



**II CONGRESSO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG**

20 a 22 de Outubro de 2015
Local: Câmpus – Pirenópolis

*Interdisciplinaridade e currículo:
uma construção coletiva*



EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE E SÍNTESE DE CARBOXIMETILCELULOSE A PARTIR DA CASCA DE SOJA

Morganna Freitas Martins¹, Túlio Natalino Matos², Analia Andressa Rodrigues dos Santos³, Diego Palmiro Ramirez Ascheri⁴

¹ Curso de Química Industrial, PBIC/UEG, UEG Câmpus de Ciências Exatas e Tecnológicas – Henrique Santillo. E-mail: morgannafreitas@gmail.com.

² Mestrando do Curso de Pós-graduação de Engenharia Agrícola, UEG Câmpus de Ciências Exatas e Tecnológicas – Henrique Santillo, Anápolis-GO.

³ Graduanda do Curso de Química Industrial, UEG Câmpus de Ciências Exatas e Tecnológicas – Henrique Santillo, Anápolis-GO.

⁴ Prof. Pesquisador do curso de Mestrado de Engenharia Agrícola, UEG Câmpus de Ciências Exatas e Tecnológicas – Henrique Santillo, Anápolis-GO.

INTRODUÇÃO

A agroindústria é responsável por gerar inúmeras fontes de biomassa que não são adequadamente aproveitadas, dentre os quais, alguns materiais lignocelulósicos, como a casca de soja.

Atualmente as formas mais adotadas para a eliminação dos resíduos lignocelulósicos incluem a deposição em aterro, incineração e alimentação de animais. A utilização desses resíduos como fonte de matéria-prima para a produção de biocombustíveis, energia, produção de enzimas, produtos químicos, celulose, alimentos e compósitos poliméricos, é vantajosa tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, pois, além de agregar valor a produtos antes descartados, previne a contaminação do meio ambiente (IQBAL; KYAZZE; KESHAVARZ, 2013).

O aumento do consumo de celulose pelas indústrias requer, cada vez mais, a busca de novas matérias-primas como alternativa às fontes convencionais de celulose. No Brasil, 100% da celulose e papel se originam de eucalipto e pinus. Neste sentido, identificar matérias-primas alternativas de

Pirenópolis – Goiás – Brasil

20 a 22 de outubro de 2015



II CONGRESSO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG

20 a 22 de Outubro de 2015
Local: Câmpus – Pirenópolis

*Interdisciplinaridade e currículo:
uma construção coletiva*



baixo custo, alta produtividade e baixo impacto ambiental, a exemplo dos resíduos agroindustriais, pode representar um grande passo para suprir a demanda por celulose.

Dentre os resíduos lignocelulósicos mais abundante na agroindústria brasileira, destaca-se a casca de soja, uma vez que o Brasil é o segundo maior produtor mundial do grão. A casca de soja é a película que reveste o grão, e consiste de uma fonte rica em fibra de baixa lignificação. Apesar do seu alto conteúdo de fibra bruta a casca de soja apresenta, aproximadamente, 62% de parede celular, 38% de conteúdo celular, 45,6% de fibra detergente ácida, 16,4% de hemicelulose e 3% de lignina (VAN SOEST, 1973).

A extração e obtenção de derivados de celulose a partir de resíduos lignocelulósicos têm recebido a atenção de inúmeros pesquisadores nos últimos anos (SINGH; SINGH, 2013), por esse motivo há necessidade de caracterizar os componentes lignocelulósicos da casca de soja para sua posterior aplicação em síntese de carboximetilcelulose (CMC).

CMC é um hidrocolóide derivado da celulose que contribui para formação de gel e na retenção de água, um espessante. É muito utilizada nas indústrias de alimentos, química, farmacêutica, etc. A maior parte da celulose empregada para produção de 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, casca da semente de algodão, entre outras, foram relatadas, não sendo descrito o uso do casca de soja 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).

OBJETIVOS

Visando aumentar o valor agregado da casca de soja, o presente trabalho teve como objetivo caracterizar as composições centesimal e lignocelulosídica da casca de soja e a extrair e caracterizar da celulose e sua aplicação na elaboração de carboximetilcelulose.



MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Química da UEG Câmpus anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas – Henrique Santillo (Anápolis-GO).

