

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS EM RESÍDUO ORIUNDO
CULTIVO DO MILHO**

Autora: Simone Santana de Freitas

Orientadores: Prof^a. Denise Santos Ruzene, Dr^a.

Prof. Daniel Pereira da Silva, Dr.

ARACAJU, SE - BRASIL

SETEMBRO/2011

AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS EM RESÍDUO ORIUNDO DO
CULTIVO DO MILHO

Simone Santana de Freitas

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Denise Santos Ruzene, Dr^a.

Daniel Pereira da Silva, Dr.

Adilson Roberto Gonçalves, Dr.

Álvaro Silva Lima, Dr.

ARACAJU, SE - BRASIL

SETEMBRO/2011

F862a Freitas, Simone Santana de

Avaliação de pré-tratamentos em resíduo oriundo do cultivo do milho. / Simone Santana de Freitas; Orientadores: Denise Santos Ruzene, Daniel Pereira da Silva. – Aracaju, 2011.

59p. : il
Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). – Universidade Tiradentes, 2013

1. Resíduos agroindustriais. 2. Materiais lignocelulósicos. 3. Sabugo de milho.
4. Pré-tratamento. 5. Engenharia de processos. 6. Biotecnologia. I. Ruzene, Denise Santos (orient.) II. Silva, Daniel Prereira (orient.). III. Universidade . Tiradentes. IV. Título.

CDU: 504:577.1

“Agradeço a todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar... As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.”

Francisco Cândido Xavier

AGRADECIMENTOS

A minha família e amigos pela compreensão da minha ausência.

Aos meus orientadores Denise e Daniel pelos ensinamentos.

Ao ITP pela disponibilidade da infraestrutura.

As novas amigas conquistadas e as reforçadas nestes dois anos de curso, Josy, Juciara, Leila e Otávio. E a amiga de longa jornada, Marluce. Agradeço pelo apoio emocional e companheirismo, assim como o apoio operacional nas noites e finais de semana em que me ajudaram a realizar os experimentos.

Aos alunos de iniciação científica: Juliana, Wendel, Marcel, Filipe e Edmundo.

Ao Prof. Álvaro, por ter sido uma Luz incentivadora para que eu entrasse e concluísse o Mestrado.

Aos demais amigos e colegas de Mestrado pelo apoio no caminho percorrido.

Ao Professor Dr. Adilson Roberto Gonçalves, às técnicas Cibele Oliveira e Caroline Jackson da Universidade de São Paulo/USP-Lorena e ao Professor Dr. José Antonio Teixeira da Universidade do Minho - Portugal, pelo apoio nas análises.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que essa etapa da minha vida fosse realizada.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS EM RESÍDUO ORIUNDO DO CULTIVO DO MILHO

Visando contribuir para a melhoria das condições ambientais pela eliminação dos resíduos agrícolas/agroindustriais, bem como proporcionar a formação de uma linha de pesquisa com propósito de captar e disseminar informações técnicas e tecnológicas agregando maior valor nestes subprodutos ou resíduos é que o presente trabalho foi realizado. Deste modo, o sabugo de milho *in natura* foi submetido a dois diferentes processos de pré-tratamento para a extração das hemiceluloses com posterior extração da lignina. No primeiro deles (extração alcalina), a melhor condição encontrada entre as condições estudadas foi a de 0,75 mol/L de hidróxido de sódio, 55°C e 120 min. Essa condição foi escolhida por apresentar uma boa relação entre condições brandas de processo e valor obtido de extração de hemiceluloses, próximo a 60%. No segundo pré-tratamento (auto-hidrólise) a melhor condição encontrada foi de 30 min e 185°C. Essa condição foi escolhida por apresentar uma melhor relação entre as condições de processo e a porcentagem de hemicelulose extraída (20%), uma vez que com o aumento da temperatura de 165 a 185°C a porcentagem de hemiceluloses extraídas não apresentou valores muito maiores que o anteriormente encontrados. Os resíduos pré-tratados obtidos em ambos os pré-tratamentos foi então usado para a retirada da lignina sendo concluído, dentro das condições experimentais deste trabalho, que o processo de extração alcalina extraiu maior quantidade de hemicelulose (48,2%) com elevada degradação de celulose quando comparado ao método de auto-hidrólise. Por outro lado, o método de auto-hidrólise possui baixa capacidade de extração de hemiceluloses (11,7%), mantendo, entretanto preservadas os demais constituintes para as etapas subsequentes.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, materiais lignocelulósicos, sabugo de milho.

Abstract of the Dissertation presented to the Process Engineering Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering

AVALIATION OF PRE-TREATMENTS IN CROP RESIDUES

To contribute to the improvement of environmental conditions for the disposal of agricultural / agroindustrial as well as providing the formation of a research line with the purpose of capturing and disseminating technology and technical information adding more value in these by-products or waste is that the present work was performed. Thus, the *in natura* corn cob was used in two different pre-treatment processes for extraction of hemicellulose with subsequent extraction from the lignin. In the first (alkaline extraction), the best condition found among the evaluated conditions was that of 0.75 mol/L sodium hydroxide, 55°C and 120 min. This condition was chosen because it has a good relationship between mild conditions and value from extraction of hemicelluloses, close to 60%. In the second pre-treatment (autohydrolysis) the best condition found was 30 min and 185°C. This condition was chosen because it has a better relationship between the process conditions and the value of extracted hemicellulose (20%), since with increasing temperature from 165 to 185°C the hemicelluloses extracted values were not larger than the previously encountered. The residues obtained pre-treated in both pre-treatments were then used to remove the lignin. In conclusion, and within the experimental conditions, the process of alkaline extraction of hemicellulose extracted greater amount (48.2%) with high breakdown cellulose compared to the method of autohydrolysis. On the other hand, the method of autohydrolysis has a low capacity to extract hemicelluloses (11.7%), while keeping the other constituents preserved for subsequent steps.

Keywords: Agroindustrial residue, lignocellulosic materials, corn cob.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	03
2.1 Objetivo Geral	03
2.2 Objetivos Específicos	03
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1 Bioenergia	04
3.2 Biomassas	05
3.3 Materiais Lignocelulósicos	06
3.4 Biorrefinaria	07
3.4.1 Composição Química dos Materiais Lignocelulósicos	07
3.4.1.1 Celulose	09
3.4.1.2 Hemiceluloses	09
3.4.1.3 Lignina	10
3.5 Milho	13
3.5.1 Resíduos do Cultivo do Milho	16
3.5.1.1 Sabugo de Milho	16
3.6 Pré-tratamento dos Materiais Lignocelulósicos	18
3.6.1 Fracionamento dos Materiais Lignocelulósicos	18
3.6.2 Hidrólise Ácida	19
3.6.2.1 Hidrólise com Ácidos Concentrados	19

3.6.2.2 Hidrólise com Ácidos Diluídos _____	20
3.6.3 Hidrólise Enzimática _____	21
3.6.4 Tratamento Hidrotérmico _____	21
3.6.4.1 Auto-hidrólise _____	21
3.6.5 Extração Alcalina _____	22
3.6.6 Deslignificação _____	22
3.6.6.1 Deslignificação <i>Kraft</i> _____	22
3.6.6.2 Deslignificação <i>Organosolv</i> _____	23
4. METODOLOGIA _____	25
4.1 Matéria-prima: Sabugo de Milho _____	25
4.2 Metodologia de Caracterização Química _____	25
4.2.1 Hidrólise Ácida _____	25
4.2.2 Determinação de Lignina Insolúvel (Lignina <i>Klason</i>) _____	25
4.2.3 Determinação da Lignina Solúvel _____	26
4.2.4 Determinação da Lignina Total _____	26
4.2.5 Determinação de Carboidratos e Ácidos Orgânicos por CLAE _____	26
4.2.6 Determinação de Hidroximetilfurfural e Furfural _____	26
4.3 Avaliação do Pré-tratamento para a Fracionamento das Frações Lignocelulósicas _____	27
4.3.1 Pré-tratamento para a Extração das Hemiceluloses: Extração Alcalina _____	27
4.3.1.1 Aumento de Escala - Extração Alcalina _____	27
4.3.2 Pré-tratamento para a Extração das Hemiceluloses: Auto-hidrólise _____	28
4.3.2.1 Aumento de Escala – Auto-hidrólise _____	28
4.3.3 Pré-tratamento para Extração da Lignina: Deslignificação <i>Organosolv</i> _____	28
4.3.4 Rendimento Mássico _____	29

4.3.5	Determinação de Açúcares na Pós-hidrólise _____	29
4.3.6	Determinação de Lignina Solúvel na Pós-hidrólise _____	29
4.3.7	Obtenção da Lignina do Processo <i>Organosolv</i> - Licor Negro _____	29
4.4	Metodologia de Caracterização Física _____	32
4.4.1	Análise Termogravimétrica (TGA) _____	32
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) _____	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	33
5.1	Composição Química da Matéria-prima: Sabugo de Milho _____	33
5.2	Pré-tratamento para Extração das Hemiceluloses: Extração Alcalina _____	34
5.3	Extração Alcalina – Deslignificação <i>Organosolv</i> _____	40
5.4	Pré-tratamento para Extração das Hemiceluloses: Auto-hidrólise _____	41
5.5	Extração Auto-hidrólise – Deslignificação <i>Organosolv</i> _____	44
5.6	Análise Termogravimétrica (TGA) _____	46
5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) _____	49
6.	CONCLUSÃO _____	50
7.	REFERENCIAS _____	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estrutura da celulose, parte central da cadeia molecular	9
Figura 2.	Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes: Xyl = 1,4-D-xilopiranoose; Ara = L-arabinofuranose; Ac = acetil; (4-Me)-GlcA = ácido (4-O-metil)-D-glucopiranoose; FA = ácido ferúlico; DDFA = ácido desidroferúlico	10
Figura 3.	Precusores da biossíntese da lignina	11
Figura 4.	Estrutura da lignina de madeira (<i>Picea abies</i>) proposta por Adler	11
Figura 5.	Associação entre as três frações principais (celulose, hemicelulose e lignina) da parede vegetal	12
Figura 6.	Esquema da associação celulose-hemicelulose-lignina na parede celular vegetal: (A) vista transversal e (B) vista longitudinal (FENGEL e WEGENER, 1989; HIGUCHI, 1985). Ligações - PL = ligações poliose – lignina.	12
Figura 7.	Produção mundial anual de milho.	15
Figura 8.	Aplicação usual mundial do milho.	15
Figura 9.	Componentes externos do sabugo de milho	17
Figura 10.	Percentuais dos componentes externos do sabugo do milho.	17
Figura 11.	Fluxograma do pré-tratamento por extração alcalina.	30
Figura 12.	Fluxograma do pré-tratamento por auto-hidrólise	31
Figura 13.	Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 30°C por 60 min.	35
Figura 14.	Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 30°C por 120 min.	35
Figura 15.	Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 30°C por 180 min.	36
Figura 16.	Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 42,5°C por 60 min.	36
Figura 17.	Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 42,5°C por 120 min.	37

Figura 18.	Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 42,5°C por 180 min.	37
Figura 19.	Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 55°C por 60 min.	37
Figura 20.	Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 55°C por 120 min.	38
Figura 21.	Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 55°C por 180 min.	38
Figura 22.	Composição química do licor obtido após pré-tratamento por auto-hidrólise a 165°C em função do tempo.	42
Figura 23.	Composição química do licor obtido após pré-tratamento por auto-hidrólise a 175°C em função do tempo.	42
Figura 24.	Composição química do licor obtido após pré-tratamento por auto-hidrólise a 185°C em função do tempo.	42
Figura 25.	Curvas TGA de Sabugo de milho <i>in natura</i> (—), pós tratados por extração alcalina (—), pós tratados por extração alcalina e deslignificação (—) e lignina obtida pós extração alcalina e deslignificação (—).	48
Figura 26.	Curvas TGA de sabugo de milho <i>in natura</i> (—), pós tratados por auto-hidrólise (—), pós tratados por auto-hidrólise e deslignificação (—) e lignina obtida pós auto-hidrólise e deslignificação (—).	49
Figura 27.	Microscopia eletrônica de varredura do sabugo de milho <i>in natura</i> (A) e do tratado na auto-hidrólise a 185°C e 30 min (B) (magnitude, X 100).	50

LISTA DE TABELA

Tabela 1.	Composição química média de alguns materiais lignocelulósicos.	8
Tabela 2.	Principais características dos polissacarídeos da biomassa lignocelulósica	13
Tabela 3.	Principais Produtores de Milho no Mundo, 2002-2008	14
Tabela 4.	Solventes orgânicos, catalisadores e materiais lignocelulósicos que podem ser usados na deslignificação <i>organosolv</i>	24
Tabela 5.	Composição química do sabugo de milho usada neste trabalho.	33
Tabela 6.	Composição química da fração sólida obtida após pré-tratamento por extração alcalina (0,75 mol/L de NaOH, 55°C e 120 min) em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).	39
Tabela 7.	Composição química da fração líquida obtida após pré-tratamento por extração alcalina (0,75 mol/L de NaOH, 55°C e 120 min) em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).	40
Tabela 8.	Composição química da fração sólida obtida após processo de deslignificação <i>organosolv</i> realizado na fração sólida proveniente do pré-tratamento de extração alcalina (0,75 mol/L de NaOH, 55°C e 120 min) em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).	41
Tabela 9.	Composição química da fração sólida obtida após pré-tratamento por auto-hidrólise em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).	43
Tabela 10.	Composição química da fração líquida após pré-tratamento por auto-hidrólise em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).	44
Tabela 11.	Composição química da fração sólida obtida após processo de deslignificação <i>organosolv</i> realizado na fração sólida proveniente do pré-tratamento por auto-hidrólise em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).	45
Tabela 12.	Características da degradação do sabugo de milho e das amostras após pré-tratamento alcalino e deslignificação <i>organosolv</i> .	48
Tabela 13.	Características da degradação do sabugo de milho e das amostras após pré-tratamento de auto-hidrólise e deslignificação <i>organosolv</i> .	49

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e o crescimento demográfico têm como consequência o aumento da demanda energética. Entretanto, os recursos energéticos convencionais, tais como combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), não conseguem atender a essa demanda.

O sistema energético internacional é na atualidade fortemente dependente desses combustíveis fósseis, correspondendo a cerca de 80% do consumo mundial de energia, o qual apresentava um crescimento anual de cerca de 2% (média em 20 anos), e que nos últimos cinco anos cresceu em média 3,1% ao ano. Contudo, esta situação requer mudanças não só pela exaustão gradativa das reservas de combustíveis fósseis, como também pelos efeitos negativos ao meio ambiente, decorrentes do seu uso, dentre os quais recebe destaque o aquecimento global (GOLDEMBERG *et al.*, 2008).

Com isso, vem crescendo a busca por alternativa energética ao petróleo. Nesta busca, o uso da biomassa recebe destaque, seja para produção de combustíveis de primeira ou de segunda geração, como também para a produção de outros subprodutos (SUN e CHENG, 2002).

O uso da biomassa como fontes de energias alternativas tem muitas vantagens, tais como a contribuição para a redução da emissão de CO₂; uma mais baixa dependência na importação do petróleo para países não produtores; novas oportunidades de empregos e desenvolvimento das comunidades rurais; disponibilidade de diversos tipos de biomassa; biodegradabilidade e contribuição para a sustentabilidade.

O Brasil recebe destaque no uso da biomassa para geração de energia, isso ocorre devido à sua experiência com a implantação do Proálcool na década de 1970. No entanto, é necessário ter processos economicamente viáveis, os quais produzem combustíveis biológicos e/ou biotecnológicos competitivos frente aos combustíveis fósseis.

