

1.06.99 - Química.

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA OBTENÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE: BAGAÇO DA CANA E PALHA DE MILHO

Adriana G. P. da Silva^{1*}, Eavndro da S. Oliveira², Ana Carolina L. da Silva², Talina M. N. dos Santos³, Adilson Beatriz⁴, Lincoln C. S. de Oliveira⁴, Felicia M. Ito⁵

1. Estudante de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Mato Grosso do Sul (IFMS-Coxim)

2. Estudante do Técnico Integrado em Alimentos do Instituto Federal de Mato Grosso do Sul (IFMS-Coxim)

3. Mestranda da Pós-graduação em Química – Instituto de Química (INQUI-UFMS)

4. Professor do INQUI-UFMS - Pesquisador colaborador

5. Professora do IFMS – *Campus Coxim* /Orientador

Resumo

Os recursos naturais presentes no meio ambiente está cada dia reduzido pela ação da humanidade. Ainda que o Brasil disponha de uma quantidade generosa de fontes naturais, com os avanços tecnológicos e a modernização, há uma grande quantidade da remoção desses recursos para obtenção de produtos originais ou não, mas a recomposição dos mesmos ao ambiente não é feita suficientemente. Esperar o ambiente pela recuperação natural ocasionaria um processo de muitos anos para completa regeneração e em breve os recursos naturais irão desaparecer da face da terra. A palha de milho é um resíduo produzido em grande quantidade, devido ao Brasil ser o terceiro produtor mundial de milho. O bagaço da cana-de-açúcar é um subproduto da moagem da cana. A região norte do Mato Grosso do Sul é produtora dessas duas monoculturas e diante desses fatos alguns estudos vêm sendo elaborados com o objetivo de reaproveitar esses resíduos que são ricos em celulose podendo dessa forma transformar-se em produtos com alto valor agregado.

Autorização legal: não se aplica.

Palavras-chave: CMC; *Zea mays*; *Saccharum* sp.

Apoio financeiro: IFMS-PROPI.

Trabalho selecionado para a JNIC: não se aplica.

Introdução

O Brasil se destaca na produção mundial de bens agrícolas, dentre elas podemos citar o milho como o terceiro maior produtor e a cana-de-açúcar o principal produtor mundial (CONAB, 2017).

O milho (*Zea mays*) tem assumido um importante papel socioeconômico no Brasil, colocando-se em posição de destaque no que se refere ao valor da produção, área plantada e volume produzido, em especial na região Sul, Sudeste e Centro-Oeste (SEVERINO et al., 2005).

Por sua vez, o milho gera diversos resíduos aos quais quando são reutilizados de forma correta geram alimentos para ruminantes e insumos de relevância industrial, por outro lado quando inadequadamente manuseados constituem como fonte de contaminação e agressão ao meio ambiente (LOSS, 2009).

A cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.) é uma das principais culturas do mundo, cultivada em mais de 100 países, e o Brasil é considerado o maior produtor mundial e líder mundial em tecnologia de produção de etanol. Em 2017, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento, o país teve uma produção média de 654,6 milhões de toneladas de cana de açúcar (CONAB, 2017).

O desempenho do agronegócio tem refletido nesta evolução da produção em massa. Atualmente, o sistema econômico que vivemos, passou a enxergar o mundo de um modo menos sustentável, e ao longo prazo, o meio ambiente será um depósito de resíduos das companhias que utilizam esses recursos naturais. Em contrapartida, muitos especialistas constataram que a poluição acarretaria num aumento na preocupação ambiental (FEIL e SCHREIBER, 2017).

Nos últimos anos, a atenção está voltada ao reaproveitamento de resíduos agrícolas (palha do milho) e agroindustriais (bagaço da cana-de-açúcar) gerados nos diferentes processos da indústria. Portanto os CMCresíduos agroindustriais tornaram-se uma fonte importante para a produção de novos materiais, produtos químicos e geração de bioenergia.

Metodologia

Coleta de amostras: A fonte de celulose no processo de obtenção do carboximetilcelulose foi a palha de milho e o bagaço da cana coletado na cidade de Coxim e região norte de Mato Grosso do Sul, nos períodos de 2017-2018 em locais de plantio.

Preparo da amostra: Do bagaço da cana, foi separando somente a parte da medula do bagaço e as outras impurezas inorgânicas presentes como pedra e solo. Após bagaço foi submetida à secagem ao sol por 48h. Em seguida, triturada no multiprocessador em partes menores para aumentar a superfície de contato e peneirada para uniformizar o tamanho. O bagaço da cana foi armazenado em local fresco até a utilização nos

experimentos.