A casca de soja foi fornecida pela Indústria Granol (DAIA, Anápolis-GO). O material foi seco em estufa a 105 °C por 16 h, moído e acondicionado em frasco até sua posterior utilização.

Os teores de umidade, cinzas totais e extrato etéreo das matérias-primas foram determinados segundo o Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005). O teor de proteína bruta foi determinado conforme método da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2000), fator 6,25.

O teor de celulose foi determinado segundo Saad *et al.* (1988), a partir da holocelulose obtida segundo Browning (1963). O teor de celulose foi calculado por meio da Equação 1.

$$\text{Celulose (\%)} = \frac{\text{Massa de celulose (g)}}{\text{Massa de amostra inicial (g, bs)}} \times 100 \quad (1)$$

A quantidade de hemicelulose presente nas fibras foi obtida pela diferença de valores obtidos para a holocelulose e a celulose.

A α -celulose é a fração da holocelulose insolúvel em uma solução 17,5% (m/m) de NaOH sob certas condições (TAPPI T 203 cm-99, 2009). A quantidade de α -celulose presente foi calculada usando a Equação 2.

$$\alpha\text{-celulose (\%)} = \frac{\text{Massa de } \alpha\text{-celulose (g)}}{\text{Massa de amostra inicial (g, bs)}} \times 100 \quad (2)$$

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado conforme procedimento da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, TAPPI T222 om-11 (TAPPI, 2011). O conteúdo de lignina insolúvel foi determinado pela Equação 3.

$$\%L_i = \frac{m_r}{m_a} \times 100 \quad (3)$$

em que: %L_i= lignina insolúvel na amostra (%); m_r= massa de resíduo (g), base seca; m_a= massa da amostra (g), base seca.



II CONGRESSO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG

20 a 22 de Outubro de 2015
Local: Câmpus – Pirenópolis

Interdisciplinaridade e currículo:
uma construção coletiva



A síntese de CMC foi realizada sob condição heterogênea em duas etapas: alcalinização e eterificação. A alcalinização foi conduzida a temperatura ambiente em frasco com capacidade de 35 mL, onde 2 mL de solução de NaOH 40 % (m/v) foi adicionado a suspensão de 0,5 g de polpa de celulose branqueada (PB) em 2 mL de isopropanole mantida sob agitação magnética vigorosa por 15 minutos (ADINUGRAHA; MARSENO; HARYADI, 2005) e por meio de ensaios preliminares a este trabalho.

A identificação da celulose e CMC foram realizadas por análises de espectros no infravermelho (FTIR) e termogravimétrica (TGA), comparadas com aquelas realizadas para a amostra crua (casca de soja) e lignina. Para obter os espectros do FTIR, as amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 60 °C por 12 h e pulverizadas com KBr grau espectroscópico na proporção de 1:100 (m/m). As misturas resultantes foram prensadas em formato de pastilhas e secas em estufa a vácuo a 60 °C por 24 h. A análise de todas as amostras foi realizada em espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer Spectrum Frontier FT-IR/NIR (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT), na região espectral entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

A análise térmica foi realizada em um analisador térmico Shimadzu TGA-50. A quantidade de amostra utilizada para cada medida foi aproximadamente 7 mg, submetidas a uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} , com aquecimento de 26 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

As médias \pm desvio padrão dos resultados da composição química foram calculadas em base a seis repetições e apresentadas em tabela. A estatística foi realizada utilizando o programa *Statistica for Windows* versão 8.0 da *StatSoft*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores encontrados experimentalmente para as características químicas da casca de soja estão descritos na Tabela 1.

Por meio da composição centesimal (Tabela 1), verifica-se que a casca de soja contém aproximadamente 19% de material não celulósico (umidade, cinzas, proteínas e lipídios), e aproximadamente 81% de material lignocelulósico. Pela determinação da composição lignocelulósica (Tabela 1) observar-se que a holocelulose é o constituinte maioritário da casca de



soja (78,52%), sendo 43,30% e 34,65% as porcentagens da celulose e hemicelulose, respectivamente. A casca de soja contém 55,78% de fração insolúvel (α -celulose) e quase 5% de lignina.