A utilização desses recursos renováveis é na atualidade assunto de grande interesse industrial, em especial das agroindústrias, devido à produção de milhões de toneladas/ano de resíduos (GARROTE *et al.*, 2001). Em geral, esses resíduos, também denominados materiais lignocelulósicos, são usados como adubo para a próxima safra, ração animal ou mesmo queimados para gerar energia.

Apesar de alguns desses materiais lignocelulósicos serem usados, como por exemplo, na combustão, a abundante disponibilidade e a natureza lignocelulósica tornam esses substratos ideais para melhoramento de processos químicos e/ou microbianos (GONÇALVES *et al.*, 2005; FENGEL e WEGENER, 1989).

Dentre os resíduos agroindustriais lignocelulósicos de maior importância, destacam-se: bagaço e palha de cana-de-açúcar, sabugo e palha de milho; palhas de trigo e de arroz; restos de madeira processada e restos de resíduos baseados em papel (BON *et al.*, 2008).

No caso específico dos resíduos provenientes do cultivo do milho, foi constatado um aumento considerável nas quantidades obtidas, dado ao aumento da produção nos últimos anos. Como destaque, Sergipe foi um dos estados brasileiros de maior crescimento neste cultivo entre as safras de 2002 e 2008 (CIMILHO, 2009).

Apesar de serem biodegradáveis, os resíduos e subprodutos de natureza lignocelulósica pode constituir um problema ambiental de grande proporção, devido o acúmulo de resíduos sólidos provenientes do processamento agroindustrial. Por este motivo seu aproveitamento deve não só garantir a sustentabilidade do ponto de vista ambiental, como também a obtenção de produtos de maior valor agregado.

No contexto do aproveitamento dos materiais lignocelulósicos, surgiu o conceito de biorrefinaria, que visa o aproveitamento integrado de todos os componentes da biomassa vegetal, ou seja, torna passível a utilização de todos os componentes da biomassa. Numa biorrefinaria, por exemplo, os componentes da biomassa vegetal podem ser separados em diferentes frações: açúcares (provenientes dos polissacarídeos) e os compostos fenólicos (provenientes da lignina), obtendo assim produtos de maior valor agregado. Alguns exemplos de produtos que podem ser obtidos nas biorrefinarias são os biocombustíveis (etanol, biodiesel), glicerol, lipídeos, óleos, ácidos orgânicos, furfural, isopropanol, vitaminas, polímeros de açúcares e de proteínas, combustíveis intermediários como o carvão e briquetes. Outros produtos que podem ter grande importância para as biorrefinarias são os plásticos e agentes tensoativos biodegradáveis, polímeros específicos, novas fibras e enzimas (GRAVITIS e SUZUKI, 1999).

Uma das características das biorrefinarias está relacionada com o fato da biomassa vegetal ser constituída por diversas frações, de composição química variada, o que leva a importantes desafios em termos de pré-tratamentos, de modo a permitir a sua utilização de forma eficiente.

Visando contribuir para a melhoria das condições ambientais por meio da redução dos resíduos da agroindústria, bem como proporcionar a formação de uma linha de pesquisa com propósito de captar e disseminar informações técnicas e tecnológicas agregando maior valor nestes subprodutos ou resíduos é que o presente trabalho está sendo proposto.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo principal o pré-tratamento do resíduo oriundo do cultivo de milho para que possa ser aplicado de forma integral em processos químicos e/ou biotecnológicos.

2.2 Objetivos Específicos

- Pré-tratar o sabugo de milho por processo de extração alcalina (tratamento do material lignocelulósico com hidróxido de sódio em diferentes tempos e temperaturas);
- Pré-tratar o sabugo de milho por processo de auto-hidrólise (tratamento do material lignocelulósico com água em elevadas temperaturas e em diferentes tempos);
- Pré-tratar as frações resultantes da extração alcalina e auto-hidrólise (celulose-lignina) por processo de deslignificação (organosolv);
- Analisar a composição do sabugo de milho in natura e do material obtido nos pré-tratamentos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos surgiu grande interesse no desenvolvimento de tecnologias limpas que possibilitem a utilização de produtos aplicados a diferentes processos e que minimizem o impacto ambiental (JEGATHEESAN *et al.*, 2009). Na busca pela sustentabilidade, várias pesquisas e trabalhos na área envolvendo resíduos agroindustriais estão sendo realizados para garantir a preservação ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida à sociedade tais como: utilização destes resíduos como fertilizante; utilização como substrato para crescimento de fungos em biorreatores de fermentação em estado sólido; também são empregados na produção de fungos comestíveis e medicinais, além da obtenção de compostos bioativos, tais como novos antibióticos; produção de biocombustíveis, dentre outras.

Dentre as pesquisas, podemos dar destaque à utilização de fibras naturais de origem vegetal, materiais lignocelulósicos, em razão da enorme variedade de espécies que podem ser pesquisadas, em diferentes processos industriais e biotecnológicos. No entanto, este ainda é um assunto novo para o sabugo de milho, havendo restritas publicações no que diz respeito à biomassa lignocelulósica dos resíduos de milho e seus métodos de pré-tratamento por extração alcalina e auto-hidrólise.

3.1 Bioenergia

Com o crescimento populacional e com a industrialização, vem crescendo também a demanda energética mundial, atualmente é imprescindível, tanto do ponto de vista econômico como ao meio ambiente, a procura por abastecimento de energia renovável (TAN *et al.*, 2008). Assim, atualmente diferentes tipos de energia renovável estão sendo extensivamente pesquisados, dentre eles: solar, eólica, hidráulica e combustíveis biológicos.

Um aspecto importante da bioenergia é sua potencial contribuição para a solução de problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis. O alívio do efeito estufa é possível com o uso sustentável da biomassa como combustível e/ou sequestrador do carbono atmosférico. Desta maneira, o protocolo de Kyoto permite a emissão e a comercialização de créditos de carbono por meio de projetos de bioenergia, e mais recentemente, por meio das atividades do reflorestamento. O uso de biomassa como combustível que conduz a uma

redução considerável nas emissões de óxidos de enxofre e de nitrogênio (LORA e ANDRADE, 2009; FAAIJ, 2006).

O Brasil foi o primeiro país a adotar a bioenergia em larga escala com a implantação do Programa Nacional do Álcool – Proálcool, o qual foi estabelecido pelo Governo Federal através do Decreto nº 76.593, em 14 de novembro de 1975. Este programa foi responsável por diversos benefícios, como o desenvolvimento rural e a criação de um combustível que colaborava com a redução da poluição ambiental. Quanto ao petróleo, devido à grande instabilidade dos preços e fornecimento em virtude de forte dependência geopolítica, muitos países já estão considerando razoável e necessário, a curto e médio prazo, sua descentralização, com um constante investimento na obtenção de fontes renováveis de energia, como para a produção de etanol (ERNANDES, 2009).

3.2 Biomassa

A biomassa é uma fonte potencial de diversos produtos químicos de alto valor agregado, tais como açúcares e outros produtos, que podem ser obtidos por meio de tratamentos térmicos, químicos e/ou bioquímicos (KÜÇÜK e DEMIRBAS, 1997).

Os tipos de resíduos oriundos do uso da biomassa podem ser classificados em resíduos primários, secundários e terciários (HOOGWIJK *et al.*, 2003 *apud* FAAIJ, 2006):

- Resíduos Primários: sendo aqueles gerados durante a colheita, muitas vezes deixados no campo pós-colheita;
- Resíduos Secundários: produzidos durante o processamento da biomassa para a produção de alimento ou outros materiais;
- Resíduos Terciários: disponíveis somente após o uso principal do produto derivado da biomassa, como por exemplo, a madeira de demolição e/ou resíduos de produção de papel.

Muitos resíduos da biomassa têm aplicações úteis tais como a forragem, fertilizante e condicionador do solo, ou mesmo como matéria-prima. Assim, como o preço da biomassa e custos dos resíduos agroindustriais depende geralmente da demanda do mercado local, ou mesmo dos mercados internacionais para várias matérias-primas, sua disponibilidade pode variar em função do desenvolvimento do mercado, clima, dentre outros fatores (FAAIJ, 2006).

Entretanto, a biomassa utilizada para a geração de energia pode ocorrer de forma interligada a produção agrícola, seja esta de alimentos ou de outros produtos, tais como grãos para rações, madeira, fibras e flores. O uso de matérias-primas alternativas, tais como resíduos agroindustriais e/ou agrícolas vêm se mostrando como uma alternativa, além de não competir com a área nutricional (FALEIRO e FARIAS NETO, 2008).

3.3 Materiais Lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são os compostos mais abundantes do planeta, correspondendo a 50% da biomassa terrestre, podendo ser encontrados em diferentes tipos de biomassa (SARKO, 1997 *apud* BON *et al.*, 2008). Esses materiais são normalmente classificados, de acordo com a sua composição química, propriedades físicas, químicas e mecânicas, em três grupos principais (FENGEL e WEGENER, 1989):

- Materiais fibrosos do tipo madeira, que podem ser de origem resinosa (*gymnosperma*);
- Materiais fibrosos do tipo madeira, que podem ser de origem folhosas (*angyosperma*);
- Materiais não lenhosos que incluem principalmente materiais herbáceos como os materiais lignocelulósicos.

De acordo com a sua origem, os subprodutos e resíduos lignocelulósicos podem também ser classificados em:

- Florestais: gerados em florestas e os provenientes das indústrias de polpa de papel e de transformação de madeiras, incluindo aparas e serragem;
- Agrícolas: palhas, cascas, caules, e espigas de cereais;
- Agroindustriais: bagaços, polpa, cascas e sementes de frutos e vegetais;
- Urbanos: papéis, cartões e lixo doméstico constituídos principalmente por celulose.

Apesar de serem biodegradáveis, os resíduos e subprodutos de natureza lignocelulósica, pode constituir um problema ambiental de grande proporção, devido o acúmulo de resíduos sólidos provenientes do processamento agroindustrial, sendo que seu aproveitamento deve não só garantir a sustentabilidade do ponto de vista ambiental, como também a obtenção de produtos de maior valor agregado. Assim, no contexto do aproveitamento dos materiais lignocelulósicos, surgiu o conceito de biorrefinaria, que visa um

aproveitamento integrado de todos os componentes da biomassa vegetal, transformando os resíduos e subprodutos gerados de certo processo em matéria-prima para viabilidade de outro processo (GRAVITIS e SUZUKI, 1999).

3.4 Biorrefinaria

Numa biorrefinaria, os componentes da biomassa vegetal são separados em diferentes frações: açúcares (provenientes dos polissacarídeos) e os compostos fenólicos (provenientes da lignina). Esse processo tem o objetivo de obter produtos de maior valor agregado, maximizando o valor econômico da biomassa usada ao reduzir os custos de produção de resíduos (KAPARAJU *et al.*, 2009; GRAVITIS e SUZUKI, 1999).

Alguns exemplos de produtos que podem ser obtidos nas biorrefinarias são os biocombustíveis (etanol, biodiesel), ingredientes alimentares, químicos, produtos farmacêuticos, materiais para a construção e compósitos industriais complexo, glicerol, lipídeos, óleos, ácidos orgânicos, furfural, isopropanol, vitaminas, polímeros de açúcares e de proteínas além de combustíveis intermediários como o carvão e briquetes (GRAVITIS e SUZUKI, 1999).

Uma das características das biorrefinarias está relacionada com o fato da biomassa vegetal ser constituída por diversas frações, de composição química variada, o que leva a importantes desafios em termos de pré-tratamentos, permitindo a sua utilização de forma eficiente. Isto envolve oportunidades tecnológicas de natureza multidisciplinar, que vão desde a agricultura até os processos químicos e biológicos. Assim, o conceito de biorrefinaria pode ser visto de forma análoga aquele que se deu na indústria petroquímica, ou seja, no sentido de haver um aproveitamento integrado das diversas frações extrativas convertendo-as em outros produtos (KAPARAJU *et al.*, 2009; GRAVITIS e SUZUKI, 1999).

3.4.1 Composição Química dos Materiais Lignocelulósicos

Do ponto de vista químico, os componentes dos materiais lignocelulósicos podem ser classificados em componentes estruturais e extrativos (FENGEL e WEGENER, 1989):

- Componentes estruturais: a estrutura da parede celular tem como constituinte os componentes estruturais que são responsáveis pela forma das células e pela maior parte das propriedades físicas e químicas. São considerados como os constituintes

principais dos materiais lignocelulósicos, a celulose, hemicelulose e lignina, os quais requerem o uso de tratamentos químicos ou mecânicos para que ocorra sua remoção ou fracionamento, por intermédio da despolimerização ou solubilização parcial, com ou sem substancial alteração de suas propriedades e características pós-tratamento;

- Componentes extrativos: inclui grande variedade de compostos químicos, a maior parte de baixa massa molar. Os componentes inorgânicos (encontrados geralmente em pequena porcentagem) estão associados às cinzas, enquanto os componentes orgânicos podem ser facilmente removidos por meio da utilização de solventes com polaridade adequada, sem alteração significativa das características estruturais.

A biomassa lignocelulósica é composta em média por 23% de lignina, 40% de celulose e 33% de hemicelulose (GARROTE *et al.*, 2002). Apresentando em menores proporções resinas, taninos, ácidos graxos, fenóis, compostos nitrogenados (proteínas) e sais minerais (D'ALMEIDA, 1988 e WAYMAN e PAREKH, 1990 *apud* BON *et al.*, 2008). As composições químicas médias de alguns materiais lignocelulósicos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química média de alguns materiais lignocelulósicos.

Componentes	Materiais lignocelulósicos, Composição (%)						
	Sabugo de Milho	Palha de Trigo	Palha de Arroz	Bagaço de Cana	Semente de Algodão	Jornal	Lixo
Glicose	39,0	36,6	41,0	38,1	20,0	64,4	40,0
Manose	0,3	0,8	1,8	n.i.	2,1	16,6	8,0
Galactose	0,8	2,4	0,4	1,1	0,1	n.i.	n.i.
Xilose	14,8	19,2	14,8	23,3	4,6	4,6	13,0
Arabinose	3,2	2,4	4,5	2,5	2,3	0,5	2,0
Lignina	15,1	14,5	9,9	18,4	17,6	21,0	20,0
Cinzas	4,3	9,6	2,4	2,8	14,8	0,4	1,0
Proteína	4,0	3,0	n.i.	3,0	3,0	n.i.	n.i.

Legenda: n.i. = não informado.

Fonte: WAYMAN e PAREKH, 1990 *apud* BON *et al.*, 2008.

3.4.1.1 Celulose

A celulose é, geralmente, o principal constituinte dos materiais lignocelulósicos podendo representar entre 25-50% da sua massa. Formado por moléculas de anidro-glicose unidas por ligações do tipo β -(1,4) glicosídicas. A celulose é um polímero linear (parte amorfo e parte cristalino) de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, com um grau de polimerização variando entre 500-15.000 unidades, proporcionando assim um crescimento linear da cadeia macromolecular (Figura 1) (FENGEL e WEGENER, 1989).

