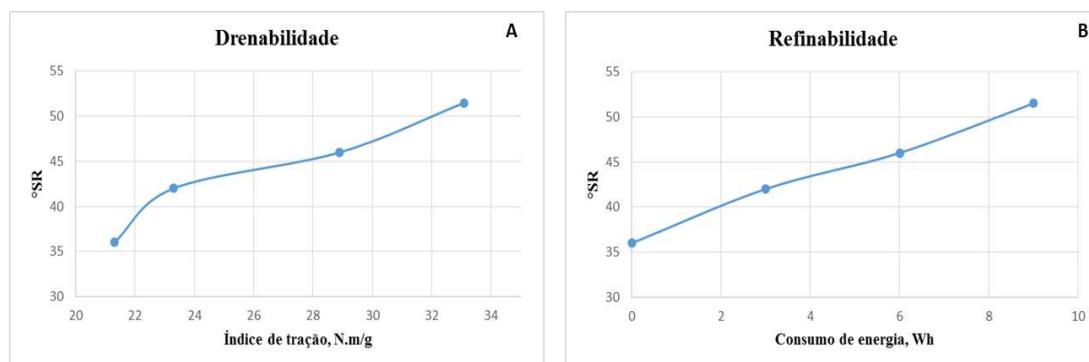


Figura 2. Drenabilidade (A): Índice de tração em função do grau Schopper-Riegler; Refinabilidade (B): Consumo de energia em função do grau Schopper-Riegler.

Normalmente o refino é um processo que consome quantidade considerável de energia, de forma que esse consumo é um parâmetro importante nos custos de fabricação do papel. Observa-se que para um alto grau Schopper-Riegler foi necessária uma quantidade muito baixa de energia (Figura 2 B), ou seja, a refinabilidade da polpa branqueada da casca do coco é elevada.

3.3.2. Índice de tração

O índice de tração indica a resistência de papéis à tração e é expresso pela força exigida para rompimento de um corpo de prova em relação à sua largura e à sua gramatura. Esta resistência está relacionada com a intensidade e número de ligações entre fibras durante a formação do papel (D'ALMEIDA, 1998). A Figura 3 mostra a relação entre o índice de tração em função do °SR para a polpa branqueada da casca do coco.

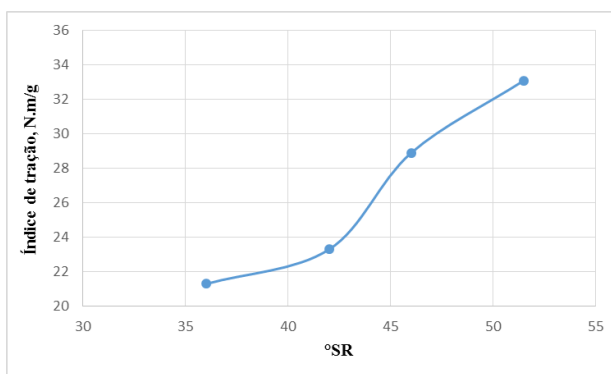


Figura 3. Índice de tração em função do grau Schopper-Riegler para a polpa branqueada da casca do coco

Observa-se que o índice de tração aumenta com o aumento do °SR. Comparando o valor máximo para essa propriedade com outras polpas de materiais não madeiros e madeireiros, conclui-se que o maior valor do índice de tração observado para a polpa branqueada da casca do coco (33,1 N.m/g) foi abaixo do observado por Andrade (2014) estudando a produção de papel para impressão e escrita a partir do bagaço da cana-de-açúcar e do capim-elefante, 69 e 68 N.m/g, respectivamente. Almeida (2010) observou valor máximo de índice de tração, para uma polpa de um “mix de eucalipto” com características semelhantes às da polpa da casca do coco, de 57 N.m/g. As condições de cozimento mais severas utilizadas neste estudo provavelmente causaram uma diminuição no conteúdo de xilanas da polpa, o que resultou negativamente na tração.

3.3.3. Índice de rasgo

A resistência ao rasgo é definida como o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após um corte inicial de comprimento conhecido realizado nas amostras (SMOOK, 1990). O índice de rasgo é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha, pela sua gramatura. A resistência do papel ao rasgo depende da resistência intrínseca da fibra, mas também é afetada pela orientação das fibras, comprimento da fibra, ligações entre fibras e flexibilidade da fibra.

O índice de rasgo aumenta na fase inicial do refino e depois diminui, mas de forma imperceptível (Figura 4). Este comportamento é semelhante às polpas branqueadas de eucalipto (ALMEIDA, 2010; ANDRADE, 2010) e capim-elefante (ANDRADE, 2014) para a produção de papel para impressão e escrita. Já Andrade (2014), observou um decréscimo contínuo da propriedade de rasgo para a polpa branqueada do bagaço da cana-de-açúcar. O valor máximo para essa propriedade da polpa da casca do coco (7,33 mN.m²/g) foi inferior aos anteriormente citados, 10,5 e 9,0 mN.m²/g para as polpas de eucalipto, 9,2 mN.m²/g para o capim-elefante e 8,4 mN.m²/g para o bagaço da cana-de-açúcar, respectivamente.

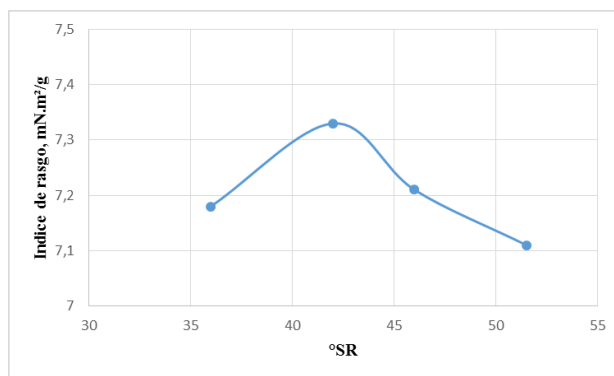


Figura 4. Índice de rasgo em função do grau Schopper-Riegler para a polpa branqueada da casca do coco.

3.3.4. Índice de arrebatamento

O índice de arrebatamento mede a quantidade de pressão hidrostática necessária para romper uma folha de papel, ao se aplicar uma pressão uniforme crescente por um diafragma elástico circular de 963 mm² de área e é expresso em

$\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$. O número de ligações entre fibras e a força destas ligações estão intimamente relacionados com o índice de arrebentamento, assim, com o aumento do grau de refino há colapso das fibras, resultando em uma maior compactação e maior área de contato entre elas favorecendo o número e a força das ligações resultando no aumento da resistência ao arrebentamento do papel.

Observa-se que o índice de arrebentamento aumenta na fase inicial de refino e depois diminui com o aumento do °SR (Figura 5), fato que não ocorre com polpas branqueadas de outros materiais não madeireiros e madeireiros consultados na literatura, onde foi observado um aumento desta propriedade com o aumento do °SR. Andrade (2014) estudando o capim-elefante e o bagaço da cana-de-açúcar, encontrou valores ótimos de 3,1 e 3,2 $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$, respectivamente, valores superiores se comparados com o valor ótimo observado para a polpa branqueada da casca do coco (2,6 $\text{kPa}\cdot\text{m}^2$). Longue Junior (2007), estudando híbridos de eucalipto, encontrou valor ótimo de índice de arrebentamento de 8,2 $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$, valor também superior ao índice observado para a casca do coco. Condições de cozimento mais severas utilizadas na polpação da casca do coco, provavelmente causaram uma diminuição no conteúdo de xilanas da polpa, o que resultou negativamente no índice de arrebentamento.

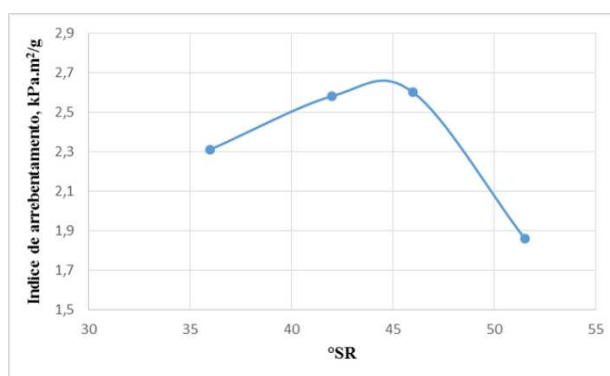


Figura 5. Índice de arrebentamento em função do grau Schopper-Riegler para a polpa branqueada da casca do coco.

