

OTIMIZAÇÃO VIA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE DE CARBOXIMETILCELULOSE A PARTIR DE BIOMASSAS RESIDUAIS DO CAROÇO DA MANGA E DA COROA DO ABACAXI

Elaine C. de Souza^{1*}, Eduarda S. Pereira¹, Jordanna L. B. Costa¹, Adriano M. N. Freitas¹, Aisha V. S. Pereira¹, Heloise O. M. A. Moura¹, Enríque Rodríguez-Castellón², Daniel Ballesteros-Plata², Luciene S. de Carvalho¹.

*1 Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Tecnologias Energéticas (LABTEN), Instituto de Química, 59078-900, Natal RN. 2 Universidad de Málaga, Spanish. *elainecristina628@gmail.com.*

Palavras-Chave: Pré-tratamento combinado, Celulose, Algoritmo D-Optimal.

Introdução

A biomassa lignocelulósica é um dos recursos mais abundantemente disponíveis na natureza (TSEGAYE *et al.*, 2023). Trata-se de um material renovável de origem vegetal com grande potencial energético, que pode ser aproveitado em diversas áreas, como na produção de ração animal, na queima para geração de calor ou na fabricação de biocombustíveis (BERNADINELLI, 2016). A biomassa lignocelulósica é composta, principalmente, por três tipos de polímeros: lignina, hemicelulose e celulose (PHANTONG *et al.*, 2018). Ding *et al.* (2023) destaca que resíduos de frutas tropicais são uma fonte verde de biomassa lignocelulósica, podendo ser convertidos em biocombustíveis, bioenergia e bioprodutos com aplicação em mercados globais. Esse tipo de atividade pode reduzir os impactos ambientais, como a emissão de gases de efeito estufa, a deposição em aterros de resíduos de frutas em decomposição e a poluição do ar.

A vasta extensão territorial do Brasil, aliada às condições climáticas e de solo favoráveis, posiciona o país como o terceiro maior produtor mundial de frutas. O processamento de frutas para a produção de polpa, sucos, entre outros, é uma das principais fontes de resíduos agroindustriais. Dependendo da fruta, esses resíduos incluem cascas, caroços, sementes e bagaços. Estima-se que cerca de 10% dos produtos agrícolas sejam perdidos na colheita, e até 50% durante o transporte e a industrialização. No âmbito doméstico, o desperdício no preparo desses alimentos pode chegar a 10%. Assim, calcula-se que aproximadamente 85% das matérias-primas sejam aproveitadas, gerando cerca de 30% de resíduos (MARTINS *et al.*, 2019; RORIZ, 2012).

No Brasil, o abacaxi e a manga são amplamente cultivados, com o Nordeste se destacando como uma importante região produtora (SOARES, 2017). O abacaxi (*Ananas comosus L. Merr*) é a terceira fruta tropical mais importante do mundo e é nativo da América do Sul (HASSAN *et al.*, 2011). O Brasil ocupa o terceiro lugar na produção mundial de abacaxi, atrás apenas das Filipinas e da Costa Rica. Internamente, o cultivo do abacaxi se tem como principais produtores as regiões Norte e Nordeste (RIBEIRO *et al.*, 2022). Normalmente, a coroa do abacaxi é descartada como resíduo, mas ela é uma fonte importante de fibras

lignocelulósicas. Estudos de Silva et al. (2018) indicam que a coroa do abacaxi pode conter aproximadamente 68,32% de material lignocelulósico.

A manga (*Mangifera indica L*) coloca o Brasil em sexto lugar na produção mundial, com o Nordeste como maior polo produtor (EMBRAPA, 2024). A maior parte da produção de manga é destinada à produção de suco, o que gera uma grande quantidade de resíduos, entre 40% e 60%, principalmente sementes (caroço) que são constituídas por epicarpo (tegumento) e amêndoa (FERRAZ *et al.*, 2015). O tegumento pode conter até 51% de alfa-celulose e 25% de lignina (VERÇOSA *et al.*, 2019). Processos de extração desses produtos da manga estão sendo desenvolvidos para criar produtos ecologicamente corretos e agregar valor a esses resíduos (DA SILVA, 2020).