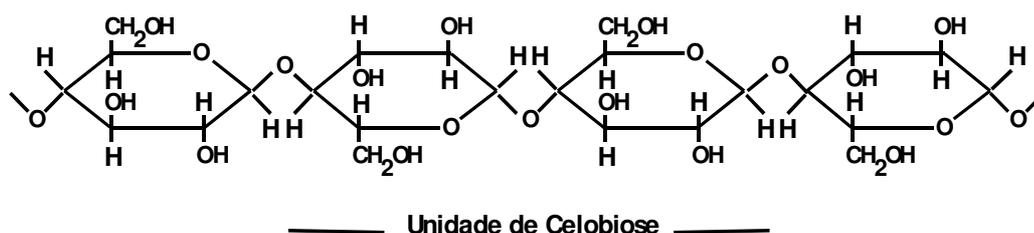


Figura 1. Estrutura da celulose, parte central da cadeia molecular

Fonte: FENGEL e WEGENER, 1989.

3.4.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses (ou polioses) fazem parte do segundo grupo de polissacarídeos mais abundantes na biosfera. Estão intimamente associadas à celulose na parede da célula vegetal e são compostas por diferentes unidades de açúcares formando cadeias ramificadas. Estas diferentes unidades de açúcares são compostas por: glicose, manose e galactose (hexoses) e xilose e arabinose (pentoses), podendo ainda apresentar quantidades variáveis de ácidos urônicos e desoxi-hexoses em alguns tipos de vegetais. As hemiceluloses apresentam-se na forma de homopolímeros (exemplo: xilana, formado por xilose) ou heteropolímeros (exemplo: glicomanana formado, por glicose e manose) (FENGEL e WEGENER, 1989). A Figura 2 mostra uma representação esquemática da composição das xilanas de gramíneas, estudada por McDougall *et al.*, (1993).

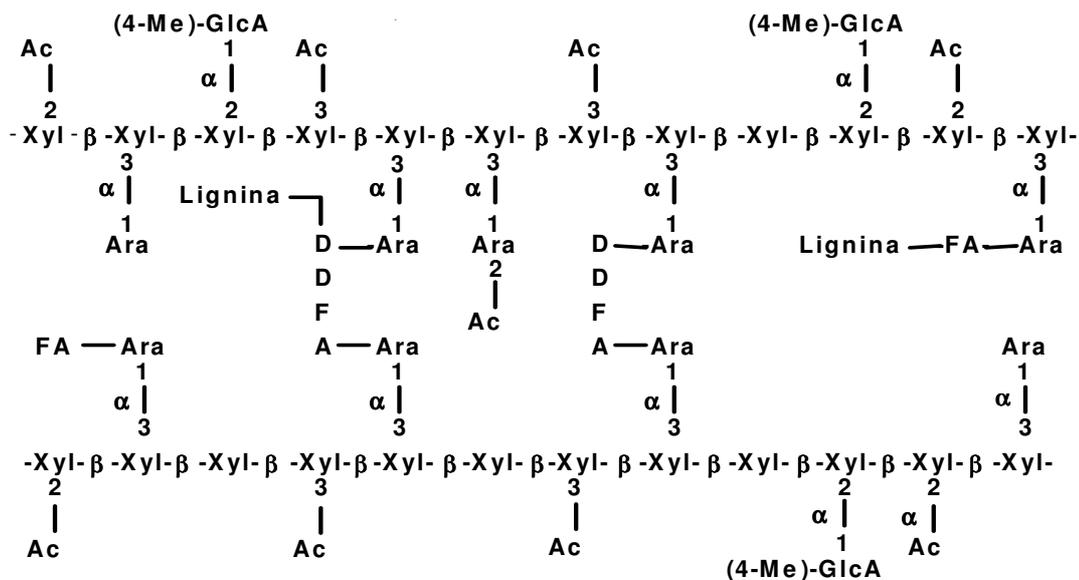


Figura 2. Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes: Xyl = 1,4-D-xilopiranosose; Ara = L-arabinofuranose; Ac = acetil; (4-Me)-GlcA = ácido (4-O-metil)-D-glucopiranosurônico; FA = ácido ferúlico; DDFA = ácido desidroferúlico
 Fonte: MCDOUGALL *et al.*, 1993.

As hemiceluloses estabelecem ligação entre a celulose e a lignina. São polissacarídeos de baixa massa molecular, variando de 100 – 200 unidades glicosídicas. Ao contrário da celulose, a estrutura das hemiceluloses não contém regiões cristalinas, sendo com isso mais susceptíveis a hidrólise química sobre condições mais brandas (JACOBSEN, 2000 e MALBURG *et al.*, 1992 *apud* BON *et al.*, 2008).

3.4.1.3 Lignina

A lignina, é uma macromolécula complexa, de massa molar elevada e de natureza polifenólica, correspondendo a aproximadamente 25% da biomassa fotossintética produzida anualmente no planeta, retendo 50% mais carbono que a celulose. É uma substância que vai sendo incorporada durante o crescimento do vegetal, e constitui-se basicamente de unidades fenilpropano formando uma macromolécula tridimensional e amorfa, representando de 20 a 30% da massa total do material lignocelulósico (FENGEL e WEGENER, 1989).

De acordo com Fengel e Wegener (1989), o acoplamento das unidades fenilpropano da lignina não ocorre de forma regular e repetitiva, o que é atribuído ao mecanismo da biossíntese que se processa por via radicalar a partir da reação de três diferentes álcoois

precursores: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 3). A Figura 4 mostra uma estrutura da lignina de madeira proposta por Adler.

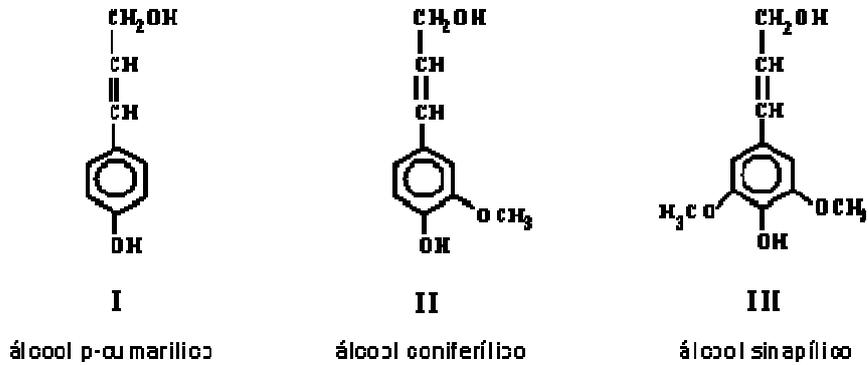


Figura 3. Precursores da biossíntese da lignina

Fonte: (FENGEL e WEGENER, 1989).

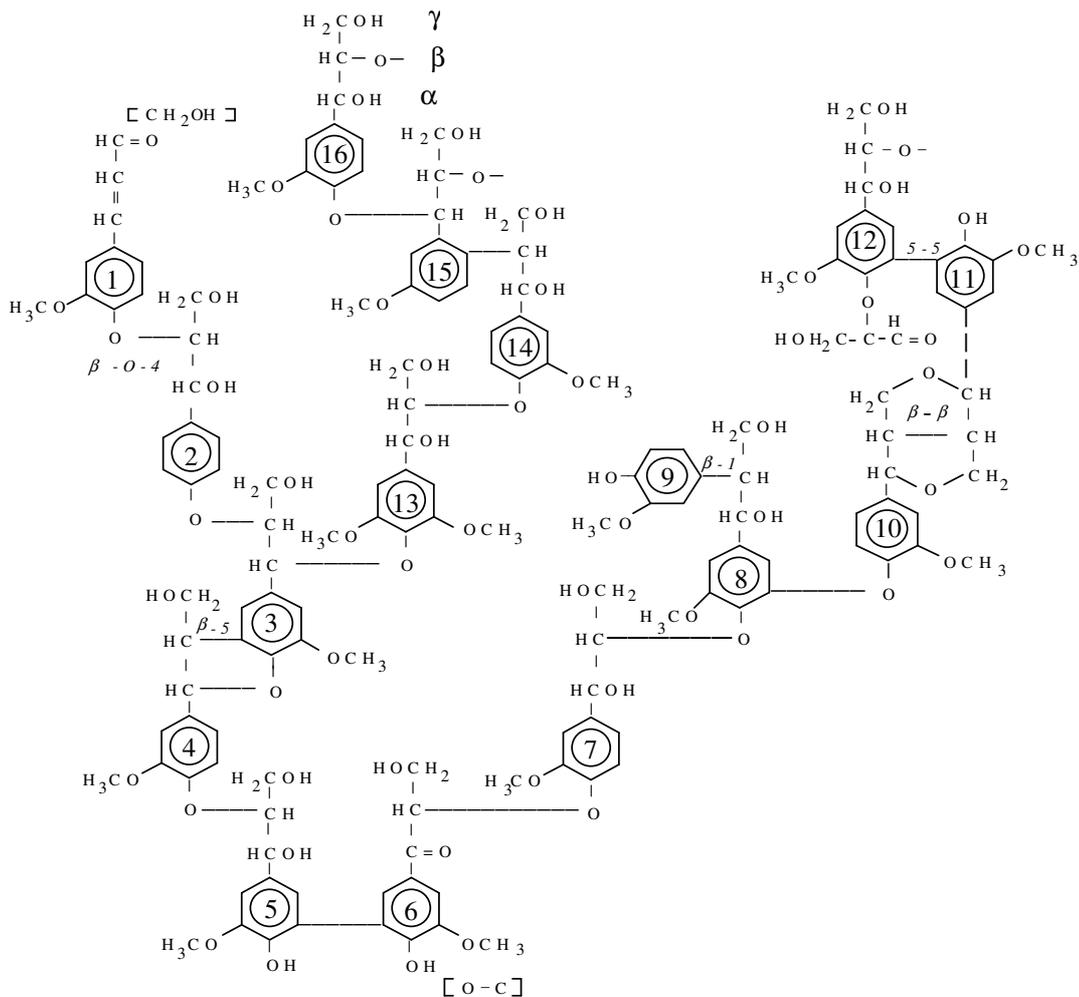


Figura 4. Estrutura da lignina de madeira (*Picea abies*) proposta por Adler

Fonte: FENGEL e WEGENER, 1989.

Deste modo, as Figuras 5 e 6 apresentam o esquema da associação entre a celulose, hemicelulose e lignina. A celulose existe na forma de microfibrilas e os microcapilares que circundam a armação da parede celular são preenchidos com hemicelulose e lignina. A Figura 6A mostra a vista transversal, isso ocorre quando a seção é perpendicular ao eixo longitudinal da fibra e a Figura 6B mostra a vista longitudinal em relação ao comprimento da fibra (FENGEL e WEGENER, 1989; HIGUCHI, 1985).

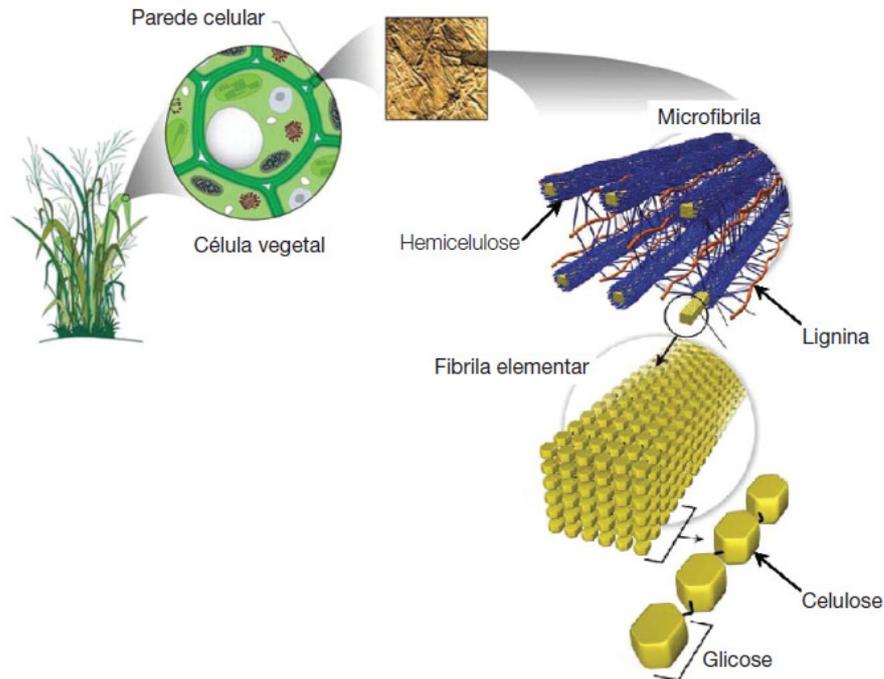


Figura 5. Associação entre as três frações principais (celulose, hemicelulose e lignina) da parede vegetal

Fonte: CANILHA *et al.*, 2010

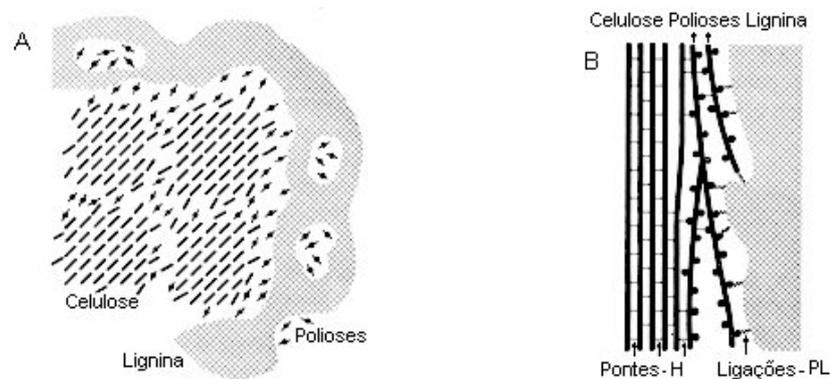


Figura 6. Esquema da associação celulose-hemicelulose-lignina na parede celular vegetal: (A) vista transversal e (B) vista longitudinal (FENGEL e WEGENER, 1989; HIGUCHI, 1985). Ligações - PL = ligações poliose - lignina.

As principais características dos polissacarídeos da biomassa lignocelulósica estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais características dos polissacarídeos da biomassa lignocelulósica.

Celulose	Hemiceluloses (Polioses)
Consiste em unidades de glicose ligadas entre si	Consiste em várias unidades de pentoses e hexose ligadas entre si
Alto grau de polimerização	Baixo grau de polimerização
Forma arranjo fibroso	Não formam arranjos fibrosos
Apresenta regiões cristalinas e amorfas	Apresentam somente regiões amorfas
É atacada lentamente por ácido inorgânico diluído a quente	São atacadas rapidamente por ácido inorgânico diluído a quente
É insolúvel em álcalis	São solúveis em álcalis

Fonte: BON *et al.*, 2008

3.5 Milho

O milho (*Zea mays*) pertence à família *Gramineae*, sendo originário da América Central, onde é consumido há séculos, desde civilizações antigas, como Maias, Astecas e Incas (CIB, 2009; URU, 2007). A palavra milho é de origem índio-americana e significa “o que sustenta a vida” (FAO, 1992). Devido à sua grande capacidade de adaptação a diversos climas, o milho pode ser cultivado em todas as regiões do mundo, seja nos hemisférios norte ou sul, ao nível do mar e em regiões montanhosas, em climas úmidos e regiões secas (MATOS, 2007; RITCHIE *et al.*, 2003).

