

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DA CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia Excelsa*)

G. P. Petrechen^{1,2*}, J. D. Ambrósio^{1,2}.

¹ Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar

² Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais do DEMa/UFSCar

CCDM/DEMa/UFSCar, Caixa Postal 147, 13.565-905, São Carlos/SP –

*gustavopetrechen@outlook.com.br

RESUMO

No processo de extração das amêndoas da Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), mais de 90% do fruto de onde se extrai a amêndoa é descartado, gerando uma grande quantidade de resíduos de baixa toxicidade e baixo custo. Este material é composto basicamente de duas partes, o pericarpo do fruto, vulgo ouriço, e as cascas da semente. Neste estudo, as cascas da semente foram caracterizadas em relação a morfologia e comportamento térmico. Para análise morfológica foram utilizados Lupa Estereoscópica (LE), Microscópio Óptico (MO) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e, para análise do comportamento térmico foi utilizado Termogravimetria Diferencial (TG). Os resultados obtidos mostraram como são constituídos os vários tecidos das camadas deste material e como cada tecido se decompõe sob ação de variação de temperatura em atmosfera controlada. Esses dados constituem uma informação importante para fins de pesquisa, principalmente aquelas que objetivem estudar processos de aproveitamento desses resíduos.

Palavras-chaves: Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), Resíduos Lignocelulósicos, Morfologia, Análise Termogravimétrica, Floresta amazônica.

INTRODUÇÃO

O fruto da Castanheira (*Bertholletia excelsa*) é um pixídio lenhoso, seco, imperfeito (não libera as sementes), e globular. Em seu interior são encontrados cerca de 20 sementes tri seriadas, de formato triangular, de casca rígida, secas e lenhosas, que contém as amêndoas, alimento de grande valor nutritivo.

Na atividade de extração comercial, em geral, apenas as amêndoas são aproveitadas, formando todo o resto do fruto, cerca de 90%, os resíduos do processo. Este material, é produzido em grande quantidade e pode ser dividido em duas partes: A parte externa do fruto, chamada vulgarmente de ouriço, que constitui o pericarpo do fruto; e a parte interna do fruto, que são as cascas (ou tegumentos) da semente, de onde são extraídas as amêndoas. A Figura 1 mostra uma árvore da castanheira (*Bertholletia excelsa*) em A; seu fruto, vulgo ouriço, em B; suas sementes em C; as amêndoas comestíveis em D; e as cascas da semente, que constituem grande parte dos resíduos do processo de extração das amêndoas, em E.



Figura 1: A) Árvore da castanheira (*Betholletia excelsa*); B) Fruto (Ouriço); C) Sementes; D) Amêndoa comestível; E) Cascas ou tegumentos da semente, que formam parte dos resíduos do processo de extração das amêndoas.

O aproveitamento das cascas da semente no processo de extração das amêndoas constitui uma oportunidade nova de geração de renda para as famílias que vivem desta atividade. Para isso, é importante primeiramente entender como o resíduo das cascas das castanhas é constituído morfologicamente, e como cada tecido das cascas se comporta em relação a transições e degradações térmicas. Esses dados contribuem significativamente para o desenvolvimento de processos e parâmetros que levem ao reaproveitamento efetivo deste resíduo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a análise detalhada das camadas que formam as cascas (ou tegumentos) da semente, foram utilizadas as seguintes técnicas para obtenção de fotografias: Lupa Estereoscópica (LE), Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para os ensaios, algumas amostras foram fraturadas de forma planejada, em pontos de interesse de observação. Primeiramente o material foi observado através de uma Lente Estereoscópica marca SRATE modelo TXB2-D10 com aumentos de 7x a 90x, acoplado a uma câmera CMOS de 5mp. Em seguida, outras amostras foram embutidas em resina de cura a frio de poliéster, desbastadas superficialmente em lixas progressivas até 1200 mesh, polidas em politriz rotativa com pano de polimento e solução de alumina até granulação de 1 μ m, e por fim, as amostras preparadas foram fotografadas em um Microscópio Óptico marca

Olympus, modelo BX41M-LED, com aumentos de 200x a 2000x, com uma câmera de 5mp acoplada. Em uma etapa final, amostras foram coladas em um suporte com fita adesiva condutora, metalizadas em ouro e, por fim, observadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo FEI Inspect S-50, possibilitando aumentos até 100.000x. Diversas fotografias foram obtidas afim de mapear toda a estrutura.

