



Desenvolvimento de Carboximetilcelulose a partir do Resíduo do Milho Produzido em Coxim-MS e Região

Development of Carboxymethylcellulose From corn Residue Produced in Coxim-MS and Region

ITO, Felicia Megumi¹; SILVA, Adriana Gomes Pereira da¹; SANTOS, Talina Meirery Nery dos²; ANDRADE, Geziel Rodrigues de²; OLIVEIRA, Lincoln Carlos Silva de²

¹Instituto Federal de Mato Grosso do Sul, *Campus* Coxim, felicia.ito@ifms.ed.br; adrianagomes087@gmail.com; ²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Instituto de Química, Campo Grande, MS, talina_meirely@hotmail.com; geziel.andrade@ifms.edu.br; lincoln.oliveira@ufms.br.

Resumo: O milho atribui-se lugar de destaque na produção mundial de bens agrícola, sendo o Brasil o terceiro maior produtor. Mediante à esta estatística, o Brasil conseqüentemente, gera grande quantidade de resíduos resultante desta atividade de cultivo. Produzido do Norte ao Sul do país e em duas épocas de plantio, geram números elevados de resíduos que acabam por ser desperdiçados, com isso, quando inadequadamente manuseados constituem como fonte de contaminação e agressão ao meio ambiente. Entretanto o resíduo do milho é rico em celulose podendo o mesmo ser transformado em produtos com alto valor agregado. A celulose é um biopolímero presente na natureza em grande quantidade e possui importância econômica mundial invejável. A carboximetilcelulose (CMC) é um derivado da celulose, comercializado como sal de sódio, amplamente utilizada nas indústrias. Deste modo, aproveitando os recursos naturais como do milho, na cidade de Coxim e Pedro Gomes, Estado de Mato Grosso do Sul, foram coletados os resíduos do milho e realizados os processos de tratamento e de purificação para a obtenção da celulose, seguida de reação de síntese da CMC e posterior desenvolvimento de material biopolimérico. A CMC obtida foi submetida à análise térmica (TG/DTG) e de teste de miscibilidade em soluções aquosas ácidas, básicas e neutras para conferir propriedade hidrocolóide. A CMC obtida a partir do resíduo do milho apresentou características aceitáveis de estabilidade térmica, com potencial espessante que pode ser utilizada nas indústrias alimentícias, farmacêutica e na área de biotecnologia.

Palavras-chave: Carboximetilcelulose, Filmes Poliméricos, Hidrocolóides

Abstract: Brazilian corn production is the third-largest worldwide producer and occupies an important place in the world production. This agricultural goods is produced from the North to the South of the Brazil in two planting seasons, that generate large amount of residues resulting from this cultivation activity. The residues when inadequately used they constitute a source of contamination and aggression to the environment. But corn residue is rich in cellulose and can be transformed into products with high added value. Cellulose is the main component of plant cell walls, and is the most abundant polymer on Earth. It is the basic building block for many commercial products such as textiles, packaging, explosives, paper and many more. Carboxymethylcellulose (CMC), generally used as sodium salt is a derivated cellulose that is used is used across many industrial sectors. Our goals in this work



is to take advantage of the natural resources such as corn, in the city of Coxim and Pedro Gomes, Mato Grosso do Sul. Corn residues were collected and treatment and purification processes were performed to obtain cellulose followed by reaction of CMC synthesis and subsequent development of biopolymer material. The synthesized CMC was subjected to thermal analysis (TG / DTG) and miscibility test in acidic, basic and neutral aqueous solutions to confer hydrocolloid properties. The CMC obtained from the corn residue presented acceptable characteristics of thermal stability, with potential thickener that can be used in the food, pharmaceutical and biotechnology industries.

Keywords: Carboxymethylcellulose, Polimeric Film, Hydrocolloids.

Introdução

O milho (*Zea mays*) é uma espécie que pertence à família Gramineae/Poaceae, com origem no teosinto é um conhecido cereal cultivado em grande parte do mundo e produz uma grande quantidade de resíduo, sendo o mesmo rico em celulose, além de fornecer produtos largamente utilizados pelo homem e pelos animais (SEVERINO *et al.*, 2005). É uma importante matéria-prima para a indústria, em razão da quantidade encontrada na natureza e das propriedades que os seus grãos oferecem (BRITO *et al.*, 2011).

Segundo as pesquisas históricas a origem de tal espécie se deu na América Central ou do México. Há evidências do cultivo da planta na área central do México entre 7.500 a 12.000 anos, o que caracterizaria sua população como a pioneira na plantação de milho (VEASEY, 2011; UDRY & DUARTE, 2000). O milho 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). Considera-se como resíduo tudo o que o homem não deseja mais e descarta, pois não atendem mais a sua utilidade original, sem valor comercial. Diante deste fato alguns estudos vêm sendo elaborado com o objetivo de reaproveitamento desses resíduos (CINQUETTI, 2004).