A comunidade científica tem se mostrado cada vez mais interessada no reaproveitamento de resíduos agroindustriais para desenvolver produtos sustentáveis, de alto valor agregado e ambientalmente amigáveis. Nesse contexto, o isolamento de celulose a partir dessas fontes é amplamente estudado para a produção de diversos produtos, com destaque para a carboximetilcelulose (CMC) (MOURA *et al.*, 2018; DAMASCENO e CUNHA, 2022). Comumente produzida como CMC sódica, esse material possui propriedades físico-químicas únicas, sendo um polímero aniônico biodegradável, que forma uma solução em água com propriedades viscosificantes, estabilizantes e hidratantes. A CMC é amplamente utilizada em adesivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, alimentos e fluidos para a indústria petrolífera (YILDIRIM-YALCIN, FATIH e OMER, 2022).

Este estudo tem como objetivo avaliar a eficiência do pré-tratamento combinado ácido/peróxido-alcálico (APA) no isolamento de frações celulósicas presentes nos resíduos da manga (caroço) e do abacaxi (coroa), que são frutas importantes tanto no cenário de produção brasileiro quanto na região Nordeste. A eficiência do pré-tratamento foi avaliada por caracterizações obtidas através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e análises térmicas (TG/DTG), além de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Testes para a conversão das celuloses de MACel e ABCel em carboximetilcelulose estão sendo conduzidos por meio da otimização das condições experimentais, utilizando a metodologia padrão por rota heterogênea e um planejamento experimental do tipo D-Optimal. A avaliação do planejamento experimental se deu através das respostas de Rendimento Mássico e Solubilidade em Água, analisados estatisticamente por meio de análise de variância (ANOVA), e a otimização das condições da síntese foi realizada por metodologia de superfície de resposta (RSM)

Material e Métodos

Preparação das biomassas e síntese das celuloses

As coroas do abacaxi (AB) foram doadas por comerciantes da feira livre da Cidade de Natal (RN), enquanto as mangas (MA), do tipo Tommy Atkins, foram adquiridas comercialmente nesta mesma feira. As biomassas foram lavadas em água corrente, e secas na estufa a 100 °C por 24h. Depois de seca, foram trituradas em um moinho de facas (Black+Decker M200-B2) e peneiradas (peneiras Tyler mesh) para obter grãos com tamanhos entre 25 e 50 mesh. As biomassas MA e AB previamente preparadas, foram submetidas ao

tratamento combinado ácido/peróxido-alcálico (APA) seguindo de branqueamento, com o objetivo de extrair a fração celulósica MACel e ABCel.

Síntese padrão da CMCNa por otimização via D-Optimal

Para a conversão de MACel e ABCel em NaCMC, seguiu-se a metodologia adaptada por Heize (1999) através da otimização com um planejamento experimental via D-Optimal. Foi avaliada a influência de cinco fatores: tempo de ativação (h), tempo de reação (h), NaOH (%), ácido monocloacético (g) e as celuloses MACel ou ABCel. Ao fim das sínteses a solubilidade das CMCs foi testada qualitativamente e o rendimento em massa foi calculado. Foram realizados 28 experimentos, com variação dos fatores, mínimo e máximo. Os efeitos e interações sobre as respostas Rendimento Mássico e Solubilidade em Água foram avaliadas estatisticamente através de uma análise de variância (ANOVA) e a otimização das condições de síntese realizou-se através da metodologia de superfície de resposta (RSM).

Caracterizações dos materiais

As celuloses MACel e ABCel e suas respectivas CMC's foram caracterizadas através de análises térmicas (TG/DTG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Os padrões de DRX foram analisados em um equipamento Bruker D2Phaser equipado com detector Lynxeye e radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$) com filtro de Ni, corrente de 10 mA e voltagem de 30kV no LABPEMOL-UFRN. As análises térmicas foram obtidas em um equipamento TG 209 F3 Tarsus (NETZSCH) com análises simultâneas (TG/DTG), disponibilizado também pelo LABPEBOL-UFRN com vasação de 20 mL/min, onde, aproximadamente, 5,0 mg de amostra foram colocados em um cadinho de alumina de 90 μL do equipamento. O FTIR foi realizado em espectrômetro IRAffinity-1 (Shimadzu) com sistema de refletância total atenuada (ATR) MIRacle (PIKE Technologies) de cristal de ZnSe, disponibilizado pela Central Analítica do Instituto de Química da UFRN. As análises foram realizadas com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans, na faixa de análise de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises HRTEM foram realizadas através do instrumento TALOS F200x, o equipamento opera através de detector HAADF, do inglês *high-angle annular dark-field Imaging*, em 200 kV e 200 nA, as análises aconteceram no departamento de Química Inorgânica, Cristalografia e Mineralogia, Faculdade de Ciências da Universidade de Málaga.

