



MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA O APROVEITAMENTO DA CASCA DO CAFÉ PARA EXTRAÇÃO DA CELULOSE

PAULA CASSOLA SAVIO; MELINE DA SILVA DOTTO; JANAINA MONTOVAN;
SUZANA MALI; FLAVIA DEBIAGI.

RESUMO

A celulose é um biopolímero essencial encontrado na natureza, e suas características promissoras, como sua natureza atóxica, renovabilidade e biocompatibilidade, a tornam um material versátil que pode ser aplicado em diversos setores, incluindo a produção de papel, indústria farmacêutica, alimentícia, cosméticos e alimentação animal, entre outros. Resíduos lignocelulósicos provenientes da agroindústria, como cascas, farelos, bagaços e palhas de cereais e leguminosas, podem ser uma alternativa de baixo custo como fonte de matéria-prima para extração de celulose. O objetivo deste estudo foi extrair celulose a partir da casca do café, um subproduto da agroindústria regional, utilizando métodos de tratamento mais rápidos e menos poluentes, buscando um produto de baixo custo e ecologicamente viável. As amostras foram submetidas a uma solução de ácido sulfúrico 1% v/v, em conjunto com três diferentes tratamentos físicos: (1) agitação a 100 rpm por 1 hora a 25 °C, (2) autoclave vertical por 30 minutos a 121 °C e pressão relativa de 1 atm e (3) forno de micro-ondas por 15 minutos, com potência de 2000 watts. O processo de agitação em conjunto com o ácido sulfúrico aumentou a disponibilidade desse componente, removendo a hemicelulose, lignina e outros constituintes presentes na fibra, assim como cinzas, proteínas, carboidratos, entre outros. Para obter materiais com maior teor de celulose, serão necessários estudos futuros com modificações em outras variáveis do processo, como pressão, temperatura e uso de reagentes químicos. Essas alterações têm como objetivo alcançar maiores teores de celulose e menores teores de lignina.

Palavras-chave: Resíduos lignocelulósicos; Borra de café; Pré-tratamentos; Biorrefinaria; Deslignificação.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o cenário mundial apresenta uma maior preocupação com impactos ambientais, fato que influencia na crescente busca pelo desenvolvimento de materiais biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis. A celulose é o principal biopolímero encontrado na natureza, possui características promissoras, por ser material atóxico, renovável e biocompatível, que pode ser empregado em diversos setores, tais como produção de papel, na indústria farmacêutica, alimentícia, produtos cosméticos, na alimentação de ruminantes entre outros (GANGULY et al., 2020).

Os resíduos lignocelulósicos provenientes da agroindústria, tais como cascas, farelos, bagaços, palhas de cereais e leguminosas podem ser uma alternativa como fonte de matéria-prima de baixo custo para a extração de celulose. Caracterizam-se por apresentar uma composição heterogênea, contendo geralmente celulose, hemicelulose, amido, lignina, lipídios e proteínas (DEBIAGI; FARIA-TISCHER; MALI, 2020).

O aproveitamento de resíduos agroindustriais está inserido no conceito de biorrefinarias, as quais têm como objetivo explorar diferentes matérias-primas renováveis para a obtenção de biocombustíveis e produtos clássicos oriundos do petróleo, sempre respeitando os critérios da sustentabilidade em seus processos. Segundo Zwawi (2021) o sistema de biorrefinarias pode também ser compreendido como a evolução das tecnologias, que visa explorar o potencial dos resíduos em conjunto com processos biológicos, químicos e térmicos, tendo como resultado produtos variados, com baixo custo e melhor competitividade.

Considerando a heterogeneidade dos materiais lignocelulósicos, é um desafio generalizar tratamentos para a extração de celulose a partir desses materiais e, na última década, houve um interesse crescente no uso de métodos menos poluentes, empregando-se processos totalmente livres de cloro (totally chlorine free -TCF). A combinação de processos físicos e químicos também é uma importante estratégia para reduzir o consumo de energia e os custos gerais para produção de celulose comercialmente competitiva (AHMED-HARAS et al., 2020).

