

Enriquecimento da casca do maracujá amarelo através da técnica squeeze-flow empregando a concha da *Lucina pectinata* como fonte de carbonato de cálcio

Enrichment of yellow passion fruit peel by the squeeze-flow technique using *Lucina pectinata* shell as a source of calcium carbonate

Article Info:

Article history: Received 2021-12-28 / Accepted 2022-03-05 / Available online 2022-03-06

doi: 10.18540/jcecv18iss2pp13693-01e

Adnaildo Miranda Mota

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0813-3858>

Universidade do Estado da Bahia, Brasil

E-mail: adnaildo.mota@gmail.com

Mateus da Silva Carvalho

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9548-6741>

Universidade Federal da Bahia, Brasil

E-mail: mt.carvalho95@gmail.com

Cesário Francisco das Virgens

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7392-1981>

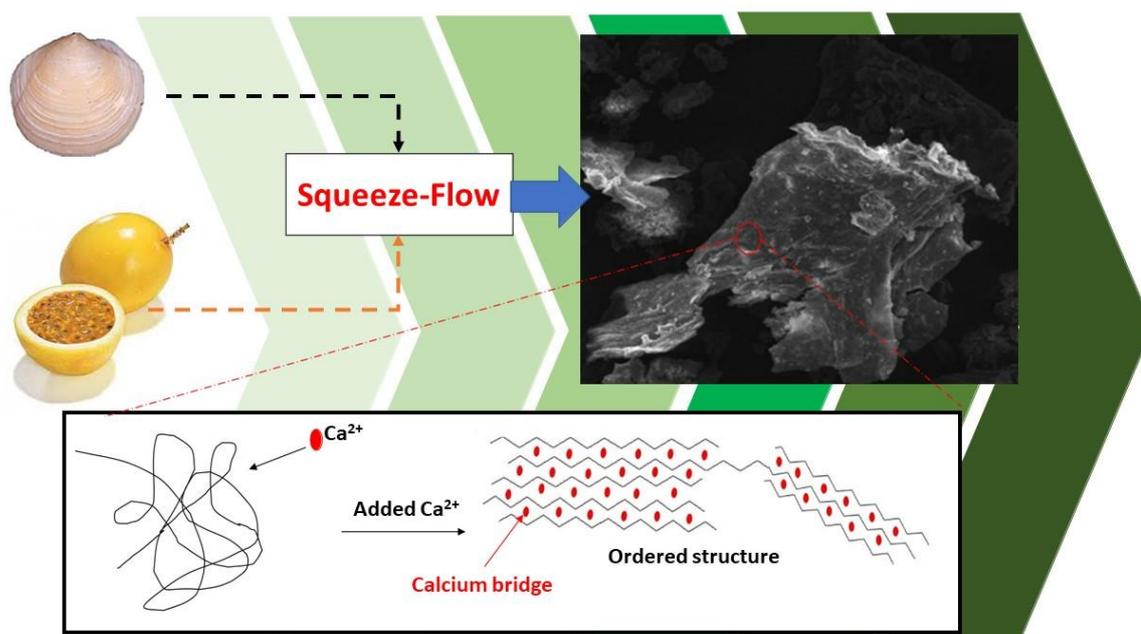
Programa de Pós-graduação em Química Aplicada

Departamento de Ciências Exatas e da Terra- Campus I

Universidade do Estado da Bahia, Brasil

E-mail: cvirgens@uneb.br

Resumo Gráfico



Resumo

A discussão mundial e adoção de práticas relacionadas à sustentabilidade, culminaram no reaproveitamento de resíduos provenientes da agroindústria em concordância com os 3R's empregados no país. Segundo dados atuais do IBGE, o Brasil em 2020, produziu 690 mil toneladas de maracujá amarelo (M) - (*Passiflora edullis f. flavicarpa*), sendo o maior produtor mundial. Contudo cerca de 70% deste percentual é de casca e semente, que se descartados de forma inadequada pode causar impactos ao meio ambiente. A casca deste fruto, é composta por celulose, hemicelulose, lignina e pectina, que se conectam por meio de pontes de cálcio intermoleculares, sendo capazes de estabelecer interações com espécies externas à sua estrutura, tornando-a promissora para o reaproveitamento. Neste sentido, este estudo visou reaproveitar as conchas da Lambreta(L) - *Lucina pectinata* como fonte de carbonato de cálcio empregando-a no enriquecimento da casca do maracujá amarelo fazendo uso da técnica *squeeze-flow*. As investigações foram realizadas a partir da variação da proporcionalidade entre as duas biomassas, gerando novos materiais que foram denominados ML11, ML12, ML13, LM12 e LM13. Os efeitos da mistura das biomassas, foram evidenciados através das técnicas de caracterização: FTIR, TG/DTG, DSC e MEV. Os eventos de degradação térmica das amostras foram avaliados através dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos pelo método de Kissinger. Os resultados obtidos constataram um aumento na estabilidade térmica dos constituintes das fibras do maracujá amarelo pelo enriquecimento com carbonato de cálcio oriundo da *Lucina pectinata* nas amostras ML11, ML12. Pode-se notar que a baixa energia de ativação nas amostras LM12 e ML13 conduz à diminuição da estabilidade térmica desses materiais indicando uma condição ideal na proporcionalidade entre as duas biomassas envolvidas, favorecendo a aplicação desses materiais em processos termoquímicos. Por meio das observações realizadas nos experimentos de FTIR foi possível observar a supressão da banda relacionada ao estiramento -CO (1605 cm⁻¹) indicando a eficiência da técnica *squeeze-flow* na estrutura do maracujá corroborando com as micrografias obtidas.

Palavras-chave: Pectina, *Lucina Pectinata*, Método de Kissinger, Estudos Termodinâmicos, Parâmetros Cinéticos.

Abstract

The global discussion and adoption of practices related to sustainability, culminated in the reuse of residues from the agroindustry in accordance with the 3R's used in the country. According to current data from the IBGE, in 2020 Brazil produced 690 thousand tons of yellow passion fruit (M) - (*Passiflora edullis f. flavicarpa*), being the largest producer in the world. However, about 70% of this percentage is husk and seed, which if improperly discarded can cause impacts to the environment. The peel of this fruit is composed of cellulose, hemicellulose, lignin and pectin, which are connected through intermolecular calcium bridges, being able to establish interactions with species external to its structure, making it promising for reuse. In this sense, this study aimed to reuse the shells of Lambreta (L) - *Lucina pectinata* as a source of calcium carbonate, using it to enrich the yellow passion fruit peel using the squeeze-flow technique. The investigations were carried out from the variation of the proportionality between the two biomasses, generating new materials that were named ML11, ML12, ML13, LM12 and LM13. The effects of the mixture of biomasses were evidenced through the characterization techniques: FTIR, TG/DTG, DSC and SEM. The thermal degradation events of the samples were evaluated through the kinetic and thermodynamic parameters by the Kissinger method. The results obtained showed an increase in the thermal stability of the yellow passion fruit fiber constituents by enrichment with calcium carbonate from *Lucina pectinata* in samples ML11, ML12. It can be noted that the low activation energy in the LM12 and ML13 samples leads to a decrease in the thermal stability of these materials, indicating an ideal condition in the proportionality between the two biomasses involved, favoring the application of these materials in thermochemical processes. Through the observations carried out in the FTIR experiments, it was possible to observe the suppression of the band related

to the -CO (1605 cm⁻¹) stretching, indicating the efficiency of the squeeze-flow technique in the passion fruit structure, corroborating the micrographs obtained.

Keywords: Pectin. *Lucina pectinata*. Kissinger method. Thermodynamic studies. Kinetic parameters.