Após a análise microscópica, baseados na predominância dos tipos de células observadas, as cascas da semente foram subdivididas em quatro regiões morfológicas de diferentes tecidos. Para avaliação do comportamento térmico, cada uma destas quatro regiões foi precisamente separada das demais utilizando uma lâmina de corte fino. Por fim, em amostras de cada região foram realizados os ensaios de Termogravimetria (TG) utilizando um equipamento marca TA Instruments, modelo Q500, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, amplitude de temperatura de 25 a 900 °C, sob atmosfera de nitrogênio (N₂) até 500 °C e oxigênio (O₂) a partir desta temperatura, em vazão de 50ml/min.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização Morfológica (LE, MO, MEV)

Microscopicamente, em relação aos tipos de tecido encontrados, a casca da semente foi dividida em quatro regiões principais, que são: Exotesta (EX); Região central da mesotesta (MT). Região vascular da mesotesta (RV); e Tegmen (TG). A Figura 2, obtida por LE e MO, ilustra esquematicamente estas quatro regiões.

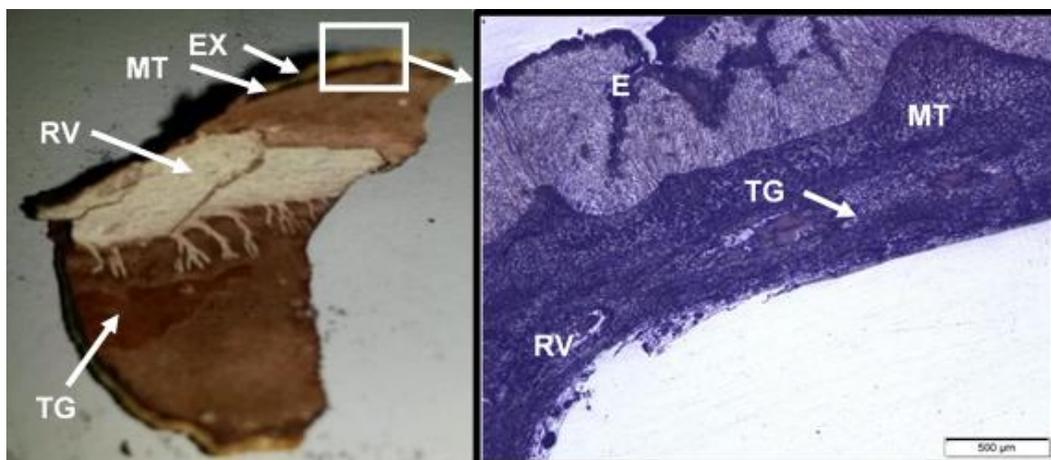
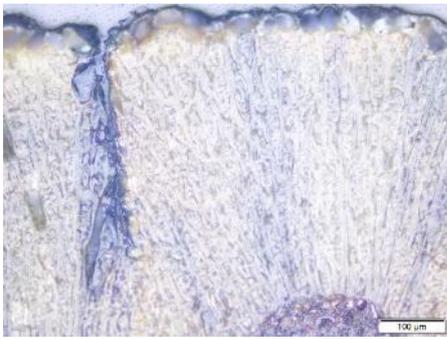
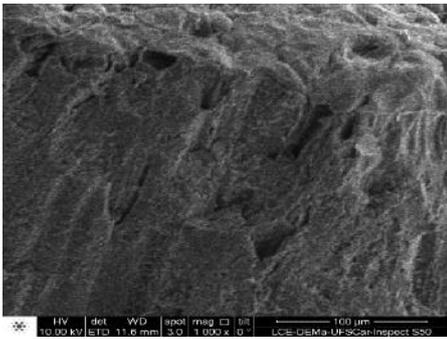
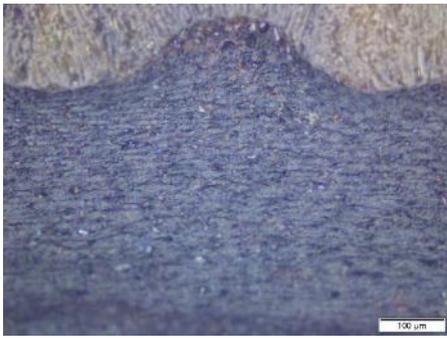
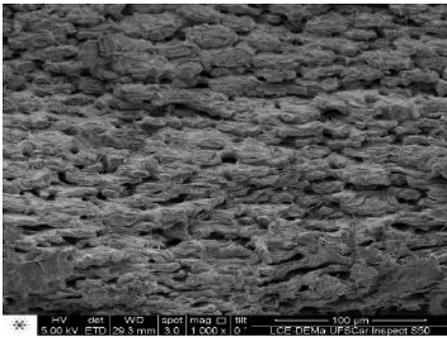
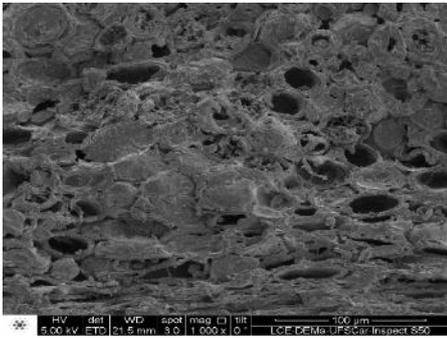
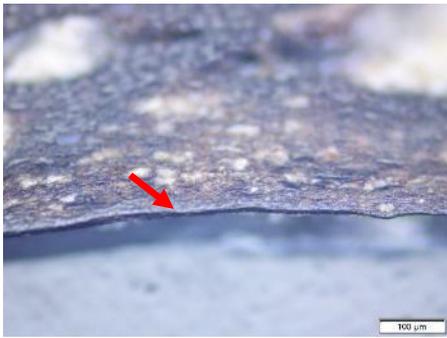
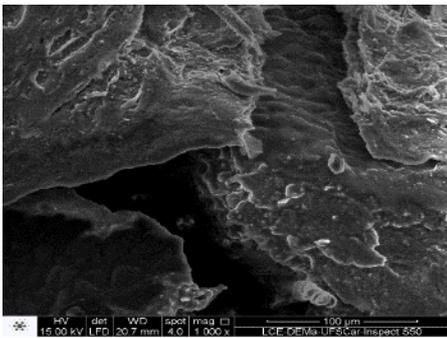