Tabela 1: Composição química da farinha da casca de soja¹

Composição centesimal (% , bs)		Composição lignocelulósico (% , bs)	
Umidade	4,58 \pm 0,16	Holocelulose	78,52 \pm 1,09
Cinzas	4,06 \pm 0,11	Celulose	43,30 \pm 0,99
Fibra bruta	69,83 \pm 2,71	α -celulose	55,78 \pm 0,34
Proteínas	9,74 \pm 0,46	Hemicelulose	34,65
Lipídeos	0,47 \pm 0,08	Lignina	4,94 \pm 0,13
Carboidratos ²	11,32	-	-

¹ Média \pm desvio padrão obtidos de 6 repetições. ²Carboidratos Nifext obtido pelo cálculo de diferença entre 100 e a soma dos demais constituintes da composição centesimal.

O teor de celulose da casca de soja foi comparado com a literatura e tem se observado que este resíduo agroindustrial é uma boa fonte de celulose embora que sua porcentagem é 17% menor que a de eucalipto, que contem em torno de 53% (MAGATON *et al.*, 2006, PINTO; CALLONI; SILVA, 2013). No entanto, o conteúdo em celulose da casca de soja é 22 a 37% maior que de casca de coco (28%, FERRAZ, 2011), palha de trigo (34%), casca de aveia (30%) e sabugo de milho (32%), estudados por SILVA (2010).

A produção de celulose a partir da biomassa industrial de casca de soja pode ser viável visto que apresenta, em relação ao eucalipto, 83% de rendimento celulósico. O cultivo é anual, de seus grãos se produz óleo e derivados protéicos; da casca, além de ser utilizado como forragem grossa, também é utilizada como fonte de fibras dietéticas de cereais matinais e de certos lanches prontos (MISSÃO, 2006). Com a extração da celulose se agregará maior valor a esse resíduo, além de diminuir a poluição ambiental, assim como evitaria parte do desmatamento de áreas verdes para o cultivo de eucalipto e destinar a produção de algodão para fins mais nobres.



II CONGRESSO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG

20 a 22 de Outubro de 2015
Local: Câmpus – Pirenópolis

Interdisciplinaridade e currículo:
uma construção coletiva



Com a celulose extraída da casca da soja se obteve bons resultados quanto à produção de CMC. Esses resultados mostraram que 100 g de celulose extraída da casca de soja produz 51% de CMC. Se a casca contém 43,3% de celulose, então, 100 g de casca produzirá 22,1% de carboximetilcelulose.

No mercado nacional (cotação do dólar comercial em 29/08/2015 foi de R\$3,58) a tonelada de casquinha de soja foi cotado em torno de 130 dólares americanos e uma tonelada de CMC, nessa mesma data, a cotação mínima foi de 1200 dólares americanos. Comparando preços, a conversão de casca de soja em CMS é economicamente viável uma vez que uma tonelada de casca pode gerar lucro bruto aproximadamente de 1070 dólares americanos. Portanto, por meio desse estudo econômico pode-se dizer que a síntese de CMC pode gerar grande valor agregado a esse tipo de resíduo agroindustrial.

Quanto a sua identificação, na Figura 1 se mostra os espectros de infravermelho e as análises termogravimétricas da casca de soja, da celulose, lignina e CMC. Pela Figura 1A, os espectros apresentam perfil típico de materiais lignocelulósicos e derivados de celulose pela identificação de grupos funcionais presentes em cada amostra. O pico localizado em 1739 cm^{-1} visto no espectro da casca de soja é atribuído aos grupos éster acetil e urônicos de hemicelulose ou a ligação éster do grupo carboxílico de ácidos ferúlico e p-cumáricoda lignina e/ou hemiceluloses (SUN *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2015). A intensidade deste pico chega a diminuir no espectro da celulose, indicando a remoção da maior parte de hemicelulose e lignina da casca de soja. Esse pico não se observa no espectro do CMC, indicando que a clarificação da polpa celulósica utilizada para a elaboração do CMC foi bem-sucedida. Na lignina esse pico também desaparece, porém, gera maior intensidade do pico 1526 cm^{-1} atribuído à vibração do grupo C=C presente no anel aromático da lignina.

O pico observado em 1246 cm^{-1} corresponde ao C-O-C (aril-alquil-éter) (SHELTAMI *et al.*, 2012). Este pico desaparece dos perfis de FTIR da celulose e CMC, sugerindo a total remoção da lignina. Os picos observados em 1053 e 895 cm^{-1} são associados aos estiramentos C-O e C-H da celulose (ALEMDAR; SAIN, 2008), que aparecem em todos os espectros. O aumento desses picos indica o aumento do percentual de celulose (ALEMDAR; SAIN, 2008).

