

DISSOLUÇÃO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO PROVENIENTE DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO AGROINDUSTRIAL DA MANGA (*Mangifera indica* L.) EM DIFERENTES LÍQUIDOS IÔNICOS BIOCAMPATÍVEIS

L. F. ANDRADE, G. C. FONTES, B. D. RIBEIRO, M. H. M ROCHA-LEÃO, M. A. Z. COELHO

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Bioquímica

RESUMO - Materiais lignocelulósicos, tais como resíduos agroindustriais, representam uma potencial fonte sustentável para produção de biopolímeros, como a celulose. No entanto, o uso da celulose é dificultado, pois não é solúvel na maioria dos solventes convencionais. Nesse contexto, os líquidos iônicos surgiram com um papel importante na dissolução do biopolímero. A proposta do trabalho foi avaliar a dissolução do material lignocelulósico proveniente do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica* L.) em diferentes líquidos iônicos derivados de colina. Para avaliação da dissolução, 50 mg de fibra permaneceram em contato com 1 g de líquido iônico por quatro horas nas temperaturas de 70°C e 110°C, sendo retirada uma alíquota a cada hora para quantificação de açúcares totais, através do método fenol-sulfúrico. Os resultados indicaram que o líquido iônico que apresentou maior eficiência na solubilização da celulose foi o lactato de colina, com 11,3% de dissolução à 110°C.

1. INTRODUÇÃO

A celulose é o polímero mais abundante dos recursos renováveis disponíveis no planeta. Esse fato gera grande motivação para que o recurso seja aproveitado na produção de diversos materiais poliméricos que são utilizados frequentemente e em larga escala (Zhu *et al.*, 2006).

No entanto, o uso da celulose como matéria prima não é tão simples, principalmente em virtude de não ser solúvel em água ou na maioria dos solventes orgânicos mais comuns. Além disso, os primeiros e mais aplicados métodos de dissolução e aproveitamento da celulose apresentavam reagentes com alta toxicidade e grande custo (Zhang *et al.*, 2011).

Assim, ao longo do tempo, foram estudadas diferentes substâncias a fim de avaliar suas capacidades de dissolução de material lignocelulósico. Com isso, diversos estudos apresentaram resultados interessantes para os chamados líquidos iônicos. Como o nome sugere, são compostos por íons, sendo em geral cátions orgânicos e ânions inorgânicos. Assim, podem ser considerados como sais que permanecem líquidos a temperaturas próximas da ambiente (menor do que 100°C) (Zhu *et al.*, 2006). Os líquidos iônicos mais conhecidos e até então mais eficientes na dissolução da celulose são o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (Wei *et al.*, 2012).

Entretanto, esses líquidos iônicos possuem preparo relativamente complicado e ainda são tóxicos ao meio ambiente. Por isso, foram realizadas buscas por alternativas mais viáveis ambientalmente, que culminaram na utilização dos líquidos iônicos derivados de Colina. Resultados demonstraram que líquidos iônicos dessa origem

também apresentaram considerável eficiência na dissolução da celulose, inclusive em comparação com os líquidos baseados em cloretos de imidazólio (Zhang *et al.*, 2011).

Assim, foram preparados diferentes líquidos iônicos derivados de Colina, através da variação do ânion, e foi avaliada a eficiência de cada um na dissolução do material lignocelulósico proveniente do resíduo agroindustrial da manga.

1.1. Resíduo Agroindustrial do processamento da manga

O crescimento da atenção para as questões ambientais fez com que aumentasse consideravelmente o interesse no aproveitamento de resíduos agroindustriais. As vantagens desse aproveitamento vão desde a redução nos impactos ambientais à geração de novos empregos no setor, além de contribuir para o surgimento de novos produtos.

Como o agronegócio vem crescendo de maneira intensa no Brasil, os resíduos gerados por essa atividade também passaram a chamar a atenção. Por isso, o aproveitamento dos rejeitos tem sido discutido em diversas vertentes. Um dos fins mais comuns e sugeridos atualmente é a transformação do que é descartado em combustível para a geração de calor e eletricidade (Rosa *et al.*, 2011).