Pré-purificação do resíduo (palha do milho/bagaço da cana): A pré-purificação foi realizada com 8 gramas da matéria-prima (palha do milho/bagaço da cana) com adição de 75 mL de água destilada onde permaneceu em repouso por 24 horas, na sequência a amostra foi filtrada e adicionou-se 75 mL de hidróxido de sódio (NaOH a 0,25 mol/L) a amostra (palha do milho/bagaço da cana) que permaneceu em repouso por 18 horas. Após o tempo decorrido a mistura foi filtrada à vácuo e lavada com água destilada até a água da lavagem obter pH neutro (7.0). O produto da pré-purificação foi filtrado à vácuo para prosseguir no processo de purificação da celulose.

Purificação da celulose: Na purificação da celulose o produto já seco foi misturado com 450 mL de ácido nítrico e etanol (20% v/v ou 1:5) em sistema de refluxo. Após o refluxo filtrou e lavou o filtrado com água destilada até a neutralização. O material purificado passou por processo de secagem natural em temperatura ambiente até a remoção total da água.

Reação de carboximetilação: A polpa com cerca de 3 gramas de celulose já purificada foi suspensa em um reator de vidro com 95 mL de Isopropanol no sistema com resfriamento e agitação vigorosa em um agitador magnético por 30 minutos. Foram adicionados 9 mL de hidróxido de sódio (NaOH a 6,6 mol/L) ao sistema e agitado vigorosamente por 30 minutos. Em seguida adicionou-se 3,73 gramas de ácido monocloroacético mantendo a agitação e aquecido a uma temperatura de até 80°C e vigorosamente agitada no agitador magnético por 4 horas de forma contínua sem interrupção. Por último, a carboximetilcelulose (CMC) foi lavada com metanol e secada a temperatura ambiente até a completa retirada de umidade.

Obtenção do material polimérico: O material produzido foi pesado (0,5g) e adicionado em água destilada (10mL). Homogeneizou constantemente até a dissolução total. Observando-se a formação de gel. Após deixou-se em repouso até a total desidratação para obter o material polimérico.

Análise térmica da carboximetilcelulose: Após a obtenção do carboximetilcelulose (pó e polímero), foram realizadas as análises de teste térmico TG/DTG no INQUI-Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande utilizando o equipamento TG/TGA TA Instruments Modelo Q50 a partir da temperatura inicial de 25°C até a temperatura final de 900°C em atmosfera de ar com fluxo de 100 mL/minuto, razão de aquecimento, 10°C.min⁻¹, em uma cadinho de platina (Pt) como suporte.

Análise espectrofotométrica em infravermelho com transformada de Fourier da carboximetilcelulose: Após a obtenção do carboximetilcelulose (pó e polímero), foram realizadas as análises de infravermelho com transformada de Fourier no INQUI-Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande utilizando o equipamento espectrômetro Frontier FTIR da marca Perkin Elmer com transformada de Fourier em pastilhas de KBr para sólidos.

Resultados e Discussão

A partir dos resíduos (palha do milho/ bagaço da cana) obteve-se matéria-prima de alto teor de celulose para as reações subsequentes de preparação da carboximetilcelulose (CMC). A celulose preparada (Figura 1) com alto grau de pureza foi obtida com bom rendimento para prosseguir com a reação de carboximetilação.

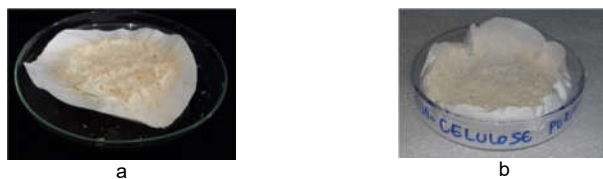


Figura 1. Celulose purificada a partir da palha do milho (a); e bagaço da cana (b).

Fonte: Arquivo pessoal (2018).

Após a execução da reação de carboximetilação com os materiais celulósicos obtidos, foi produzido a carboximetilcelulose (CMC). O material gerado foi obtido como um pó amarelo claro como mostra a figura 2 e em seguida obtido o biopolímero (Figura 4).