Nomenclature

DSC – Differential scanning calorimetry

E_a – Activation energy

FTIR – Fourier Transform infra-red

L – shell of *Lucina Pectinata* in nature form

LM – Mixture between *Lucina Pectinata* keeping its fixed amount and yellow passion fruit varying its amount

M – peel of yellow passion fruit in nature form

ML – Mixture between *Lucina Pectinata* keeping its fixed amount and yellow passion fruit varying its amount

SEM – Scanning electronic microscopy

TGA – Thermogravimetric analysis

1. Introdução

Os setores de produção industrial geram, em sua maioria, grandes quantidades de resíduos sólidos. Estes, quando descartados de forma inapropriada, podem causar impactos ambientais severos como a poluição do solo e lençóis freáticos, resultado da produção do chorume oriundo da decomposição da matéria orgânica além da proliferação de insetos que causam risco à saúde humana. (Parashar et al., 2020). O Brasil, produz anualmente cerca de 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos, dos quais 45% da composição gravimétrica total são materiais de origem orgânica e majoritariamente biomassas (ABRELPE, 2020). A discussão sobre a sustentabilidade e adoção de práticas verdes cujo objetivo é minimizar o impacto ambiental causado pelo desperdício de materiais e produtos provenientes de recursos naturais recebem destaques sendo alvo de ações fundamentais para preservação do meio ambiente, como os 3R's (reciclar, reduzir e reutilizar) da Sustentabilidade (Xavier et al. 2021) e os princípios da química verde (Aldebasir, 2021). Diante desse cenário a reciclagem e/ou reutilização dessas biomassas em processos físicos e/ou químicos vem sendo ampliada visto que, estes materiais, seriam descartados sem nenhum aproveitamento (Santana et al. 2016). Assim, nas últimas décadas novas pesquisas científicas vêm sendo exploradas em larga escala visando a utilização das biomassas na produção de bioadsorventes e de energia, pois sua composição química torna o material versátil, podendo ser usado na forma natural ou modificada para melhoria das características de interesse (Carvalho & Virgens, 2018; Castro & Virgens, 2019). Dentre esses resíduos sólidos foram alvo do nosso trabalho de investigação a casca da *Passiflora edulis f. flavicarpa* (maracujá amarelo - (M) e a concha da *Lucina pectinata* (Lambreta- (L) uma vez que geram grandes quantidades de resíduos devido à elevada produção brasileira.

Segundo o IBGE, no ano de 2020, o Brasil produziu 690 mil toneladas de maracujá, fração que representa 70% da produção mundial (IBGE, 2020). Devido a sua elevada versatilidade em diversos setores há uma grande incidência no acúmulo da casca e semente que são descartados em lixões e aterros sanitários, sem nenhuma posterior aplicação (Brito et al., 2019). A casca do maracujá amarelo possui um mesocarpo fibroso constituído majoritariamente por celulose, hemicelulose, lignina e pectina (Passarela et al., 2013), composta por ácidos pécticos e pectínicos com grupos carboxila ligados entre si por pontes de íons cálcio. A presença do íon cálcio na parede celular, ligado covalentemente às pectinas, dá origem ao pectato de cálcio, que dificulta a

ação de enzimas pectolíticas produzidas por fungos e bactérias, evitando a sua deterioração (Jacques *et al.*, 2007).

Enquanto, a *Lucina pectinata*, vulgarmente conhecida como Lambreta é um molusco bivalve que pode ser encontrado no continente americano abrangendo uma área territorial que se inicia nos Estados Unidos até Santa Catarina, no Brasil. A concha dessa iguaria comumente apreciada em restaurantes e bares após o consumo, são descartadas e transformadas em resíduos sólidos, provocando desequilíbrio ao ecossistema local (Barros *et al.*, 2019). A concha da *Lucina pectinata* é composta por aproximadamente 95% de carbonato de cálcio, componente esse que confere estabilidade térmica e mecânica aos moluscos protegendo-os de predadores. Barros (2019) apontou a potencialidade da concha da *Lucina pectinata* como candidata à remoção de metal bioacumulativo do tipo cádmio de efluentes aquosos, obtendo resultados promissores (Barros *et al.* 2019). Nesse contexto, propomos nesse trabalho uma investigação através do emprego da técnica *squeeze-flow* entre as duas biomassas com proporções específicas, no intuito de entender a influência do carbonato de cálcio na estrutura do maracujá e a sua robustez como uma alternativa à geração de novos materiais com propriedades melhoradas e em atendimento aos 3R's já citados.

Diversos tratamentos físicos e/ou químicos podem ser empregados na geração dessas proporcionalidades tais como: extrusão, precipitação homogênea, copolimerização, mercerização e tratamentos ácidos (Guleria *et al.*, 2020; Salama *et al.*, 2021; Suppapruek *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2019). Dentre os tratamentos físicos disponíveis, para realizar a mistura de fibras lignocelulósicas (flexíveis) com materiais cerâmicos (rígidos) tem-se a técnica *squeeze-flow* que se mostra versátil, uma vez que proporciona a interação do material rígido com a estrutura porosa por meio da influência da pressão. O princípio da técnica consiste na compressão dos materiais. Há nesse efeito o deslizamento do material rígido para o interior do material poroso onde o tipo de interação estabelecida entre eles, será determinado pelas propriedades dos materiais de partida (Garcia & Santos, 2012; Majhi *et al.*, 2015).

Diante desta perspectiva, o intuito deste trabalho é avaliar as propriedades físico-químicas dos materiais gerados a partir da variação das quantidades das biomassas por meio da técnica *squeeze-flow*, visando melhorar a estabilidade térmica e propriedades químicas frente aos precursores, possibilitando à sua utilização em processos adsortivos e termoquímicos, evitando os impactos ambientais causados pelo acúmulo de resíduo sólido oriundos das biomassas estudadas.

2. Métodos

2.1 Obtenção dos precursores

As cascas do maracujá amarelo e as conchas da *Lucina Pectinata* utilizadas neste trabalho foram adquiridas no comércio local da cidade de Salvador, Bahia, Brasil. As sequências desses procedimentos estão descritas em (Barros *et al.*, 2019) para a *Lucina Pectinata* (lambreta) e (Mota, 2019) para o tratamento da *Passiflora edulis f. flavicarpa* (maracujá amarelo).

2.2 Determinação das proporcionalidades dos novos materiais

Foram medidas massas definidas de cada precursor, posteriormente misturadas e homogeneizadas nas proporções 1:1, 1:2, 1:3, mantendo, a quantidade de maracujá amarelo fixa e variando somente a da concha de lambreta. As simbologias foram definidas como ML11, ML12, ML13. O procedimento foi repetido, em seguida, fixando a quantidade de lambreta e alternando a quantidade de maracujá amarelo gerando os materiais LM12 e LM13. Após a homogeneização mecânica, foi empregada a técnica *squeeze-flow* em todos os conjuntos gerados usando uma prensa hidráulica sobre uma força de 10 toneladas por 5 minutos. Em seguida, os cinco sólidos foram tamisados numa peneira para 80 mesh.

2.3 Caracterização dos Materiais

Os precursores M e L, bem como as cinco amostras geradas foram caracterizadas pelas técnicas: Termogravimetria (TG) realizada em equipamento da Shimadzu, modelo DTG 60. Foram utilizados 8,0 mg em um porta amostra de platina, que posteriormente foi submetida a aquecimento na faixa de 25 - 1000°C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 5/10/15/20°C min⁻¹. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada em equipamento Shimadzu, modelo DSC 50, com fluxo de nitrogênio (N₂) de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, e faixa de temperatura ambiente até 600 °C. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) realizadas em equipamento Spectrum 100 Perkin Elmer FT-IR, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4,0 cm⁻¹, Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) feitas em um equipamento Tesca, modelo VEGA 3 com voltagem de 15 kV.