Depois do trigo e do arroz, é o cereal mais importante do mundo, sendo um dos alimentos mais nutritivos que existem, contendo quase todos os aminoácidos conhecidos, sendo exceções à lisina e o triptofano. Além de servir como nutrientes para os seres humanos e animais, serve também como matéria-prima básica para a produção de óleo, amido e proteína, bebidas alcoólicas, adoçantes e alimentos. E mais recentemente, vem sendo usado para a produção de combustível. Além disso, a planta verde, transformada em silagem, tem sido utilizada com muito sucesso nas indústrias de lácteos e carne bovina. Nas propriedades

de pequenos agricultores nos países em desenvolvimento, após a colheita do grão, as folhas secas e a parte superior, incluindo as flores, são normalmente usadas como forragem para os animais ruminantes (FAO, 1992; RITCHIE *et al.*, 2003).

Segundo a FAO (2010) o Brasil ocupa a terceira posição entre os países produtores de milho, estando atrás somente dos Estados Unidos da América e da China (Tabela 3). Sendo este o terceiro produto agrícola mais produzido no Brasil, depois da cana-de-açúcar e da soja.

Tabela 3. Principais Produtores de Milho no Mundo, 2002-2008.

País Produtor	Produção (t)/1000					
	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Estados Unidos	256.278	299.914	282.311	267.501	331.175	307.384
China	115.998	130.434	139.498	151.731	151.949	166.035
Brasil	48.327	41.788	35.113	42.662	52.112	59.018
México	20.701	21.670	19.339	21.893	23.513	24.320
Argentina	15.045	14.951	20.483	14.446	21.755	22.017
Índia	14.984	14.172	14.710	15.100	18.960	19.290
Indonésia	10.886	11.225	12.524	11.609	13.288	16.324
França	11.991	16.372	13.688	12.902	14.528	15.819
Ucrânia	6.875	8.867	7.167	6.426	7.421	11.447
Canadá	9.587	8.837	9.332	8.990	11.649	10.592

Fonte: CIMilho – Centro de Inteligência do Milho, 2010 - Baseado na FAO.

A produção mundial anual de milho é de aproximadamente 785×10^9 kg (FAO, 2009). As principais regiões de produção são: América do Norte (42%), Ásia (26%), Europa (12%) e América do Sul (9%) (KIM e DALE, 2004) (Figura 7). A maior parte do milho hoje cultivado tem como destino a ração animal (aproximadamente 64% da produção global). Para as necessidades humanas a porcentagem é de 19%, enquanto somente 5% de produção global são desperdiçadas (IOANNIDOU *et al.*, 2009) (Figura 8).

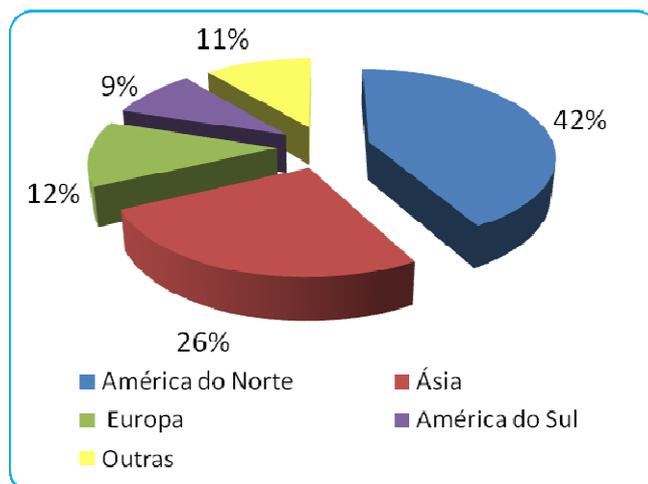


Figura 7. Produção mundial anual de milho.

Fonte: Elaborado com base em Kim e Dale, 2004

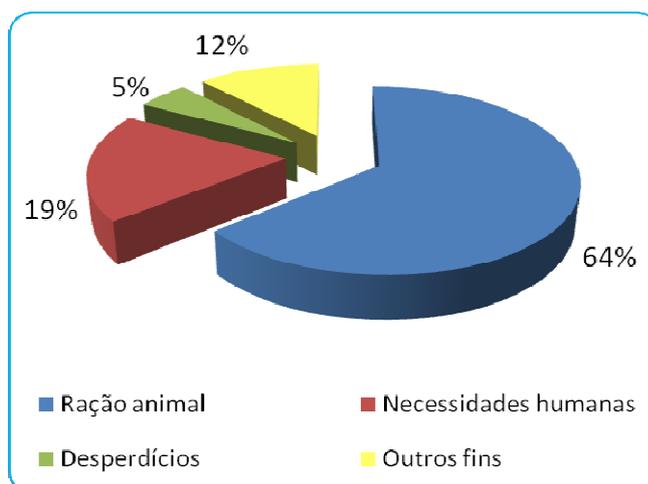


Figura 8. Aplicação usual mundial do milho.

Fonte: Elaborado com base em Ioannidou *et al.*, 2009

No Brasil o milho é muito usado como alimentação humana ou ração animal, bem como na indústria farmacêutica, indústria de cosméticos, indústria para a produção de cola, amido, óleo, álcool, flocos alimentícios e bebidas. Os amidos de milho entram na formulação de produtos de limpeza, filmes fotográficos, plásticos, pneus de borracha, tintas, fogos de artifício, papéis e tecidos (CIB, 2009; URU, 2007).

3.5.1 Resíduos do Cultivo do Milho

A fração celulósica proveniente de resíduos lignocelulósicos é uma das mais abundantes fontes de carbono renováveis existente no mundo, e os resíduos do cultivo do milho podem fornecer diferentes produtos ou subprodutos que na atualidade estão sendo avaliados sobre o ponto de vista econômico em relação ao custo aparente de coleta, transporte e processo (TSAI *et al.*, 2001). Recentemente este resíduo agrícola está sendo avaliado como uma importante matéria-prima na obtenção de energia renovável como, por exemplo, o biocombustível, ou vários outros produtos ou substâncias químicas (KIM e DALE, 2004; RIVAS *et al.*, 2004; IOANNIDOU *et al.*, 2009).

Com toda a promoção social, econômica e ambiental existente sobre biorrefinarias e/ou bioprodutos, aliado com a utilização de recursos renováveis e no âmbito do desenvolvimento sustentável, diversas pesquisas também têm sido realizadas com o objetivo de fornecer um destino mais nobre aos diferentes resíduos agrícolas ou agroindustriais, entre estes também os resíduos do cultivo do milho, transformando-os em materiais com maior valor agregado sem concorrer com as vias de produção de alimentos (SUN e CHENG, 2002; GARROTE *et al.*, 2001; FENGEL e WEGENER, 1989).

Um importante subproduto da indústria do milho é a palha obtida ainda durante a colheita além do sabugo (parte mais densa do milho, parte interna). Para cada 100 kg de milho aproximadamente 18 kg de sabugo são obtidos (TORRE *et al.*, 2008; TSAI, 2000). Segundo RITCHIE *et al.* (2003), as partes da planta do milho são:

- Grão;
- Sabugo, haste, cabelo;
- Palha, bonecas de bainhas das folhas;
- Colmo, pendão e folhas.

3.5.1.1 Sabugo de Milho

O sabugo de milho, parte central da espiga do milho na qual os grãos estão fixados, é estruturalmente formado por quatro partes distintas (BAGY e WIDSTROM, 1984 *apud* ZIGLIO *et al.*, 2007) (Figura 9):

- Palha fina: região externa do sabugo;
- Palha grossa: camada que se segue a palha fina;
- Anel lenhoso: região interna;
- Medula: região interna do anel lenhoso.



Figura 9. Componentes externos do sabugo de milho

Fone: Adaptado de FOLEY e VANDER-HOOVEN, 1981 *apud* SILVEIRA, 2010.

A palha fina constitui aproximadamente 4,1% do sabugo de milho em massa; a palha grossa 33,7%; o anel lenhoso 60,3% e a medula, 1,9%. No entanto, essa composição assim com as características físicas de cada parte do sabugo de milho podem apresentar variações de acordo com o cultivar (SILVEIRA, 2010; BAGBY e WIDSTROM, 1984 *apud* ZIGLIO *et al.*, 2007) (Figura 10).

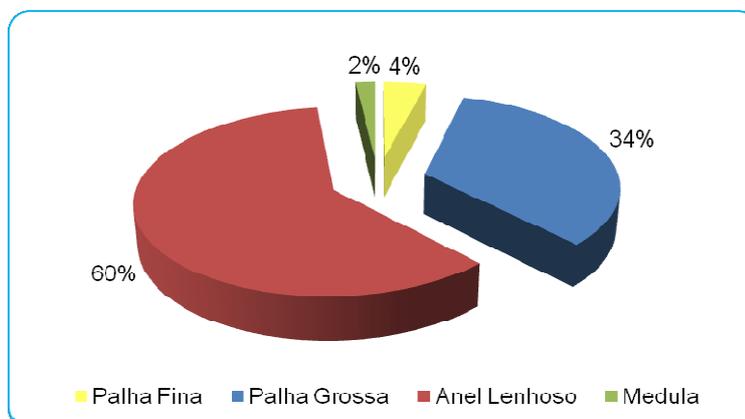


Figura 10. Percentuais dos componentes externos do sabugo do milho.

Fonte: Adaptado de SILVEIRA, 2010; BAGBY e WIDSTROM, 1984 *apud* ZIGLIO *et al.*, 2007.

O sabugo de milho é um resíduo agroindustrial que, assim como muitos outros, também pode ser utilizado para a produção de ração animal, alimentação bovina, bem como na confecção de feno e adubo. Contudo, seu potencial ainda não foi totalmente explorado (SILVEIRA, 2010; KENT, 1975 *apud* ZIGLIO *et al.*, 2007).

Atualmente, o sabugo de milho vem se destacando como potencial matéria-prima para a produção de biocombustíveis, assim como, combustão direta, gaseificação. Este material lignocelulósico apresenta vantagens sobre muitas matérias-primas concorrentes. O sabugo de milho é denso e relativamente uniforme, tem poder calorífico elevado, baixos teores de nitrogênio e enxofre e podem ser coletados durante a safra de grãos de milho, não competindo com a produção de alimentos. Apresenta como fator limitante do seu uso a necessidade do desenvolvimento de equipamentos de colheita (ROTH E GUSTAFSON, 2010).

Além disso, a dificuldade em converter os resíduos obtidos do cultivo do milho, assim como de outros materiais lignocelulósicos, em insumos químicos é atribuída às características químicas e morfológicas destes resíduos (FENGEL e WEGENER, 1989), sendo necessárias etapas de pré-tratamentos para que sejam obtidas as respectivas frações.

3.6 Pré-Tratamento dos Materiais Lignocelulósicos

O objetivo do pré-tratamento é separar a lignina e a hemicelulose, da fração celulósica, obtendo deste modo uma possibilidade do uso e aplicação das respectivas frações. Além disso, o pré-tratamento aumenta a área superficial e diminui o grau de polimerização e a cristalinidade da celulose, aumentando a porosidade dos materiais. Com o pré-tratamento é possível melhorar a formação de açúcares; evitar a degradação ou a perda de carbono; evitar a formação de inibidores aos processos de hidrólise e fermentação, aumentando por consequência seu custo-benefício. Diversos são os processos físicos, físico-químicos, químicos e biológicos que podem ser usados para o pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos (CANILHA *et al.*, 2010; MARGEOT *et al.*, 2009; SUN e CHENG, 2002).

3.6.1 Fracionamento dos Materiais Lignocelulósicos

O fracionamento, como método para o aproveitamento da biomassa lignocelulósica, tem como objetivo a separação dos seus diferentes componentes poliméricos. A principal limitação desta estratégia está na dificuldade de separação de um dos componentes sem que ocorra alguma degradação da estrutura química dos outros materiais que compõem os materiais lignocelulósicos.

Podemos distinguir dois métodos que degradam a fração:

- Os que solubilizam os polissacarídeos (hidrólise);

- Os que solubilizam a lignina (deslignificação).

Entre os métodos de deslignificação, encontram-se os tradicionalmente usados na indústria de polpa e papel (métodos sulfito e sulfato, o último também conhecido por processo *kraft*), e que tem como objetivo principal o aproveitamento da fração celulósica. A principal desvantagem destes métodos é o tipo de efluente produzido. Assim têm sido propostos métodos de deslignificação alternativos conhecidos como *organosolv* que usa solventes orgânicos (metanol, etanol, propanol, acetona, ácido acético, ácido fórmico, acetato de etila), em meios catalisados (principalmente com ácidos, antraquinona ou sais) ou não. Nestes casos, a deslignificação é mais seletiva, obtendo-se uma lignina menos degradada, o que torna possível a sua posterior utilização (KIN, 1990; VÁZQUEZ *et al.*, 1995).

Por outro lado, os polissacarídeos podem ser hidrolisados pela ação de ácidos e enzimas. As hemiceluloses em particular, podem ainda ser solubilizadas por agentes alcalinos. Os processos aquosos, à temperatura e pressão elevadas, permitem também o fracionamento da biomassa nos seus constituintes, dos quais a fração hemicelulósica é mais facilmente hidrolisada. Deste modo, os métodos de hidrólise de polissacarídeos podem ser classificados em métodos ácidos (diluídos e concentrados), auto-hidrólise alcalinos e enzimáticos (MOSIER *et al.*, 2005; VAN WALSHUN *et al.*, 1996; LASER *et al.*, 2002).

3.6.2 Hidrólise Ácida

3.6.2.1 Hidrólise com Ácidos Concentrados

Os ácidos concentrados permitem a solubilização da celulose e lignina, obtendo-se uma fase sólida constituída essencialmente por lignina. Os ácidos mais usados são o sulfúrico (H_2SO_4) e o clorídrico (HCl), embora também possa ser usado o ácido trifluoroacético (TFA). A solubilização dos polissacarídeos é possível usando variadas concentrações, por exemplo, 72% de H_2SO_4 , 41% de HCl ou 100% de TFA (FENGEL e WEGENER, 1989).

A utilização de ácidos concentrados permite operar a temperatura e pressão baixas podendo conduzir à formação de quantidades reduzidas de produtos de degradação. No entanto, a velocidade da formação destes produtos é bastante afetada por pequenas variações da temperatura (CAMACHO *et al.*, 1996), ao contrário do que acontece no caso da hidrólise com ácidos diluídos e temperaturas elevadas (RANGANATHAN *et al.*, 1985).

A recuperação do ácido é um passo essencial para a economia destes processos. Mesmo tendo sido aplicados com algum sucesso (GOLDSTEIN, 1983), os custos envolvidos têm impedido a generalização do seu uso. Além do custo para neutralização e recuperação do ácido, outra desvantagem está associada aos problemas de corrosão dos equipamentos utilizados no referido processo (PARISI, 1989; SASKA e OZER, 1995).

3.6.2.2 Hidrólise com Ácidos Diluídos

A hidrólise com ácidos diluídos, também conhecida como pré-hidrólise ácida, é um método para solubilizar as hemiceluloses. O ácido mais usado é o ácido sulfúrico (H_2SO_4), embora sejam usados também ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO_3) e ácido fosfórico (H_3PO_4) (MOSIER *et al.*, 2005). Esse processo, em relação ao anterior, apresenta as vantagens de menores problemas de corrosão dos equipamentos e a menor formação de produtos indesejáveis. Além dos ácidos inorgânicos, ácido dicarboxílicos como o maleico podem ter alguma potencialidade de utilização para a hidrólise de celulose (MOSIER *et al.*, 1999; MOSIER *et al.*, 2002).

A hidrólise com ácidos diluídos é uma tecnologia amplamente reportada na literatura, testada em escala piloto e com potencial de aplicação em escala industrial (JORGENSEN, 2007).