3.3.5. Módulo de elasticidade específico (MOE)

O módulo de elasticidade (MOE), também conhecido como módulo específico de elasticidade, é uma propriedade importante porque apresenta a capacidade do material para absorver uma força de tração sem sofrer deformação considerável.

Valores mais elevados de MOE proporcionam maior capacidade do material de absorver uma determinada carga sem sofrer grandes deformações. Quando o papel é sujeito a uma força continua, ele descreve um comportamento elástico seguido de um comportamento plástico, até atingir a carga máxima que é capaz de absorver, chegando ao rompimento (MOREIRA, 2006).

Além do número de ligações entre fibras, a rigidez das fibras eleva o módulo de elasticidade. Fibras mais rígidas alongam menos, resistindo mais às deformações durante a aplicação de uma força. Já um grande número de ligações possibilita que o papel absorva mais energia antes de sofrer plasticidade (ALMEIDA, 2010). A Figura 6 apresenta o comportamento do módulo de elasticidade da polpa da casca do coco branqueada em função do °SR.



Figura 6. Módulo de elasticidade em função do grau Schopper-Riegler para a polpa branqueada da casca do coco.

Observa-se que há um aumento do módulo de elasticidade com o aumento do °SR, com valor mais elevado para essa propriedade de 3,9 MN.m/kg. Este valor observado foi menor do que outros materiais consultados na literatura, assim, menor é a capacidade de o material absorver determinada carga sem sofrer deformação permanente. Andrade (2014) estudando o bagaço da cana-de-açúcar e o capim elefante para a produção de papel para impressão e escrita encontrou valores mais elevados para essa propriedade de 7 e 6,8 MN.m/kg, respectivamente. Almeida (2010) estudando um “mix de eucalipto” encontrou valor mais elevado para essa propriedade de 5,1 MN.m/kg, para uma polpa branqueada de número kappa inicial semelhante.

3.3.6. Energia absorvida em regime de tração (TEA)

A energia absorvida em regime de tração (TEA) se relaciona com a morfologia das fibras e sua conformabilidade na formação do papel e representa a durabilidade do papel quando submetido às forças de tração. Representa-se a propriedade de TEA pela área sob a curva de força vs. deformação, que corresponde às regiões de comportamento elástico e plástico do papel. A Figura 7 mostra as relações de TEA com o °SR.

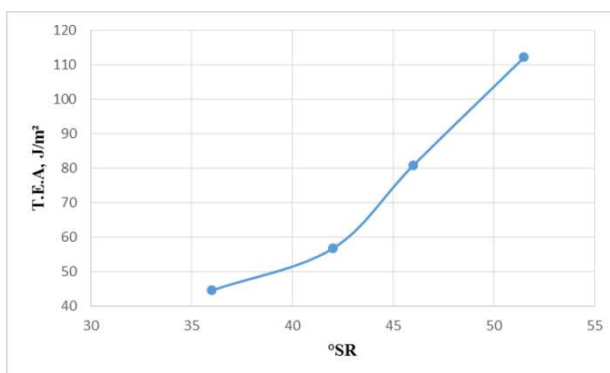


Figura 7. Energia absorvida em regime de tração em função do grau Schopper-Riegler para a polpa branqueada da casca do coco.

Observa-se que há um aumento da propriedade de TEA com o aumento do °SR, com o valor mais elevado para essa propriedade de 112,2 J/m². Andrade (2014) verificou valores superiores de TEA estudando capim-elefante e o bagaço da cana-de-açúcar, 119 e 130 J/m², respectivamente. Almeida (2010), estudando híbridos de eucalipto, encontrou valor mais elevado para essa propriedade de 99,8 J/m², sendo assim, o valor mais elevado encontrado nesse estudo está de acordo com a literatura consultada.

Dentre as características morfológicas das fibras, o diâmetro do lúmen tem maior importância na conformação e colapso das fibras durante a formação do papel. Em geral, fibras mais flexíveis, como as da casca do coco, tem maior potencial de colapsabilidade na formação do papel (ANDRADE, 2010).

3.3.7. Resistência à passagem de ar

A resistência à passagem de ar tem uma relação inversa com a porosidade do papel, é a resistência que uma folha de papel possui à passagem de certo volume de fluido, sendo assim, quanto mais poroso o papel menor a resistência à passagem de ar.

Esta propriedade é positivamente influenciada pelo aumento do grau de refino da polpa e é indiretamente usada para estimar a penetração de tintas de impressão no papel (D’Almeida, 1988). Seu comportamento, em função do °SR, está apresentado na Figura 8.

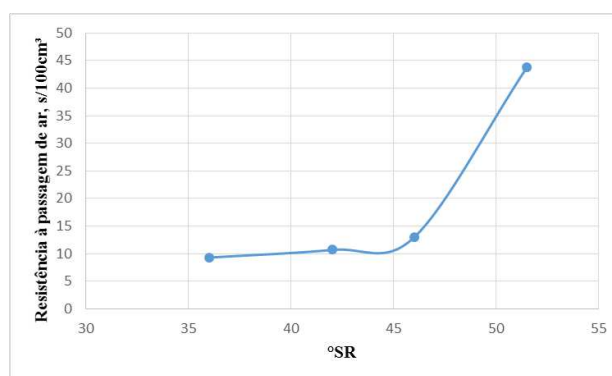


Figura 8. Resistência à passagem de ar em função do grau Schopper-Riegler para a polpa branqueada da casca do coco.

Observa-se que há um aumento da propriedade de resistência à passagem de ar com o aumento do grau de refino e comparando o valor mais elevado da polpa da casca do coco encontrado (43,8 s/100cm³) com a de outros materiais, a primeira apresenta menor resistência à passagem de ar. Andrade (2014) estudando o capim-elefante e o bagaço da cana-de-açúcar para a produção de papel para impressão e escrita encontrou valores mais elevados para essa propriedade de 61 e 580 s/100cm³, respectivamente. Andrade (2010) estudando a branqueabilidade de um “mix de eucalipto” encontrou valor mais elevado para essa propriedade de 70 s/100cm³.

3.3.8. Peso Específico Aparente (PEA) e Volume Específico Aparente (VEA)

O peso e o volume específico aparente são propriedades muito importantes quando se trata de papel para impressão e escrita, pois influenciam na porosidade e opacidade do papel. Para um tipo específico de material, a redução do VEA ou aumento do PEA significa uma redução na opacidade e porosidade do papel.

As características intrínsecas das fibras também influenciam essa propriedade. Fibras mais flexíveis contribuem para diminuir o VEA dos papéis por causa da sua alta capacidade de colapso e conformação, diminuindo assim a opacidade. A Figura 9 mostra as relações de VEA e PEA em função do grau Schopper-Riegler.

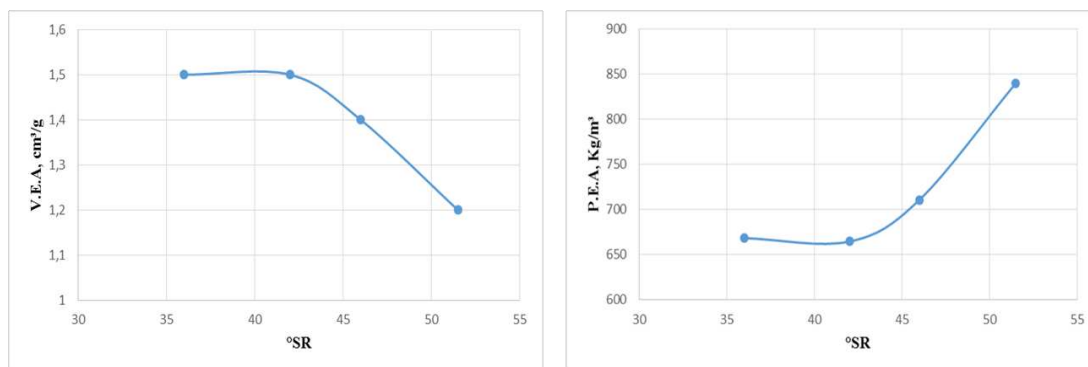


Figura 9. Volume Específico Aparente (A) e Peso Específico Aparente (B) em função do Grau Schopper-Riegler.