No entanto, sabe-se que muitos resíduos agroindustriais são constituídos por substâncias químicas que, se separadas de modo eficiente, podem ser aproveitadas de maneira ainda mais benéfica, possibilitando a produção de novos produtos a partir delas (Ferraz *et al.*, 2013).

Especialmente na indústria de alimentos, muitos resíduos com bom potencial para aproveitamento, como sementes e cascas, são descartados, gerando custo para a disposição correta e desencadeando problemas na medida em que a produção aumenta (Ferraz *et al.*, 2013).

A manga, *Mangifera indica* L., é uma fruta tropical proveniente do Sul da Ásia, da família da Anarcadiaceae (Ferraz *et al.*, 2013). A importância do aproveitamento de seu resíduo se dá pelo fato de que é uma fruta amplamente consumida no mundo todo, seja como sobremesa, ou sendo processada em diversos produtos, como néctar, pó para sucos, compotas e geleias (Fontes, 2002).

O resíduo do processamento da manga Ubá, constituído da casca e do caroço, corresponde entre 30 a 40% do volume total da fruta. Por isso, o não aproveitamento desse recurso, além de ser um desperdício, gera um grande acúmulo de rejeitos (Vieira *et al.*, 2009). A partir disso, houve o interesse no aproveitamento do material lignocelulósico proveniente das fibras de manga.

1.2. Dissolução de Materiais Lignocelulósicos com Líquidos Iônicos

A celulose é um homopolímero, estritamente linear, de elevado peso molecular. Sua fórmula estrutural é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o número de unidades de açúcar que se repetem ou o grau de polimerização. As fortes interações entre as cadeias fazem com que o material lignocelulósico seja relativamente difícil de solubilizar (Ferreira, 2009).

As aplicações dos líquidos iônicos como solventes em processos químicos para

síntese e catálise são relativamente recentes. Eles passaram a chamar a atenção por apresentarem algumas propriedades interessantes, tais como: pressão de vapor muito baixa, capacidade para dissolver materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, elevada condutividade iônica e baixo ponto de fusão. Também possuem alta estabilidade química, térmica e eletroquímica, pois são estáveis num longo intervalo de temperaturas, além de não serem inflamáveis (Ferreira, 2009).

Os primeiros testes realizados com celulose indicaram que a celulose poderia ser dissolvida em alguns líquidos iônicos hidrofílicos, tais como, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([C₄mim]Cl) e cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([amim]Cl) (Ferreira, 2009), além do acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([C₂mim]OAc) (Wei *et al.*, 2012).

Esses líquidos atuam nas hidroxilas presentes na estrutura da celulose ao separar os átomos de hidrogênio e de oxigênio, resultando na abertura das ligações de hidrogênio entre as cadeias moleculares da celulose, o que acarreta na sua dissolução. Além disso, a viscosidade dos líquidos iônicos também possui função determinante nesse processo, influenciando na velocidade de dissolução. Os ânions livres ficam associados com os prótons e os cátions livres complexados com o oxigênio, mantendo a ligação de hidrogênio interrompida (Silva, 2011). A presença de água nos líquidos iônicos causa significativa redução na solubilidade da celulose, acredita-se que isso ocorra em função da competição entre as potenciais ligações de hidrogênio, o que vem a inibir solubilização (Swatloski *et al.*, 2002).

Com a busca por novos líquidos iônicos, os derivados de colina ganharam bastante espaço, já que mostraram uma boa eficiência no processo de solubilização (Zhang *et al.*, 2011). As pesquisas também demonstraram que a dissolução da celulose é variável de acordo com a natureza do ânion do líquido iônico, sendo a capacidade do ânion em aceitar ligações de hidrogênio determinante para a dissolução (Silva, 2011). Por isso, durante o trabalho, variou-se o ânion do líquido iônico, mantendo a colina como cátion, para a percepção de quais líquidos seriam mais eficientes.

Para o preparo de um líquido iônico derivado de colina utiliza-se o bicarbonato de colina e um ácido qualquer como materiais de partida. Dessa forma, a reação do bicarbonato de colina com diferentes ácidos gera líquidos iônicos com variados ânions, como mostra a Figura 1.