2.4 Estudos Cinéticos e Termodinâmicos

Utilizando dados obtidos experimentalmente por termogravimetria nas quatro taxas de aquecimento, calculou-se por meio da equação 1 a fração decomposta (α), variando entre 0,2 e 0,9. Essa faixa está relacionada à decomposição percentual compreendendo entre 20 e 90% da perda de massa para cada amostra.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

Onde, m_0 é a massa inicial da amostra, m_∞ a massa da amostra no final do estágio em estudo e m_t a massa da amostra em um tempo (t) ou temperatura (T).

Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos foram calculados utilizando o método matemático proposto por Kissinger bem como a dependência das energias de ativação (E_a) em função de α . O método de Kissinger utiliza a diferencial para obter parâmetros como a energia de ativação de Arrhenius, E_a , assumindo $g(\alpha) = (1-\alpha)^n$, conforme a equação (2) (Orava & Greer, 2015).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{T_m} \quad (2)$$

Onde n é a ordem de reação, A é o fator pré-exponencial. A energia de ativação é calculada no ponto em que a taxa de reação é máxima, com diferentes razões de aquecimento. Tal método deriva a energia de ativação da temperatura máxima de degradação (T_m), em que a maior taxa da reação ocorre, através do pico da termogravimetria derivada (DTG). Os valores de E_a , são obtidos plotando o gráfico de $\ln(\beta/T_m^2)$ por $1/T_m$. Onde a inclinação da reta, $\Delta[\ln(\beta/T_m^2)]/\Delta(1/T_m)$ igual a $-E_a/R$ (Florian et al, 2015).

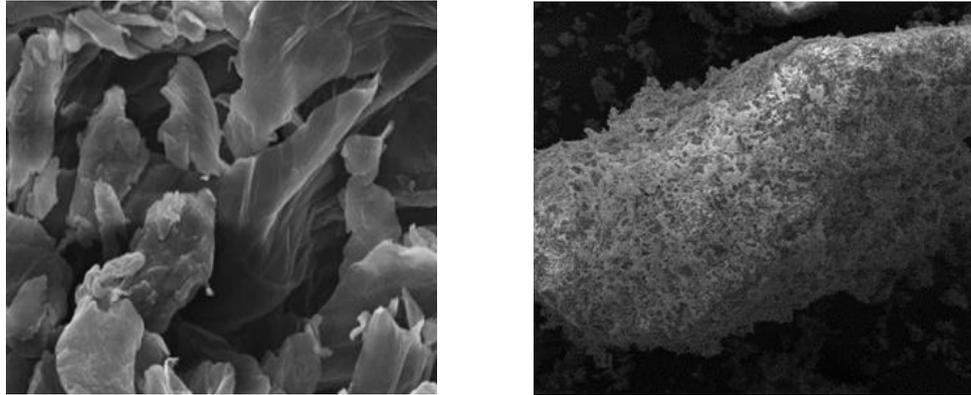
Os valores de entalpia, foram calculados por meio da equação 3 (Santos, et al., 2020):

$$\Delta H = E_a - RT \quad (3)$$

Resultados e Discussões

2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas do maracujá amarelo e da *Lucina Pectinata*, podem ser vistas nas micrografias apresentadas na Figura 1a-b. A fotomicrografia do maracujá amarelo (Figura 1a) revelou uma morfologia com "formato de folhas" cujas superfícies apresentaram rugosidades, com cavidades irregulares distintas entre elas, sendo formada por lamelas fibrosas finas entrelaçadas, que poderá favorecer o deslizamento de um material rígido na estrutura da casca.



(a)

(b)

Figura 1 -Fotomicrografia realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra (a) casca do maracujá amarelo, (b) concha da *Lucina Pectinata* (Escala da imagem: 10 e 10 μm , respectivamente)

Na micrografia da *Lucina pectinata*, (Figura 1b), nota-se a formação de uma morfologia do tipo "esponjosa" esbranquiçada com pequenas cavidades por toda a superfície, revelando a existência de uma estrutura irregular. Essa ocorrência esbranquiçada pode ser atribuída à presença de nácar, que é uma substância branca, brilhante e composta por camadas de conchiolina, uma escleroproteína complexa formada por queratina, colágeno e elastina, sendo intercalada por camadas de calcita ou aragonita, proporcionando alta dureza e rigidez as conchas (Barros *et al.*, 2019).

A micrografia da amostra ML13, está representada na Figura 2. O material possui superfície irregular, porém revelando aspectos mais cristalinos em relação à casca do maracujá. Esse comportamento foi evidenciado devido a estrutura cristalina originada pelos polimorfos do carbonato de cálcio obtidos por DRX das fases calcita e aragonita, conferindo maior resistência mecânica às fibras do maracujá.

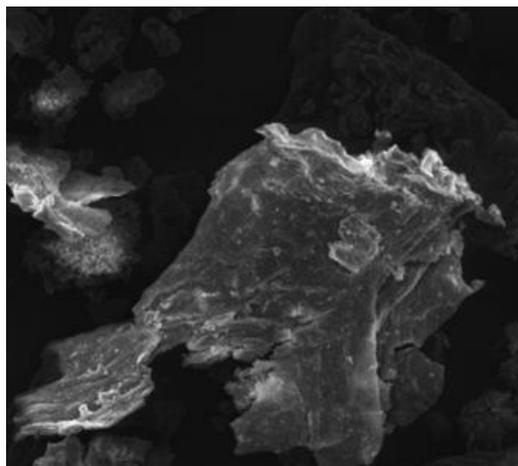
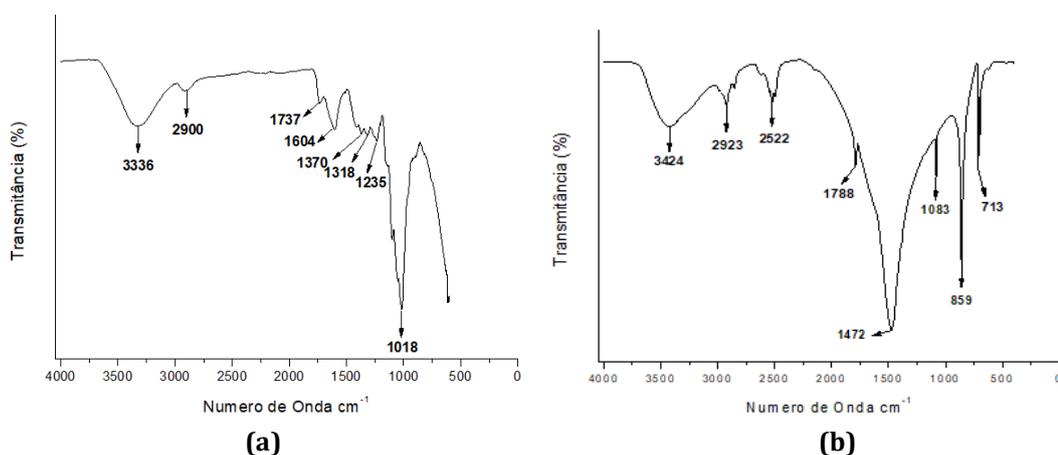


Figura 2 - Microscopia do produto obtido da mistura entre a casca do maracujá amarelo e concha da *Lucina Pectinata* (Escala da imagem 20 μm).

A presença de partículas de tamanhos variados, bem como a não visualização das lamelas apresentadas pelo maracujá amarelo, evidenciam potencialidade da aplicação do carbonato de cálcio no enriquecimento de espécies fibrosas pelo emprego da casca da *Lucina Pectinata*.