O refino promove a redução do VEA (Figura 9 A). Este fato ocorre devido à maior ligação entre as fibras refinadas que formam uma folha de papel com estrutura mais compacta, resultando em um menor volume e, conseqüentemente, maior PEA (Figura 9 B). Este comportamento para essas propriedades, com valores similares, também foi observado para o eucalipto (ALMEIDA, 2010; ANDRADE, 2010), para o capim-elefante e o bagaço da cana-de-açúcar (ANDRADE, 2014).

3.3.9. Opacidade e Coeficiente de dispersão de luz

A opacidade é definida como a capacidade da luz atravessar uma folha de papel. A opacidade é uma propriedade importante em papéis para impressão e escrita pois evita que imagens impressas ou textos de um lado da folha seja visto no verso ou na folha subjacente.

A opacidade está intimamente ligada ao grau de refino, pois quanto maior a quantidade de espaços vazios na estrutura do papel, mais refração o feixe de luz sofrerá ao passar pelo papel. A refração dispersa a luz, dificultando a sua passagem através da folha de papel. O coeficiente de dispersão da luz é uma medida da capacidade da folha em espalhar a luz. A Figura 10 apresenta as relações entre a opacidade e o coeficiente

de dispersão de luz em função do grau Schopper-Riegler para a polpa branqueada da casca do coco.

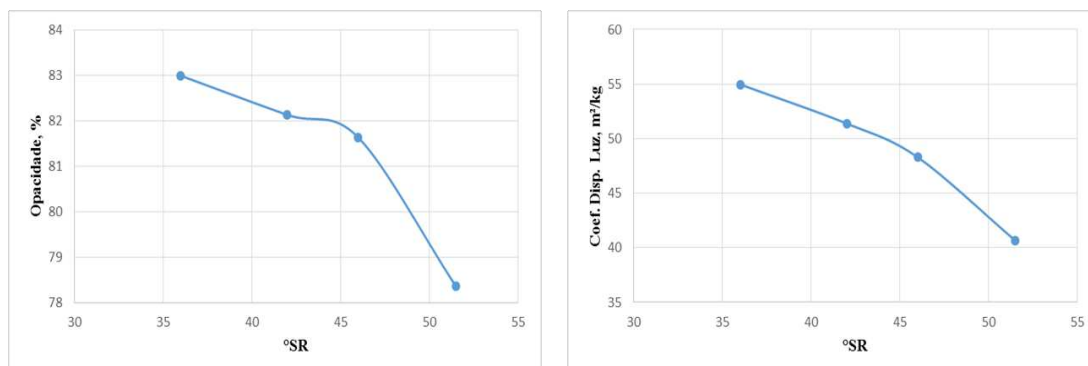


Figura 10. Opacidade (A) e Coeficiente de dispersão de luz (B) em função do Grau Schopper-Riegler.

Observa-se que a opacidade e o coeficiente de dispersão de luz diminuem com o aumento do grau de refino. O grau de refino melhora o arranjo das fibras, diminuindo assim a área de interação ar-fibras. O valor mais elevado observado para a casca do coco branqueada para a propriedade de opacidade (78 %) foi superior aos valores ótimos observados por Andrade (2014) para o capim-elefante e o bagaço da cana-de-açúcar, 68 e 65% respectivamente. Comparado o resultado observado para a casca do coco com estudos com eucalipto, o valor mais elevado encontrado é superior ao encontrado por Almeida (2010) de 70,9% e inferior ao valor mais elevado encontrado por Longue Junior (2007) de 79%.

3.3.10. Potencial polpa kraft branqueada da casca do coco para a produção de papéis para impressão e escrita.

Para determinar o potencial da polpa produzida neste estudo para a produção de papel para impressão e escrita, a polpa kraft branqueada da casca do coco foi comparada com polpas de eucalipto tradicionalmente utilizadas para esta aplicação. De acordo com Foelkel (1998), os índices de tração e de rasgo são importantes para papéis de imprimir e escrever. No entanto, outras propriedades muito importantes das polpas de papéis para impressão e escrita são a opacidade, o volume específico

aparente (V.E.A) e a porosidade. A Tabela 12 mostra algumas propriedades relevantes para a polpa kraft branqueada da casca do coco e de polpas kraft branqueadas de eucaliptos comerciais e de outras matérias-primas não-madeireiras. Considerando o Schopper-Riegler como uma das propriedades mais importantes para papéis para imprimir e escrever, ela foi escolhida como padrão para melhor comparação entre as propriedades das polpas da casca do coco e das demais. Assim, foi fixado grau Schopper-Riegler na faixa de 40-42, valor este comumente utilizado na indústria para a produção de papéis para imprimir e escrever.

Em geral, a polpa branqueada da casca do coco apresentou propriedades aceitáveis e algumas similares às polpas kraft de eucaliptos comerciais, de bagaço de cana-de-açúcar e de capim-elefante encontrados na literatura.

As propriedades de resistência das polpas kraft de eucalipto, como índice de tração, arrebentamento e de rasgo, foram superiores que a da polpa kraft da casca do coco. Embora a casca do coco e a madeira de eucalipto apresentassem fibras de morfologia semelhantes, a viscosidade das polpas kraft de eucalipto foram maiores do que as da polpa kraft da casca do coco. No entanto, os valores de VEA (1,5 cm³/g) foi similar e o valor de opacidade (82,1%) foi bastante superior às das polpas de eucalipto. Essas propriedades são muito importantes para papéis para impressão e escrita.

Tabela 12. Propriedades selecionadas de papéis para imprimir e escrever das polpas kraft da casca do coco e eucalipto comercial.

Biomassa	°SR	Revoluções	Opacidade, %	VEA, cm ³ /g	IT, N.m/g	IA kPa.m ² /g	IR, mN.m ² /g	RPA, s/100 cm ³
<i>Cocos nucifera</i>	42	250	82,1	1,5	23,2	2,6	7,3	10,7
<i>Eucalyptus spp.</i> ¹	40	3000	71,2	1,4	58,3	3,5	10,5	11,4
Híbrido de eucalipto ²	40	3000	70,7	1,2	77	4,8	9	31,3
Híbrido de eucalipto ³	40	2500	72	1,4	59,4	3,7	11,7	20
<i>Eucalyptus grandis</i> ⁴	42	1000	74,6	1,5	61,8	3,7	10	21,1
<i>Saccharum officinarum</i> ⁵	40	300	68	1,4	59,3	2,7	7,4	89
<i>Pennisetum purpureum</i> ⁶	40	1000	69	1,5	62	2,7	8,8	27

Nota: °SR= Grau Schopper-Riegler; VEA= volume específico aparente; IT= índice de tração; IA= índice de arrebentamento; IR= índice de rasgo; RPA= resistência a passagem de ar. ¹AIMEIDA (2010); ²ANDRADE (2010); ³SOUZA (2016); ⁴PEDRAZZI (2009); ^{5,6}ANDRADE (2014).

CONCLUSÕES

- A polpação kraft é adequada para a produção de polpa celulósica de número kappa 18, comumente utilizado para a produção de polpa para produção de papel para impressão e escrita, contudo, se tratando da casca do coco, condições mais severas foram utilizadas durante a polpação, o que resultou em baixo rendimento e viscosidade.
- O branqueamento ECF com sequência O-D-(EP)-D-P é adequado para a produção de polpa de alvura 90% ISO a partir da casca do coco.
- A polpa branqueada da casca do coco apresentou bons resultados de refinabilidade, Volume e Peso Específico Aparente, Coeficiente de dispersão de luz e Opacidade.
- Em geral, a polpa branqueada da casca do coco apresentou propriedades aceitáveis, no entanto, essas polpas estão em condições inferiores às polpas tradicionais de eucalipto e às polpas de outros materiais não madeireiros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, M. F. **Caracterização e utilização do bagaço de cana-de-açúcar e capim-elefante para produção de polpa solúvel e papel de impressão e escrita.** 2014. 130 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

ANDRADE, M. F., **Estudo comparativo da branqueabilidade de polpas kraft de *Pinus radiata* e de uma mistura de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*.** 2010. 105f. Dissertação (Pós-graduação em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

AZZINI, A, SAVY, F. A., SALGADO A. L. B., ARNALDI F. Z. “Deslignificação dos resíduos agrícolas da cultura da mamona para a produção de celulose”. **Bragantia**. Campinas, n. 43(2), p. 519, 1984.