Existem vários problemas relacionados à geração de resíduos em seus vários aspectos líquidos, sólidos e gasosos, e estes apresentam grandes riscos tanto no meio ambiente como também à saúde da sociedade (KRAUSE *et al.*, 2017). Nos últimos anos, a atenção está voltada ao reaproveitamento de resíduos agrícolas e agroindustriais gerados nos diferentes processos da indústria. Portanto, os resíduos



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 o resíduo do milho coletado na cidade de Coxim e Pedro Gomes-Mato Grosso do Sul, no período da safrinha durante o mês de abril de 2018 em locais de plantio.

Preparo das amostras: Do resíduo do milho, foi selecionada somente a palha, separando o sabugo e outras impurezas. Após a palha 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 resíduo do milho foi armazenado em local fresco até a utilização nos experimentos.

Purificação do resíduo: A pré-purificação foi realizada com 8 gramas da matéria-prima (resíduo do milho) 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 (resíduo do milho) 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. 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 foi lavada com metanol e secada a temperatura ambiente até a completa retirada de umidade.

Teste de gelificação e 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.



Teste de gelificação e obtenção do material polimérico: O material (CMC) produzido foi pesado (0,5g) e adicionado em água destilada (10mL). Homogeneizou constantemente por 5 minutos até a dissolução total. Observando-se a formação de hidrogel. 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.

Resultados e discussão

Para obtenção da celulose purificada, foi realizada a preparação do resíduo do milho, iniciando com a etapa de trituração para diminuir o tamanho e também na redução do grau de polimerização celulósica, conseqüentemente aumentando a superfície de contato possibilitando que os reagentes possam agir melhor no processo posterior. Em seguida, foi imerso em água por 24h para retirada de compostos inorgânicos e polissacarídeos de baixa massa molecular solúveis em água. Após foi filtrado e a massa celulósica foi colocado em NaOH 0,25 mol.L⁻¹ por 18h para o rompimento das ligações da matriz lignocelulósica para remoção de grande parte da lignina. Após filtração e secagem, o material residual foi refluxado em ácido nítrico e etanol (1:4, v/v) por 4h para o branqueamento da celulose, obtendo a celulose purificada (figura 1). O material celulósico obtido do resíduo do milho, então, prosseguiu com a síntese da carboximetilcelulose (CMC).

Este processo de carboximetilação foi realizado em duas etapas distintas, alcalinização e eterificação (Figura 2). Na primeira etapa, ocorre a alcalinização onde a fase líquida (isopropanol) atua como agente de solvatação, dissolve o hidróxido de sódio (NaOH) distribuindo uniformemente para os grupos hidroxilas de celulose que formam celulose alcalina (SAVANGE, YOUNG e MAASBERG, 1954) ou álcali de celulose. Nesta etapa, ocorre o entumescimento e rompimento da estrutura cristalina da celulose, facilitando o acesso do reagente esterificante (PEREZ, 1996).

Na etapa de eterificação, há uma reação entre o álcali de celulose formado com o ácido monocloroacético, ou o seu sal. Nesta etapa, o NaOH reage simultaneamente com o ácido para formação de intermediários, sendo o glicolato de sódio e cloreto de sódio (KRASSIG, 1993). A reação de obtenção de carboximetilcelulose, conhecida

também como a reação de Williamson (STIGSSON, KLOOW E GERMAGARD, 2001) mostrado na figura 2.



Figura 1. Celulose purificada a partir do resíduo do milho.
Fonte: Arquivo pessoal (2018).

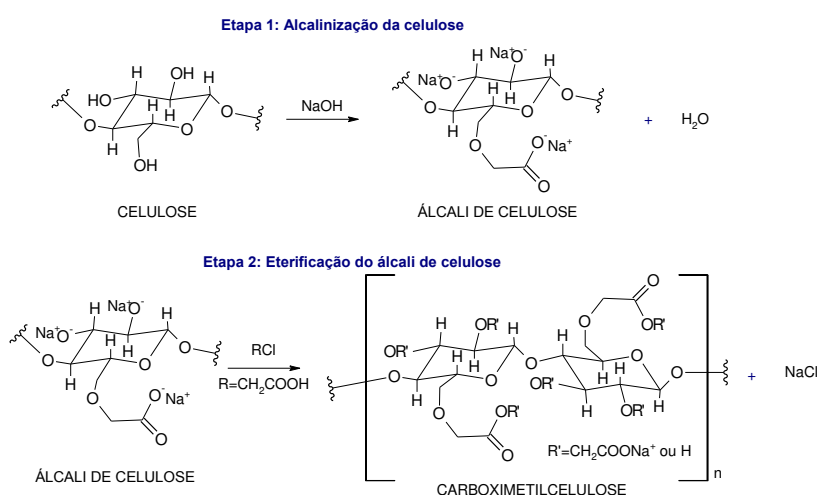


Figura 2. Reação de obtenção de carboximetilcelulose.
Fonte: Adaptado de STIGSSON, KLOOW E GERMAGARD, 2001.