Resultados e Discussão

A Figura 1a apresenta os dados de DRX das amostras de ABCel e MACel. Em ambas as celuloses, a baixa intensidade difratada em 2θ próximo a $19,12^\circ$ é indicativa de suas fases amorfas. Os picos em 2θ de $15,55^\circ$, $16,88^\circ$ e $22,4^\circ$ correspondem aos planos cristalográficos (1-10), (110), (200) e (004), respectivamente, característicos das estruturas típicas de celuloses (MOURA et al., 2018; KHENBLOUCHE et al., 2019). Conforme os estudos de Moura et al. (2018), a formação de um material amorfo resulta em maior reatividade, aspecto relevante para processos de conversão de celulose em biorrefinarias. As imagens de HRTEM de ABCel (Figura 1b) e MACel (Figura 1c) confirmam a amorficidade das celuloses, com larguras medidas em faixas nanométricas em 5nm e 500nm. Ambas as amostras exibem morfologias indefinidas, sugerindo a presença de regiões amorfas em comparação às celuloses nanocristalinas, que apresentam maior cristalinidade (ABIAZIEM et al., 2020).

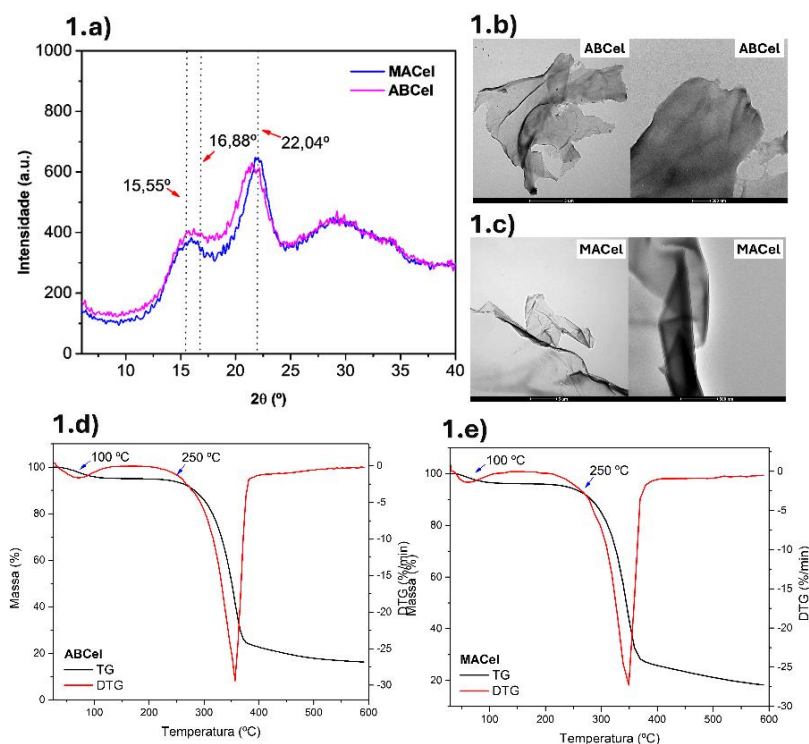


Figura 1. (a) Difrações de raios X para as celulosas MACel e ABCel; (b) Imagens de HRTEM para ABCel; (c) Imagens de HRTEM para MACel; (d) Curvas de TG/DTG para MACel; (e) Curvas de TG/DTG para ABCel.

As celulosas MACel e ABCel passaram por análises termogravimétricas (TG/DTG), sendo essa uma técnica de análise de importante papel na determinação da estabilidade térmica dos materiais. De acordo com as curvas térmicas apresentadas na Figura 1d e 1e, é possível observar dois eventos de perda mássica, o primeiro em 100 °C se refere a perda de água ligada à celulose. O segundo evento acontece no intervalo de 300 - 350 °C, nele verifica-se que gradualmente o peso de ambas as amostras começa a diminuir representando a degradação da celulose (ZHU *et al.*, 2020).