BARBOSA, L. C., MALTHA, C. R., CRUZ M. P. “Chemical composition of lipophilic and polar extractives of *Eucalyptus grandis*” **Science & Eng. J.** 15(2), 13-20, 2005.

CHAKRABORTY, M.; KARUN, A.; MITRA, A. Accumulation of phenylpropanoid derivatives in chitosan-induced cell suspension culture of *Cocos nucifera*. **Journal of Plant Physiology**, v.166, n. 1, p. 63-71, 2009

D’ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel. Tecnologia de fabricação do papel. 2. ed., v. 2, São Paulo: **IPT**, 1988. 403 p.

FERREIRA, C. R., FANTINI, M. J., COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., CARVALHO, A. M. M. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 - qualidade da madeira para produção de celulose Kraft, **Scientia Forestalis** n. 70, p. 161-170, 2006.

FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO, L.E.G. Relações entre características da madeira e propriedades da celulose e papel. Proceedings of the 8th ABCP **Annual Congress**. São Paulo. p.40 – 53, 1975.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETE, J. L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 4, n. 2, p. 203-214, 1980.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. (2005) Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.29, n.1, p.129-137.

GUO, S.; HEIJNESSON-HULTEN, A.; BASTA, J.; WANG, Q.; GERMGARD, U. Cozimento kraft ótimo de bambu - a influência das condições de cozimento nas propriedades da celulose e das fibras. Artigo Técnico, **Revista O Papel**, v.71, n.7, p.63-67, 2010.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento sistemático da produção agrícola: 2016.** (2017). Rio de Janeiro, v.29 n. 12 p. 1-82.

LONGUE JUNIOR, D. **Métodos alternativos para aproveitamentos das hemiceluloses da madeira de eucalipto na indústria de celulose Kraft.** Viçosa, 2007. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa. 2007.

MILANEZ, A.C.; FOELKEI, C. E. B. “Processo de deslignificação com oxigênio para a produção de celulose de eucalipto”. **Congresso Anual da ABCP**, 14. 1981, São Paulo. São Paulo: ABCTP, (1981). 9. 37-110.

MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de Eucalipto no processo kraft.** Dissertação de mestrado. Viçosa – MG, 2006. 108p. Universidade Federal de Viçosa.

MUURINEN, E. **Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping.** 2000. 314 p. Tese (Doutorado) – University of Oulu, Oulu.

PEDRAZZI, C. **Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*.** 2009. 194f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

RAMALHO, R. S. **O Uso de macerado no estudo anatômico de madeira.** Viçosa: UFV, p. 4, 1987.

RODRÍGUEZ, A., A. MORAL, AND L. SERRANO. 2010. Rice straw pulp obtained by using various methods. **Bioresource Technology**, doi:10.1016/j.biortech.2007.06.003.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAUJO, F. B. S.; NOROES, E. R. V. Caracterização do pó da casca

de coco verde usado como substrato agrícola. Comunicado Técnico, 54. Fortaleza: **Embrapa Agroindústria Tropical**, p. 6. 2001.

SOUZA, G. S. L. B. de. **Efeito da impregnação prolongada dos cavacos no rendimento e branqueabilidade da polpa kraft de eucalipto**. 2016. 62 f. Dissertação (Pós-graduação em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

VITAL, B. R. Métodos de determinação da densidade da madeira. Viçosa: **Sociedade de Investigações Florestais**, 1984. 21 p. (Boletim técnico, 1).

CAPÍTULO 3

PRODUÇÃO DE POLPA PARA DISSOLUÇÃO A PARTIR DA CASCA DO COCO

RESUMO

O objetivo principal deste estudo foi caracterizar a polpa da casca do coco e avaliar o seu potencial para a produção de polpa para dissolução. A casca do coco foi quimicamente caracterizada e convertida em polpa marrom de número kappa 10,3 pelo processo de pré-hidrólise, que consiste no tratamento da casca do coco com água quente (20 minutos a 170 °C) seguido de um cozimento kraft convencional. A polpa resultante foi branqueada pela sequência O-D-(EP)-D-P e avaliadas quanto às principais características da polpa para dissolução (número kappa, teores de α -celulose, xilanas, cinzas, sílica, ferro, cálcio e manganês). O teor de glicanas, xilanas e as ligninas são os principais constituintes desse material, com teores de 38,4%, 16,7% e 31,7% respectivamente. A polpa branqueada apresentou teores de 88,3% de α -celulose, 4,8% de xilanas e 0,19% de cinzas. A baixa viscosidade da polpa da casca do coco limita o seu uso em certas aplicações de graus dissolução, como acetato e nitrato, mas pode ser utilizada na produção de viscose rayon e derivados de carboximetilcelulose (CMC) além da aplicação na produção de fibras de Lyocell.

Palavras-chave: Casca do coco; pré-hidrólise kraft; polpa para dissolução.

ABSTRACT

The main goal of this study was to characterizing chemically the coconut husk, and evaluating its potential of the potential of the fibers for production of dissolving pulp. The coconut husk was chemically characterized and converted into brown pulp kappa number 10.3 by the prehydrolysis process, which consists of the treatment of the coconut shell with hot water (20 minutes at 170 ° C) followed by kraft cooking conventional. The resulting pulp was bleached by the O-D-(EP)-D-P sequence and evaluated for the main characteristics of the dissolving pulp (kappa number, α -cellulose, xylan, ash, silica, iron, calcium and manganese contents). Glycans, xylans and lignin are the main constituents of this material, with contents of 38.4%, 16.7% and 31.7%, respectively. The bleached pulp presented contents of 88.3% α -cellulose, 4.8% xylan, 0.19% ash. The low viscosity of the coconut husk pulp limits its use in certain applications of degree of dissolution, such as acetate and nitrate, but can be used in the production of viscose rayon and derivatives of carboxymethylcellulose (CMC) besides the application in the production of Lyocell fibers.

Keywords: Coconut husk; pre-hydrolysis kraft; dissolving pulp.

1. INTRODUÇÃO

As polpas para dissolução exigem alto grau de pureza e são utilizadas para a produção de derivados de celulose tais como acetato de celulose, nitrato de celulose, viscase, rayon, carboximetilcelulose dentre outros. O rendimento geral do processo de obtenção de polpa para dissolução raramente ultrapassa 30-35% e se comparado com o rendimento da polpação tradicional para a produção de papel os custos são elevados. Ainda em contraste com as polpas tradicionais, as polpas para dissolução devem conter um alto teor de celulose (90-99%), baixo teor de hemiceluloses (2-4%) e vestígios de lignina residual, extrativos e minerais (IBARRA, 2010; SIXTA, 2006). A presença de hemiceluloses é indesejável nas polpas para dissolução, afetando a capacidade do processo de celulose, como a filtrabilidade e a xantanação no processo de viscase, e as propriedades dos produtos finais de celulose, como a viscosidade (IBARRA, 2010; CHRISTOV, 1993).

Atualmente, as principais matérias-primas utilizadas na indústria para a produção de polpas para dissolução são as madeiras e línteres de algodão. No entanto, outras plantas não madeireiras, como resíduos agrícolas, bagaço, bambu, etc., são fontes abundantes e baratas de fibras e recentemente despertaram muitos interesses dos pesquisadores para serem utilizados como matérias-primas para a produção de materiais compostos, têxteis, celulose e papel (NING e CHEN, 2013).