Durante a hidrólise, o material lignocelulósico é misturado com um ácido (normalmente o H_2SO_4) diluído em água e aquecido por certo tempo. Os grupos acetilas ligados às hemiceluloses são quebrados e também atuam como catalisadores do meio reacional, desta forma, grande parte da hemicelulose é removida. Por outro lado, a remoção da lignina ocorre de maneira limitada durante o pré-tratamento (LLOYD e WYMAN, 2005; LI *et al.*, 2007).

Além disso, mesmo sendo teoricamente mais rápida e de menor complexidade, esta via ainda possui diversas limitações como a corrosão dos equipamentos, a formação de subprodutos tóxicos, a dificuldade em separar o ácido do hidrolisado e o baixo rendimento comparado ao da hidrólise enzimática (KELLER, 1996).

3.6.3 Hidrólise Enzimática

Os métodos enzimáticos são normalmente usados para hidrolisar a fração celulósica e/ou hemicelulósica. O interesse pela hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos cresceu principalmente associado ao processo de produção de etanol, pois permite uma conversão quase quantitativa da celulose em glicose (VAN WALSUN *et al.*, 1996; LASER *et al.*, 2002).

As principais vantagens dos processos enzimáticos são: seletividade, ausência de inibidores, temperaturas moderadas, economia do processo (custo do equipamento e energia). Contudo, apesar destas vantagens, estes métodos são muitas vezes substituídos pelos ácidos diluídos, por serem eficazes e baratos (HINMAN *et al.*, 1992), ou pelos métodos hidrotérmicos ainda que os rendimentos sejam inferiores nestes últimos.

3.6.4 Tratamento Hidrotérmico

Os métodos hidrotérmicos utilizam água ou vapor, ou ambos, e calor para o tratamento do material lignocelulósico. Nestas condições ocorre a hidrólise dos grupos acetilas das hemiceluloses, com a solubilização parcial ou total das mesmas. Entre os processos hidrotérmicos podemos destacar auto-hidrólise, explosão a vapor e oxidação úmida (BOBLETER e PAPE, 1968; MCGINNIS *et al.*, 1983; TORRES *et al.*, 1986), sendo neste trabalho dado ênfase ao processo de auto-hidrólise.

3.6.4.1 Auto-hidrólise

O processo de auto-hidrólise foi descrito pela primeira vez por Bobleter e Pape (1968) como um método de pré-tratamento para a posterior hidrólise enzimática. Entretanto é de se destacar que na literatura não existe um único termo para este tipo de processo, sendo as mais comuns: auto-hidrólise, liquefação aquosa, extração aquosa, pré-tratamento aquoso, hidrotermólise, aquasolv, pré-tratamento hidrotérmico, pré-hidrólise aquosa e cozimento em água sob pressão (WEIL *et al.*, 1997; CONNER, 1984; BOBLETER *et al.*, 1989, ALLEN *et al.*, 1996; BONN *et al.*, 1983; ALLEN *et al.*, 2001; SASKA e OZER, 1995; HEITZ *et al.*, 1986; GARROTE *et al.*, 1999). Neste trabalho o termo usado será auto-hidrólise.

Utilizando-se apenas de água como reagente químico, o processo de auto-hidrólise apresenta diversas vantagens em relação aos demais, como por exemplo, a possibilidade de

conversão das hemiceluloses em açúcares solúveis com a separação das demais frações lignocelulósicas por meio de filtração, a redução dos problemas de corrosão nos equipamentos, nenhuma necessidade de recuperação de reagentes, entre outras (OVEREND e CHORNET, 1987; SASKA e OZER, 1995). Desde modo, e em geral, dependendo das condições operacionais, os principais produtos da auto-hidrólise são monossacarídeos, mistura de oligossacarídeos, ácido acético e produtos de degradação dos monossacarídeos, como, furfural e hidroximetilfurfural, os quais podem ainda sofrer reações de decomposição, dando origem ao ácido fórmico (DUNLOP, 1948) e levulínico (ULBRICHT *et al.*, 1984).

As condições operacionais utilizadas nos tratamentos por auto-hidrólise dos materiais lignocelulósicos são muito variáveis. Entre os parâmetros operacionais importantes destacam-se a temperatura (GARROTE *et al.*, 1999), o tempo de reação (CARRASCO e ROY, 1992), a concentração de sólidos (GARROTE *et al.*, 1999) e o tamanho das partículas (ALLEN *et al.*, 1996).

3.6.5 Extração Alcalina

A extração alcalina também é um processo de pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, seu efeito depende do conteúdo de lignina de cada material usado. O tratamento com o hidróxido de sódio causa o inchamento do material lignocelulósico, conduzindo a um aumento na área de superfície interna, a uma diminuição na cristalinidade, à separação entre a lignina e os carboidratos, e ao rompimento da estrutura da lignina. O uso de produtos químicos alcalinos para remover a lignina foi usado para melhorar a digestibilidade da celulose por anos (SUN e CHENG 2002). No entanto, o hidróxido de sódio (NaOH) assim como outros reagentes alcalinos são caros, a sua recuperação não é muito fácil, sendo necessário à reciclagem para fazê-los viáveis (Mc MILLAN, 1994, HSU, 1996, FAN *et al.*, 1987 *apud* PRASAD *et al.*, 2006).

3.6.6 Deslignificação

3.6.6.1 Deslignificação Kraft

Entre os processos químicos de deslignificação, o mais utilizado é o sulfato ou *kraft*, que corresponde a aproximadamente 60% da produção mundial de polpa celulósica. O

processo *kraft* é um processo alcalino que tem como agentes deslignificantes o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S), do qual se obtém uma polpa de excelente qualidade (FENGEL e WEGENER, 1989). Este processo apresenta como desvantagens o alto custo de instalação da planta, a emissão de compostos voláteis e odores desagradáveis provenientes da redução do enxofre durante o processo (mercaptanas), o baixo rendimento de polpa devido à degradação dos carboidratos (BIERMANN, 1996), além de um branqueamento oneroso (MINOR, 1996).

3.6.6.2 Deslignificação *Organosolv*

Um método alternativo ao *kraft* é o *organosolv* que utiliza a mistura de solventes orgânicos-água como agente deslignificante (AZIZ e SARKANEN, 1989; YOUNG e AKHTAR, 1998; JIMÉNEZ *et al.*, 2002; SHATALOV e PEREIRA, 2005a e 2005b). Além disso, este tipo de processo de deslignificação, ditos como *organosolv*, permite o total aproveitamento dos constituintes da biomassa vegetal, permitindo a recuperação do solvente utilizado (DAPIA *et al.*, 2003).

O desenvolvimento de processos conhecidos como *organosolv* pode em grande parte colaborar com a diminuição do impacto ambiental causado por processos de deslignificação convencionais, possibilitar a maior viabilidade do uso integral dos componentes dos materiais lignocelulósicos como insumos químicos, baixo capital de investimentos e possibilidade de instalação de plantas para a produção em pequena escala (AZIZ e SARKANEN, 1989; PASZNER e CHO, 1989; BENDZALA e KOKTA, 1995).

Algumas das vantagens dos processos *organosolv* são a inexistência de problemas relacionados com odores fortes no decorrer do processo (YOUNG e AKHTAR, 1998), a facilidade para recuperação de hemiceluloses e lignina que se apresentam menos degradadas (CURVELO *et al.*, 1994; CARASCHI *et al.*, 1996) e a facilidade para adequação de etapas de branqueamento em polpas utilizando reagentes não clorados (CURVELO *et al.*, 1994; YOUNG e AKHTAR, 1998).

Como desvantagens, os processos *organosolv* não permitem a lavagem rápida do resíduo lignocelulósico em água como nos processos convencionais, devido à reprecipitação da lignina sobre o resíduo e a volatilidade do solvente exigindo que o processo seja bem controlado (AZIZ e SARKANEN, 1989). Alguns dos solventes orgânicos, catalisadores e

materiais lignocelulósicos usados na deslignificação *organosolv* estão mostrados na Tabela 4 (YOUNG e AKHTAR, 1998; SARKANEN, 1990).

Tabela 4. Solventes orgânicos, catalisadores e materiais lignocelulósicos que podem ser usados na deslignificação *organosolv*.

Solventes	Metanol	Trietileno glicol	Amina
	Etanol	Dioxano	Hexametileno diamina
	Propanol	Fenol	Dimetil sulfoxido
	Etileno glicol	Ácido fórmico	Etileno glicol metil éter
	Acetona	Ácido acético	Acetato de etila
Catalisadores	HCl	MgCl ₂	Antraquinona
	H ₂ SO ₄	NaOH	Ácido oxálico
	CaCl ₂	NH ₃	Ácido acético
	AlCl ₃	Na ₂ SO ₃	Ácido sulfônico
Matéria-prima	Madeira mole	Palha de arroz	
	Madeira dura	Palha de trigo	
	Bagaço de cana	Bambu	

Fonte: YOUNG e AKHTAR, 1998; SARKANEN, 1990

4. METODOLOGIA

4.1 Matéria-prima: Sabugo de Milho

As amostras de sabugo de milho usadas como matéria-prima neste trabalho foram obtidas do milho híbrido Dow 433, plantado no município de Poço Verde (Sítio Jureminha, Povoado Jureminha), estado de Sergipe. O milho foi plantado no dia 05 de maio de 2010, tendo aplicação de fertilizante fosfato monoamônico (MAP) (48% P₂O₅) e nitrogenada com uréia, 40 dias após o plantio. A área cultivada foi de 7,56 hectares, com densidade de 50.000 plantas/hectare. A colheita foi mecanizada e ocorreu no dia 15 de outubro de 2010. A produtividade 6.340,8 kg/hectare. Os sabugos assim obtidos foram moídos em um desintegrador/picador de forragem, modelo DPC-1, marca Cremasco para obtenção de duas granulometrias: 40 mesh usada no item 4.2.1 (Hidrólise ácida) e a de 10 mesh usada no item 4.3.1 (Avaliação de pré-tratamentos para fracionamento das frações lignocelulósicas).

4.2 Metodologia de Caracterização Química

4.2.1 Hidrólise Ácida

Amostras de 2,0 g de sabugo de milho moído foram tratadas com 10 mL de H₂SO₄ 72% a 45°C por 7 min (ASTM, 1956). Para a completa hidrólise dos oligômeros restantes, os frascos foram autoclavados à 121°C por 30 min. Após a decompressão do autoclave, os frascos foram retirados e resfriados à temperatura ambiente, sendo a mistura reacional filtrada e completada com água destilada até um volume de 500 mL (balão volumétrico). A solução resultante, hidrolisado, foi guardada para análises posteriores de lignina solúvel e carboidratos, de acordo com os procedimentos descritos nos itens 4.2.3 e 4.2.5, respectivamente.

4.2.2 Determinação de Lignina Insolúvel (Lignina Klason)

O material insolúvel (lignina *Klason*) retido no papel de filtro obtido no item 4.2.1 foi lavado com aproximadamente 1,8 L de água destilada e seco em estufa a 110°C até massa

constante.

4.2.3 Determinação da Lignina Solúvel

A quantidade de lignina solúvel em meio ácido foi determinada conforme metodologia descrita por Rocha *et al.* (1997). A medida da absorvância a 280 nm foi determinada em espectrofotômetro UV/Visível. A linha base foi medida com uma solução contendo NaOH 6,5 mol/L sem a adição do hidrolisado.

4.2.4 Determinação da Lignina Total

A lignina total foi determinada pela soma da lignina insolúvel (lignina *Klason*) com a lignina solúvel, valores obtidos conforme procedimentos mencionados anteriormente.

4.2.5 Determinação de Carboidratos e Ácidos Orgânicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

O hidrolisado ácido foi extraído em cartuchos de extração sólida *Sep-Pak* C18 (*Waters*), para a remoção de compostos aromáticos e, então, injetado diretamente em uma coluna Aminex HPX-87H em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE). Como fase móvel foi empregado H₂SO₄ 0,005 mol/L com fluxo de 0,6 mL/min, a 45°C. Os compostos foram monitorados com um detector de índice de refração. As concentrações de açúcares e ácidos provenientes da hidrólise da celulose e polioses foram determinadas a partir de curvas de calibração obtidas com soluções padrão dos compostos puros de diferentes concentrações (ROCHA, 2000).

4.2.6 Determinação de Hidroximetilfurfural e Furfural

Hidroximetilfurfural e furfural foram determinados por CLAE, em uma coluna LiChrospher 100 RP-18 (5 μm) de 125 x 4 mm (Hewlett-Packard), utilizando-se acetonitrila/água 1:8 (v.v⁻¹) com 1% de ácido acético como fase móvel, a uma vazão de 0,8 mL/min a 25°C. Para isto, o hidrolisado foi previamente diluído com água na razão de

1:100 e filtrado em membrana de diâmetro de poro de 0,47 μm (Milipore). Os compostos foram detectados a 276 nm (UV/visível Shimadzu SPD-10A), e as respectivas concentrações de hidroximetilfurfural e furfural foram determinadas a partir de curvas de calibração com compostos puros (ROCHA *et al.*, 1997).

4.3 Avaliação de Pré-Tratamentos para Fracionamento das Frações Lignocelulósicas

Pré-tratamentos como a extração alcalina, por uso de hidróxido de sódio, e a auto-hidrólise foram avaliados visando à extração das hemiceluloses do resíduo de milho (sabugo de milho), posteriormente foi usado o processo de deslignificação *organosolv* visando à recuperação da Lignina.

4.3.1 Pré-tratamento para a Extração das Hemiceluloses: Extração Alcalina

Inicialmente amostras de 5 g de sabugo de milho seco e moído foram tratadas com 100 mL de solução NaOH (0,25 - 0,75 mol/L) em diferentes temperaturas (30 - 80°C) no tempo de 2 h. Posteriormente, outras amostras de 5 g de sabugo de milho seco foram tratadas com 100 mL de solução NaOH (0,25 - 1,25 mol/L) em diferentes intervalos de tempo (1 - 3 h) sob diferentes temperaturas (30 - 55°C). Após o intervalo de tempo usado como variável para cada condição, a amostra foi acidificada para pH igual a 5,5 (pela adição de ácido acético), filtrada e guardada para análise posterior. O filtrado foi chamado de licor de hemicelulose (extração alcalina), enquanto que o precipitado foi denominado de fração celulose-lignina (extração alcalina) (SUN *et al.*, 2000).

4.3.1.1 Aumento de Escala - Extração Alcalina

Amostras de 60 g de sabugo de milho seco e moído foram tratadas com 1100 mL de solução NaOH 0,75 mol/L na temperatura de 55 °C por 2 h. Após o intervalo de tempo, a amostra foi acidificada para pH igual a 5,5 (pela adição de ácido acético), filtrada e guardada para análise posterior. O filtrado foi chamado de licor de hemicelulose (extração alcalina), enquanto que o precipitado foi denominado de fração celulose-lignina (extração alcalina).

4.3.2 Pré-tratamento para Extração das Hemiceluloses: Auto-hidrólise

Amostras de 10 g de sabugo de milho seco e moído foram misturados com água, relação de 1:10 sólido/líquido (m/m), em um reator tipo ampola fechado e sobre pressão e colocados em banho de óleo de silicone. O reator foi então aquecido em diferentes temperaturas (165 - 195°C) por diferentes intervalos de tempo (10 - 50 min).

Após cada intervalo de estudo, o reator foi imediatamente esfriado em banho de gelo, e a fase líquida separada da parte sólida por filtração. Novamente, o filtrado foi chamado de licor de hemicelulose (auto-hidrólise), enquanto que o precipitado foi denominado de fração celulose-lignina (auto-hidrólise).