2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 3 apresenta a espectroscopia no infravermelho das misturas entre a casca do maracujá amarelo (M) e a *Lucina pectinata* (L) nas proporções ML (11; 12; 13) e LM (12 e 13). De acordo com o espectro obtido da casca do maracujá amarelo (M), apresentado na Figura 3a, observa-se uma banda associada à deformação axial OH em 3336 cm^{-1} que pode estar associada à presença de grupos hidroxilas, alcoólicos e carboxílicos e à presença de moléculas de água adsorvidas. A banda presente em 1737 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento CO de ácido carboxílico ou éster de pectina, enquanto a banda encontrada em 1604 cm^{-1} é referente ao alongamento CO do ácido carboxílico com ligação de hidrogênio intermolecular. A banda intensa em 1018 cm^{-1} pode ser atribuída ao C-O de álcoois e ácidos carboxílicos. Já os picos encontrados na faixa $1400\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$ se referem a vibrações de ligações C=O. O espectro de infravermelho para a amostra de *Lucina pectinata*, está representada na Figura 3b. Pode-se observar a existência de deformações angulares no plano referente a modos de $\delta(\text{OCO})$ em 713 cm^{-1} , deformações angulares fora do plano de $\gamma(\text{CO}_3)$ em 859 cm^{-1} , estiramento assimétrico vas (CO) em 1472 cm^{-1} e o estiramento assimétrico vs(CO) em 1803 cm^{-1} . A banda em 2522 cm^{-1} está relacionada aos diferentes modos vibracionais da espécie NH, constituinte da matéria orgânica existentes nas conchas do molusco. A banda localizada em 3424 cm^{-1} corresponde aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos OH de moléculas de água ou álcoois secundários. Todas as amostras com exceção da amostra M, apresentam um pico em 858 cm^{-1} referente a deformações angulares fora do plano $\gamma(\text{CO}_3)$ característico de L, e um outro pico pronunciado em 1462 cm^{-1} , que foi deslocado da amostra pura L 1472 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico vas (CO). Os picos em 1015 cm^{-1} também estão associados a estiramentos de grupos CO, porém advindos de álcoois e ácidos carboxílicos, sendo mais pronunciados nas amostras com maior percentual de M em sua constituição.



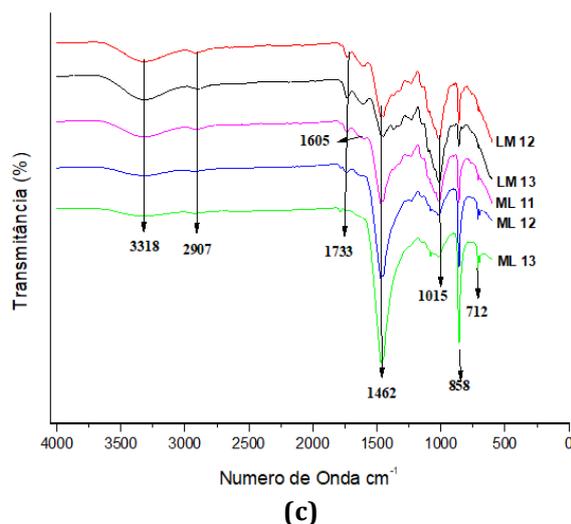


Figura 3 - Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier para as amostras M (a); L (b) e ML (11; 12; 13) e LM (12 e 13) (c)

A diminuição na proporção de M frente a L, na sequência de amostras LM13, LM12, LM11 levou à diminuição da intensidade da banda 1605 cm^{-1} , referente ao estiramento CO de ácido carboxílico com ligação de hidrogênio intermolecular, indicando que a utilização da técnica *squeeze-flow* favoreceu a penetração/enriquecimento de L na estrutura da M inibindo/suprimindo essa banda característica. Observou-se também que o aumento da proporção de L em relação ao M promoveu a supressão da banda em 1733 cm^{-1} relacionada ao estiramento CO de ácido carboxílico ou éster de pectina indicando maior interação de íons cálcio nos complexos pectínicos. Nas amostras ML12 e ML13, ocorreu a inibição dessas bandas, evidenciando que, para proporções maiores de L frente a M, sugere a ocorrência de um recobrimento das fibras pela biomassa L. Esse comportamento fica evidente com a presença da banda referente a deformações angulares no plano de (OCO) em 712 cm^{-1} nas amostras ML11, ML12 e ML13 em concordância com as micrografias apresentadas.

2.3. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As curvas de TG/DTG, podem ser acompanhadas nas Figura 4a-b. Observa-se três estágios de decomposição, o primeiro, ocorre a temperaturas inferiores a 100°C com perda de massa na ordem de 12% e 2%, referente à evaporação de substâncias voláteis e água fisicamente adsorvida na superfície do maracujá amarelo e da *Lucina pectinata* respectivamente (Ramírez *et al.*, 2017).

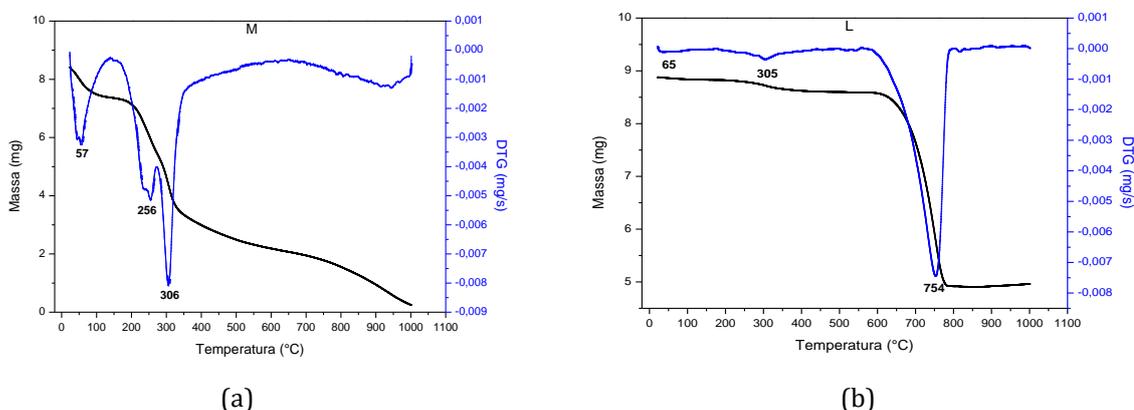
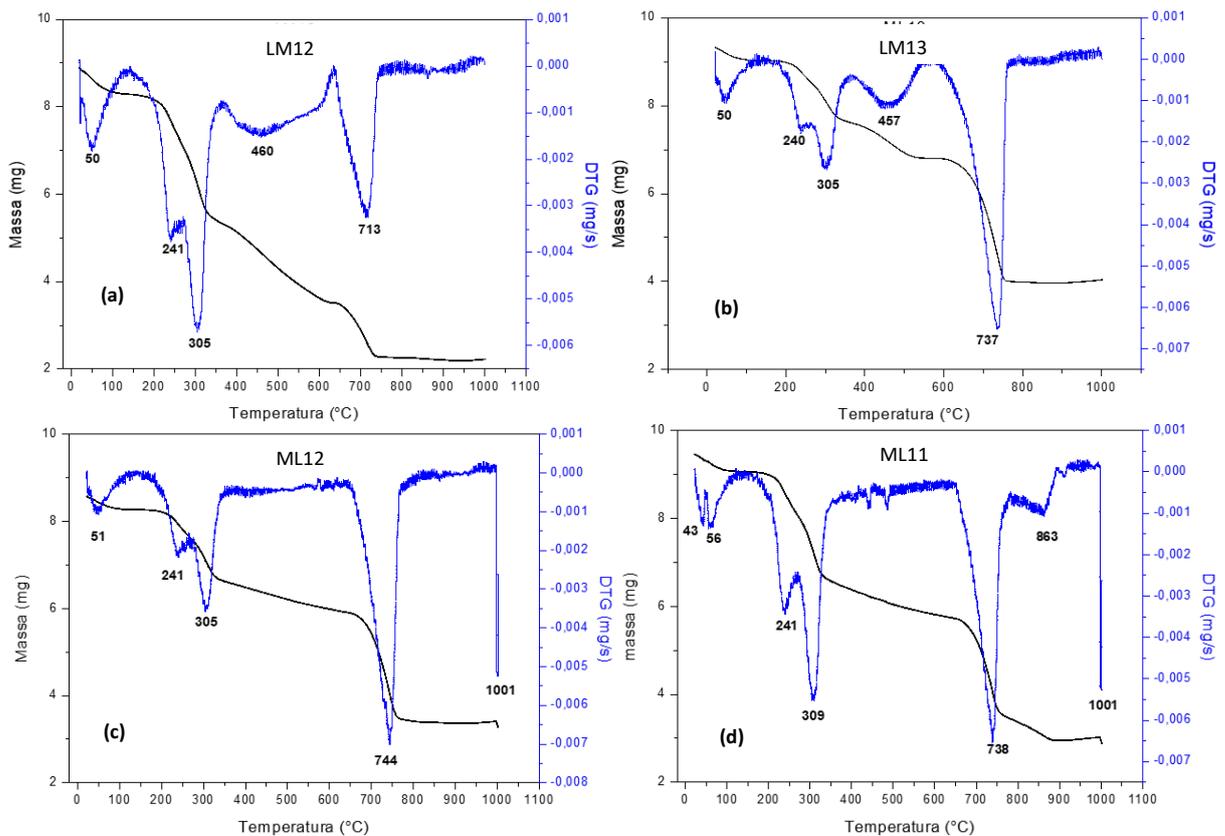