Neste contexto, o coco aparece como uma fonte alternativa para indústrias de celulose e papel, particularmente nas áreas tropicais do mundo. Os coqueiros (*Cocos nucifera*) são árvores da espécie *Arecaceae*, família *Palmae*, e seu fruto é um produto industrial valioso em países tropicais (CHAKRABORTY et al., 2009). No processamento do fruto do coco resíduos são gerados, dentre eles a casca é a principal fração, se acumulando nas cidades e em aterros sanitários. Em 2016, cerca de 3,9 milhões de toneladas de cocos foram produzidas, em área cultivada de 250 mil hectares (IBGE, 2017). Estima-se que sejam gerados 3 milhões de toneladas por ano desse resíduo somente no Brasil, já que 80% a 85% do peso total do fruto é considerado casca (ROSA et al., 2001). Por se tratar de um material lignocelulósico, sem dúvida, a casca do coco é uma fonte alternativa potencial de matéria-prima para a produção de polpa para dissolução.

O processo de pré-hidrólise Kraft é um dos principais métodos para remoção das hemiceluloses presentes na madeira para a produção de polpa para dissolução. De acordo com Batalha (2012) os altos custos atuais dos línteres de algodão e da madeira combinados com restrições ambientais contra o branqueamento padrão (uso de clorados) causaram um aumento significativo no custo de produção de polpas para dissolução derivadas dessas matérias-primas. Portanto, é apropriado avaliar novas fontes de materiais alternativos para produção de polpa para dissolução.

Neste contexto, o coco aparece como uma fonte alternativa para indústrias de celulose e papel, particularmente nas áreas tropicais do mundo. Os coqueiros (*Cocos nucifera*) são árvores da espécie *Arecaceae*, família *Palmae*, e seu fruto é um produto industrial valioso em países tropicais (CHAKRABORTY et al., 2009). No processamento do fruto do coco resíduos são gerados. Dentre eles a casca é a principal fração, se acumulando nas cidades e em aterros sanitários. Em 2016, cerca de 3,9 milhões de toneladas de cocos foram produzidas, em área cultivada de 250 mil hectares (IBGE, 2017). Estima-se que sejam gerados 3 milhões de toneladas por ano desse resíduo somente no Brasil, já que 80% a 85% do peso total do fruto é considerado casca (ROSA et al., 2001). Por se tratar de um material lignocelulósico, sem dúvida, a casca do coco é uma fonte alternativa potencial de matéria-prima para a produção de polpa para dissolução.

A etapa de pré-hidrólise foi aplicada comercialmente no chamado processo de pré-hidrólise kraft, que produz polpa para dissolução como produto (LIU et al., 2010). A introdução da pré-hidrólise antes de qualquer processo de polpação alcalina ajuda a produzir polpa com um conteúdo elevado de α -celulose e com baixo teor de hemiceluloses, resultante da destruição ou degradação das hemiceluloses (BEHIN e ZEYGHAMI, 2009).

A novidade deste trabalho é a avaliação química completa da casca de coco, como é conhecido, há pouca literatura detalhada acerca desse material. O objetivo deste trabalho foi investigar o uso da casca do coco como alternativa de matéria-prima não madeireira para a produção de polpa para dissolução utilizando o processo de pré-hidrólise Kraft.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Nesse estudo, foram utilizadas fibras da casca do coco oriundas de uma beneficiadora localizada no Estado de Minas Gerais, na cidade de Acaica - MG. O processamento da casca do coco passou por duas etapas. A primeira foi a trituração das cascas por meio de facas rotativas em disco, as quais fazem o fatiamento da casca e em seguida passam por martelos fixos os quais são responsáveis pelo esmagamento do produto; a seguir, as fibras foram então peneiradas para separação de impurezas (finos e partes do endocarpo do fruto). Após a classificação, as fibras foram então prensadas em blocos de 1 m³ e ensacadas para transporte e armazenamento para evitar o contato com a umidade.

Para a execução das análises químicas, o material foi transformado em serragem, utilizando-se moinho de facas Wiley Marconi. A serragem foi classificada por meio de um conjunto de peneiras, sendo a fração utilizada nas análises químicas a que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh. Esperou-se, então, que a serragem atingisse seu teor de equilíbrio de umidade, sendo aclimatadas em sala climatizada com controle interno de temperatura e umidade relativa ($23 \pm 1^\circ$ C e UR% de $50 \pm 2\%$), e armazenou-se toda a serragem em recipientes hermeticamente fechados. Os teores de umidade das amostras foram determinados de acordo com a norma TAPPI T 264 om-88.

2.2. Métodos

2.2.1. Análises físico-químicas

A densidade básica da casca do coco foi medida nas fibras processadas como descrito no primeiro capítulo, enquanto as análises químicas foram feitas na serragem. Densidade básica, extrativos totais, cinzas, lignina insolúvel em ácido, lignina solúvel em ácido, relação S/G da lignina e a composição de carboidratos foram medidos de acordo com Vital (1984), TAPPI T 264 cm-97, TAPPI T 211 om-93, Gomide e

Demuner (1986), Goldshmidt (1971), Lin e Dence (1992) modificado, e Wallis et al. (1996), respectivamente. Os ácidos urônicos totais e os grupos acetil foram medidos de acordo com Scott (1979) e Solar et al. (1987) respectivamente. O teor de sílica da casca do coco foi medido de acordo com a norma TAPPI T 245 cm-98 e o teor de cálcio, ferro, manganês e magnésio foram determinados por espectroscopia de absorção atômica, de acordo com os procedimentos SCAN CM 38:96.

2.2.2. Pré-hidrólise e Polpação kraft

A primeira etapa do trabalho consistiu na coleta e preparo do material. Foram coletadas amostras de diferentes regiões do bloco de fibras para que houvesse uma amostragem mais homogênea possível. Em seguida as melhores fibras foram selecionadas visualmente eliminando impurezas, finos e partes do endocarpo.

A pré-hidrólise e a polpação kraft foram realizados no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, em digestor PARR 4848 M de 20 litros, aquecido eletricamente por meio de controles eletrônicos e dotado de sensores de temperatura, manômetro, trocador de calor e bomba para circulação do licor de cozimento. O tempo e temperatura de cozimento foram monitorados por meio de controles eletrônicos. Utilizou-se 400 gramas seco do material. As condições de cozimento foram definidas por meio de testes preliminares. Devido à baixa densidade das fibras da casca do coco foi requerida uma relação licor/biomassa de 12/1 L/kg. A carga alcalina, as temperaturas, bem como os tempos de cozimento definidos foram suficientes para obter número kappa entre 8 e 10 e estão representados na Tabela 13.

Tabela 13. Condições usadas para polpação da casca do coco.

Parâmetro	Condições	
	Pré-hidrólise	Polpação Kraft
Álcali ativo, %	-	50
Sulfidez, %	-	29
Relação licor/biomassa, L/kg	12/1	12/1
Temperatura, °C	170	175
Tempo até temperatura, min	50	50
Tempo à temperatura, min	20	80

2.2.3. Branqueamento

A polpa marrom obtida na etapa de polpação foi deslignificada com oxigênio (O) e em seguida branqueada pela sequência D-(EP)-D-P, seguindo os parâmetros exigidos para obtenção da polpa solúvel. Os estágios D correspondem a estágios de dioxidação ácida, os estágios EP e P são estágios alcalinos que utilizam o peróxido de hidrogênio como espécie oxidante.

Os estágios de branqueamento foram realizados em saco de polietileno, utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para ajuste de pH nos estágios ácidos e alcalinos, respectivamente. O conjunto foi homogeneizado e colocado em banho de vapor termostático na temperatura desejada. Ao final do tempo de reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e quantidade de reagente residual. Em seguida, a polpa foi lavada com o equivalente a 9 m³/t de polpa absolutamente seca e após ser desaguada na centrífuga, foi armazenada em saco de polietileno. A Tabela 14 mostra as condições utilizadas para cada estágio de branqueamento.

Tabela 14. Condições de branqueamento usadas para a produção de polpa para dissolução.

Condições	Estágios				
	O	D	EP	D	P
Consistência, %	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	105	90	85	80	80
Tempo, min	120	120	75	90	90
Pressão, kPa	750	-	-	-	-
O ₂ , kg/t	25	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t	-	2,55*	-	3,3**	-
NaOH, kg/t	25	-	8	-	5***
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	7	-	0,2***	-
MgSO ₄ , kg/t	5	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	4,4	-	9,2**
pH final	11	3,6	11,1	4,6	11,2

Nota 1: As dosagens de dióxido de cloro estão expressas como dióxido de cloro.

