



ESTUDOS PRELIMINARES DA SÍNTESE DE CARBOXIMETILCELULOSE A PARTIR DA CELULOSE DA PALHA DE SORGO

Mikaele L. S. Santos^{1*} (IC), Diego Palmiro Ramirez Ascheri² (PQ)

¹ Curso de Química Industrial, BIC/UEG, Universidade Estadual de Goiás, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas-Henrique Santillo (CCET), Br 153, n. 3105, Fazenda Barreiro do Meio. E-mail: mickaellakatrina@gmail.com.

²Engenheiro de Alimentos, Prof. Pós-Doutor, Universidade Estadual de Goiás, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas-Henrique Santillo (CCET), Br 153, n. 3105, Fazenda Barreiro do Meio, Anápolis-GO.

Resumo: Diversos fatores afetam a carboximetilação da celulose, tais como as quantidades de ácido monocloroacético, hidróxido de sódio, tempo e temperatura das reações de alcalinização e eterificação. O presente trabalho teve por objetivo realizar estudos da obtenção de carboximetilcelulose a partir da palha de sorgo. Da palha se obteve a polpa bruta e branqueada. A carboximetilcelulose foi obtida por acetilação da polpa branqueada. O planejamento experimental da etapa de eterificação foi conduzido ao acaso em esquema fatorial 2², sendo os fatores: quantidade de massa de ácido cloroacético adicionada em 1,0 g de polpa branqueada (1,2 e 2,2 g) e tempo de reação (190 e 220 min). O grau de substituição da carboximetilação foi definida como variável resposta. Da polpa crua e branqueada e a carboximetilcelulose com melhor grau de substituição foram analisados a espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e propriedades termogravimétricas. A conversão da celulose em carboximetilcelulose foi confirmada pelas análises físicas aplicada. Nas condições do presente estudo se obteve uma carboximetilcelulose com maior grau de substituição (1,48) empregando 2,2 g ácido cloroacético em 220 min de reação. Estes resultados mostra que a celulose palha de sorgo é uma matéria-prima potencialmente produtora de carboximetilcelulose.

Palavras-Chave: Sorghum Bicolor, Acetilação, Grau de Substituição, Quimiometria, Polpa Celulósica.

Introdução

A palha de sorgo constitui-se de mistura de caules, folhas e restos de panículas que contêm principalmente celulose, hemicelulose e lignina (THANAPIMMETHA *et al.*, 2011). O conteúdo em celulose encontra-se entre 34,4-58,23% (THANAPIMMETHA *et al.*, 2011; MARX *et al.*, 2014). Assim a palha de sorgo é uma fonte promissora para produção de polpa celulósica.

A maior parte da celulose empregada para produção de carboximetilcelulose (CMC) é proveniente de madeira e do algodão (SINGH; SINGH, 2013). No entanto, nos últimos anos, diversos trabalhos empregando fontes alternativas de celulose como o sabugo de milho (SINGH; SINGH, 2013), palha de arroz (RAGHEB *et al.*, 2012), casca





da semente de algodão (CHENG; BISWAS, 2011), entre outras, foram relatadas, não sendo descrito o uso da palha de sorgo como matéria-prima.

A síntese da CMC é realizada pelo tratamento da celulose com hidróxido de sódio na presença de um solvente inerte (isopropanol ou etanol) seguida pela reação com ácido monocloroacético ou seu sal de sódio na qual ocorre eterificação do álcali de celulose (BHANDARI; JONES; HANNA, 2012). Diversos fatores afetam a carboximetilação da celulose, tais como a quantidade de ácido monocloroacético, concentração de NaOH, tempo e temperatura das reações de alcalinização e eterificação (HEINZE; KOSCHELLA, 2005).

Atualmente a produção em escala industrial de carboximetilcelulose (CMC) é realizada principalmente a partir da reação em suspensão de celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético (AMBJÖRNSSON; SCHENZEL; GERMGÅRD, 2013; HEINZE; KOSCHELLA, 2005). Os valores desses parâmetros devem ser quantificados através de estudos prévios para possibilitar a otimização do processo da síntese de CMC.

Por esse motivo, o presente trabalho teve por objetivo realizar estudos preliminares da obtenção de carboximetilcelulose a partir da celulose da palha de sorgo.

Material e Métodos

A palha de sorgo (PS1), constituída de colmos e folhas da cultivar Catissorgo, foi fornecida pela Fazenda Waleria (Piracanjuba, Goiás, Brasil). A palha seca foi moída em moinho de facas (Marconi, MA-580, Piracicaba, Brasil) passando por peneira de malha com furos de 1 mm de diâmetro.