O objetivo desse trabalho foi extrair a celulose a partir da casca do café proveniente do setor da agroindústria regional, por meio de tratamentos menos poluentes e mais rápidos, visando um produto de menor custo e ecologicamente viável.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a extração da celulose, utilizou-se solução de ácido sulfúrico a 1 % v/v, e em seguida as amostras foram submetidas a diferentes tratamentos físicos. O experimento foi conduzido utilizando um delineamento integralmente casualizado (DIC). As amostras foram submetidas a três pré-tratamentos distintos: (1) agitação a 100 rpm, por 1 h, a 25 °C, (2) autoclave vertical, por 30 minutos, a 121 °C e pressão relativa de 1 ATM, e (3) forno micro-ondas por 15 minutos, com potência de 2000 Watts.

Após os pré-tratamentos descritos acima, as amostras foram analisadas as amostras quanto ao conteúdo de celulose, lignina e hemicelulose, seguindo a metodologia proposta por Van Soest (1965) com algumas modificações. Inicialmente, cada amostra (0,35 g na base seca) foi colocada em tubos de ensaio e adicionou-se 35 mL de uma solução de fibra em detergente neutro (FDN) que dissolve proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina e outros compostos solúveis em água presentes na parede celular. A fração insolúvel no detergente neutro, chamada de fibra em detergente neutro (FDN), é composta por celulose, hemicelulose, lignina e proteína lignificada. Os tubos foram aquecidos a 100 °C em banho-maria por uma hora e filtrados várias vezes sob vácuo usando papel de filtro previamente pesado, sendo o último enxágue realizado com acetona. Em seguida, as amostras foram secas em uma estufa de circulação forçada (Marconi MA 415, Piracicaba, Brasil) a 40 °C ± 5 por 24 horas. Após o resfriamento em um dessecador, as amostras foram pesadas. O resultado da pesagem foi utilizado para calcular a porcentagem de FDN (Equação 1).

Equação 1: Cálculo da porcentagem de FDN.

$$FDN = \frac{[(P_{\text{filtro}} + p_{\text{FDN}}) - P_{\text{filtro}}]}{P_{\text{amostra}}} \times 100$$

Onde:

P_{filtro}= peso do filtro

P_{FDN}= peso da fração insolúvel em detergente neutro P_{amostra}= peso da amostra

Para obter a fibra em detergente ácido (FDA), utilizou-se o mesmo procedimento

adotado para o FDN, porém com o emprego de 35 mL de uma solução de detergente ácido (FDA). Isso permitiu a solubilização da hemicelulose e da maior parte da proteína insolúvel, resultando em um resíduo que não se dissolve no detergente ácido, chamado de fibra em detergente ácido (FDA), composta principalmente por lignina e celulose. A pesagem realizada nessa etapa foi usada para calcular a porcentagem de FDA (Equação 2).

Equação 2: Cálculo da porcentagem de FDA.

$$FDA = \frac{[(P_{\text{filtro}} + p_{\text{FDA}}) - P_{\text{filtro}}]}{P_{\text{amostra}}} \times 100$$

Onde:

P_{filtro}= peso do filtro

P_{FDA}= peso da fração insolúvel em detergente ácido P_{amostra}= peso da amostra

A determinação da lignina insolúvel na fração sólida seguiu a metodologia proposta pela Associação Técnica da Indústria de Polpa e Papel (TAPPI T222 om-88). A porcentagem de lignina insolúvel foi calculada com base na massa da amostra seca, utilizando a equação 3.

Equação 3: Cálculo da porcentagem de lignina Klason insolúvel.

$$\%LKi = \frac{MK - MC}{MA} \times 100$$

LKi – Lignina Klason insolúvel;

Mk – massa de lignina insolúvel seca; MC – massa de cinzas; MA – massa da amostra seca.

Ao final, o teor de hemicelulose será obtido pela diferença entre FDN e FDA (%FDN - %FDA), e o teor de celulose por (%FDA - %LKi). As análises foram realizadas em triplicata, e os dados foram analisados utilizando o software R (R Foundation for Statistical Computing, Viena, Áustria), e o teste de Tukey foi empregado para avaliar as diferenças entre as médias ($p \leq 0,05$).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura compacta do resíduo lignocelulósico é constituída por celulose, hemicelulose e lignina, as quais conferem resistência a fibra. Conforme demonstrado na Tabela 1, o teor de hemicelulose e lignina diminuiu significativamente quando empregado o ácido sulfúrico associado ao processo de agitação continua.