Nota 2: Todas as dosagens de reagentes estão expressas com base no peso da polpa absolutamente seca.

*Fator kappa 0,21; ** Dosagem otimizada para atingir alvura final de 90% ISO; Dosagem otimizada para atingir o pH desejado.

2.2.4. Análises químicas e caracterização das polpas produzidas

A polpa marrom obtida foi caracterizada pelo seu número kappa, viscosidade e alvura, de acordo com os procedimentos TAPPI T 236 om-06, T 230 om-08 e T 452 om-08, respectivamente. O rendimento do cozimento foi determinado gravimetricamente.

A polpa branqueada foi caracterizada por seu conteúdo de carboidratos por cromatografia líquida de alta performance (HPLC), de acordo com o procedimento descrito por Wallis et al. (1996) e o conteúdo de alfa-celulose pelo procedimento TAPPI T203 om-93. O número kappa, a viscosidade e a alvura foram medidas de acordo com os procedimentos TAPPI descritos no segundo capítulo. O teor de cinzas foi medido de acordo com a norma TAPPI T211 om-93. O teor de sílica foi medido de acordo com TAPPI T245 cm-98 e o teor de cálcio, ferro, manganês e magnésio foram determinados por espectroscopia de absorção atômica, de acordo com os procedimentos SCAN CM 38:96.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises físico-químicas

As amostras analisadas nesse presente estudo apresentaram densidade básica média de 350 kg/m^3 , valor abaixo da faixa considerada ideal (450 a 550 kg/m^3) para a produção de polpa celulósica (WEHR e BARRICHELO, 1993). Densidades mais baixas, em geral, favorecem a impregnação do licor de cozimento. Neste estudo, o resultado encontrado para a casca do coco foi maior do que os reportados por Cardoso (2016) (130 kg/m^3), por Carvalho (2012) (131 kg/m^3) para bagaço da cana-de-açúcar e por Gomes (2013) (130 kg/m^3) estudando capim elefante. Mas vale ressaltar que Gomide et al. (2005) mostrou que as empresas nacionais de celulose e papel têm priorizado, na seleção de materiais, densidades básicas próximas a 500 kg/m^3 , com tendência para densidades ligeiramente inferiores. Uma densidade baixa pode ser favorável na produção de polpa celulósica pois aumenta a impregnação do licor de cozimento no material. Além disso, o tratamento de pré-hidrólise realizado antes do

cozimento potencializa essa impregnação durante o processo de polpação, pois há dissolução das hemiceluloses no licor de pré-hidrólise.

A Tabela 15 mostra os resultados médios da composição química da casca do coco. As glicanas apresentaram maior teor (38,4%) entre os carboidratos analisados. O valor de glicanas encontrado neste estudo foi semelhante ao encontrado por Gomes et al. (2013) (38,2%) estudando capim elefante para a produção de polpa celulósica, inferiores aos observados por Andrade (2014) de 43,4% e Martino (2015) de 44,1% para o bagaço de cana-de-açúcar e também inferior ao valor encontrado por Batalha (2012) (49,3%) para bambu, todos estudando materiais não madeireiros para a produção de polpa para dissolução. Já em relação a materiais madeireiros, o teor de glicanas da casca do coco está abaixo da faixa de valores observados por Gomes (2013) de 43,9-49,4% e Ferreira et al. (2005) de 48,5-51,4% respectivamente, avaliando clones comerciais de eucalipto para a indústria de celulose e papel.

Tabela 15. Composição química da casca do coco.

Constituinte	%, casca do coco
Carboidratos	
Glicanas	38,4
Xilanas	16,7
Mananas	1,0
Arabinanas	1,0
Galactanas	0,4
Lignina	
Solúvel	1,3
Insolúvel	30,4
Ácidos urônicos	3,1
Grupos acetilas	3,5
Extrativos totais	3,3
Cinzas	0,9
Sílica	0,1
Cu, mg/kg	5,2
Fe, mg/kg	78
Ca, mg/kg	202
Mn, mg/kg	2,5
Mg, mg/kg	563
K, mg/kg	714

As xilanas com 16,7% foi a fração dominante entre as hemiceluloses. Andrade (2014) e Martino (2015) estudando o bagaço da cana-de-açúcar para a produção de

polpa para dissolução observaram teor de xilanas de 18,9% e 21,1%, respectivamente. Batalha (2012) avaliando o bambu, também para a produção de polpa para dissolução, encontrou teor de 19,5% de xilanas. Gomes (2013) estudando diversos clones de eucaliptos comerciais para a indústria de celulose e papel encontrou teores de xilanas variando de 9,7 a 14,1%. Os teores das outras hemiceluloses foram todos inferiores ou iguais a 1%, valores comuns para materiais lignocelulósicos utilizados na indústria de celulose e papel.

Os bons teores de glicanas e xilanas presentes na casca do coco tornam essa matéria-prima interessante para a produção de polpa para dissolução, salvo pelo alto teor de lignina (31,7%), que é relativamente alto para o processo de polpação. Entretanto, o valor situa-se dentro da faixa de 27,4% a 35,2% encontrada por Trugilho et al. (2005) e um pouco acima da faixa encontrada por Gomide et al. (2005) (27,5 a 31,7%), ambos estudando clones comerciais de eucalipto para a indústria de celulose e papel.

A casca do coco apresentou teor de extrativos de 3,3%, Gomide et al. (2005) estudando clones industriais de eucalipto observou valores na faixa de 1 a 4%. O valor observado para a casca do coco é bastante inferior aos valores observados para outros materiais não madeireiros. Batalha (2012) estudando o bambu para a produção de polpa para dissolução observou teor extrativos de 16,2%, valor similar ao observado por Gomes (2013) (14,8%) estudando o capim-elefante e ao observado por Carvalho (2012) (15%) para o bagaço da cana-de-açúcar.

O teor de minerais (1,4%) foi elevado em relação a eucaliptos comerciais utilizados na indústria de celulose e papel, mas foi inferior se comparado com outros materiais não madeireiros. Batalha (2012) estudando o bambu para a produção de polpa para dissolução observou teor minerais de 1,5%, Gomes (2013) estudando o capim-elefante observou teor de minerais de 6% e Carvalho (2012) observou 2,3% de minerais para o bagaço da cana-de-açúcar. A casca do coco apresentou também alto teor de sílica e cálcio, 3000 mg/kg e 1821 mg/kg respectivamente. Os conteúdos de ferro, magnésio e manganês foram 177,8 mg/kg, 518,9 mg/kg, 2,5 mg/kg, respectivamente. Teores elevados de extrativos e minerais é fator desafiador para a produção de polpa para dissolução. Além de causar diversos problemas operacionais (corrosão, incrustações, degradação de reagentes químicos durante o processo de branqueamento, etc.), extrativos e minerais podem causar dificuldades severas durante

a utilização da polpa para dissolução para a produção de derivados da celulose, se não forem devidamente removidos durante o processo (GOMES, 2013).

3.2. Produção de polpa para dissolução

A Tabela 16 mostra os resultados de rendimento, alvura, número kappa e viscosidade da polpação kraft com sua devida pré-hidrólise. A polpa não branqueada da casca do coco foi comparada com outros materiais não madeireiros utilizados também para a produção de polpa para dissolução a partir de processos alcalinos.

Tabela 16. Resultados da polpação Kraft da casca do coco pré-hidrolisada e de outros materiais não madeireiros.

Parâmetros	Rendimento, %	Alvura, %	Número Kappa	Viscosidade, dm ³ /kg
<i>Cocos nucifera</i>	27,7	35,5	10,3	416
<i>Saccharum officinarum</i> ¹	35,1	41,1	9,2	716
<i>Saccharum officinarum</i> ²	35	47	9,5	812
<i>Bambusa spp.</i> ³	43,4	-	11,2	-

¹Andrade, 2014; ²Martino, 2015 (polpa para dissolução grau viscoso); ³Batalha, 2012.