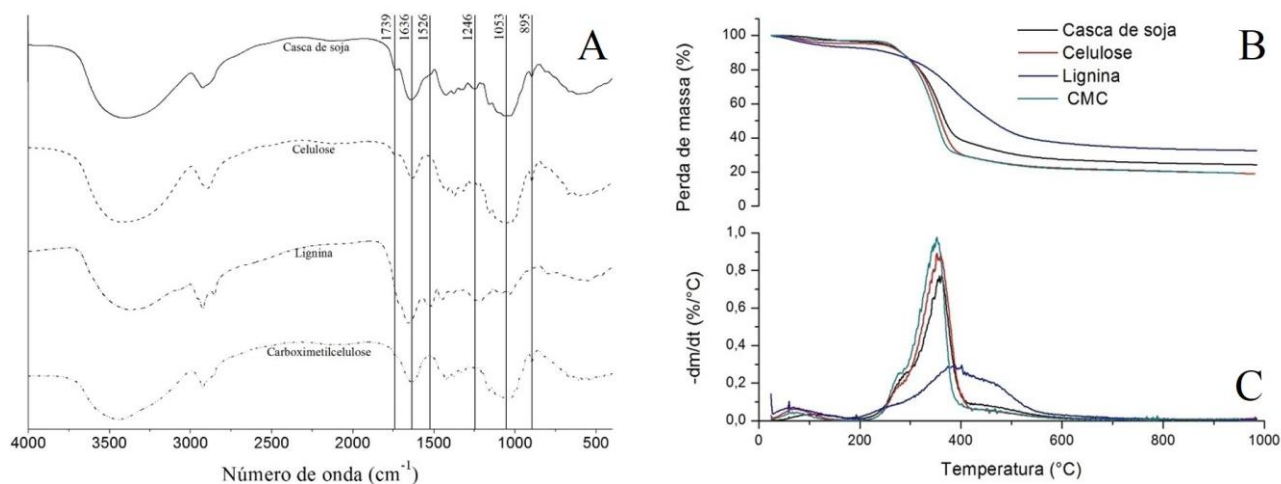


Figura 1 – Espectro de FTIR (A) e análises térmicas TGA (B) e DTGA (C) da casca, celulose, lignina e CMC obtidos da casca de soja.

A análise comparativa do espectro da celulose e do CMC (Figura 1A) permite avaliar as modificações químicas que ocorreram após a carboximetilação. O pico mais intenso em 1636 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C=O do grupo COO^- , o que confirma a presença do substituinte carboximetila (ADINUGRAHA; MARSENIO; HARYADI, 2005). O aumento da intensidade desse pico confirma a síntese de CMC.

A Figura 1B mostra a TGA e a Figura 1C sua derivada DTGA para as amostras de casca de soja, celulose, lignina e CMC. Em todos os casos, uma perda de massa inicial ocorre em torno de $22\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$, devido à evaporação da água livre e de estruturação (FLAUZINO NETO *et al.*, 2013). A degradação da celulose começa a temperaturas de $250\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, enquanto a lignina começa a uma temperatura mais baixa ($180\text{ }^\circ\text{C}$) (MORÁN *et al.*, 2008). A altas temperaturas a lignina é mais resistente ao calor do que a celulose, devido à sua baixa taxa de degradação. A perda de massa entre $200\text{ e }300\text{ }^\circ\text{C}$ é devido à decomposição da hemicelulose e a decomposição lenta da lignina, enquanto que a perda de massa entre $250\text{ e }500\text{ }^\circ\text{C}$ é atribuída à degradação da celulose ($250\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$) e lignina ($200\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$) (NANDA *et al.*, 2013).



II CONGRESSO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG

20 a 22 de Outubro de 2015
Local: Câmpus – Pirenópolis

Interdisciplinaridade e currículo:
uma construção coletiva



CONCLUSÕES

Pelos resultados da composição centesimal e lignocelulósica conclui-se que a casca de soja constitui-se principalmente de fibra bruta (69,83%) e proteína (9,74%), e 78,52% de holocelulose, respectivamente. Contém 43,3% celulose e 34,65% é hemicelulose, baixo teor de lignina (4,94%) e alto teor de α -celulose (55,78%), o que o faz uma boa fonte de celulose.