Figura 4: Perfis das curvas de Termogravimetria e Termogravimetria derivada das amostras (a) M; (b) L com taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Na Figura 4a, um segundo evento ocorreu acima de 250°C estendendo-se a valores próximos de 320°C com perda de massa da ordem de 50%, que está associado ao início da decomposição da pectina seguida da celulose (Hu *et al.*, 2016). Para essa faixa de temperatura, o perfil da curva termogravimétrica derivativa (DTG) indica a presença de picos endotérmicos em 256°C e 308°C, estando em concordância com as reações em fases sólida de mecanismos distintos, atribuídos ao início da decomposição da pectina seguida da celulose, onde a primeira etapa da reação é esterificação dessas moléculas entre si, acompanhada por uma acentuada perda de água (Yang *et al.*, 2007; Ramírez *et al.*, 2017). O segundo evento na amostra L, Figura 4b, ocorreu em concordância com Barros (2016) na faixa de 200°C a 320°C, com pico de degradação máxima em 305°C, segundo o DTG. O terceiro evento na Figura 4a, pode ser visto a partir de 350°C até aproximadamente 500°C. Essa etapa, caracteriza-se como um estágio “pseudo-estacionário” no qual uma gradual perda de massa ocorre até atingir a temperatura limite da análise de 1000°C ocorrendo a decomposição de materiais de maior grau em resistência térmica. Na Figura 4b, o terceiro evento de perda de massa na ordem de 41% ocorreu entre 600 e 800 °C, com temperatura de máxima degradação indicada pelo DTG em 754 °C, sendo esta etapa associada à decomposição do carbonato de cálcio, componente majoritário dessa amostra, responsável por 95% da massa do material. Acima de 800 observou-se estabilidade térmica (Barros *et al.*, 2019).

A análise dos perfis das curvas de TG e DTG das amostras ML e LM, Figura 5(a-e), evidenciou a decomposição das amostras com quatro estágios de perda de massa. Nota-se nos perfis termogravimétricos a influência da técnica *squeeze-flow* uma vez que seus perfis apontam o efeito do deslizamento do material rígido (L) para o interior do material poroso (M).



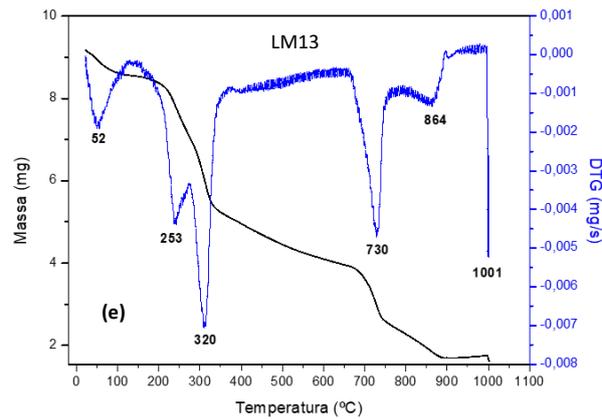


Figura 5. Perfis das curvas TG e DTG das amostras (a)ML11; (b)ML12; (c)ML13; (d)LM12 e (e)LM13 taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹.

O primeiro evento ocorreu em temperaturas inferiores a 100°C similar às amostras L e M, com perdas de massa próximas de 3% para ML e de 6% para LM. Nesta etapa, percebeu-se uma redução significativa na perda de massa, das amostras com maior percentual de *Lucina pectinata* em sua composição (Larabi *et al.*, 2013; Xiang *et al.*, 2016). O segundo estágio de perda de massa refere-se ao início da decomposição da pectina seguida da celulose. Para as amostras ML11, ML12 e ML13, ocorreram na faixa de temperatura entre 247 °C à 323 °C, com perdas de 25%; 18% e 13,50% respectivamente. Já as amostras LM12 e LM13 apresentaram perdas de 30,3% e 34,6% para a faixa de temperatura compreendida entre 259 °C e 330 °C (Ramírez *et al.*, 2017). O segundo pico de DTG presente na segunda etapa de perda de massa do TG, indica temperatura de degradação máxima em 309°C para ML11, 305°C para ML12, ML13 e LM12 e 320°C para LM13, sendo essas temperaturas referentes à decomposição celulose presente nas amostras. De acordo com Zhang *et al* (2013), nesta fase ocorreu a quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos, oriundos de M, evidenciando reações heterogêneas com mecanismo complexo em fase sólida, provocando a emissão de uma grande quantidade de compostos voláteis constituídos por vapores orgânicos e elevada concentração de CO, H₂, CH₄ e CO₂ (David and Kopac, 2014). O final da decomposição térmica das amostras está relacionado ao fim da decomposição térmica da celulose até 400°C. O terceiro evento evidenciado pelo TG pode ser visto a partir de 350°C até aproximadamente 500°C onde a taxa de perda de massa diminuiu, caracterizando-se segundo Álvarez (2016) como um estágio “pseudo-estacionário”, no qual uma gradual perda de massa ocorreu até atingir temperaturas próximas a 700°C, indicando a decomposição de materiais com maior resistência térmica. O quarto evento de perda de massa, para todas as amostras, ocorreu entre 650 e 750 °C, com temperatura de máxima degradação indicada pelo DTG em 738 °C, 744°C, 737°C, 713°C e 730°C para as amostras ML11, ML12, ML13, LM12 e LM13, respectivamente. Esta etapa está associada à decomposição do carbonato de cálcio. Após a decomposição do carbonato, observou-se que a amostra apresentou estabilidade térmica para temperaturas acima de 800 °C.

2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Curvas de DSC para a decomposição das amostras precursoras M e L em atmosfera de nitrogênio (N₂), são apresentadas na Figura 6a-b.