Tabela 1: Conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina da casca de café *in natura* e das amostras tratadas.

Amostras	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Casca de Café <i>in natura</i>	30,64 ± 1.24 b	1,40 ± 0,88 b	62,51 ± 1,24 a
Casca de Café Agitação	53,66 ± 1,17 a	0,73 ± 0,58 c	36,14 ± 1,10 b
Casca de Café Autoclave	24,04 ± 0,75 c	2,2 ± 0,66 a	64,52 ± 0,97a
Casca de Café Micro-ondas	27,92 ± 1,99 b,c	0,24 ± 0,55 d	60,48 ± 0,43 a

*Letras minúsculas diferentes na mesma coluna significam diferença estatística entre as amostras (Teste Tukey $p \leq 0,05$).

No que diz respeito ao teor de celulose, foi observado que o processo de agitação associado com ácido sulfúrico aumentou a disponibilidade desse componente, por meio da remoção da hemicelulose, lignina e outros constituintes presentes na fibra, bem como cinzas, proteínas, carboidratos, entre outros. O aumento na concentração de celulose nas amostras pode estar relacionado à dificuldade de quebrar as moléculas de celulose cristalina, sugerindo que o processo utilizado promoveu a "limpeza" da fibra, embora não tenha sido suficientemente eficiente para a hidrólise da molécula de celulose em açúcares redutores.

O aumento da disponibilidade de celulose dos resíduos está relacionado à quebra da ligação éster entre a hemicelulose e a lignina, resultando na solubilização da hemicelulose. Ao mesmo tempo, ocorre uma degradação parcial da lignina, o que leva a uma maior liberação de compostos fenólicos e furfural (SHUKLA et al., 2023).

4 CONCLUSÃO

A aplicação do processo de agitação com ácido sulfúrico resultou em aumento do teor de celulose e redução dos níveis de hemicelulose e lignina. Para obter materiais com maiores teores de celulose, será necessário realizar estudos futuros com modificações em outras variáveis do processo, como pressão, temperatura e uso de reagentes químicos. Essas alterações visam alcançar maiores teores de celulose e menores teores de lignina.

Agradecimentos: Universidade Estadual do Norte do Paraná / Universidade Estadual de Londrina

REFERÊNCIAS

AHMED-HARAS, M. R.; KAO, N.; WARD, L.; ISLAM, M. S. Insights into the production and physicochemical properties of oxycellulose microcrystalline with coexisting crystalline forms. **International journal of biological macromolecules**, v. 146, p. 150-161, 2020.

DEBIAGI, F.; FARIA-TISCHER, P. C. S.; MALI, S. Nanofibrillated cellulose obtained from soybean hull using simple and eco-friendly processes based on reactive extrusion. **Cellulose**, v. 27, p. 1975–1988, 2020.

GANGULY, P.; SENGUPTA, S.; DAS, P.; BHOWAL, A. Valorization of food waste: Extraction of cellulose, lignin and their application in energy use and water treatment. **Fuel**, v. 280, p. 118581, 2020.

SHUKLA, Akanksha; KUMAR, Deepak; GIRDHAR, Madhuri; et al. Strategies of pretreatment of feedstocks for optimized bioethanol production: distinct and integrated approaches. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, v. 16, n. 1, p. 44, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13068-023-02295-2>>. Acesso em: 17 maio 2023.

TAPPI TEST METHOD T222 om-88, 1999. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. In: *Tappi Test Methods*. Tappi Press, Atlanta.

VAN SOEST, P.J. Symposium on factors influencing the voluntary intake of herbage by ruminants: voluntary intake in relation to chemical composition and digestibility. **The Journal**

of Animal Science, v. 24, p. 834–843, 1965.

ZWAWI, M. A Review on Natural Fiber Bio-Composites, Surface Modifications and Applications. **Molecules**, v. 26, n. 404, p. 1-28, 2021.