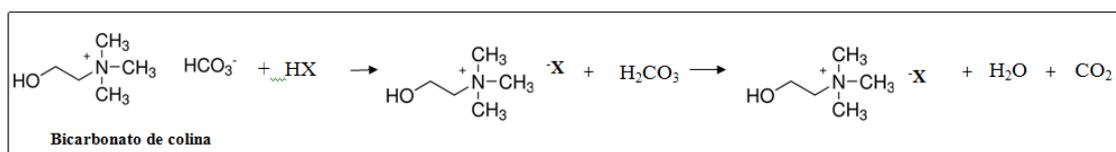


Figura 1 – Reação do bicarbonato de Colina com um ácido genérico (HX) gerando um líquido iônico.

2 . MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Obtenção da farinha do caroço da manga

A manga (*Mangifera indica* L.) Var. Ubá foi obtida em mercado local na cidade de Viçosa (MG). As mangas foram primeiramente descascadas e despolpadas para a obtenção da semente. Esta foi em seguida prensada usando um torno mecânico de

bancada (Motomil[®]), até a quebra da semente, com remoção da amêndoa. O tegumento fibroso da semente foi em seguida cominuído em um moinho de facas tipo Willye (Tecnal TE -680).

2.2. Preparação dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos foram preparados através da adição lenta de um ácido orgânico sobre bicarbonato de colina (ChHCO₃) na proporção de 1:2. O líquido iônico foi mantido em agitação (25°C) para finalizar a reação por mais 48h. Após esse tempo o líquido iônico foi liofilizado para remoção de água.

2.3. Ensaios de dissolução

Para avaliar a dissolução, colocou-se 50 mg de fibra em contato com 1g de líquido por quatro horas. Os experimentos foram realizados à 70°C e 110°C. Alíquotas foram retiradas após duas e quatro horas para determinação da porcentagem de dissolução.

2.4. Determinação de açúcares totais

A porcentagem de dissolução foi determinada através da quantificação de açúcares totais dissolvidos nos líquidos iônicos pelo método Fenol-sulfúrico (Dubois et al., 1956). O ensaio foi realizado com a retirada de uma alíquota de 10 µL do líquido iônico em contato com a fibra. Essa quantidade foi adicionada a 0,26 mL de água destilada, 0,27 mL de solução de Fenol a 5% e 1,36 mL de ácido sulfúrico concentrado. Os reagentes são adicionados a um eppendorf de 2,0 mL. Após 15 minutos de reação, foi realizada leitura em espectrofotômetro a 490 nm. A porcentagem de dissolução foi determinada de acordo com a equação 1.

$$\% \text{ dissolução} = M_{fd} * 100 / M_{fi} \quad (1)$$

Onde, M_{fd} é a massa de fibra dissolvida e M_{fi} é a massa de fibra inicial

3 . RESULTADOS

As Figuras 2 e 3 mostram os resultados da porcentagem de dissolução do resíduo do processamento agroindustrial da manga em diferentes líquidos iônicos biocompatíveis a 70° e 110°C, respectivamente. Como se sabe, os resultados das análises dos açúcares totais fornecem informações sobre a dissolução dos materiais lignocelulósicos. O líquido iônico derivado de colina que apresentou maior eficiência na dissolução foi o lactato de colina. Esse líquido apresentou porcentagens de dissolução maiores do que os dos mais tradicionais cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([C₄mim]Cl) e acetato de 1-etil-3-metilimidazólio [C₂mim]OAc, sendo portanto uma alternativa interessante.

Os resultados também indicaram que, em geral, o aumento no tempo de contato do material com o líquido iônico favoreceu a dissolução, já que a maioria das alíquotas analisadas após 4 horas apresentaram maior concentração de açúcares dissolvidos do que as analisadas após 2 horas.

A comparação com a dissolução do material apenas em água (Figuras 2 e 3)

comprovou a teoria de que a celulose não apresenta solubilidade significativa neste meio, tendo valores baixos de açúcares dissolvidos após a análise, em ambas as temperaturas testadas.

Além disso, foi possível perceber que o aumento de temperatura ajuda a aprimorar a dissolução em apenas alguns casos, já que, em outros, a mudança de temperatura de 70°C para 110°C não gerou tantas alterações nos resultados, em nenhum dos tempos de reação analisados.