Figura 2: Regiões analisadas conforme tecido encontrado: EX) Exotesta; MT)); Região central da mesotesta; RV) Região vascular da mesotesta; D) Tegmen.

Na Tabela 1 são apresentadas fotografias obtidas por MO e MEV das quatro regiões com aumentos de 1000X.

Tabela 1: Fotografias de MO e MEV com aumentos de 1000X. EX) Exotesta; MT) Região central da mesotesta; RV) Região vascular da mesotesta; TG) Tegmen.

Camada	MO	MEV
EX		
MT		
RV		
TG		

Baseados nos resultados das observações através das imagens obtidas, para cada uma das quatro regiões, foram caracterizadas as seguintes morfologias:

EXOTESTA (EX): Esta região, que compreende a camada superior (externa) da casca da semente, é formada por células de esclerênquima do tipo esclereides, com paredes celulares secundárias grossas, com espaçamento intercelular baixo, bastante lignificadas, e ricas em pontuações. O formato destas células é alongado e tendendo ao cilíndrico, com diâmetro em torno de 20 μm e comprimento maior que 40 μm .

REGIÃO CENTRAL DA MESOTESTA (MT): Esta região que compreende a segunda camada, logo abaixo da exotesta, é formada por células parenquimáticas, contendo apenas paredes primárias, com amplo espaço intermolecular, com apenas pontuações primárias, de formato arredondado, isodiamétricas e medindo em torno de 20 μm . Mais de 60% destas células contém taninos em seu interior ⁽¹⁾.