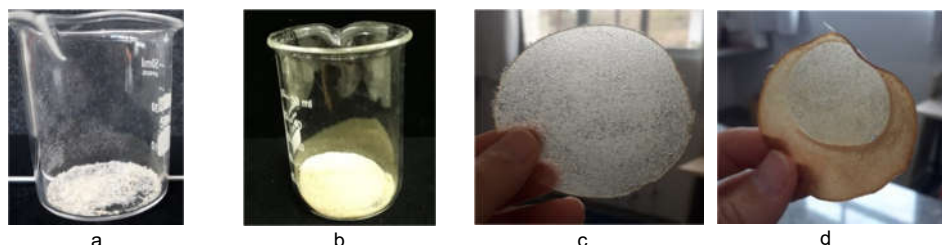


Figura 2. CMC sintetizada em forma de pó (a) palha do milho; (b) bagaço da cana; e polímero (c) palha do milho; (d) bagaço da cana. **Fonte:** Arquivo pessoal (2018).

A CMC produzida em forma de pó e polimerizada foram submetidos as análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) (Figura 3) e análise de termogravimetria/termogravimetria diferencial (TG/DTG) (Figura 4).

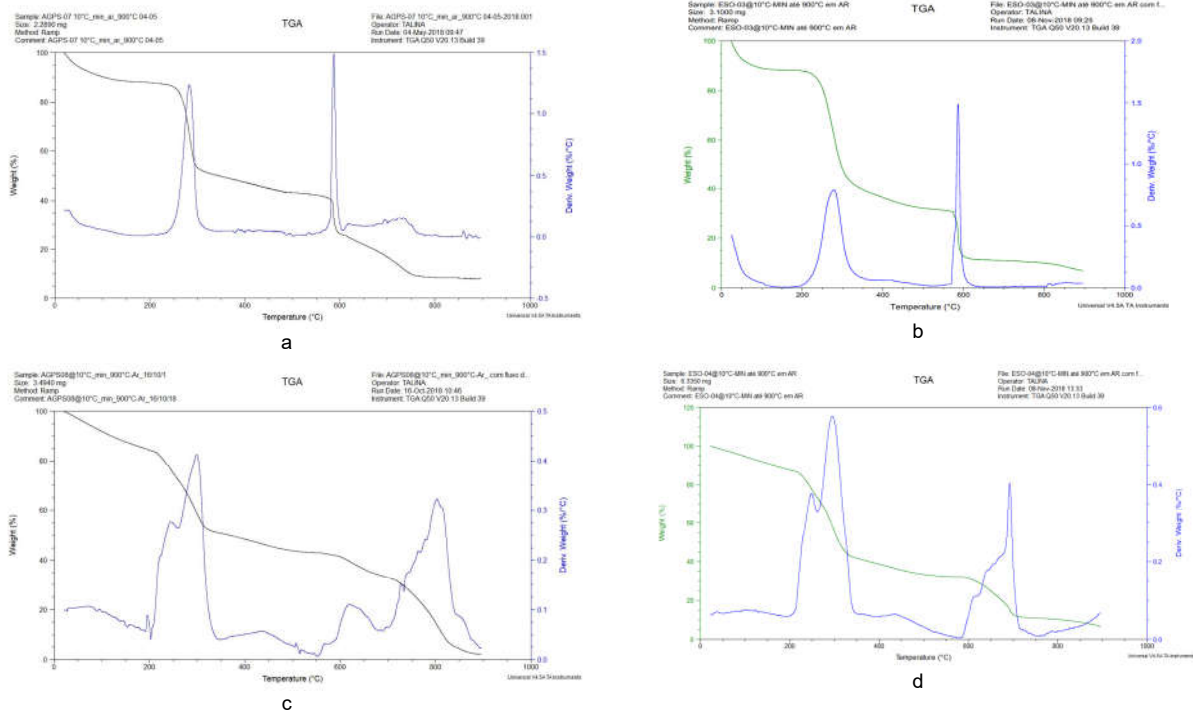


Figura 3. Curva TG/DTG da CMC em pó (a) palha do milho; (b) bagaço da cana; e polimerizada (c) palha do milho; (d) bagaço da cana. Fonte: Arquivo pessoal (2018).