4.3.2.1 Aumento de Escala – Auto-hidrólise

Amostras de 10 g de sabugo de milho seco e moído foram misturados com água, relação de 1:10 sólido/líquido (m/m), em um reator fechado e sobre pressão e colocados em banho de óleo de silicone. O reator foi então aquecido na temperatura 185°C por 30 min.

Após o intervalo de estudo, o reator foi imediatamente esfriado em banho de gelo, e a fase líquida separada da parte sólida por filtração. Novamente, o filtrado foi chamado de licor de hemicelulose (auto-hidrólise), enquanto o precipitado foi denominado de fração celulose-lignina (auto-hidrólise).

Este procedimento foi repetido 6 vezes para que pudesse ter uma quantidade suficiente de amostras para as análises posteriores.

4.3.3 Pré-tratamento para Extração da Lignina: Deslignificação *Organosolv*

Amostras de sabugo de milho tratado no item 4.3.1 e 4.3.2 foram usadas para a deslignificação *organosolv*. Para esta análise foram adicionados em reator de aço inox 10 g de amostra tratada e seca, 100 mL da solução etanol/água a 40% (v/v) (razão sólido/líquido de 1:10 m/v) e com 0,1 % (m/v) de NaOH, o reator foi então fechado, colocado em banho de óleo de silicone e aquecido a 185°C por 20 min.

Após cada intervalo de estudo, o reator foi imediatamente esfriado em banho de gelo, e a fase líquida separada da parte sólida por filtração. Nesta fase do trabalho foram obtidas duas amostras sólidas e duas amostras líquidas/filtrado. Amostra sólida 1- celulose (extração alcalina), amostra sólida 2 - celulose (auto-hidrólise), amostra líquida 1 - licor *organosolv*

(extração alcalina) e amostra líquida 2 - licor *organosolv* (auto-hidrólise).

4.3.4 Rendimento Mássico

O rendimento mássico das etapas 4.3.1, 4.3.1.1, 4.3.2, 4.3.2.1, 4.3.3 foi calculado usando a equação a seguir:

$$R = \frac{m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (1)$$

onde:

m_{inicial} : massa inicial seca de material lignocelulósico (g);

m_{final} : massa final seca de material lignocelulósico (g);

R : rendimento mássico da etapa.

4.3.5 Determinação de Açúcares na Pós-hidrólise

Para a análise de açúcares na pós-hidrólise alíquotas de 2 mL do licor de hemicelulose, obtidas nos itens 4.3.1 e 4.3.2, foram colocadas em *Erlenmeyers* de 125 mL e tratadas com ácido sulfúrico 4%. As amostras foram autoclavadas a 121°C por 60 min. Após este tempo as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e guardadas para análises de açúcares (item 4.2.5), furfural e hidroximetilfurfural (item 4.2.6).

4.3.6 Determinação de Lignina Solúvel na Pós-hidrólise

As amostras de lignina solúvel após extração alcalina (obtida no item 4.3.1) e da auto-hidrólise (obtido no item 4.3.2), foram inicialmente diluídas para a faixa de detecção do aparelho. As amostras foram determinadas diretamente em um espectrofotômetro U-1800 Hitachi a 280 nm.

4.3.7 Obtenção da Lignina do Processo Organosolv - Licor Negro

Os licores negros (contendo lignina) obtidos no item 4.3.3, amostra líquida 1- licor *organosolv* (extração alcalina) e amostra líquida 2- licor *organosolv* (auto-hidrólise) foram

usados para a precipitação da lignina. Para isso foi usado 100 mL de cada licor negro, solução de ácido clorídrico 2 mol/L. A lignina precipitada foi recuperada por centrifugação a 3500 RPM por 15 min, lavada com 50 mL de água destilada e seca a 50°C.

A seguir, são apresentados os fluxogramas de trabalho para cada pré-tratamento realizado.

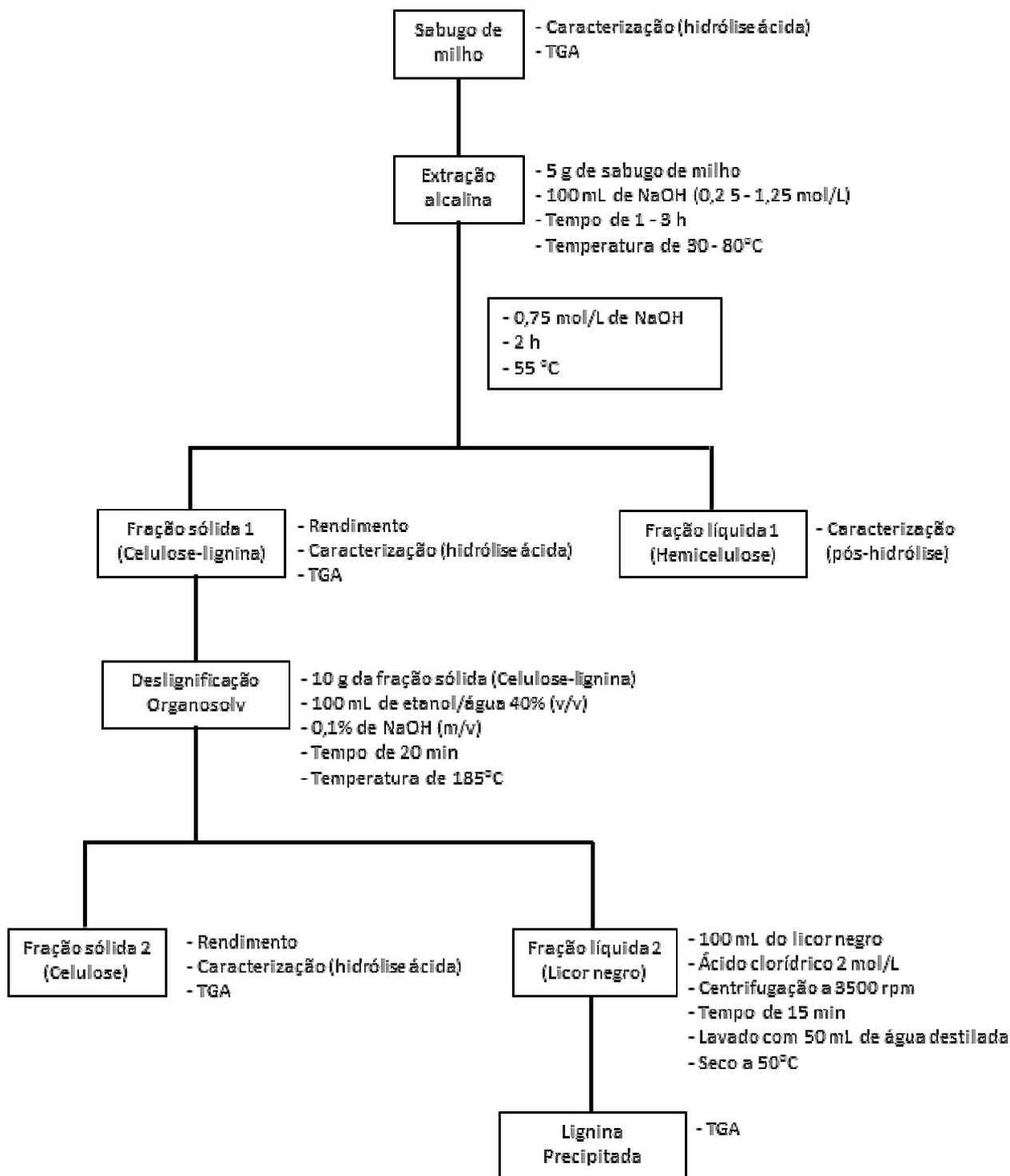


Figura 11. Fluxograma do pré-tratamento por extração alcalina.

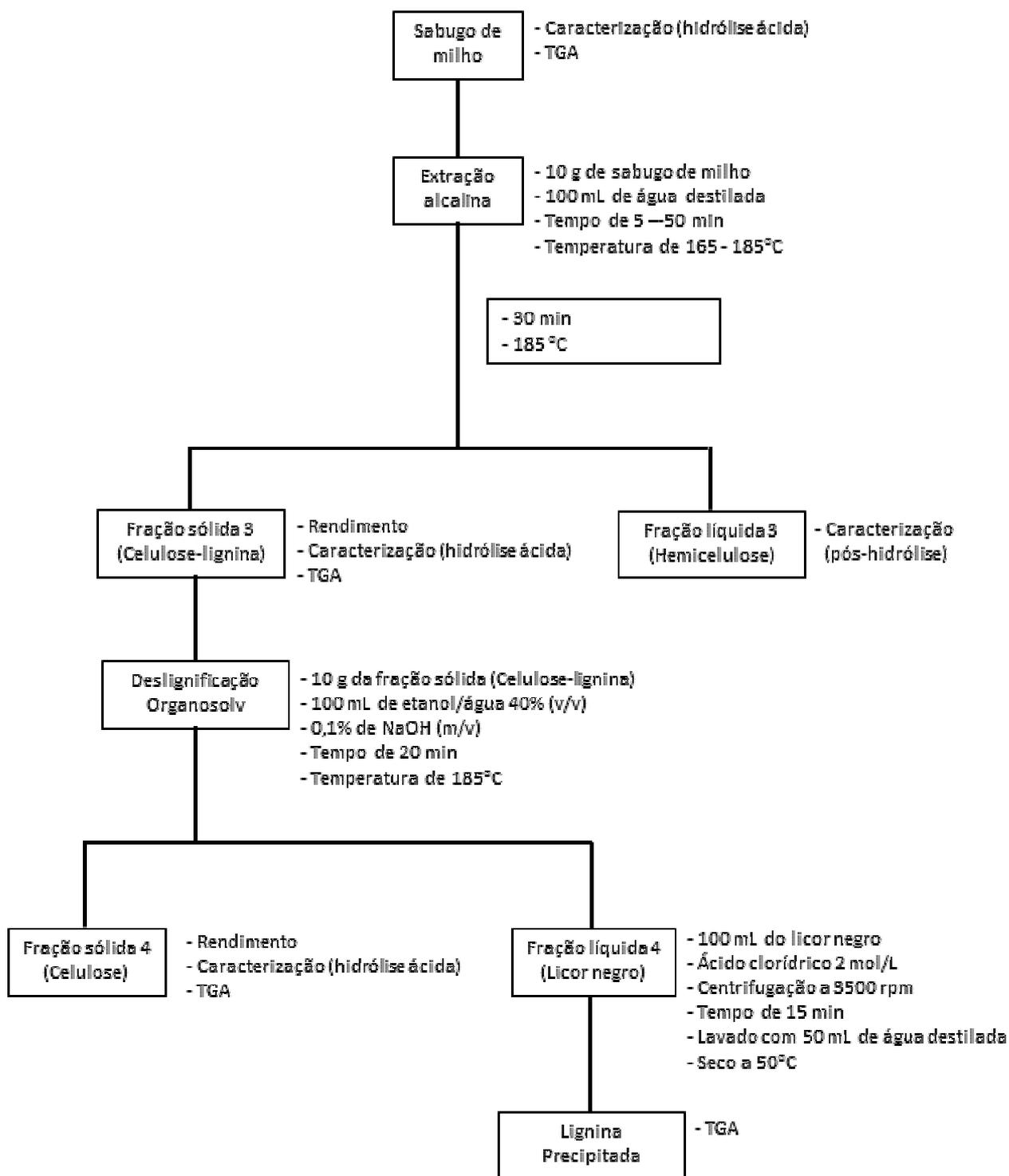


Figura 12. Fluxograma do pré-tratamento por auto-hidrólise.

4.4 Metodologia de Caracterização Física

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do sabugo de milho, das hemiceluloses extraídas (extração alcalina e auto-hidrólise), celulose (extração alcalina e auto-hidrólise) e lignina (extração alcalina e auto-hidrólise) foram realizadas usando a análise termogravimétrica. O equipamento usado foi o TA Modelo Q-500 o qual foi continuamente operado em atmosfera de nitrogênio da temperatura ambiente até 600°C para as amostras de celulose e hemicelulose e até 900°C para as amostras de lignina, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras do sabugo *in natura* e da fração celulose-lignina foram colocadas em um suporte tratadas com ouro e examinadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca LEICA (MEV) ou *Scanning Electron Microscope* (SEM). Esta análise foi realizada no Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, Braga/Portugal.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição Química da Matéria-prima: Sabugo de Milho

Para determinar a eficiência de qualquer processo de extração ou processo que tenha como objetivo converter material lignocelulósico em produtos de maior valor agregado, primeiramente é necessário determinar a real composição química dos componentes lignocelulósicos, ou seja, celulose, hemicelulose e lignina da matéria-prima a ser utilizada nos experimentos. Deste modo, e dentro do escopo deste trabalho, foi verificado que a celulose, a lignina e as hemiceluloses são os componentes predominantes na composição do sabugo de milho (Tabela 5). O valor apresentado na Tabela 5 e indicado como glucana é correspondente à soma dos açúcares provenientes da análise de glicose e celobiose, resultado da quebra da celulose para sua determinação.

Tabela 5. Composição química do sabugo de milho usada neste trabalho.

Constituintes Químicos	Composição (%)
Glucana	25,1 ± 1,2
Hidroximetilfurfural	0,22 ± 0,11
Hemiceluloses	26,1 ± 1,9
Furfural	2,2 ± 1,3
Lignina Total	33,8 ± 1,5
Lignina Solúvel	12,3 ± 2,6
Lignina <i>Klason</i>	21,5 ± 0,5
Composição Total	87,4 ± 2,1

Os resultados da caracterização para o sabugo de milho indicam porcentagem de furfural correspondente a 2,2%. Esse valor é resultante de degradações ocorridas no decorrer do processo de caracterização, como do açúcar xilose, além de outros componentes como os extrativos, valor este sempre desejado que seja inferior a 1%.

O valor obtido neste trabalho para o furfural foi provavelmente proveniente da severidade da hidrólise ácida do método de *Klason* utilizado. Para o caso do hidroximetilfurfural, o valor encontrado foi correspondente a 0,22% provavelmente resultante da degradação da glicose e também de outros componentes como os extrativos. Foi verificado também que o terceiro maior componente da parede celular do sabugo utilizado é a lignina, com valor correspondendo a 33,8% do peso seco do material avaliado.

Os valores aqui apresentados estão próximos aos valores encontrados na literatura para este tipo de resíduo: 31,7% para a celulose, 34,7% para as hemiceluloses e 20,3% para a lignina (RIVAS *et al.*, 2004). Entretanto, a soma da composição do sabugo de milho, representadas somente por seus componentes celulose, hemiceluloses e lignina, não representa a composição total do resíduo avaliado, faltando valores correspondentes, por exemplo, como as cinzas (provenientes da parte da lignina). Além disso, ainda existem outros compostos de baixa massa molar e extrativos presentes na amostra, formando prováveis grumos que em muitos casos não são hidrolisados e por este motivo não foram quantificados.

5.2 Pré-tratamento para Extração das Hemiceluloses: Extração Alcalina

Inicialmente foi analisado o modo de condução do pré-tratamento via extração alcalina. Para isso, optou-se por fixar o tempo em 2,0 h, variando a concentração de NaOH de 0,25 - 0,75 mol/L e a temperatura de 30 - 80°C.