REGIÃO VASCULAR DA MESOTESTA (RV): Esta região está presente nos três cantos da semente, e se ramifica através de vasos condutores a partir dos cantos ao longo da mesotesta central. É formada basicamente por dois tipos de tecidos de esclerênquima, que são esclereides e vasos condutores. Respectivamente o primeiro tecido é formado por células com justo espaçamento intercelular, de parede secundária grossa e lignificada, em formato cilíndrico, com diâmetro em torno de 20 μm e comprimento em torno de 50 μm contendo muitas pontuações. Já o segundo tecido é formada por células tubulares, com espaço interno amplo, de parede celular secundária grossa e lignificada, com a formação de um envoltório interno em formato de espiral, constituído de lignina ^(2 - 4).

TEGMEN (TG): A terceira camada fica entre a amêndoa e o tegumento da casca. É constituída por um tecido parenquimático, de parede primária e fina, aparentemente lignificado e bastante homogêneo em sua aparência, com pouco espaçamento intercelular e pouca distinção entre a divisão das células ⁽¹⁾.

Termogravimetria (TG)

De modo geral, a biomassa lignocelulósica apresenta cinco etapas de perda de massa distintas ⁽⁵⁾. Até 100 °C ocorre perda de umidade; de 100 °C a 250 °C ocorre o início de decomposição extraíveis; de 250 °C a 350 °C ocorre a decomposição da hemicelulose; de 350 °C a 500 °C ocorre a decomposição da celulose e lignina; e,

por fim, acima de 500 °C ocorre a decomposição somente da lignina e de material previamente carbonizado.

Na Termogravimetria (TG) mostrada na Figura 3, a informação obtida mostra a relação de variação de massa com o aumento da temperatura sob atmosfera controlada (linha preta). Também são mostradas as derivadas numéricas desta variação que é a DTG, e picos de inflexão (linha azul).