A extração da polpa celulósica (polpa bruta, PB1) da palha de sorgo foi realizada por hidrólise alcalina seguindo a técnica descrita por Santos *et al.* (2015). A relação entre a solução alcalina e a palha foi 20/1 (v/m). A temperatura foi mantida a 90 ± 2 °C, sob agitação. O tempo da extração e a concentração de hidróxido de sódio (NaOH) foram de 2,5 h e 1,25%, respectivamente.



O branqueamento da polpa celulósica (polpa branqueada, PB2) foi conduzido em um meio ácido (pH 4,5) a 80 ± 2 °C, sob agitação. Aproximadamente 1 g de PS2 seca e moída foi embebida em uma solução branqueadora constituída de tampão acetato (27 g NaOH e 75 mL de ácido acético glacial, diluído para 1 L com água destilada) e clorito de sódio 2% em proporções iguais (v/v). O volume da solução branqueadora e o tempo de cozimento foram de 25ml e 35 min, respectivamente.

A carboximetilcelulose (CMC) foi obtida por acetilação da celulose da palha de sorgo utilizando o método descrito por Heinze *et al.* (2006). O planejamento experimental da etapa de eterificação foi conduzido ao acaso em esquema fatorial 2^2 , sendo os fatores: quantidade de massa de ácido cloroacético adicionada em 1,0 g de PB2 (MC: 1,2 e 2,2 g) e tempo de reação (t: 190 e 220 min). A temperatura do sistema de aquecimento da reação foi mantida constante a 63 °C. Cada tratamento experimental foi realizado em triplicata. A mistura obtida purificada conforme Mondal *et al.* (2015). O produto obtido foi secado a 50 °C em estufa com recirculação de ar forçado até atingir massa constante obtendo-se, finalmente, a CMC.

O grau de substituição da carboximetilcelulose foi determinado seguindo o procedimento da ASTM 1439-03 (ASTM, 2003).

Da polpa crua e branqueada e a carboximetilcelulose com melhor grau de substituição foram analisadas quanto a espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e analisadas suas propriedades termogravimétricas (TGA) de acordo com os métodos descritos por Santos *et al.* (2015).

O modelo matemático adotado para prever resposta obtida, neste caso o grau de substituição (GS) do CMC, pelo delineamento experimental está representado pela Equação 1 (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2010):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

em que: Y é o valor de GS; X é o valor das variáveis em estudo; b representa os coeficientes estimados pelos métodos dos mínimos quadrados, e ε é o erro experimental.



Foi realizada Análise de Resíduos a 95% de limite de confiança ($p < 0,05$), que consiste: no teste de significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA), comparando-se a proporção da variação explicada, isto é, pela análise do coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{aj.}$). Os coeficientes do modelo foram estimados pelo método dos mínimos quadrados, sendo sua significância avaliada pelo teste t e valor da probabilidade (valor- p), adotando-se um valor de $p \leq 0,05$, para todos os ensaios.

A superfície de resposta foi desenhada por meio do modelo matemático proposto nos níveis reais das variáveis independentes, mantendo-se a resposta em função do eixo Z, com eixos X e Y representando as variáveis independentes ao mesmo tempo em que se mantêm as demais variáveis constantes no ponto central.

A estatística e os gráficos de superfície de resposta foram obtidos por meio do programa Statistica for Windows versão 8.0 da StatSoft.

Resultados e Discussão

Os resultados da análise de variância aplicada aos dados de grau de substituição da polpa branqueada estão na Tabela 1. Nesta tabela observa-se interação entre os fatores MC x t, indicando que os efeitos de ambos nos resultados de GS dependem entre si. O coeficiente de determinação foi próximo de (0,987), indicando que o modelo de regressão se ajusta bem aos dados experimentais. Os coeficientes de regressão também estão na Tabela 1 e sua respectiva superfície de resposta está na Figura 1.

TABELA 1: Resumo da ANOVA ajustado aos valores de grau de substituição da carboximetilcelulose em função da proporção de ácido cloroacético/polpa e tempo de reação.