O cozimento precedido de pré-hidrólise tem um rendimento menor que o cozimento Kraft convencional, visto que nesse pré tratamento grande parte das hemiceluloses presentes são eliminadas. Por outro lado, o cozimento convencional deseja preservar as hemiceluloses e recuperar parte dela que foi dissolvida no licor de cozimento (PIMENTA et al., 2006). O rendimento obtido foi de 27,7%, valor abaixo do reportado na literatura por Batalha (2012) de 41,2%, Martino (2015) de 35% e por Andrade (2014) de 35,1%, estudando a produção de polpa para dissolução a partir do bambu pelo processo de polpação Soda/Antraquinona e o do bagaço da cana-de-açúcar pelos processos Kraft e Soda respectivamente.

Tanto a celulose como as hemiceluloses que permanecem na casca de coco após o pré-tratamento de pré-hidrólise apresentam menor peso molecular do que as do material original e tendem a solubilizar em maior extensão durante a polpação alcalina do que o material não tratado (COLODETTE et al., 2011). Isso explica a baixa

viscosidade da polpa marrom produzida, apenas 416 dm³/kg, contra 812 dm³/kg e 716 dm³/kg encontrados nos trabalhos de Martino (2015) e Andrade (2014) respectivamente para o bagaço da cana-de-açúcar. Baixos valores de viscosidade limita o uso da polpa para algumas utilidades mas pode ser útil na produção de viscoso e alguns derivados de carboximetilcelulose (CMC).

3.3 Branqueamento e características da polpa para dissolução

A polpa da casca do coco pré-hidrolisada kraft foi branqueada pela sequência O-D-(EP)-D-P objetivando alvura 91% ISO. Para melhor entendimento, comparou-se o branqueamento de outros materiais não madeireiros e madeireiros seguindo sequência e condições de branqueamento similares (Tabela 17).

A eficiência de deslignificação com oxigênio da casca de coco observada foi de 68,9% com valor de alvura de 55,1% ISO, valor ligeiramente superior às eficiências de outros materiais almejando a produção de polpa para dissolução. Andrade (2014) estudando bagaço da cana-de-açúcar pelo processo Soda observou 67,4% de eficiência, valores próximos aos observados por Batalha (2012) de 66,1% estudando bambu pelo processo Soda/Antraquinona e por Lino (2013) de 67,7% estudando clones de eucalipto pelo processo Kraft, com as polpas alcançando valores de alvura de 62%, 47,2% e 61,3% ISO, respectivamente, após a deslignificação. A eficiência de deslignificação de oxigênio é calculada com base no número kappa antes e depois da fase de oxigênio.

Tabela 17. Resultados resumidos do branqueamento pela sequência O-D-(EP)-D-P.

Parâmetros	Cloro Ativo Total, kg/odt	Alvura, % ISO	Viscosidade, dm ³ /kg	Eficiência pré-O, %
<i>Cocos nucifera</i>	45,2	91	356	62,4
<i>Saccharum officinarum</i> ¹	52,7	88	270	67,4
<i>Bamboo spp.</i> ²	52,5	92,4	431	66,1
<i>Eucalyptus spp.</i> ³	30,5	92,5	505	67,7

*CAT= (ClO₂ (kg/tas)*2,63 + H₂O₂(kg/tas)*2,09); ¹Andrade (2014); ²Batalha (2012); ³Lino (2013).

As condições de cozimento mais severas usadas na polpação kraft da casca do coco para obter a polpa marrom causaram uma diminuição nos conteúdos de

carboidratos da polpa com reflexo sobre a viscosidade. Além da decomposição do peróxido de hidrogênio durante o branqueamento que em condições alcalinas geram radicais livres que atacam as fibras de celulose, reduzindo assim a viscosidade da polpa. A baixa viscosidade da polpa branqueada da casca do coco ($356 \text{ dm}^3/\text{kg}$) (Tabela 17) limita um pouco a sua utilização em determinadas aplicações para derivados da polpa para dissolução tais como acetato e nitrato, mas pode ser útil para a produção de viscose rayon e derivados de carboximetilcelulose (CMC) (BATALHA, 2012). De acordo com Henriksson et al. (2005) durante o processo de fabricação de rayon de boa qualidade, a viscosidade da polpa precisa ser reduzida para valores na faixa de 200 a $300 \text{ dm}^3/\text{kg}$, uma vez que uma alta viscosidade afeta a capacidade de processar a celulose.

O consumo de químicos no processo de branqueamento para a polpa para dissolução da casca do coco, medido como cloro ativo total (CAT), foi de $45,2 \text{ kg/tas}$ para atingir alvura de 91% ISO, valor menor do que observado para outros materiais não madeireiros utilizados para a produção de polpa para dissolução. Andrade (2014) observou consumo químico como CAT, valor de $52,7 \text{ kg/tas}$ para uma alvura de 88% ISO estudando o bagaço da cana e Batalha estudando bambu, $52,5 \text{ kg/tas}$ para uma alvura de 92,5% ISO. Já Lino (2013) estudando clones de eucalipto, observou consumo químico como CAT de $30,5 \text{ kg/tas}$ para um valor de alvura de 92,5% ISO, valor abaixo dos observados para capim-elefante e bambu devido à natureza química da lignina desses materiais. Esse valor inferior aos outros materiais não madeireiros torna a casca do coco interessante para a produção de polpa para dissolução, já que um menor consumo de reagentes no processo de branqueamento torna o processo mais viável economicamente. Os resultados resumidos do processo de branqueamento pela sequência O-D-(EP)-D-P estão apresentados na Tabela 17.

Outras características importantes da polpa para dissolução da casca do coco, são apresentados na Tabela 18, bem como a comparação com outros materiais não madeireiros e madeireiros usados na produção de polpa para dissolução. Martino (2015) produziu polpas para dissolução grau viscose e acetato a partir do bagaço da cana-de-açúcar pelo processo de polpação Kraft. A autora relatou números de kappa de 0,67 e 0,58, respectivamente. A polpa da casca do coco apresentou número kappa abaixo deste, 0,19, valor um pouco acima do observado por Lino (2013) para a produção de polpa para dissolução a partir do eucalipto.

Tabela 18. Resultados da qualidade da polpa para dissolução.

Parâmetro	<i>Cocos nucifera</i>	<i>Saccharum officinarum</i> ¹	<i>Saccharum officinarum</i> ²	<i>Bambusa spp.</i> ³	<i>Eucalyptus spp.</i> ⁴
Kappa final	0,19	0,67	-	-	0,16
α-celulose	88,3	90,5	91,3	94,9	95,4
Xilanas, %	4,8	-	4,7	5,1	2,7
Cinzas, %	0,19	0,27	0,43	0,13	0,12
Sílica, mg/kg	nd	0,16	0,16	24	398
Fe, mg/kg	33,7	60	-	25,5	14,4
Ca, mg/kg	36,1	2,3	-	277	68,4
Mn, mg/kg	1,6	-	-	1,7	-

¹Martino, 2015 (polpa para dissolução grau viscosa); ²Andrade, 2014; ³Batalha, 2012; ⁴Lino, 2013; nd = não detectado.

A polpa kraft branqueada da casca do coco produzida neste estudo atingiu o teor de 88,3% de α -celulose. Para a produção de fibras lyocell, é necessário um baixo grau de polimerização e teor de α -celulose inferior a 90% (WEYERHAEUSER COMPANY, 2002).

De acordo com Christov (1998), a eficiência da conversão de celulose em derivados específicos depende do teor de hemiceluloses da polpa para dissolução. As hemiceluloses são impurezas indesejáveis na polpa para dissolução, afetando a processabilidade da celulose, ou seja, a filtrabilidade e a xantação no processo de produção de viscosa e as propriedades finais do produto como a força da viscosa. Neste estudo, foi obtida uma polpa branqueada da casca do coco contendo 4,8% de xilanas, valores aceitáveis para aplicações de polpa para dissolução grau viscosa (CHRISTOV, 1998). Andrade (2014) estudando o bagaço da cana-de-açúcar e Batalha estudando o bambu, observaram teores similares de xilanas, 4,7 e 5,1%, respectivamente. Já Lino (2013) estudando o eucalipto, observou valor médio de xilanas (2,7%) inferior ao encontrado neste estudo.