A partir do resíduo do milho foi obtido o material celulósico conforme mostra a figura 1 e seguindo a execução da reação de carboximetilação com os materiais celulósicos obtidos do resíduo, produziu-se a carboximetilcelulose (CMC). O material gerado foi obtido como um pó amarelo pálido como mostra a figura 3a e em seguida foi realizado testes de gelificação com adição de diferentes volumes de água, solução alcalina e ácida (Figura 4a e 4b).

Conforme a figura 4a a adição de somente água nota-se a formação de hidrogel e na figura 4b, no recipiente 3 (solução ácida), nota-se uma mistura mais aquosa em relação aos outros recipientes 1 e 2 que foi homogeneizada com solução básica. Sendo assim, o material polimérico foi conduzido para obtenção de polímero misturando apenas em água. Na figura 3b pode ser observado o biopolímero formado.



a



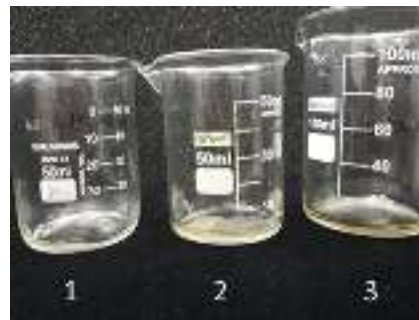
b

Figura 3. Carboximetilcelulose (CMC) produzido a partir do resíduo do milho. a) CMC sintetizada em forma de pó antes da polimerização. b) CMC polimerizado.

Fonte: Arquivo pessoal (2018).



a



b

Figura 4. a) Teste de gelificação do CMC produzido em água. b) Testes em CMC comercial (b1) solução alcalina; em CMC sintetizado (b2) solução alcalina e em CMC sintetizado (b3) solução ácida.

Fonte: Arquivo pessoal (2018).



a



b

Figura 5. Preparação para obtenção do material polimérico. a) segurando a placa com CMC produzido. b) segurando a placa com CMC comercial.

Fonte: Arquivo pessoal (2018).

Após obter o biopolímero, o material foi analisado em TG/DTG para observar o comportamento térmico. As curvas de TG/DTG obtidas para o CMC sintetizada em forma de pó (figura 6), CMC polimerizado (Figura 7) e CMC comercial (Figura 8) apresenta 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 6, 7 e 8). Em comparação com a celulose ($\cong 5\%$), apresentada em trabalhos anteriores (SANTOS, 2016), tanto a CMC sintetizada como a CMC comercial, apresentam perdas maiores ($\cong 20\%$) como consequência do caráter altamente hidrofílico dos grupos introduzidos em sua estrutura.

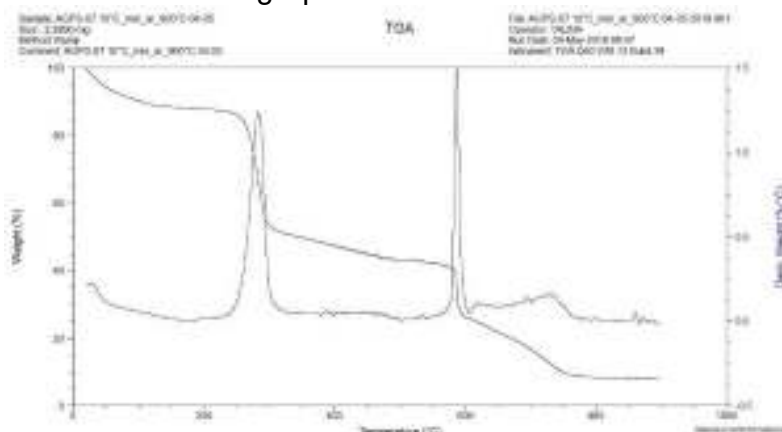


Figura 6: Curva de TG/DTG do CMC sintetizado em forma de pó produzido a partir do resíduo do milho.

Fonte: Arquivo pessoal (2018).

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 pode-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 polimerizado, tanto na comercial como 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 sofre 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 descritos em

MACHADO, 2000. Desse modo, as curvas de TG/DTG da CMC sintetizada (Figura 7) e a comercial (Figura 8) apresentam perfis de TG semelhantes mostrando a efetividade da reação de carboximetilação.