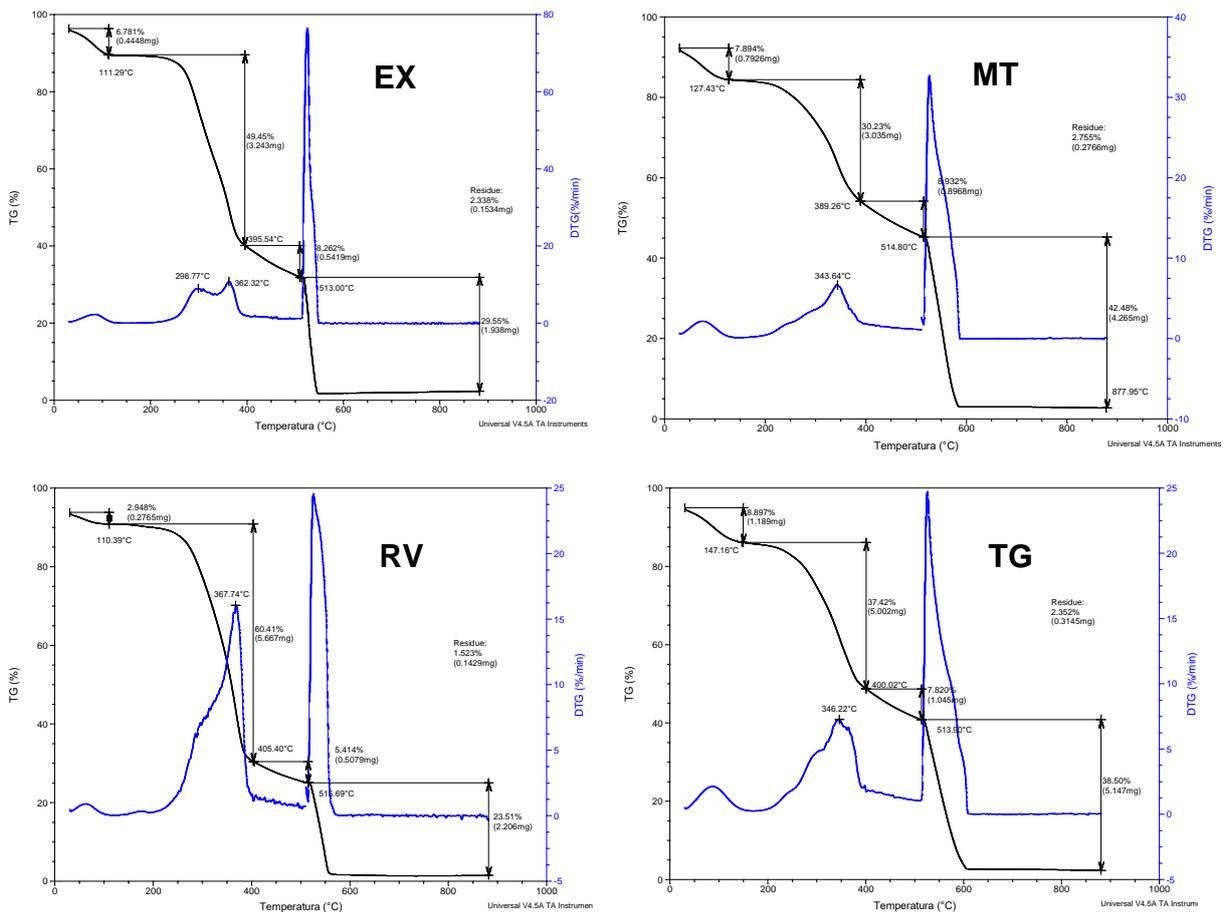


Figura 3: Curvas de variação de temperatura versus variação da massa na análise de TG. EX) Exotesta; MT) Região central da mesotesta; RV) Região vascular da Mesotesta; D) Tegmen.

Os gráficos apresentaram quatro etapas distintas de variação de massa ao longo da evolução da temperatura. Utilizando dados da curva da derivada (linha azul), foram identificados os pontos de temperatura de início, máxima e final de cada transição, e a respectiva variação mássica. A 500 °C, houve troca da atmosfera de nitrogênio (N₂) para oxigênio (O₂), causando a combustão do material orgânico e restando, por fim, apenas os resíduos minerais. Baseado nos gráficos da Figura 3, para cada tecido, as seguintes ocorrências puderam ser observadas:

EXOTESTA (EX): Neste tecido ocorreu perda de umidade de 6,781%. Depois, pouco acima dos 200 °C houve um acréscimo gradual na taxa de degradação, alcançando um pico a 298,77 °C e decaindo até cerca de 340 °C. A taxa voltou a aumentar a partir deste ponto, alcançou um novo pico a 362 °C e depois diminuiu até 395°C. Até esta temperatura houve perda de 49,45 % de massa. Depois, até a troca da atmosfera a 500 °C para oxigênio (O₂), houve perda de 8,932%. Após a troca de atmosfera há um pico exotérmico relacionado a oxidação da matéria orgânica restante. Esta perda correspondeu a 42,48%. Os resíduos de matéria inorgânica resultaram em 2,755%.

REGIÃO CENTRAL DA MESOTESTA (MT): Neste tecido ocorreu perda de umidade de 7,894%. Depois, pouco acima dos 200 °C, houve um acréscimo gradual na taxa de degradação, alcançando seu pico a 343 °C e diminuindo novamente até 389 °C. Até esta temperatura, houve perda de 30,23 % de massa. Depois, até a troca da atmosfera a 500 °C para oxigênio (O₂), houve perda de 8,932 %. Após a troca de atmosfera há um pico exotérmico relacionado a oxidação da matéria orgânica restante. Esta perda correspondeu a 42,48%. Os resíduos de matéria inorgânica resultaram em 2,755 %.

REGIÃO VASCULAR DA MESOTESTA (RV): Neste tecido ocorreu perda de umidade de 2,948 %. Depois, pouco acima dos 200 °C, houve um acréscimo gradual na taxa de degradação, alcançando seu pico a 367 °C, e diminuindo novamente até 405 °C. Até esta temperatura, houve perda de 60,41 % de massa. Depois, até a troca da atmosfera a 500 °C para oxigênio (O₂), houve perda de 5,414 %. Após a troca de atmosfera há um pico exotérmico relacionado a oxidação da matéria orgânica restante correspondendo a perda de 23,51 %. Os resíduos de matéria inorgânica resultaram em 1,523 %.