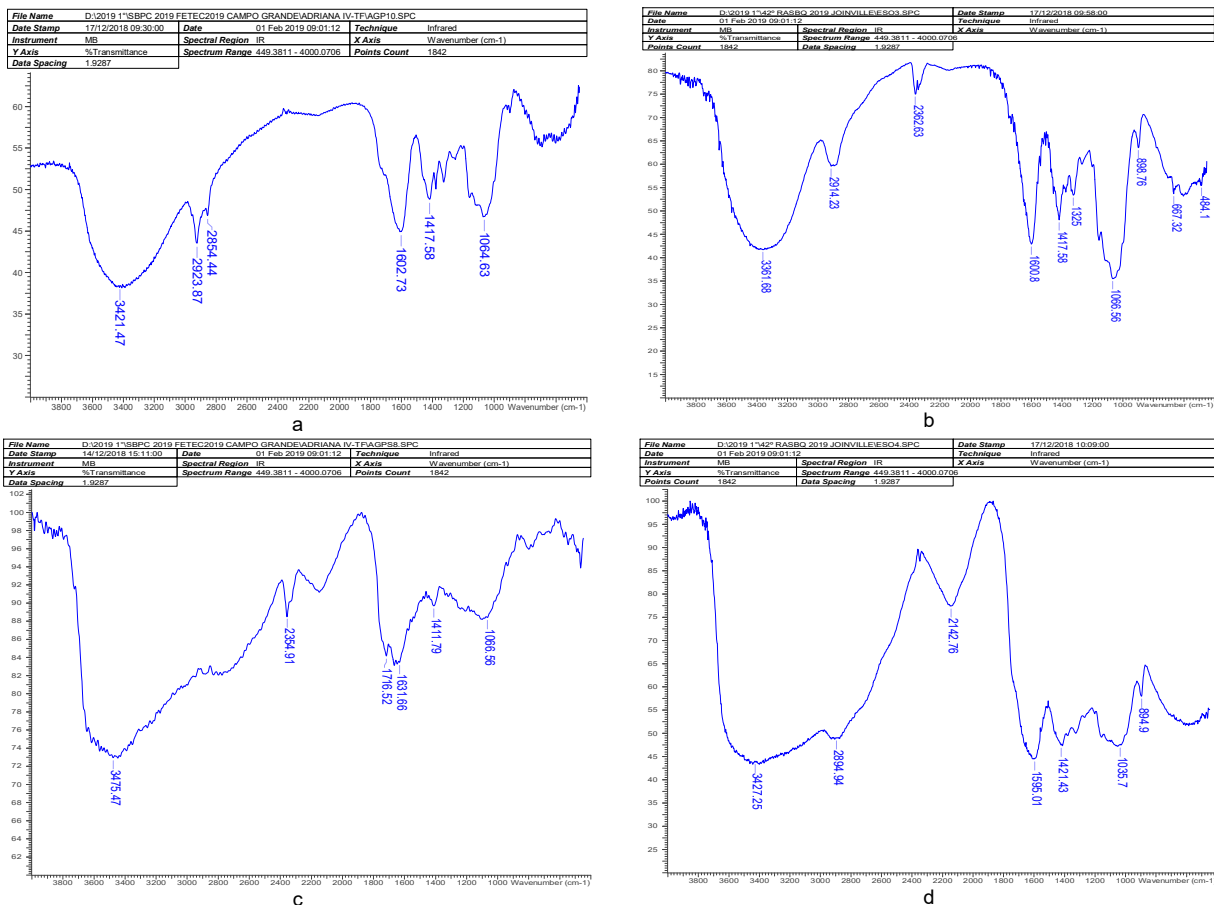


Figura 4. Principais bandas de absorção registradas na região do infravermelho da CMC em pó (a) palha do milho; (b) bagaço da cana; e polimerizada (c) palha do milho; (d) bagaço da cana. Fonte: Arquivo pessoal (2018).

As curvas de TG/DTG obtidas para o CMC sintetizada em forma de pó (figura 3a e 3c) e CMC polimerizado (Figura 3b e 3d) apresentaram com bons indicativos de estabilidade térmica que pode ser observado pela volatilização de água representada nos intervalos de temperatura de 25-250 °C nas três curvas de TG/DTG (Figura 3). Em comparação com a celulose ($\approx 5\%$), apresentada em trabalhos anteriores (SANTOS, 2016), tanto a CMC sintetizada como a CMC comercial, apresentam perdas maiores ($\approx 20\%$) como consequência do caráter altamente hidrofílico dos grupos introduzidos em sua estrutura.

O CMC devido a possibilidade de decomposição por descarboxilação, a etapa seguinte de perda de massa entre 250-350°C inicia-se em temperaturas menores comparando com a celulose que é iniciada em torno de 350°C. Kaloustian *et al.*, 1997 e Biswal e Singh 2004 apresenta a decomposição térmica da CMC, envolvendo o processo de descarboxilação ocorrendo entre 250-400°C.