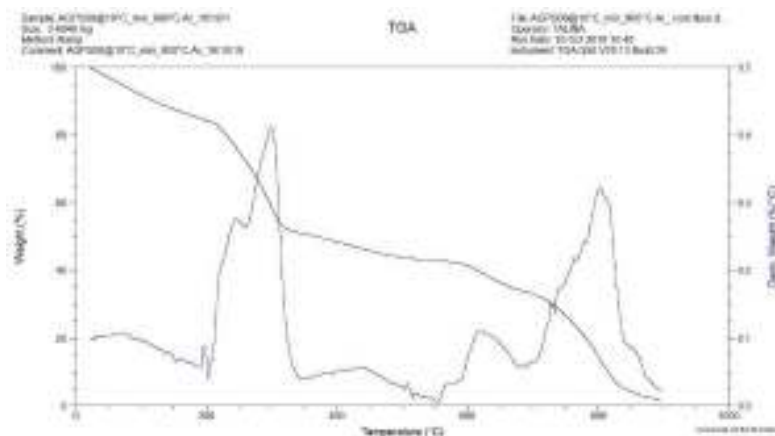


Figura 7. Curva de TG/DTG do CMC polimerizado produzido a partir do resíduo do milho.

Fonte: Arquivo pessoal (2018).

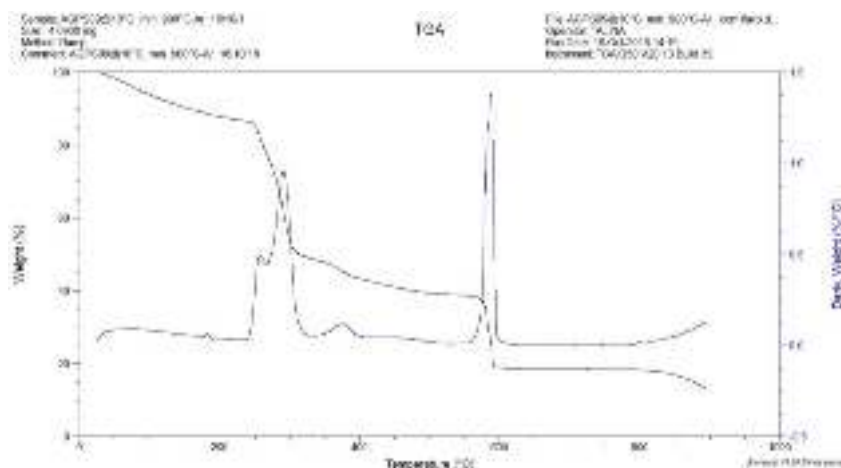


Figura 8: Curva de TG/DTG do CMC comercial polimerizado.

Fonte: Arquivo pessoal (2018).

Considerações Finais

O pré-tratamento e a purificação da celulose a partir do resíduo do milho com alto teor de foram obtidos com bons rendimentos para prosseguir com a reação de síntese de carboximetilcelulose. O método de carboximetilação da com o resíduo do milho apresentou 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.

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.

Agradecimentos (opcional)

IFMS pelo auxílio financeiro e bolsa concedida a uma das autoras.

Referências bibliográficas

BARBA, C., MONTANE, D., RINAUDO, M., FARRIOL, X. Synthesis and characterizations of carboxymethylcellulose (CMC) from nonwoods fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis. **Cellulose**. v.9, p. 319-326, 2002.

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.

CINQUETTI, H. S. Lixo, resíduos sólidos e reciclagem: uma análise comparativa de recursos didáticos. **Educar**, Curitiba, n. 23, p. 307-333, 2004.

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.

KRAUSE, M. R., MONACO, P. A. V. L., HADDADE, I. R., MENEGHELLI, L. A. M., SOUZA, T. D. Aproveitamento de resíduos agrícolas na composição de substratos para produção de mudas de tomateiro. **Horticultura Brasileira**, 35:305-310, 2017.

KRASSIG, H. A. **Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity**. Vol. 1. Switzerland: Gordon and Brech Science Publishers, p. 307-313, 1993.



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.

MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada.** 2000. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

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.

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.

UDRY, C. V., DUARTE, W. **Uma história brasileira do milho** - o valor dos recursos genéticos. Brasília. Paralelo 15. 2000. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/91836/1/Uma-historia-brasileira-do-milho.pdf>>. Acesso em 1.julho.2017.

VEASEY, E. A., PIOTTO, F. A., NASCIMENTO, W. F., RODRIGUES, J. F., MEZETTE, T. F., BORGES, A., BIGUZZI, F. A., SANTOS, F. R. C., SOBIERAJSKI, G. R., RECCHIA, G. H., MISTRO, J. C. Processos evolutivos e a origem das plantas cultivadas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 41, n. 7, p. 1218-1228, jul, 2011.