Factor	F	Coeficiente da regressão
Interação	-	0,902**
MC	461,56**	-0,744**
Tempo (t)	115,39**	-0,002**
MC x t	17,91**	0,006**
R^2		0,987

MC = ácido monocloraacético

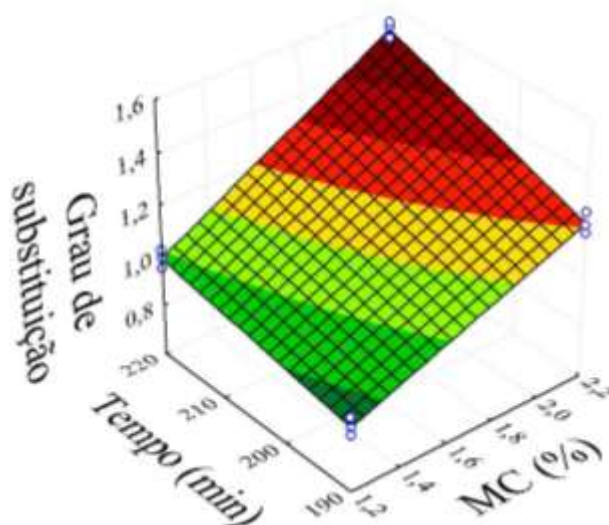


FIGURA 1 - Efeitos do tempo de reação e do ácido monocloroacético (MC) sobre o grau de substituição da carboximetilcelulose produzida de polpa branqueada de palha de sorgo.

Houve uma evolução positiva do valor de GS com o aumento dos valores do MC e tempo de reação, alcançando um máximo de 1,48 de GS nas condições empregadas de 2,2 g de MC em 220 min de tempo de reação.

Pela análise espectrofotométrica no infravermelho da Figura 2A pode-se dizer que houve formação de CMC a partir da carboximetilação da polpa branqueada da palha de sorgo uma vez que uma banda típica no infravermelho aparece em 1610 cm^{-1} , associado à presença do íon carboxilato (COO^-) (SANTOS *et al.*, 2015).

Pelos espectros dos raios-x da Figura 2B também pode se confirmar a formação da CMC. Neste caso, houve desaparecimento de picos característicos vistos nos espectros da palha de sorgo e da polpa branqueada em $22,03^\circ$ e $16,01^\circ$, respectivamente. O desaparecimento desses picos no CMC faz dele um material amorfo típicos dessa estrutura que contém íons carboxilato.

A Figura 3 mostra a termogravimetria TGA e derivada DTG curvas obtidas em que se verifica uma perda de massa em 220 e 250 °C devido a degradação de hemicelulose e celulose, sendo que a lignina só começa a se degradar na temperatura 200 °C. O peso perda entre 200 e 300 °C deve-se principalmente a decomposição



lenta da hemiceluloses e lignina, enquanto, sendo em 250 e 500 °C é devido à celulose.

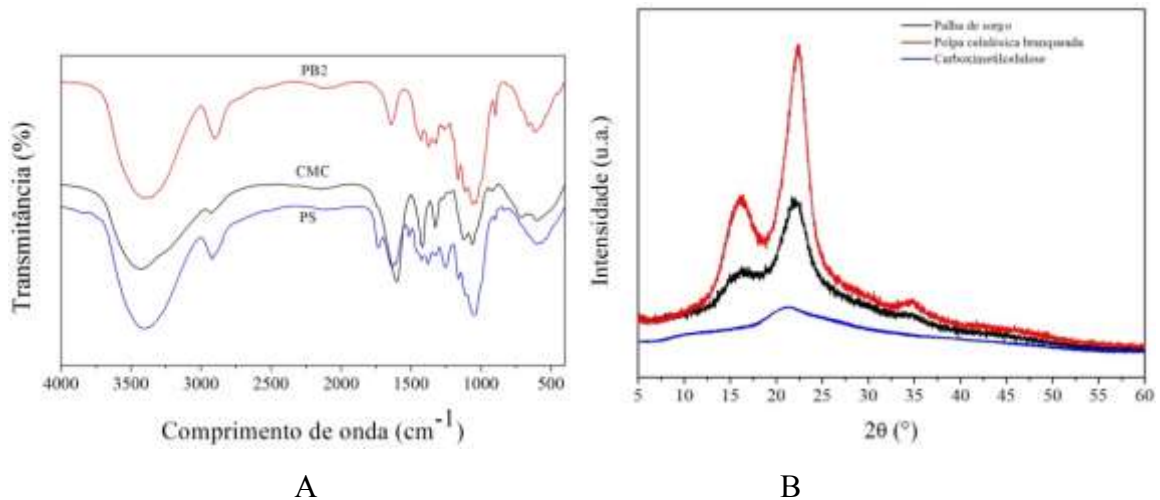


FIGURA 2 – (A) Dados espectroscópios vibracionais de absorção na região do infravermelho da palha de sorgo (PS); polpa branqueada (PB) e carboximetilcelulose (CMC); **(B)** Padrão de difração de raios-X da PS; PB e CMC.