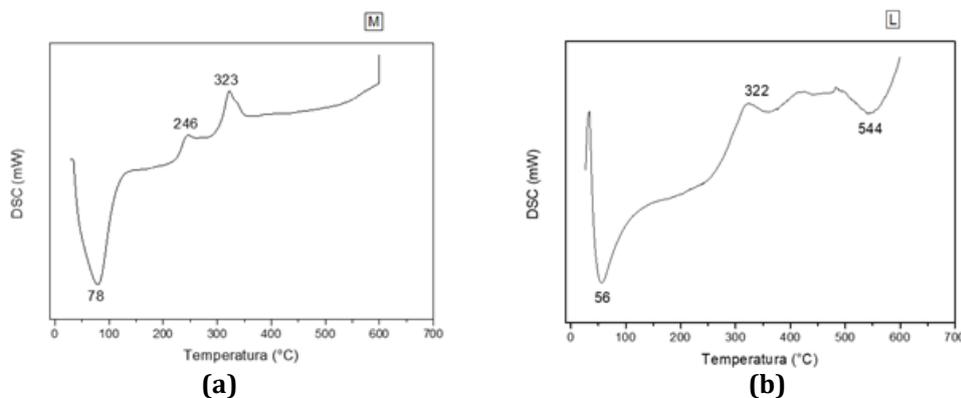


Figura 6- Perfis das curvas DSC para as amostras (a) M; (b) L com taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Na amostra M, os picos indicam a degradação dos constituintes majoritários dos materiais lignocelulósicos: hemicelulose, pectina, celulose e lignina. Os picos endotérmicos em 78°C, para M, e 56°C, para L, são atribuídos à evaporação da água presente nas amostras. Esse processo ocorreu em temperatura mais elevada para M devido ao caráter hidrofílico, ocasionado pela grande disponibilidade de grupos que realizam ligações de hidrogênio com as moléculas de água, tornando assim, mais difícil a sua remoção da rede (Mota, 2019). Os picos exotérmicos observados nas curvas térmicas da amostra M, na temperatura de 246 °C, segundo (Martín *et al.*, 2009) estão relacionados à degradação da fração de hemicelulose e pectina presente na estrutura do material (acetil 4-*o*-metilglucuronoxilano). No intervalo de temperatura de 260 a 360 °C, foi observado um evento exotérmico em 320°C, estando associado à decomposição principalmente da celulose (Carvalho & Virgens, 2018). O ombro estreito endotérmico, na faixa de 300 °C a 400 °C, apresentado pela amostra L, está associado à decomposição térmica da pequena fração de matéria orgânica presentes nas conchas dos moluscos *Lucina Pectinata*, concordando, desta maneira, com os dados obtidos por TG/DTG.

As Curvas de DSC para a decomposição das amostras ML e LM, em atmosfera de nitrogênio (N₂), revelaram-se com perfis similares aos dos materiais precursores, com variações nos deslocamentos de temperaturas para zonas superiores depois das perdas dos seus voláteis.

2.5. Estudo dos Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos

A dependência das energias de ativação (E_a) com o grau de conversão (α) de todas as amostras são mostrados na Figura 7a,b. As linhas isoconversais evidenciam uma mudança de perfil de acordo com o aumento de α . Valores de α inferiores a 0,1 foram desconsiderados neste trabalho por estarem relacionados, segundo a TG à perda de água, processo esse que não está associado à decomposição térmica dos constituintes majoritários das biomassas.

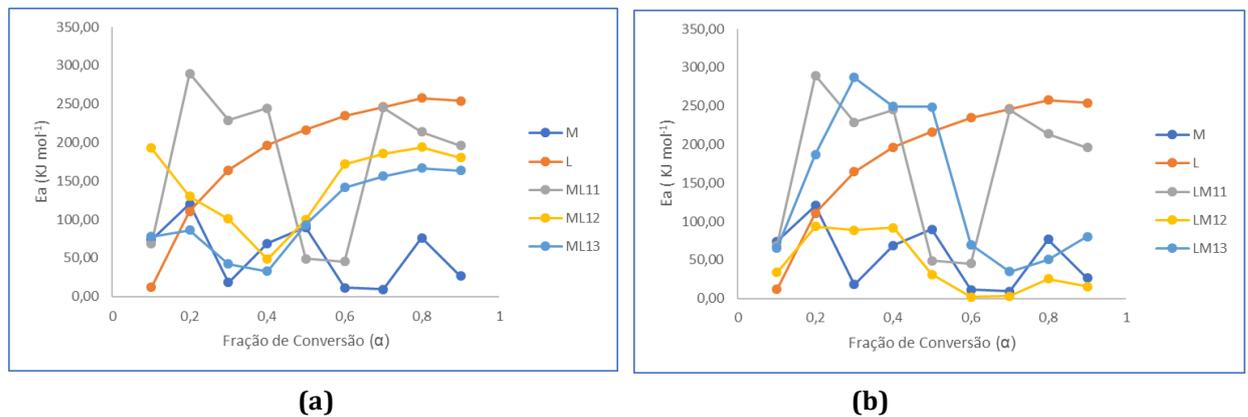


Figura 7- Perfil de curva entre Energia de ativação versus conversão (α) para M e L puros e os materiais gerados, calculada pelo método de Kissinger.

Os valores de E_a de M e das amostras ML apresentados na Tabela 1, apresentam flutuações relacionadas aos pontos de conversão, revelando a natureza complexa e heterogênea dos materiais lignocelulósicos, ocasionando uma não similaridade das reações de estado sólido que ocorrem durante o processo (Haque *et al.*, 2021). Em contrapartida, os valores de E_a para L apresentam-se de maneira crescente com perfil exponencial diante do aumento de α , evidenciando a ocorrência de reações não complexas durante o processo de decomposição. Observa-se que o grau de conversão reflete os estados de decomposição dos constituintes já discutidos pela análise térmica, assim os valores no intervalo de $0,10 < \alpha < 0,20$, representam a decomposição da hemicelulose e princípio da decomposição da lignina e pectina (Yeng *et al.*, 2015). Nesta etapa, nota-se o crescimento significativo dos valores de energia de ativação, tendo a amostra ML11 a maior variação; $65,20 \text{ kJ mol}^{-1} - 186,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ seguindo a tendência do precursor L, que teve uma variação de $11,87 \text{ kJ mol}^{-1} - 110,75 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esses incrementos nos valores de E_a , indicam um aumento da estabilidade térmica das fibras do material lignocelulósico (Garcia *et al.*, 2016).

Tabela 1 Energias de ativação (Ea) para os precursores M, L e amostras ML11, ML12, e ML13 em diferentes frações de conversão

Ea (kJ mol ⁻¹)							
α	M	L	ML11	ML12	ML13	LM12	LM13
0,10	73,89	11,87	68,69	193,16	77,93	33,73	65,14
0,20	120,48	110,75	289,45	130,15	86,42	93,46	186,98
0,30	18,18	164,40	228,89	100,99	42,08	88,52	286,92
0,40	68,90	196,37	244,96	48,56	33,04	91,87	249,44
0,50	89,87	216,36	49,09	99,65	93,25	31,01	248,99
0,60	11,23	234,78	45,35	171,75	141,82	1,74	69,63
0,70	9,14	246,18	245,26	185,48	156,54	2,98	34,88
0,80	76,52	257,8	213,96	193,86	166,99	25,28	50,69
0,90	26,38	254,02	196,16	180,16	163,75	15,43	80,32