TEGMEN (TG): Neste tecido ocorreu perda de umidade de 8,897 %. Depois, houve um acréscimo gradual na taxa de degradação começando pouco acima dos 200 °C, alcançando seu pico a 346 °C e diminuindo novamente até 400 °C. Até esta temperatura, houve perda de 37,42 % de massa. Depois, até a troca da atmosfera a 500 °C para oxigênio (O₂), houve perda de 7,820 % de massa. Após a troca de atmosfera há um pico exotérmico relacionado a oxidação da matéria orgânica restante correspondendo a perda de 38,50 %. Os resíduos de matéria inorgânica resultaram em 2,352 %.

Na Tabela 2 os resultados das variações mássicas para cada uma das cinco faixas de temperatura de degradação foram associados com as principais características morfológicas das diferentes camadas.

Tabela 2: Correlação entre características morfológicas de cada tecido com resultados de variação de massa do ensaio de termogravimetria por faixa de temperatura. As maiores variações por tecido celular (camadas) estão destacadas em cinza.

Morfologia						Termogravimetria				
Tec.	Tipo de célula	Parede Celular	Espaço-mento celular	Número Pontua-ções	Lignifi-cação estimada	Até 150°C	150°C a 400°C	400°C a 500°C	Acima de 500°C	Acima de 900°C
EX	Esclere-ides	Grossa	Reduzido	Muitas	Alta	6,78%	49,45%	8,26%	29,55%	2,33%
MT	Parenqui-máticas Taninosas	Fina	Amplo	Poucas	Menor	7,89%	30,23%	8,93%	42,48%	2,75%
RV	Esclerei-des e Vasos	Grossa	Reduzido	Muitas	Mais alta	2,94%	60,41%	23,51%	1,52%	5,41%
TG	Parenqui-máticas	Fina	Reduzido	Poucas	Média	9,89%	37,42%	7,82%	38,50%	2,35%

Aparentemente, a quantidade de lignina estimada pelos tipos de células observadas foi o fator morfológico que melhor correlacionou os resultados do ensaio termogravimétrico. Os gráficos da Figura 4 apresentam as relações dos teores de lignina estimada por tecido, com a quantidade de decomposição por faixa de temperatura.

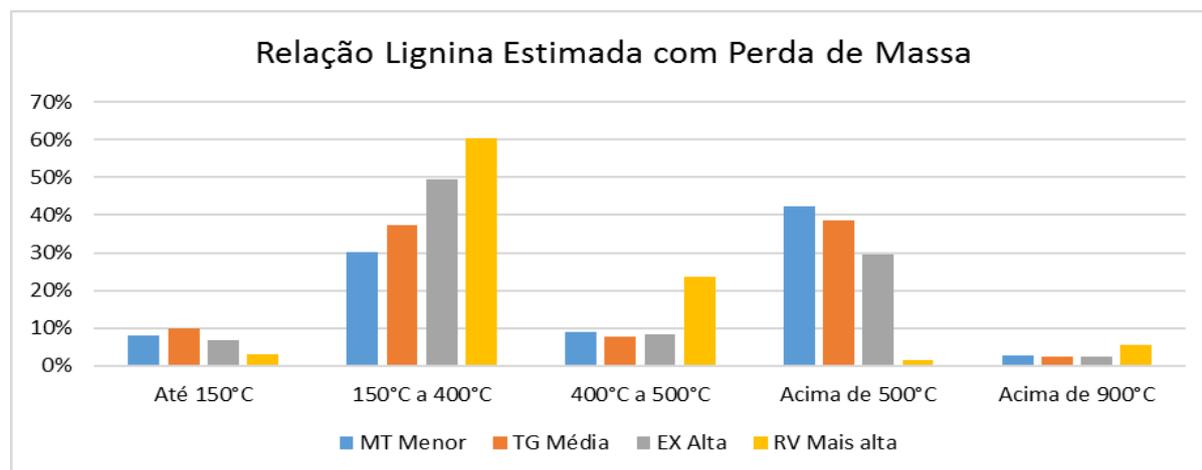


Figura 4: Relação do teor de lignina estimado com a perda mássica no ensaio de termogravimetria por faixas de temperatura.

A principal relação com o comportamento térmico do material está relacionada a composição dos três componentes estruturais, ou seja, da celulose, da hemicelulose e da lignina. Já a composição do material pode ser relacionada ao tipo de tecido encontrado na planta. Portanto, é esperado atribuir relação da morfologia ao comportamento no ensaio de termogravimetria do material.