Com o aumento da temperatura, os produtos que vão formando na decomposição continuam sofrendo reações de eliminação e/ou condensação como podem-se notar na curva TG sofre uma perda de massa de 26% em torno de 600°C e um pico de degradação máxima na curva de DTG.

Na curva de TG/DTG do CMC obtido experimentalmente nota-se de 250-350°C a ocorrência de um evento de decomposição podendo ser atribuída a reações de condensação das hidroxilas e conversão dos ácidos e ésteres em CO₂ e também da parte alifática da celulose podendo ser comparadas com resultados de BARBA e colaboradores, 2002. Acima dessas temperaturas, a CMC ainda sofrem perda de massa de 30-40%, ocorrendo a degradação de formação de óxido de sódio oriundos da NaCMC, corroborando para síntese efetiva da carboximetilcelulose conforme dados comparativos descrito em MACHADO, 2000.

O espectro de infravermelho (figura 4) acrescenta para a síntese efetiva de obtenção de CMC a partir dos resíduos da palha do milho e bagaço da cana.

Conclusões

O pré-tratamento e a purificação da celulose a partir do resíduo do milho/bagaço da cana com alto teor de foram obtidos com bons rendimentos para prosseguir com a reação de síntese de carboximetilcelulose.

O método de carboximetilação da com os resíduos apresentaram eficiência na modificação da estrutura deste polissacarídeo, sendo que rendimento da reação pode ser melhorado, através de alguns parâmetros nas condições de reação de carboximetilação.

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi utilizada para avaliar as propriedades térmicas mostrando estabilidade térmica dos biopolímeros formados e a eficiência na síntese da CMC comparados com os descritos em literatura.

Os espectros de infravermelho (IV) para a síntese do biopolímero apresentaram bandas características de grupamentos da CMC. A análise do IV verificou-se a eficiência do processo de obtenção de CMC a partir dos resíduos em estudo.

A carboximetilcelulose obtida a partir do resíduo do milho poderá ser um substituto de polímeros preparados a partir de matéria-prima de origem fóssil e um possível sucessor com valor agregado na aplicação tecnológica, biotecnológica e farmacológica.

Referências bibliográficas

- BISWAL, D. R., SINGH, R. P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate polymers*. v. 57, p. 379-387, 2004.
- BRITO, G. F., AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.
- CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira da Cana-de-açúcar. 2017. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/uploads/arquivos/17_12_19_09_10_11_cana_dezembro.pdf> Acesso em: 21 de fevereiro de 2019.
- FEIL, A. A., SCHREIBER, D. Sustentabilidade e desenvolvimento sustentável: desvendando as sobreposições e alcances de seus significados. *Cadernos EBAP.EBR*, v. 14, nº 3, artigo 7, Rio de Janeiro, jul-set, 2017.
- KALOUSTIAN, J. PAULI, A. M., PASTOR, J. Analyse thermique de la cellulose et de quelques derives therifies et esterifies. *Journal of Thermal Analysis*, v. 48, p. 791-804. 1997
- LOSS, E. M. S. **Aproveitamento de resíduos da cadeia produtiva do milho para cultivo de cogumelos comestíveis**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR, 2009.
- PEREZ, D. S. **Estudo cinético da deslignificação acetona/água do *Eucalyptus urograndis***. São Carlos, 115p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1996.
- SANTOS, T. M. N. **Obtenção de compostos poliméricos a partir do bagaço da cana-de-açúcar e líquido da castanha de caju**. Coxim, MS. 45p. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) – Curso de Licenciatura em Química, Instituto Federal de Mato Grosso do Sul, Coxim-MS, 2016.
- SAVAGE, A. B., YOUNG, e MAASBERG, Ethers. In: E. Ott, H.M. Spurlin, and M.W. Grafflin, eds. *Cellulose and Cellulose Derivatives Part II*. New York: Interscience Publishers, Inc., p. 882-954, 1954.
- SEVERINO, F.J., CARVALHO, S.J.P. e CHRISTOFFOLETI, P.J. Interferências mútuas entre a cultura do milho, espécies forrageiras e plantas daninhas em um sistema de consórcio. i – implicações sobre a cultura do milho (*Zea mays*). *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 23, n. 4, p. 589-596, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/pd/v23n4/27486.pdf>>. Acesso em 25 de fevereiro de 2018.
- STIGSSON, V., KLOOW, G. AND GERMGARD, U. An historical overview of carboxymethyl cellulose (CMC) production on an industrial scale. *Paper Asia*, v. 10, n. 17, p. 16-21, 2001.