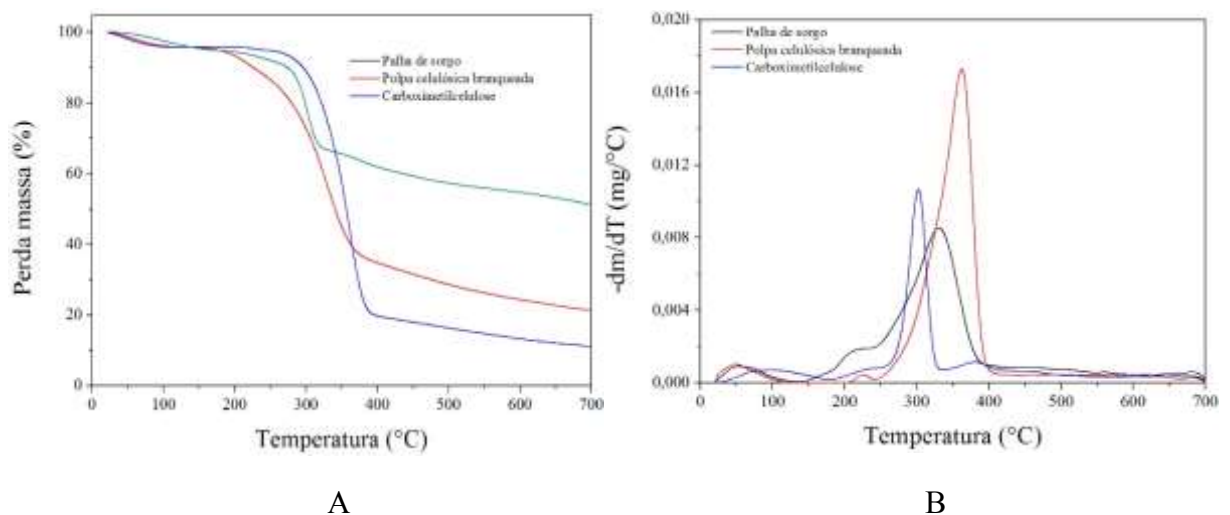


FIGURA 3. Análise termogravimétrica aplicada a amostras de palha de sorgo, polpa branqueada e carboximetilcelulose. (A) Curvas termogravimétrica e (B) termogravimetria derivativa.

Pela Figura 3 mostra que a introdução de grupos carboximetilas na cadeia de celulose diminuiu a estabilidade térmica do polímero, isto é, apresenta uma diminuição da cristalinidade em relação à celulose (mostrado na Figura 2B). Este fenômeno se



iniciou na temperatura de 277,03 °C e finalizou na temperatura de 355,03 °C, evidenciado por perda de massa.

Considerações Finais

De acordo com os resultados do presente estudo conclui-se que é possível produzir carboximetilcelulose com alto grau de substituição a partir da polpa bruta branqueada da palha de sorgo. O processo de otimização da síntese de carboximetilcelulose permitiu obter a carboximetilcelulose com alto grau de substituição (1,48) utilizando 2,2 g de ácido cloroacético por grama de polpa celulósica branqueada por 220 min de reação. As análises espectrofotométricas, cristalográficas e termogravimétricas confirmaram a formação de carboximetilcelulose a partir da polpa branqueada da palha de sorgo.

Agradecimentos

Ao Programa de Concessão de Bolsa de Incentivo ao Pesquisador da Universidade Estadual de Goiás (BIP), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica do CNPq (PIBIC).

Referências

AMBJÖRNSSON, H. A.; SCHENZEL, K.; GERMGÅRD, U. Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by nir ft raman spectroscopy in combination with multivariate analytical methods. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 1918–1932, 2013.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard Test Methods for Sodium Carboxymethylcellulose** (ASTM:D1439-03), 2003. 9p.



BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookmam, 2010, 414p.

BHANDARI, P. N.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Carboxymethylation of cellulose using reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 2246–2254, 2012.

CHENG, H. N.; BISWAS, A. Chemical modification of cotton-based natural materials: Products from carboxymethylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 1004–1010, 17 mar. 2011.

HEINZE, T.; LIEBERT, T.; KOSCHELLA, A. **Esterification of polysaccharides**. 1. ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. 232p.

HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch – A review. **Macromolecular Symposia**, v. 223, n. 1, p. 13–40, 2005.

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

RAGHEB, A. A. *et al.* Preparation, characterization and technological evaluation of CMC derived from rice-straw as thickening agents in discharge, discharge–resist and burn-out printing. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 4, p. 1044–1049, 2012.

SANTOS, D. M. D.; BUKZEM, A. D. L.; ASCHERI, D. P. R.; SIGNINI, R.; AQUINO, D. G. L. B. Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain. **Carbohydrate polymers**, v. 131, s/n, p. 125-133, 2015.

SINGH, R.; SINGH, A. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from corn cobs agricultural waste. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 1, p. 129–137, 2013.



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