A região entre $0,20 < \alpha < 0,30$ compreende o término da decomposição da hemicelulose, decomposição contínua da lignina e da pectina, bem como início da degradação da celulose. Nesta etapa ocorreu uma diminuição brusca dos valores de Ea para as amostras ML11, ML12, ML13 (Hannah and Swineheart, 2011). No intervalo compreendido entre $0,30 < \alpha < 0,6$, corresponde ao término da decomposição da lignina, pectina e à degradação principal da celulose. Como pode ser observado na Tabela 1, os valores de Ea da amostra M variaram de 18,18 kJ mol⁻¹ até 11,23 kJ mol⁻¹, já L apresentou uma variação de 164,40 kJ mol⁻¹ a 248,99 kJ mol⁻¹, sempre crescente contrário as oscilações ocorridas em M demonstrando que a decomposição da fração celulósica de M ocorre, majoritariamente, em valores de α entre 0,40 e 0,50 (Çepelio *et al.*, 2018). No conjunto das amostras verifica-se que, ML11 e LM13 foram as que apresentaram maiores valores de Ea com decomposição majoritária da celulose ocorrendo em $\alpha = 0,40$ (Cai *et al.*, 2018), tendo valores próximos entre eles 244,96 e 249,44 kJ mol⁻¹ respectivamente. Quando comparado esses valores com as amostras puras, nessa mesma faixa, verificamos baixa energia de ativação. Para valores de $0,6 < \alpha < 0,90$ ocorre o maior percentual de degradação do carbonato de cálcio corroborando com os resultados de DSC. A partir deste ponto, é observado um decréscimo da energia de ativação para o precursor M e para as amostras LM12 e LM13 evidenciando o término do processo de pirólise dos constituintes lignocelulósicos (Yildiz *et al.*, 2015).

Os resultados para o fator pré-exponencial (A), Tabela 2, mostram variações em uma ampla faixa de conversão para todas as amostras. Os baixos valores do fator pré-exponencial ($A < 10^9$ s⁻¹) evidenciados principalmente por M, ML12 e ML13 indicaram a existência de reações superficiais. Por outro lado, os altos valores de A ($A \geq 10^9$ s⁻¹), principalmente atribuídos à amostra ML11 e LM13, indicam a formação de um complexo ativado simples, que demanda maior taxa de colisões moleculares (Oliveira, 2017).

Tabela 2- Fatores pré-exponenciais para os precursores M, L e amostras ML11, ML12, ML13, LM12 e LM13.

A (s ⁻¹)							
α	M	L	ML11	ML12	ML13	LM12	LM13
0,40	$7,39 \cdot 10^2$	$1,21 \cdot 10^7$	$2,06 \cdot 10^{18}$	$4,88 \cdot 10^{-1}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$6,01 \cdot 10^4$	$2,76 \cdot 10^{28}$
0,70	$6,61 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^9$	$2,95 \cdot 10^9$	$1,18 \cdot 10^6$	$4,24 \cdot 10^4$	$8,99 \cdot 10^{-6}$	$5,73 \cdot 10^{-7}$
0,90	$1,97 \cdot 10^{-5}$	$3,60 \cdot 10^9$	$3,65 \cdot 10^{92}$	$3,16 \cdot 10^5$	$5,51 \cdot 10^4$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-8}$

Os resultados de E_a , podem ser comparados com os valores das entalpias (ΔH) apresentados na Tabela 3, revelando que a energia consumida pelas amostras ML, durante o processo de pirólise, dependem das proporções empregadas e das etapas de decomposição que favorecem o processo. Este resultado está de acordo com os estudos de Maia e Morais (2016) e reflete que a formação de complexos ativados é favorecida, indicando a existência de uma menor barreira de energia potencial. Os elevados valores de ΔH na fase inicial de decomposição indicam o favorecimento da penetração do carbonato de cálcio na estrutura fibrosa da casca do maracujá amarelo pelo emprego da técnica *squeeze-flow*, por meio de pontes de cálcio intermoleculares, sendo capazes de estabelecer interações entre as moléculas de pectina com espécies externas demandando assim, uma maior quantidade de energia para decompor o material, tornando-o mais resistente à degradação térmica (Coelho, 2008).

Tabela 3 - ΔH para os precursores M, L e amostras ML11, ML12 e ML13 em diversas frações de conversão

ΔH (kJ mol ⁻¹)								
α	M	L	ML11	ML12	ML13	ML13	LM12	LM13
0,10	70,01	5,09	64,57	188,91	73,62	64,57	29,80	61,24
0,20	116,26	103,01	284,95	125,46	81,65	284,95	89,04	182,60
0,30	13,73	156,44	224,09	96,03	36,84	224,09	83,81	282,26
0,40	64,15	188,27	239,95	42,51	26,67	239,95	86,95	244,57
0,50	84,93	208,15	43,01	91,71	85,47	43,01	25,71	243,91
0,60	5,94	226,48	37,62	163,49	133,70	37,62	-4,97	63,64
0,70	3,10	237,80	236,96	177,06	148,24	236,96	-4,73	27,85
0,80	69,24	249,34	205,48	185,33	158,56	205,48	17,05	42,99
0,90	17,45	245,49	187,45	171,50	155,19	187,45	6,72	71,83

Os valores de ΔH para a amostra L aumentara à medida que aumentou o percentual de decomposição, mantendo uma baixa variação entre 0,60 e 0,90 (Mahadevan *et al.*, 2016) evidenciando a alta demanda energética para decomposição do carbonato de cálcio como indicado pelos valores de E_a . As amostras ML11 e ML13 apresentaram um aumento abrupto do valor de ΔH quando α variou de 0,10 a 0,20, mantendo-se acima de 220 kJ mol⁻¹ até a taxa de decomposição alcançar valores próximos de 40% ($\alpha=0,40$), indicando uma menor susceptibilidade à reação de decomposição (Wang *et al.*, 2016). Observando o calor de reação na amostra L verificamos que valores de $\alpha > 0,60$, indicam a decomposição majoritária de carbonato de cálcio.

Ao compararmos o conjunto de amostras com aumento na proporcionalidade de L, verificamos que a amostra ML12, ocorre um decréscimo dos valores de ΔH na faixa dentro do intervalo $0,10 < \alpha < 0,40$, evidenciando que uma maior proporção de L leva a inserção de quantidade, em excesso, de carbonato de cálcio e, conseqüentemente, de íons cálcio (Wang and Luo, 2016). A proximidade dos valores de ΔH para a faixa compreendida entre 0,3 e 0,5, indicam a ocorrência da decomposição da celulose nessa extensão. A celulose presente em LM13 sofreu decomposição na mesma faixa apresentada pela amostra M, porém, demandando superior quantidade de energia. Isso indica que a penetração de L nas fibras de M, por meio da técnica *squeeze-flow*, gerou maior interação entre os constituintes da mistura, sendo causada pelo estabelecimento de um número maior de pontes de cálcio entre as moléculas de pectina, tornando o material mais resistente à degradação térmica (Oliveira, 2017).

4. Conclusões

O emprego da técnica *squeeze-flow* proporcionou a produção de novos materiais, com propriedades melhoradas, a partir da utilização de diferentes proporções entre a casca do maracujá amarelo (material poroso) e a concha da *Lucina pectinata* (material rígido) de acordo com as caracterizações realizadas. A diminuição da energia de ativação nas amostras LM12 e ML13 sugere a diminuição da estabilidade térmica desses materiais, gerando a possibilidade de utilizá-los em processos termoquímicos, uma vez que a diminuição da energia de ativação faz com que menor quantidade de calor provoque rupturas e recombinações de ligações químicas, fracionando assim a estrutura molecular da biomassa e liberando compostos orgânicos dos mais diversos tipos que podem ser utilizados como combustíveis ou insumos químicos. O enriquecimento das biomassas foi favorecido na sequência das amostras ML11, LM13 e ML12. O aumento da estabilidade térmica, associado à grande quantidade de grupos aniônicos disponíveis para interagirem com espécies químicas em meio aquoso, permite a utilização destes materiais como bioadsorvente na remoção de metais bioacumulativos e/ou corantes de efluentes industriais na seguinte ordem LM13 > LM12 > ML11 > ML12 > ML13.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UNEB e ao PGQA pela infraestrutura concedida e as agências de fomento CAPES e FAPESB pela assistência financeira.