Apesar da existência de extraíveis como taninos, que tem temperaturas relativamente baixas de decomposição ⁽⁶⁾, e de óleos, que apresentam temperaturas mais altas ⁽⁷⁾, estas substâncias representam pouco da massa do material ensaiado. Já para decomposição térmica dos componentes estruturais, que são os mais representativos, é esperado que ordem de decomposição seja de tal forma que a primeira seja a hemicelulose, em seguida a celulose e lignina, e, por último, somente a lignina.

As hemiceluloses podem estar presentes em diferentes tipos, dependendo da espécie e dos sacarídeos constituintes, porém, todas elas apresentam faixa de temperatura de decomposição relativamente baixa, ocorrendo nas temperaturas entre 220 °C a 400 °C ⁽⁸⁾.

A celulose apresenta composição estrutural única, e seu comportamento em relação a degradação térmica é expresso em uma faixa mais estreita e definida de temperatura, ocorrendo entre 315 °C a 400 °C ⁽⁸⁾.

A lignina é o constituinte estrutural que apresenta a mais ampla faixa de temperatura de decomposição, ocorrendo entre 150 °C a 900 °C ^(8, 9). Isso ocorre devido ao fato da composição e estrutura da lignina ser bastante complexa e variável, com diferentes monolignóis percursores, em diferentes graus de polimerização e com diferentes grupos funcionais de oxigênio presentes. Sendo assim, a degradação térmica da lignina é considerada um processo complexo, porque os materiais tem muitos componentes com diferentes vias de decomposição, incluindo reações competitivas e/ou consecutivos ⁽⁹⁾. Além de tudo, os resultados da decomposição da lignina podem ser fortemente influenciados por fatores como umidade e parâmetros do ensaio ⁽⁹⁾.

As taxas de aquecimento configuradas no equipamento e a temperatura de permanência da atmosfera inerte influenciam nos resultados do ensaio. Para taxas muito altas de aquecimento, as curvas de termogravimetria podem se sobrepor. Além disso, é possível que sejam observados menores valores de absorção de água. Em taxas menores, da ordem de 2 °C/min a 5 °C/min, é possível perceber

com maior clareza decomposições em maiores temperaturas atribuíveis exclusivamente a lignina⁽¹⁰⁾.

No ensaio realizado, em relação a perda de umidade, os menores valores foram observados nos tecidos teoricamente mais lignificados, que foram a exotesta e a região vascular da mesotesta. Isso pode ser explicado devido ao fato da lignina ser bastante hidrofóbica, e por ela estar impregnada em maior grau nas paredes celulares dos tecidos em questão. Já para as faixas esperadas da degradação dos polímeros estruturais (celulose, hemicelulose e lignina), foi observado que quanto mais alta foi a lignina estimada, maior foi a degradação ocorrida entre 150 °C e 400 °C, e também entre 400 °C e 500 °C. Acima de 500 °C, quando a atmosfera oxidante entrou em ação, uma maior quantidade de material foi consumida posteriormente nos tecidos de menor quantidade de lignina esperada, e os resíduos foram maiores na região vascular da mesotesta.

Analisando estes resultados, nota-se que o comportamento dos tecidos mais lignificados foi justamente o contrário do esperado, que era a de ocorrer uma decomposição majoritária em maiores temperaturas que a dos tecidos menos lignificados. Possivelmente, a explicação disso se baseia devido ao fato da complexidade da decomposição da lignina ou dos parâmetros utilizados no ensaio. É possível que resultados mais claros fossem obtidos com uma taxa de aquecimento menor, da ordem de 2 °C/min a 5 °C/min e com manutenção da atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) em temperaturas superiores à 500 °C, quando a decomposição da lignina, que pode ir até 900°C, é completada.