O teor de cinzas presente na polpa da casca do coco branqueada (0,19%) está dentro dos níveis aceitáveis para polpas para dissolução. Segundo Barba et al. (2002), a carboximetilcelulose (CMC) pode ser produzida a partir de polpas para dissolução de não madeiras, com teor de cinzas em torno de 0,7%. Polpas para dissolução da cana-de-açúcar produzidas por Martino (2015) e Caraschi et al. (1996) mostraram teores de cinzas na faixa de 0,17 a 0,94% e 0,2 a 0,6%, respectivamente. Batalha (2012) estudando o bambu e Lino (2013) estudando eucalipto encontram teores menores de cinzas em relação à polpa da casca do coco, 0,13 e 0,12%, respectivamente. De modo

geral, o teor de compostos inorgânicos presentes na polpa branqueada da casca do coco foi baixo, composto principalmente por cálcio, ferro e manganês. Não foi observado teor significativo de sílica no material estudado no presente estudo.

4. CONCLUSÕES

- Em geral, a composição química da casca do coco utilizada neste estudo foi semelhante aos valores relatados na literatura para materiais madeireiros e não madeireiros utilizados na produção de polpa para dissolução. Podendo assim, ser utilizada na produção desse tipo de polpa celulósica.
- A pré-hidrolise seguida de uma polpação Kraft é adequada para a produção de polpa marrom com número kappa em torno de 10, comumente utilizado para a produção de polpa para dissolução salvo pelo baixo rendimento e alta carga alcalina.
- O branqueamento ECF com sequencia O-D-(EP)-D-P é adequada para a produção de polpa para dissolução para algumas aplicações a partir da casca do coco e resultou em uma polpa branqueada de 88,3 % de α -celulose, alvura de 91% ISO, viscosidade de 356 dm³/kg, 4,7% de xilanas e 0,19% de cinzas.
- A baixa viscosidade da polpa da casca do coco limita o seu uso em certas aplicações de graus dissolução, como acetato e nitrato, mas pode ser utilizada na produção de viscose rayon e derivados de carboximetilcelulose (CMC) além da aplicação na produção de fibras de Lyocell.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, M. F. **Caracterização e utilização do bagaço de cana-de-açúcar e capim-elefante para produção de polpa solúvel e papel de impressão e escrita.** 2014. 130 f. Tese de Doutorado em Ciência Florestal apresentada a Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- BEHIN, J., ZEYGHAMI, M. "Dissolving pulp from corn stalk residue and waste water of Merox unit," **Chemical Engineering Journal**; 152, 26–35, 2009.
- CARASHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P.; CURVELO, A. A. S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** p. 24-29, jul/set, 1996.
- CARVALHO, D. M. **Caracterização físico-química e polpação etanol/soda do bagaço e da palha de cana-de-açúcar.** 2012. 165 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- CHAKRABORTY, M.; KARUN, A.; MITRA, A. Accumulation of phenylpropanoid derivatives in chitosan-induced cell suspension culture of *Cocos nucifera*. **Journal of Plant Physiology**, v.166, n. 1, p. 63-71, 2009
- CHRISTOV, L.P., PRIOR, B.A. "Xylan removal from dissolving pulp using enzymes of *Aureobasidium pullulans*," **Biotechnol. Lett.**; 15, 1269–1274, 1993.
- COLODETTE, J. L.; LONGUE JUNIOR, D.; PEDRAZZI, C.; OLIVEIRA, R. C.; GOMIDE, J. L. AND GOMES, F. J. B. (2011). "Pulpability and bleachability of xylan-depleted eucalyptus wood chips". **Industrial And Engineering Chemistry Research**, 50, 1847-1852.
- FERREIRA, C. R., FANTINI, M. J., COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., CARVALHO, A. M. M. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 - qualidade da madeira para produção de celulose Kraft, **Scientia Forestalis** n. 70, p. 161-170, 2006.
- FOELKEL, C. E. B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J. O. M. Processo de pré hidrolise/ Kraft para produção de celulose para dissolução a partir da madeira de eucalipto. **O Papel**, v.40, p. 5462, 1979.

GOMES, F. J. B.; COLODETTE, J. L.; BURNET, A.; BATALHA, L. A. R.; BARBOSA, B. M. (2013). “Potential of elephant grass for pulping production” **BioRes.** 8(3), 4359-4379.

GOMES, F. J. B., (2013). **Estudos de caracterização e desconstrução de biomassas de eucalipto e capim elefante para aplicações em biorrefinarias integradas à indústria de celulose.** Tese de doutorado apresentada a Universidade Federal de Viçosa, 2013.

HENRIKSSON, G., CHRISTIERNIN, M., AGNEMO, R. “Monocomponent endoglucanase treatment increases the reactivity of softwood sulphite dissolving pulp”. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**; 32, 211-214, 2005.

IBARRA, D., KÖPCKE V., EK, M. “Behavior of different monocomponent endoglucanases on the accessibility and reactivity of dissolving-grade pulps for viscose process,” **Enzyme and Microbial Technology**; 47, 355–362, 2010.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento sistemático da produção agrícola: 2016.** (2017). Rio de Janeiro, v.29 n. 12 p. 1-82.

LINO, J. M. (2013) **Aperfeiçoamento da Deslignificação Com Oxigênio E Do Branqueamento De Polpa Celulósica Kraft De Eucalipto Para Dissolução.** Dissertação de mestrado apresentada a Universidade Federal de Viçosa, 2015.

LIU, Z., FATEHI, P., JAHAN, M. S., NI, Y. “Separation of lignocellulosic materials by combined processes of pre-hydrolysis and ethanol extraction,” **Bioresource Technology**, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.049>.

MARTINO, D. C. (2015). **Produção de polpa para dissolução de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar pelos processos organossolve e pré-hidrólise Kraft.** Tese de doutorado apresentada a Universidade Federal de Viçosa, 2015.

NING W., CHEN H. Z. Manufacture of dissolving pulps from cornstalk by novel method coupling steam explosion and mechanical carding fractionation, **Bioresour. Technol.**, 139, 59–65, 2013.

PIMENTA, L.R.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; SHIN, N.H., (2006) **Comportamento dos constituintes químicos da madeira de eucalipto na polpação Lo-Solids.** Dissertação de mestrado apresentada a Universidade Federal de Viçosa, 2006.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAUJO, F. B. S.; NOROES, E. R. V. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. Comunicado Técnico, 54. Fortaleza: **Embrapa Agroindústria Tropical**, p. 6. 2001.

SIXTA, H. “Dissolving Grape Pulp”, in **Handbook of Pulp**, Wiley-Vch Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 1022, 2006.

TRUGILHO, P. F., BIANCHI, M. L., GOMIDE, J. L., LIMA, J. T., MENDES, L. M., MORI, F. A., & GOMES, D. D. F. F. Clones de *Eucalyptus* versus a produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal, Santa Maria**, v. 15, n. 2, p. 145-155, 2005.

WEHR, T. R ; BARRICHELO, L. E. G. Cozimentos kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. **O Papel**, v.54, n.5, p.33- 41, 1993.

WEYERHAEUSER COMPANY (Federal Way). MENGKUI LUO; VINCENT A. ROSCELLI; AMAR N. NEOGI. **Cellulose pulping having low degree of polymerization values**. U.S. 20020036070 A1, 2002.

CONCLUSÕES GERAIS

- A análise morfológica da casca do coco indicou um material de fibra curta, menor que as fibras de madeiras de eucalipto. A casca do coco apresentou teores de celulose e lignina dentro da faixa de teores observados para materiais lignocelulósicos observados na literatura utilizados na indústria de celulose e papel.
- A polpa branqueada da casca do coco obtida pelo processo kraft apresentou valores interessantes de refinabilidade, Volume e Peso Específico Aparente, Coeficiente de dispersão de luz e Opacidade. Em geral, a polpa branqueada da casca do coco apresentou propriedades aceitáveis, no entanto, essas polpas estão em condições inferiores às polpas tradicionais de eucalipto e às polpas de outros materiais não madeireiros.
- A produção de polpa para dissolução foi possível pelo processo de pré-hidrólise seguido de uma polpação convencional kraft. A polpa para dissolução da casca do coco apresentou baixa viscosidade e teor de α -celulose, limitando seu uso em certas aplicações como acetato e nitrato, mas pode ser utilizada na produção de viscosose rayon e derivados de carboximetilcelulose (CMC) além da aplicação na produção de fibras de Lyocell