Assim, após as análises de extração alcalina realizadas dentro dos intervalos indicados anteriormente foi possível observar que para a temperatura de 80°C ocorreu a caramelização da amostra, ou seja, o processo provavelmente foi muito drástico o que causou a impossibilidade de uma determinação exata de hemiceluloses. Deste modo, foram realizados novos ensaios em intervalos maiores de concentração de NaOH (0,25 - 1,25 mol/L) porém em menores temperaturas (30 - 55°C). Nestes novos experimentos o tempo também foi considerado como variável (60 - 180 min). Os resultados desses ensaios, frente aos valores de concentração de hemiceluloses e celulose presentes no licor (fração rica em hemicelulose) obtido após pré-tratamento de extração alcalina, estão apresentados nas Figuras 13 a 21.

As Figuras 13, 14 e 15 apresentam os valores de concentração de hemiceluloses e celulose presentes no licor em função da concentração de NaOH para a temperatura de 30°C nos tempos de 60, 120 e 180 min, respectivamente. As Figuras 16, 17, e 18 apresentam os valores de concentração de hemiceluloses e celulose presentes no licor em função da

concentração de NaOH para a temperatura de 42,5°C nos tempos de 60, 120 e 180 min, respectivamente; enquanto as Figuras 19, 20 e 21 apresentam os valores de concentração de hemiceluloses e celulose presentes no licor em função da concentração de NaOH para a temperatura de 55°C e os tempos de 60, 120 e 180 min, respectivamente.

Em posse dos resultados obtidos (Figuras 13 a 21) foi possível verificar um comportamento de extração de hemiceluloses bastante associado ao aumento da concentração alcalina no processo, ou seja, com o aumento da concentração de NaOH ocorreu também um aumento na extração das hemiceluloses chegando a um patamar de 60% para a temperatura de 55°C nos diferentes tempos estudados (60-180 min).

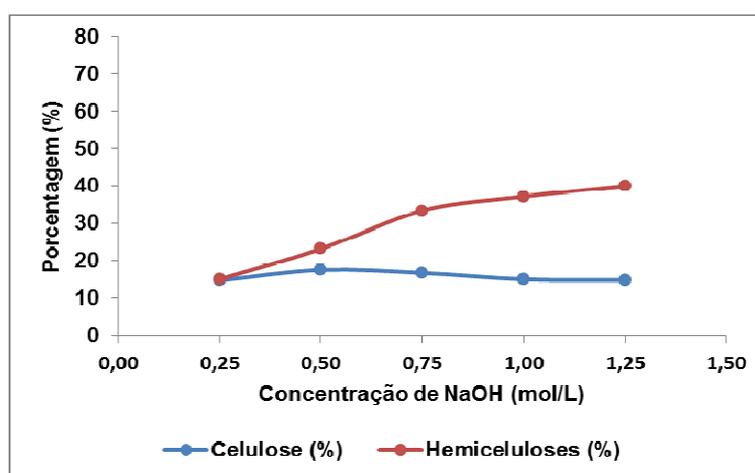


Figura 13. Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 30°C por 60 min.

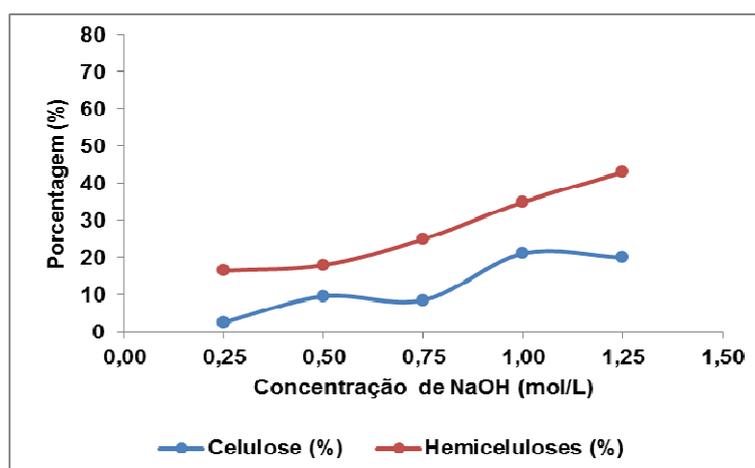


Figura 14. Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 30°C por 120 min.

A presença de celulose junto ao licor indica uma provável degradação da celulose do material *in natura* quando na aplicação da extração alcalina, valores estes que não ultrapassaram 15%. Esta observação deve ser considerada na escolha das condições de processo, em especial com o objetivo posterior de uso integral do resíduo com o fracionamento das respectivas frações.

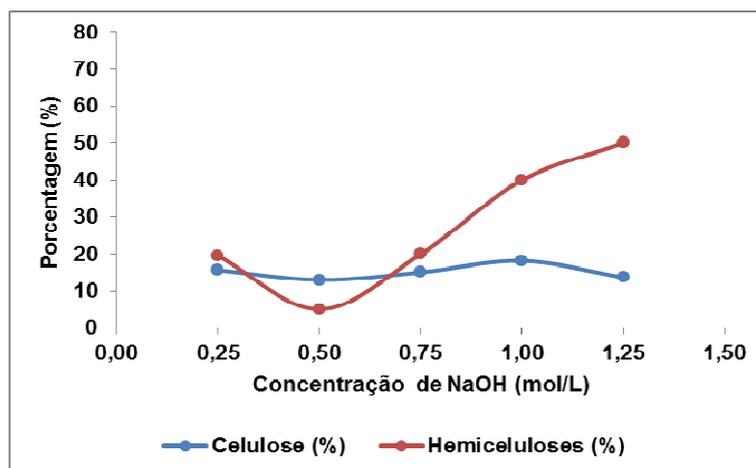


Figura 15. Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 30°C por 180 min.

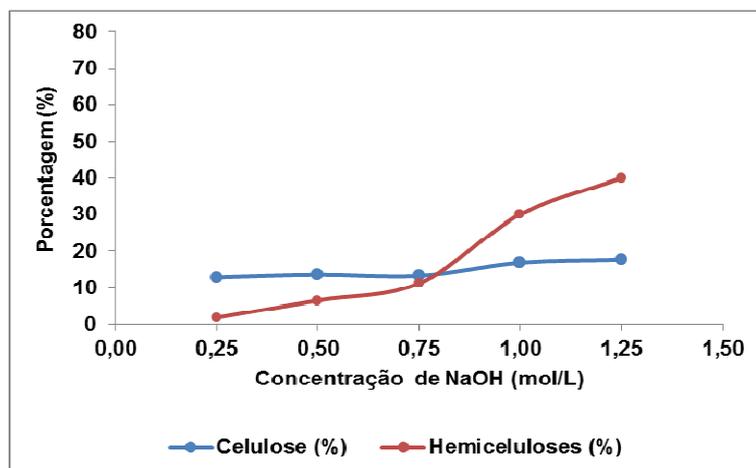


Figura 16. Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 42,5°C por 60 min.

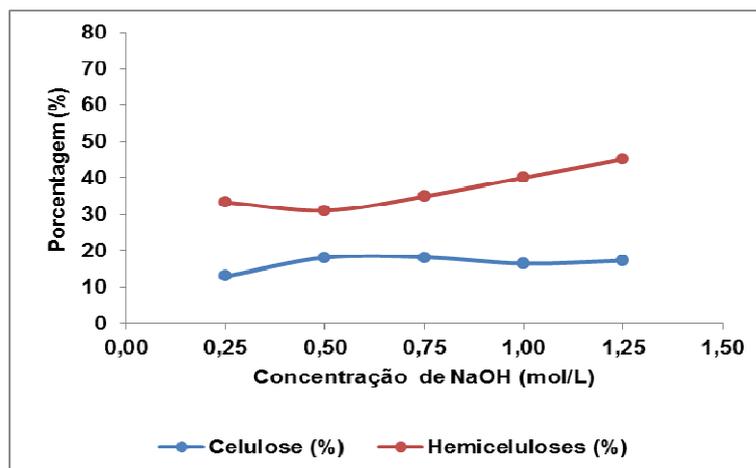


Figura 17. Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 42,5°C por 120 min.

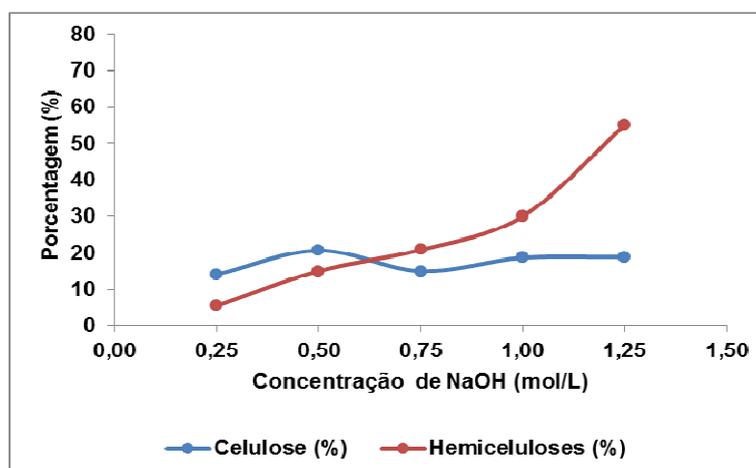


Figura 18. Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 42,5°C por 180 min.

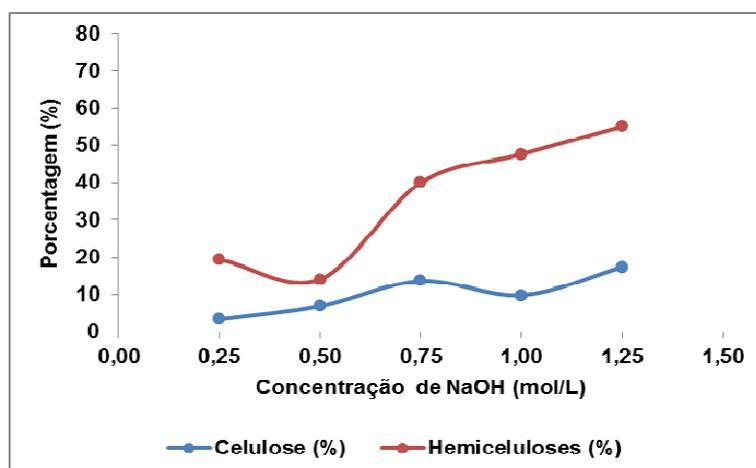


Figura 19. Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 55°C por 60 min.

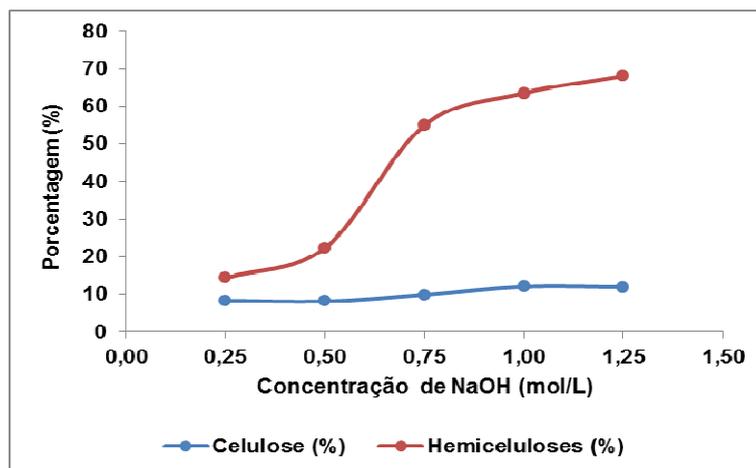


Figura 20. Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 55°C por 120 min.

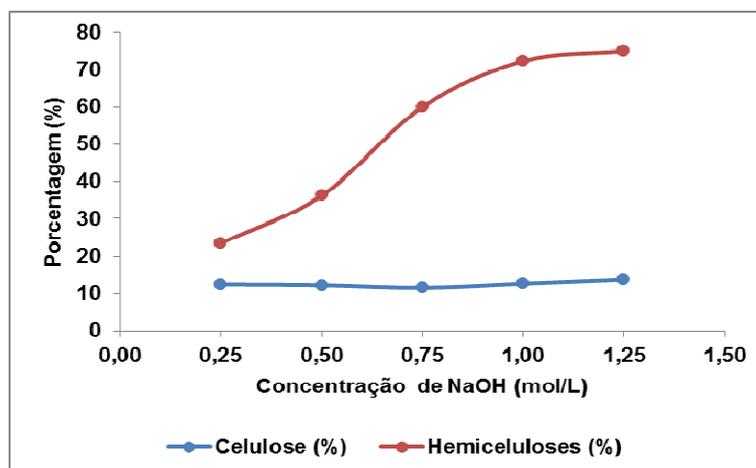


Figura 21. Porcentagem de hemiceluloses e celulose após pré-tratamento de extração alcalina a 55°C por 180 min.

Após a análise de todos os resultados optou-se por fazer um aumento de escala para a condição de 0,75 mol/L de NaOH, 55°C e 120 min. Essa condição foi escolhida por apresentar uma boa relação entre condições brandas de processo e valor obtido de extração de hemiceluloses, próximo a 80%. Deste modo, e com o aumento de escala, foi possível a caracterização não somente da fração líquida (licor) mas também da fração sólida, ambas obtidas após o procedimento de extração alcalina.

A caracterização da fração sólida obtida por hidrólise ácida está apresentada na Tabela 6, enquanto a caracterização obtida pós-hidrólise da fração líquida (licor) está apresentada na Tabela 7.

Tabela 6. Composição química da fração sólida obtida após pré-tratamento por extração alcalina (0,75 mol/L de NaOH, 55°C e 120 min) em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).

Constituintes Químicos	Composição (%)	
	Amostra <i>in natura</i>	Fração sólida obtida após extração alcalina
Rendimento	—	47,1
Glucana	25,1 ± 1,2	18,9 ± 2,5
Hidroximetilfurfural	2,2 ± 1,3	0,21 ± 0,07
Hemiceluloses	26,1 ± 1,9	16,6 ± 2,2
Furfural	0,22 ± 0,11	2,3 ± 0,2
Lignina Total	33,8 ± 1,5	26,8 ± 0,2
Lignina Solúvel	12,3 ± 2,6	8,3 ± 0,2
Lignina <i>Klason</i>	21,5 ± 0,5	18,5 ± 0,4
Composição Total	87,4 ± 1,8	62,3 ± 1,3

Os valores apresentados na Tabela 6, referente à composição química da fração sólida obtida após pré-tratamento de extração alcalina (0,75 mol/L de NaOH, 55°C e 120 min), foi possível verificar uma redução na porcentagem de glucana em relação ao valor apresentado para a amostra de sabugo de milho *in natura*. Esse resultado comprova a discussão anterior referente à perda de celulose quando em determinadas condições de processo por extração alcalina, uma vez que sempre é esperado a manutenção deste valor junto à fração sólida obtida após a extração alcalina.

Além disso, os valores obtidos e apresentados na Tabela 6 indicam ainda a presença de hemiceluloses na fração sólida obtida após extração alcalina, valor este correspondente a 16,6%. Assim, se entende que, a extração alcalina é realizada visando somente à retirada das hemiceluloses buscando manter na fração sólida a celulose e a lignina podemos apresentar duas possíveis explicações para os valores apresentados:

- i. que o processo de extração com NaOH já foi suficientemente drástico para a retirada da celulose, e
- ii. que a porção sólida não foi moída na granulometria adequada para a hidrólise, causando a manutenção ainda de hemiceluloses na amostra.