CONCLUSÕES

A análise morfológica da casca da semente da Castanha do Brasil (*Bertholletia Excelsa*) revelou sua constituição, onde foi possível observar quatro diferentes regiões, constituídas de tecidos diferentes. A análise térmica mostrou que os tecidos onde, pelo tipo de célula observada, foi esperado maior teor de lignina presente apresentaram menor absorção de umidade e também perda mássica maior ocorrendo antes dos 500 °C. Esse comportamento foi justamente o contrário do esperado, onde a lignina deveria se decompor majoritariamente em temperaturas mais altas. Uma explicação possível se baseia na complexidade e dificuldade de previsibilidade da decomposição térmica da lignina, onde diversos fatores como tipo

da lignina, teor de umidade e parâmetros de ensaio podem influenciar de forma substancial na forma como as reações competem e/ou desencadeiam o processo de decomposição. Para uma resposta mais precisa, uma alternativa seria realizar uma análise química prévia dos tecidos isolados, identificar os tipos de lignina presentes e, por fim, realizar os ensaios de termogravimetria, porém, com uma taxa de aquecimento mais baixas, em torno de 2 °C/min, para observar com mais clareza as transições. Outra ação poderia ser estender a atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) até 900°C.

AGRADECIMENTOS

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo financiamento desta pesquisa, na forma de bolsa de mestrado,
- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, do DEMa-UFSCar,
- Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) por todo apoio necessário à realização deste projeto.
- Dr. Marcos Arduin, do Departamento de Biologia da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, pelo auxílio na identificação dos tecidos biológicos.
- Empresa Mais Castanhas, de Juiná-MT, que forneceu o material lignocelulósico utilizado no trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 TSOU, CHIH-HUA; MORI, SCOTT A. Seed coat anatomy and its relationship to seed dispersal in subfamily Lecythidoideae of the Lecythidaceae (the Brazil nut family). *Botanical Bulletin of Academia Sinica*, v. 43, 2002.
- 2 BOERJAN, WOUT; RALPH, JOHN; BAUCHER, Marie. Lignin biosynthesis. *Annual review of plant biology*, v. 54, n. 1, p. 519-546, 2003.
- 3 WHETTEN, ROSS; SEDEROFF, RON. Lignin biosynthesis. *The Plant Cell*, Vol. 7, n. 7, p. 1001-1013, 1995.
- 4 EK, MONICA; GELLERSTEDT, GORAN; HENRIKSSON, GUNNAR. *Wood Chemistry and Biotechnology*. Walter de Gruyter, 2009.

- 5 RAVEENDRAN, KARUPPIAH; GANESH, ANURADDA; KHILAR, KARTIC C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, v. 75, n. 8, p. 987-998, 1996.
- 6 PANTOJA-CASTRO, MAYRA A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, HORACIO. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of tannins and tannic acid. *Revista latino americana de química*, v. 39, n. 3, p. 107-112, 2011.
- 7 DOS SANTOS, ORQUÍDEA VASCONCELOS. Estudo das potencialidades da castanha-do-brasil: produtos e subprodutos. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- 8 YANG, HAIPING ET AL. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007.
- 9 BREBU, MIHAI; VASILE, CORNELIA. Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, v. 44, n. 9, p. 353-363, 2010.
- 10 RIEGEL, I. et al. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de wild) cultivada no rio Grande do sul, Brasil. *Revista árvore - Sociedade de Investigações Florestais*. v. 32, n. 3, p. 523-533, 2008.

CHARACTERIZATION OF LIGNOCELLULOSIC RESIDUES OF BRAZIL NUTS (*Bertholletia Excelsa*)

ABSTRACT

*In the Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*) almond extraction process, over 90% of the fruit is discarded, generating a large amount of low toxicity and low cost waste. This material is basically composed of two parts, the pericarp of the fruit, commonly known as “Ouriço”, and the seed husks. In this study, the seed shells morphology and thermal behavior were characterized. For morphological analysis, it was used Stereo Microscope (SM), Optical Microscope (OM) and a Scanning Electron Microscopy (SEM) technics. For the thermal analysis, it was used Thermogravimetry Differential (TG) technic. The results showed the husk of nut constitution by regions of tissues. Each tissue was analyzed by thermal behavior, in a specific temperature range, with controlled atmosphere. Such data consists an important information for research objectives, especially for those who objectify study the reutilization of these processes waste.*

Keywords: *Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*), lignocellulosic waste, Morfology, Thermogravimetric Analysis, Amazon Rain Forest.*