A partir dos espectros apresentados na Figura 2a e 2b foi possível observar certas diferenças na intensidade de algumas bandas de absorção das celulosas ABCel e MACel, obtidas após a aplicação dos tratamentos dos resíduos do abacaxi e manga, respectivamente, em comparação às suas respectivas biomassas *in natura*. Essa variação está relacionada à importância que os tratamentos tiveram para o processo de deslignificação e obtenção da celulose. As bandas entre 3660 e 2900 cm^{-1} são características de vibrações de estiramento de ligações O-H e C-H em polissacarídeos. As bandas típicas atribuídas à celulose puderam ser observadas em ambas, ABCel e MACel, nas regiões de 1630 a 900 cm^{-1} . As bandas apresentadas em torno de 1420 e 1430 cm^{-1} estão associadas à quantidade de estrutura cristalina da celulose, já a banda aproximada em 897 cm^{-1} se atribui a região amorfa da celulose. Há de se destacar o aparecimento da banda que se refere às ligações β 1,4-glicosídicas (C-O-C) na região 903 cm^{-1} nos espectros de celulose, tal característica se dá ao fato da remoção das camadas de hemicelulose e lignina, sendo assim para a amostra de AB *in natura* podemos comprovar uma menor camada destes dois componentes (MOURA *et al.*, 2018; HOSPODAROVA *et al.*, 2018).

Para ABCMC e MACMC o espectro FTIR mostrou bandas em 1590 cm^{-1} correspondendo à vibração de estiramento do composto carboximetil (COO^-), a banda em 1410 cm^{-1} correspondente à vibração do CMC na forma de sal (COONa). As vibrações em 1410 e 1300 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos alongamentos no plano e CH simétrico do CMC. Finalmente, o alongamento CO do esqueleto polissacarídeo pode ser observado em 1059 cm^{-1} (HIDAYAT *et al.*, 2018; ROZALI, AHMAD e ISA, 2015). A CMC 24 do planejamento experimental foi caracterizada por análise térmica (TG/DTG), apresentada na Figura 2c. Na curva de TGA para esta amostra, foram registrados dois eventos de perda mássica, em que a primeira perda foi de, aproximadamente, 6%, dentro da faixa de temperatura de $37\text{--}105\text{ }^\circ\text{C}$, sendo referente à perda de água ligada a CMC. Em seguida, houve um segundo evento tendo uma perda de massa de, aproximadamente, 38%, na faixa de temperatura de $247\text{--}312\text{ }^\circ\text{C}$, o que caracteriza a faixa de degradação da CMC (DILAVÉR e YURDAKOC, 2016).

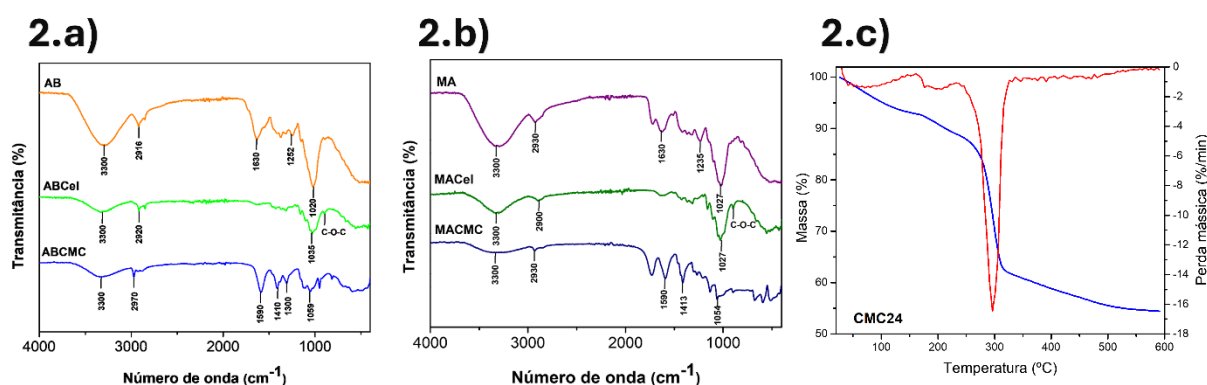


Figura 2. a) e b) Espectros de FTIR para as biomassas in natura (AB e MA), celuloses (ABCel e MACel) e carboximetilceluloses (ABCMC e MACMC); c) Análise térmica da CMC24.

Conclusões

O pré-tratamento combinado de ácido/peróxido aplicado ao caroço de manga e à coroa de abacaxi mostrou-se eficaz na obtenção de celulose purificada, devido a redução da recalcitrância de ambas as biomassas. Esse efeito foi comprovado pelos resultados dos espectros de FTIR, que revelaram o aparecimento de bandas características de celulose e a diminuição da intensidade das bandas de hemicelulose e lignina, e pela análise TG/DTG que mostrou apenas a degradação da celulose apresentadas nas curvas térmicas, com o aumento da temperatura.