Referências

- ABRELPE (2020), Panoramas dos Resíduos Sólidos no Brasil, Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Disponível em: < <https://abrelpe.org.br/panorama/> >. Acesso em: 09/10/2021
- Álvarez, A., Pizarro, C., García, R., Bueno, J.L., Lavín, A.G. (2016). Determination of kinetic parameters for biomass combustion. *Bioresour. Technol.*, 216, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.039>
- Barros, I.S et al. (2019). Physical–chemical and microstructural study of shells of the *Lucina Pectinata* species. *J Therm Anal Calorim.* 138, 869–878. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08272-y>
- Brasil. (2017). Política Nacional de Resíduos Sólidos Lei n. 12.305, 2 de agosto de 2010. Ano base: 2010.
- Cai, J., Xu, D., Dong, Z., Yu, X., Yang, Y., Banks, S.W., Bridgwater, A. V. (2018). Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. *Renew. Sustain. Energy*, 82, 2705–2715. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.113>

- Carvalho, M. S., & Virgens, C. F. (2018). Effect of alkaline treatment on the fruit peel of *Pachira aquatic Aubl.*: Physico-chemical evaluation and characterization. *Microchemical Journal*, 143, 410-415. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.021>
- Çepelio, Ö., Mutlu, İ., Yaman, S., Haykiri-acma, H. (2018). Activation energy prediction of biomass wastes based on different neural network topologies. *Fuel*, 220, 535–545. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.045>
- Coelho, M. T. (2008). *Pectina: Características e Aplicações em Alimentos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil.
- Fernandes, F. H. A., Santana, C. P., Santos, L.S., Correia, L.P., Conceição, M. M., Macêdo, R.U., Medeiros, A.C.D. (2013). Characterization of dried extract of medicinal plant by DSC and analytical techniques. *J Therm Anal Calorim*, 113, 443–447.
- Florian, H, Ortega, F., Zhou, L. Comparison of methods for thermal analysis: Application to PEEK and a composite PEEK+CF. (2015). *Journal of Fire Sciences*. 33: 232–246.
- Garcia, A., Spim, J. A. E dos Santos, C. A. (2012). *Ensaio dos Materiais*. LTC.
- Garcia, D. P. et al. (2016). Decomposição térmica de pellets de madeira por TGA. *Holos*.
- Guleria, A., Kumari, G., Limac, E. (2020) Cellulose-g-poly- (acrylamide-co-acrylic acid) polymeric bioadsorbent for the removal of toxic inorganic pollutants from wastewaters, *Carbohydrate Polymers*, 228: 115396.
- Hannah, R. W., Swinehart, J. S. (2011). *Experiments in techniques of infrared spectroscopy*. Perkin Elmer corporation, University of Minnesota, 95.
- Haque, A.N.M.A., Zhang, Y. & Naebe, M. A review on lignocellulose/poly (vinyl alcohol) composites: cleaner approaches for greener materials. *Cellulose* 28, 10741–10764 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04234-6>
- Hu, M., Chen, Z., Wang, S., Guo, D., Ma, C., Zhou, Y., Chen, J., Laghari, M., Fazal, S., Xiao, B., Zhang, B., Ma, S. (2016). Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser-Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. *Energy Convers. Manag.*, 118, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.058>
- Jacques, R. A., Lima, C. E., Dias, S. L. P., Mazzocato, A. C., Pavan, F. A. (2007). Casca de maracujá-amarelo como biossorbente para remoção de Cr (III) e Pb (II) a partir de solução aquosa. *Separation and Purification Technology*, 57 (1), 193-198. doi: 10.1016 / j.seppur.2007.01.018
- Larabi, C., Al Maksoud, W., Szeto, K.C., Roubaud, A., Castelli, P., Santini, C.C., Walter, J.J. (2013). Thermal decomposition of lignocellulosic biomass in the presence of acid catalysts. *Bioresour. Technol.*, 148, 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.070>
- Mahadevan, R., Adhikari, S., Shakya, R., Wang, K., Dayton, D., Lehrich, M. (2016). Effect of alkali and alkaline earth metals on in-situ catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: a microreactor study. *Energy Fuels*. 2016, 30:3045–56.
- Maia, A. A. D., De Moraes, L. C. (2016). Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. *Bioresource Technology*, 204(0): 157-163.
- Majhi, A. et al. (2015). Analysis of squeeze flow of fluids between solid and porous surfaces. *International Journal of Multiphase Flow*, 68, 93–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2014.10.007>
- Mota, A. M. (2019). Emprego da técnica squeeze-flow para produção de bioadsorbente partindo da casca da *Passiflora edulis f. falvicarpa* com a concha da *Lucina pectinata*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado da Bahia, Salvador, BA, Brasil.
- Oliveira, U. C. (2017). Estudo cinético do composto formado entre o óxido de zircônio e a *Passiflora edulis f flavicarpa*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado da Bahia, Salvador, BA, Brasil.
- Orava, J., Greer, A. (2015). Kissinger method applied to the crystallization of glass-forming liquids: Regimes revealed by ultra-fast-heating calorimetry. *Thermochimica Acta*, 603: 63–68.

Pavan, F. A. et al. (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 703-712.

Produção agrícola municipal: culturas temporárias e permanentes / IBGE. v. 42, p.1-57, Rio de Janeiro 2020. Disponível em < <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/maracuja/br> >

Ramírez, J. A. A. et al. (2017). Simple citric acid-catalyzed surface esterification of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*. 157, 1358-1364.

Salama, A., Ragab, E., Medhat, E., Iriczalli, C., Vincenzo, G. (2021). "Cellulose – Silver Composites Materials: Preparation and Applications" *Biomolecules*. 11: 1684. <https://doi.org/10.3390/biom11111684>.

Santana, A.J., dos Santos, W. N. L., Silva, L. O. B., & das Virgens, C. F. (2016). Removal of mercury (II) ions in aqueous solution using the peel biomass of *Pachira aquatica* Aubl: kinetics and adsorption equilibrium studies. *Environmental Monitoring and Assessment* 188(5). <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5266-7>

Suppapruek, P., Sittatrakul, A., Lerdwijitjarud, W. (2021). Effect of Chelating Agents on Removal of Heavy Metal Cations of Cellulose-based Ion Exchange Resins from Water Hyacinth Matcharee: 1Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom. 73000. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202130202020>.

Wang, S., Lin, H., Zhang, L., Dai, G., Zhao, Y., Wang, X. (2016). Structural characterization and pyrolysis behavior of cellulose and hemicellulose isolated from softwood *Pinus armandii* Franch. *Energy Fuels*, 30:5721–8.

Wang, S., Luo, Z. (2016). *Pyrolysis of biomass*. Berlin, Boston: De Gruyter.

Xiang, Y., Xiang, Y., Wang, L. (2016). Thermal decomposition kinetic of hybrid poplar sawdust as biomass to biofuel. *J. Environ. Chem.Eng*, 4, 3303–3308. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.07.009>

Yang, H., et al. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781–1788.

Yildiz, G., Ronsse, F., Venderbosch, R., van Duren, R., Kersten, S. R. A., Prins, W. (2015). Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood. *Appl Catal B Environ*, 168, 203–11.

Zhang, X., Yang, W., Dong, C. (2013). Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 104, 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.015>

Zhao, B., Jiang, H., Lin, Z., Xu, S., Xie, J., Zhang, A. (2019). Preparation of acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions, *Carbohydrate Polymers*, 224: 115022