Foi possível sintetizar carboximetilcelulose a partir da casca de soja. 100 g de esse resíduo produz 22,1% de CMC, identificada por meio de análises espectrométricas e termogravimétricas. A síntese de CMC pode gerar grande valor agregado à casca de soja, aumentando o lucro aproximadamente de \$1070 por tonelada de casca de soja.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos pelo suporte financeiro à FAPEG, Capes, CNPq, ao Programa de Concessão de Bolsa de Incentivo ao Pesquisador da Universidade Estadual de Goiás (BIP) e à Universidade estadual de Goiás pelo suporte técnico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADINUGRAHA, M. P.; MARSEN, D. W.; HARYADI. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT). *Carbohydrate Polymers*, v. 62, n. 2, p. 164–169, 2005.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues- Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, 2008.
- AOAC. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Agriculture Chemists*. 17th ed. Washington: AOAC, 2000.
- 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.
- BRASIL. *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. 4a ed. v. 1. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005. 1018p
- BROWING, B. L. *The Chemistry of Wood*. New York: Interscience Publisher, 1963. p.574.



II CONGRESSO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG

20 a 22 de Outubro de 2015
Local: Câmpus – Pirenópolis

Interdisciplinaridade e currículo:
uma construção coletiva



- FERRAZ, J. M. *Produção e Propriedades de painéis de coco verde (Cocos Nucifera L.) em mistura com cimento Portland*. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília. 2011.
- FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, v. 42, s/n., p. 480–488, 2013.
- IQBAL, H. M. N.; KYAZZE, G.; KESHAVARZ, T. Advances in the valorization of lignocellulosic materials by biotechnology: An overview. *BioResources*, v. 8, n. 2, p. 3157–3176, 2013.
- MAGATON, A. S.; OLIVEIRA, R.; LOPES, O. R.; MILAGRES, F. R.; PILÓ-VELOSO, D.; COLODETTE, J. L. Composição química da madeira de espécies de eucalipto. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 29., 2006. *Resumos... Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Química*, 2006.
- MISSÃO, M. R. Soja: Origem, classificação, utilização e uma visão abrangente do mercado. *Maringá Management: Revista de Ciências Empresariais*, v. 3, n. 1, p. 7-15, 2006.
- MORÁN, J.; ALVAREZ, V.; CYRAS, V.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.
- NANDA, S.; MOHANTY, P.; PANT, K. K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K. Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars interns of their candidacy for alternate renewable fuels. *Bioenergy Research*, v. 6, n. 2, p. 663–677, 2013.
- PINTO, B.; CALLONI, G.; SILVA, S. A. Obtenção de acetato de celulose a partir da casca de arroz (*Oryza sativa*). *Revista Liberato*, v. 14, n. 21, p. 1-14, 2013.
- SAAD, S. M.; NADA, A. M. A.; IBRAHIN, A. A.; TAWFIK, H. Soda Anthraquinone Pulping Bagasse. *Holzforschung*, v. 42, n. 1, p. 67–69, 1988.
- SANTOS, D. M.; BUKZEM, A. L.; ASCHERI, D. P. R.; SIGNINI, R.; AQUINO, G. L. B. Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain, *Carbohydrate Polymers*, v. 131, s/n, p. 125–133, 2015.

Pirenópolis – Goiás – Brasil

20 a 22 de outubro de 2015



II CONGRESSO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG

20 a 22 de Outubro de 2015
Local: Câmpus – Pirenópolis

Interdisciplinaridade e currículo:
uma construção coletiva



- SHELTAMI, R. M.; ABDULLAH, I.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A.; KARGARZADEH, H. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 2, p. 772–779, 2012.
- SILVA, N. L. C. 2010, 98f. Dissertação (Mestrado). Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- 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.
- SUN, X. F. *Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose..* et al. Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, n. 1, p. 15–26, 2005.
- TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. *Standard Method T203 cm-99*. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. 2009, 7p.
- TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. *Standard Method T222 cm-11* – Tappi Test Methods, 2011.
- VAN SOEST, P. J. Revised estimates of the net energy value of feeds. *Proceedings of the Cornell Nutrition Conference*. Ithaca, NY, U.S.A, 1973. p.12