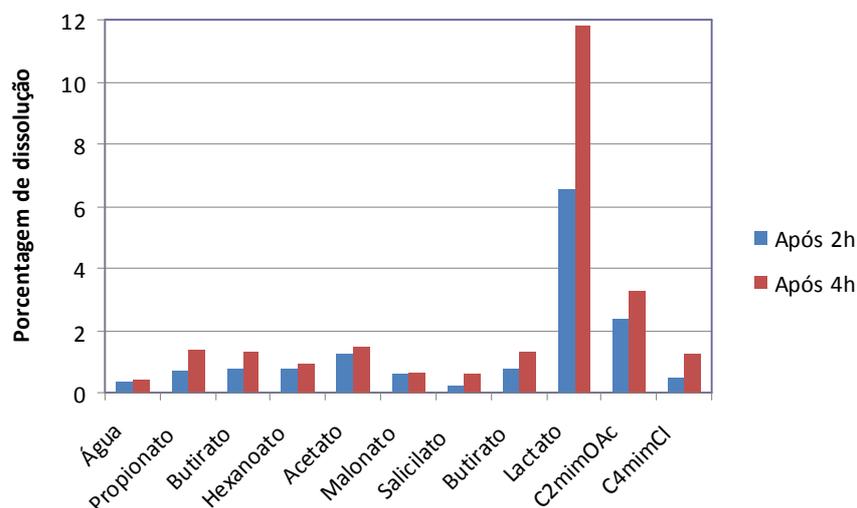


Figura 2 – Porcentagem de dissolução do material lignocelulósico proveniente do resíduo da manga em diferentes líquidos iônicos baseados em colina como cátion. Experimento realizado a 70°C.

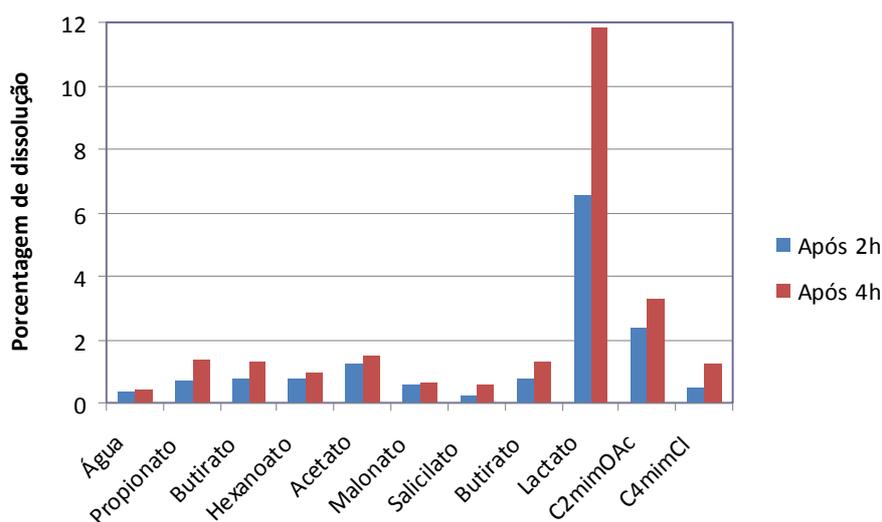


Figura 3 – Porcentagem de dissolução do material lignocelulósico proveniente do resíduo da manga em diferentes líquidos iônicos baseados em colina como cátion. Experimento realizado a 110°C

A Tabela 1 apresenta valores de dissolução de alguns materiais celulósicos

utilizando diferentes líquidos iônicos encontrados na literatura. Pode-se observar que os valores variam de 0 a 10%, mostrando que o resultado obtido no presente trabalho com o lactato de colina foi superior.