As caracterizações por DRX e HRTEM, foram importantes para avaliar a morfologia das celuloses extraídas. Sendo assim, os resultados obtidos neste estudo são significativos, pois proporcionam perspectivas para futuros estudos sobre a conversão das celuloses MACel e ABCel em moléculas e produtos de alto valor agregado, como a carboximetilcelulose.

A fase de planejamento experimental utilizando o algoritmo D-Optimal variando as condições de carboximetilação está em fase de desenvolvimento e caracterizações. Porém, através dos espectros de FTIR foi possível comprovar a obtenção de carboximetilcelulose para ambas as celuloses produzidas neste trabalho, como também pela TG apresentada para a

CMC24 do planejamento experimental, que permitiu a otimização do processo de obtenção da CMC pela rota homogênea utilizada neste trabalho.

Agradecimentos

Ao apoio da PPGQ/UFRN, do Grupo de Pesquisa em Tecnologias Energéticas, a Central Analítica (IQ/UFRN), LABPEMOL e ao professor Enrique Rodríguez-Castelló. Este estudo foi financiado pela CAPES — Código Financeiro 001.

Referências

- ABIAZIEM, C. V. et al. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystal obtained from sugarcane peel. **Rasayan journal of chemistry**, v. 13, n. 01, p. 177–187, 2020.
- BERNARDES, G. P. et al. Effect of alkaline treatment on the thermal stability, degradation kinetics, and thermodynamic parameters of pineapple crown fibres. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 23, p. 64-76, 2023.
- BERNARDINELLI, O. D. Caracterização de biomassa lignocelulósica utilizando técnicas de ressonância magnética nuclear do estado sólido (SSNMR). 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- CHEN, Jiabin et al. Full components conversion of lignocellulose via a closed-circuit biorefinery process on a pilot scale. *Environmental Research*, v. 214, p. 113946, 2022.
- DA SILVA, A. K. P. Avaliação ambiental de bioprodutos e propostas de biorrefinaria, a partir dos resíduos da manga. 2020.
- DAMASCENO, P. B.; CUNHA, E. J. DE S. Redução de custos e aumento da eficiência no tratamento de efluentes industriais: estudo de caso em uma empresa do seguimento de embalagens do Polo Industrial de Manaus – PIM). **Research, Society and Development**, v. 11, n. 5, p. e43211528468, 2022.
- DILAVER, Merve; YURDAKOC, Kadir. Fumaric acid cross-linked carboxymethylcellulose/poly (vinyl alcohol) hydrogels. **Polymer Bulletin**, v. 73, p. 2661-2675, 2016.
- DING, Z. et al. Valorization of tropical fruits waste for production of commercial biorefinery products—A review. **Bioresource Technology**, p. 128793, 2023.
- EMBRAPA AGROENERGIA. **Biorrefinarias**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/908142>>.
- FERRAZ, C. A. et al. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO EXTRAÍDO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO AGROINDUSTRIAL DA MANGA (*Mangifera indica* L.) VAR. UBÁ. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 3389-3395, 2015.
- GIRISUTA, B. Levulinic acid from lignocellulosic biomass. Thesis fully internal (DIV), University of Groningen. s.n.. 2007.
- HASSAN, A.; OTHMAN, Z.; SIRIPHANICH, J. Pineapple (*Ananas comosus* L. Merr.). **Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits**, p. 194–218e, 2011.
- HEINZE, T.; PFEIFFER, K., **Die Angewandte Makromoleculare Chemie**, 266, 37, 1999.
- HIDAYAT, S., ARDIAKSA, P., RIVELI, N., RAHAYU, I. (2018, August). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose (CMC) from salak-fruit seeds as anode binder for lithium-ion battery. **Journal of Physics: Conference Series**. Vol. 1080, No. 1, p. 012017). IOP Publishing.
- HOSPODAROVA, V. et al. Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. **American journal of analytical chemistry**, v. 9, n. 6, p. 303-310, 2018.
- KHENBLOUCHE, A. et al. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from *Retama raetam* stems. **Polímeros**, v. 29, 2019.
- MARTINS, Q. S. A. et al. Resíduos da indústria processadora de polpas de frutas: capacidade antioxidante e fatores antinutricionais. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 12, n. 2, p. 591-608, 2019.
- MOURA, H. O. M. A. et al. Investigating acid/peroxide-alkali pretreatment of sugarcane bagasse to isolate high accessibility cellulose applied in acetylation reactions. **Cellulose**, 2018, v. 25, n. 10, p. 5669–5685.