Tabela 1 – Comparação da porcentagem de dissolução de materiais celulósicos usando diferentes líquidos iônicos

Líquido iônico	Material	Condições	Dissolução (%)	Tempo de dissolução	Referência
[C4mim]Cl	Celulose proveniente de pinho, álamo, <i>Firmiana simplex</i> , e fragmentos de madeira de catalpa	Aquecimento (100 °C)	10%	10h	Swatloski et al (2011)
		(70 °C)	3%		
[C4mim]Cl		Aquecimento (80 °C) + Ultra-som	5%		
[C4mim]Cl		Aquecimento microondas	25%,		
[C4mim]Br		Microondas	5-7%		
[C4mim]SCN		Microondas	5-7%		
[C4mim][BF ₄]		Microondas	insolúvel		
[C4mim][PF ₆]		Microondas	insolúvel		
[C6mim]		Aquecimento (100 °C)	5%		
[C8mim]Cl		Aquecimento (100 °C)	Levemente solúvel		
Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (AmimCl)/DMSO	Extração de celulose de fragmentos de madeira	Aquecimento (100 °C) Banho de óleo (300 rpm) ou com aquecimento de microondas	5%		Wang et al (2011),
[Ch]Cl/urea (1:2)	Celulose microcristalina (MCC) AVICEL PH 105	110 °C com agitação magnética	<0.2	12 h	Zhang et al (2012)
[Ch]Cl/ZnCl ₂ (1:2)			<0.2	12 h	
[Ch]OAc			<0.2	5 min	
[Ch]OAc			~0.5	12 h	
[Ch]OAc/[TBMA]Cl (5 wt%)			2	5 min	
[Ch]OAc/[TBMA]Cl (10 wt%)			4	5 min	
[Ch]OAc/[TBMA]Cl (15 wt%)			6	10 min	
[Ch]OAc/[TEMA]Cl (10 wt%)			5	5 min	
[Ch]OAc/[TBBzA]Cl (10 wt%)			5	5 min	
[C4MIm]Cl			130° C com agitação magnética	4	

4. CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram que os líquidos iônicos derivados de colina são eficientes no processo de dissolução do material lignocelulósico, sendo o lactato de colina o mais eficiente deles, superando o [C₂mim]OAc e o [C₄mim]Cl. Além disso, também foi possível constatar que o aumento do tempo de contato entre as fibras da manga e o líquido iônico produz melhores resultados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DUBOIS, M.; GILLES, K.; HAMILTON, J.; REBERS, P.; & SMITH, F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28(3), 350–356.

FERRAZ, C. A. *et al.* Extração, modificação e caracterização do amido obtido a partir do resíduo agroindustrial do processamento da manga. *Projeto Final de Curso de graduação de Engenharia Química. Escola de Química, Universidade federal do Rio de Janeiro, 2013.*

FERREIRA, J. P. S. Extracção de Hemiceluloses com Líquidos Iônicos. *Dissertação. Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 2009.*

FONTES, E. A. F. (2002). Cinética de alterações químicas e sensoriais em néctar de manga (*Mangnifera indica* L.var. Ubá) durante tratamento térmico. *Dissertação de doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.*

GARG, N., TANDON, D. K. Amylase activity of *A. oryzae* grown on mango kernel after certain pretreatments and aeration. *Indian Food Packer*, 51(5), 26–29, 1997.

ROSA, M. F. *et al.* II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. Vol. I – Palestras, P.98.

SILVA, V. C. Solventes Verdes para Biopolímeros: Síntese e Aplicação de Líquidos Iônicos na Derivatização de Celulose. *Tese Doutorado, Instituta de Química, Universidade de São Paulo, 2011.*

SWATLOSKI, R *et al.* Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, p. 4974-4975.

VIEIRA, P. A. F. *et al.* Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica* L.) Var. ubá. *Alim. Nutr.*, v.20, n. 4, p. 617-623, 2009.

WANG, X.; LI, H.; CAO, Y.; TANG, Q. Cellulose extraction from wood chip in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl). *Bioresource Technology*, pp7959–7965 (2011).

WEI, L. *et al.* Dissolving lignocellulosic biomass in a 1-butyl-3 methylimidazolium chloride–water mixture. *Industrial Crops and Products*, 37, p. 227-234, 2012.

ZHANG, Q. *et al.* Green and Inexpensive Choline-Derived Solvents for Cellulose Decrystallization. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 1043 – 1046.

ZHU, S. *et al.* Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chem.*, 8, p. 325-327, 2006.