Foi ainda observada uma redução na concentração de lignina presente na fração sólida obtida após extração alcalina em relação ao valor apresentado inicialmente para a amostra de

sabugo de milho *in natura*; isso pode ter ocorrido devido à lignina ser solúvel em determinadas condições alcalinas, causando uma extração parcial já nesta etapa de pré-tratamento.

Tabela 7. Composição química da fração líquida obtida após pré-tratamento por extração alcalina (0,75 mol/L de NaOH, 55°C e 120 min) em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).

Constituintes Químicos	Composição (%)	
	Amostra <i>in natura</i>	Fração líquida obtida após extração alcalina
Glucana	25,1 ± 1,2	11,7
Hidroximetilfurfural	2,2 ± 1,3	0
Hemiceluloses	26,1 ± 1,9	48,2
Furfural	0,22 ± 0,11	0
Lignina Solúvel	12,3 ± 2,6	15,4

Em relação aos valores apresentados na Tabela 7, referente à composição química presente na fração líquida após pré-tratamento por extração alcalina (0,75 mol/L de NaOH, 55°C e 120 min), foi possível verificar a extração de 48,2% de hemiceluloses. Por outro lado, foi verificado uma concentração de glucana correspondente a 11,7%, comprovando a degradação da celulose da amostra *in natura* após extração alcalina. A presença de lignina na fração líquida obtida após extração alcalina deve-se ao fato da lignina ser solúvel em certas concentrações de álcali quando em elevadas temperatura; enquanto o maior valor obtido de concentração de lignina em comparação a amostra *in natura* provavelmente deve-se a uma maior quantidade de cromóforos na amostra líquida provenientes do tipo de processo usado, o que deve ter alterado os resultados da análise.

5.3 Extração Alcalina – Deslignificação *Organosolv*

Na sequência dos experimentos, a fração sólida obtida após a extração alcalina (complexo rico em celulose-lignina) foi usada no processo de deslignificação *organosolv* visando à extração da lignina e por consequência obtenção da celulose. Assim, novamente foi

obtida uma fração sólida rica em celulose (Tabela 8) e uma fração líquida denominada de licor negro rico em lignina que foi posteriormente precipitada.

Tabela 8. Composição química da fração sólida obtida após processo de deslignificação *organosolv* realizado na fração sólida proveniente do pré-tratamento de extração alcalina (0,75 mol/L de NaOH, 55°C e 120 min) em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).

Constituintes Químicos	Composição (%)	
	Amostra <i>in natura</i>	Fração sólida obtida após deslignificação
Glucana	25,1 ± 1,2	43,2 ± 1,1
Hidroximetilfurfural	2,2 ± 1,3	0,34 ± 0,02
Hemiceluloses	26,1 ± 1,9	30,6 ± 0,2
Furfural	0,22 ± 0,11	3,3 ± 0,7
Lignina Total	33,8 ± 1,5	18,1 ± 0,4
Lignina Solúvel	12,3 ± 2,6	9,4 ± 0,1
Lignina <i>Klason</i>	21,5 ± 0,5	8,7 ± 0,5

Como pode ser observado pelos resultados apresentados na Tabela 8, a quantidade de glucana na fração sólida, obtida após deslignificação *organosolv* realizado na fração sólida proveniente do pré-tratamento de extração alcalina, apresentou um valor correspondente a 43,2%, um aumento equivalente a 42% quando comparado aos valores da amostra *in natura*.

Por intermédio dos valores apresentados na Tabela 8 foi possível verificar ainda a presença de elevadas concentrações de hemiceluloses (30,6%) e lignina (18,1%). Estes resultados indicam provavelmente que, não somente o procedimento realizado anteriormente para a extração da hemicelulose não foi totalmente eficiente, mas também que o processo de deslignificação aplicado no trabalho foi razoavelmente brando para a retirada da lignina.

5.4 Pré-tratamento para Extração das Hemiceluloses: Auto-hidrólise

Visando avaliar outro tipo de procedimento para a extração de hemiceluloses do sabugo de milho, serão apresentados os resultados obtidos quanto ao pré-tratamento por auto-hidrólise. Deste modo, foram avaliados diferentes temperaturas (165 - 185°C) e tempos (5 - 50 min) e os resultados estão apresentados nas Figuras 22, 23 e 24, as quais apresentam o comportamento de extração de hemiceluloses bem como dos valores de celulose e lignina

também presentes no licor obtido após pré-tratamento por auto-hidrólise, nas respectivas condições de temperatura em função do tempo.

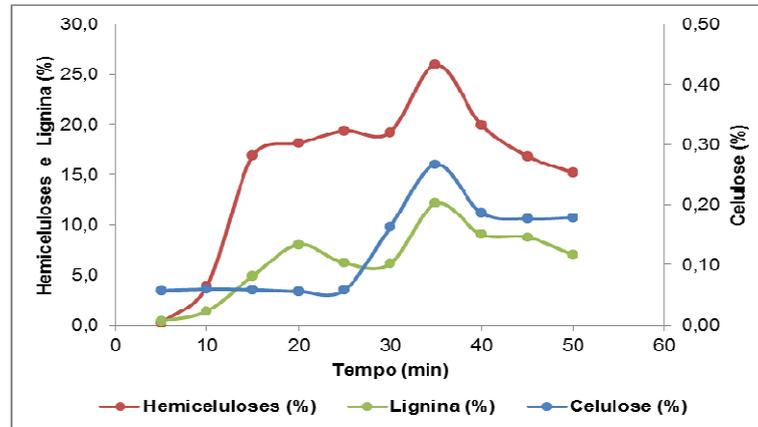


Figura 22. Composição química do licor obtido após pré-tratamento por auto-hidrólise a 165°C em função do tempo.

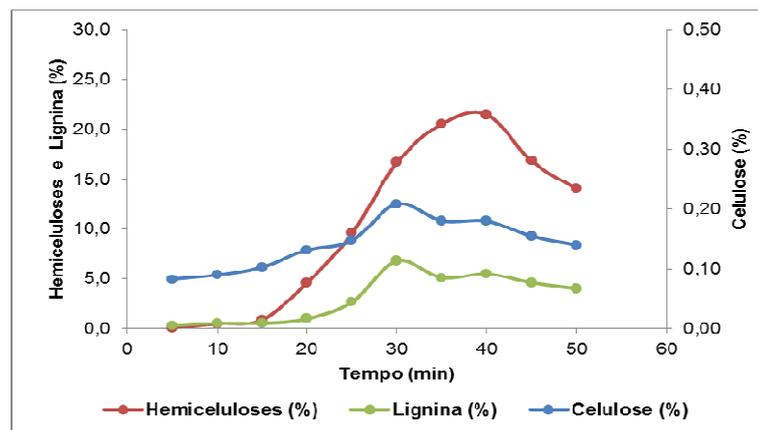


Figura 23. Composição química do licor obtido após pré-tratamento por auto-hidrólise a 175°C em função do tempo.

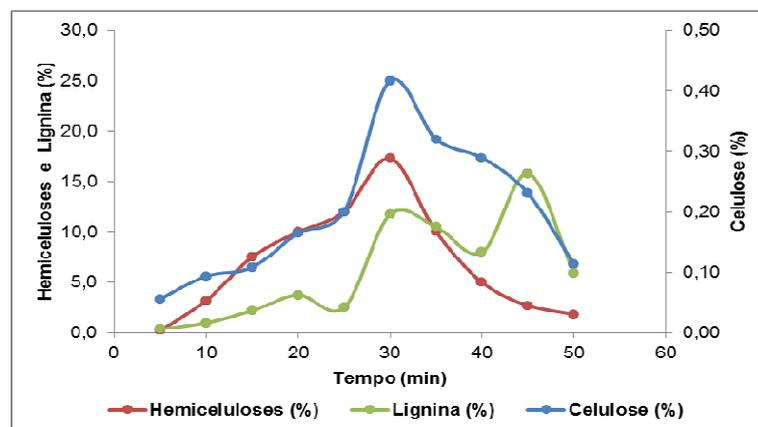


Figura 24. Composição química do licor obtido após pré-tratamento por auto-hidrólise a 185°C em função do tempo.

Em posse dos resultados obtidos dos constituintes presentes na fração líquida (licor, fração rica em hemicelulose) foi possível verificar um comportamento característico do processo de auto-hidrólise, ou seja, com o aumento do tempo ocorreu um aumento máximo de extração das hemiceluloses até certo intervalo de tempo, quando a partir deste inicia-se uma redução dos valores da extração de hemicelulose. Esse tipo de comportamento está de acordo com resultados encontrados da literatura (PARAJÓ *et al.*, 2004).

Após análise dos resultados optou-se por fazer um aumento de escala para a condição de 30 min em 185°C. Essa condição foi escolhida por apresentar uma melhor relação entre as condições de processo e a porcentagem de hemicelulose extraída (20%), uma vez que com o aumento da temperatura de 165 a 185°C a porcentagem de hemiceluloses extraídas não apresentou valores muito maiores que os anteriormente encontrados.

Deste modo, e após a realização dos experimentos em aumento de escala, novamente foram obtidas duas frações: uma sólida (Tabela 9), que foi caracterizada pela hidrólise ácida, e uma fração líquida (Tabela 10), que foi caracterizada pela pós-hidrólise.

Tabela 9. Composição química da fração sólida obtida após pré-tratamento por auto-hidrólise em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).

Constituintes Químicos	Composição (%)	
	Amostra <i>in natura</i>	Fração sólida obtida após auto-hidrólise
Rendimento	—	63,5
Glucana	25,1 ± 1,2	39,6 ± 4,9
Hidroximetilfurfural	2,2 ± 1,3	0,28 ± 0,08
Hemiceluloses	26,1 ± 1,9	20,1 ± 3,2
Furfural	0,22 ± 0,11	3,3 ± 1,2
Lignina Total	33,8 ± 1,5	38,6 ± 0,3
Lignina Solúvel	12,3 ± 2,6	8,1 ± 0,2
Lignina <i>Klason</i>	21,5 ± 0,5	30,5 ± 0,3

Em relação à parte sólida obtida após pré-tratamento por auto-hidrólise foi verificado uma porcentagem de glucana correspondente a 39,6%, valor este equivalente a um aumento

de 36,6% em relação ao valor anteriormente encontrado na amostra de sabugo de milho *in natura*. O mesmo ocorreu com a presença de lignina total, a qual apresentou um valor correspondente a 38,6%, representando um aumento de 12,4% em relação à amostra de sabugo de milho *in natura*. O aumento destes valores, tanto de glucana (representando a celulose) como de lignina total, deve-se ao fato da extração das hemiceluloses; entretanto foi ainda possível verificar a presença de 20,1% de hemiceluloses na fração sólida resultante do tratamento de auto-hidrólise.

Tabela 10. Composição química da fração líquida após pré-tratamento por auto-hidrólise em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).

Constituintes Químicos	Composição (%)	
	Amostra <i>in natura</i>	Fração líquida obtida após auto-hidrólise
Glucana	25,1 ± 1,2	0,06
Hidroximetilfurfural	2,2 ± 1,3	0
Hemiceluloses	26,1 ± 1,9	11,7
Furfural	0,22 ± 0,11	0,2
Lignina Solúvel	12,3 ± 2,6	15,4

Em relação à fração líquida foi possível verificar a extração de 11,7% de hemiceluloses. Por outro lado, foi verificada uma concentração de glucana correspondente a apenas 0,06% comprovando a eficiência deste processo quanto à baixa degradação da celulose frente à extração da hemicelulose da amostra *in natura*. Entretanto, e do mesmo modo quando no processo de extração alcalina, o maior valor obtido para a lignina solúvel em comparação com a amostra *in natura* provavelmente deve-se a uma maior quantidade de cromóforos na amostra líquida provenientes do tipo de processo usado, o que deve ter alterado os resultados de análise.

5.5 Extração Auto-hidrólise – Deslignificação *Organosolv*

Seguindo com o fracionamento das frações lignocelulósicas, na sequência a amostra sólida obtida após o processo de auto-hidrólise (complexo rico em celulose-lignina) foi usada em um processo de deslignificação *organosolv* visando à obtenção da lignina e por

consequência também da celulose. Assim, novamente foi obtida uma fração sólida (rica em celulose) (Tabela 11) e uma fração líquida denominada de licor negro, rico em lignina, que foi posteriormente precipitado.

Tabela 11. Composição química da fração sólida obtida após processo de deslignificação *organosolv* realizado na fração sólida proveniente do pré-tratamento por auto-hidrólise em amostra de sabugo de milho (aumento de escala).

Constituintes Químicos	Composição (%)	
	Amostra <i>in natura</i>	Fração sólida obtida após deslignificação
Glucana	25,1 ± 1,2	47,9 ± 0,2
Hidroximetilfurfural	2,2 ± 1,3	0,39 ± 0,05
Hemiceluloses	26,1 ± 1,9	18,2 ± 0,3
Furfural	0,22 ± 0,11	1,9 ± 0,7
Lignina Total	33,8 ± 1,5	28,7 ± 0,3
Lignina Solúvel	12,3 ± 2,6	7,6 ± 0,1
Lignina <i>Klason</i>	21,5 ± 0,5	21,1 ± 0,4

Assim, e de acordo com os resultados apresentados de composição química da fração sólida obtida após processo de deslignificação *organosolv*, realizado na fração sólida proveniente do pré-tratamento por auto-hidrólise, foi possível verificar que a quantidade de glucana na fração sólida resultante aumentou em torno de 36% quando comparado com o resultado obtido com a amostra de sabugo de milho *in natura*.

Após a análise dos dois métodos de extração (extração alcalina e auto-hidrólise) foi possível concluir, dentro das condições experimentais deste trabalho, que o processo de extração alcalina extraiu maior quantidade de hemicelulose (48,2%) frente à desvantagem de ser um método com elevada degradação de celulose quando comparado ao método de auto-hidrólise. Por outro lado, o método de auto-hidrólise possui baixa capacidade de extração de hemiceluloses (11,7%) mantendo, entretanto, preservados os demais constituintes para as etapas subsequentes.

5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Neste trabalho as propriedades térmicas (Figura 25 e 26) do sabugo de milho *in natura*, pré-tratado, deslignificado e a lignina resultante da deslignificação foram analisados por termogravimetria. Este tipo de análise, análise termogravimétrica (TGA), é uma técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura. O conteúdo de umidade e a presença de espécies voláteis podem ser determinados por esta técnica.

Deste modo, foi verificado a existência de três estágios de degradação nas curvas de TGA em todas as amostras. O primeiro estágio de perda de massa ocorreu entre 30 e 100°C, e em muitos trabalhos da literatura, essa perda foi indicada como sendo representada pelo calor de vaporização da água na amostra (BROWN, 1988) e dependente do conteúdo inicial de umidade da amostra (Tabelas 12 e 13). A segunda intensa perda de massa (200-400°C) e o terceiro estágio (400-700°C) são devido à decomposição dos maiores componentes do material, polissacarídeos e lignina (ou de seus resíduos) e produtos estáveis da pirólise dos polissacarídeos. Estes resultados estão de acordo com dados reportados na literatura (GHETTI *et al.*, 1996).

Quanto maior o início da temperatura de degradação melhor estabilidade térmica do material. Estes resultados mostram claramente que a estabilidade térmica da amostra pré-tratada com NaOH, deslignificada (Figura 25), pré-tratada por auto-hidrólise e deslignificada (Figura 26) aumenta após a deslignificação. A menor estabilidade térmica do sabugo de milho em relação ao pré-tratamento e ao tratamento químico é atribuído ao maior teor de lignina na matéria-prima (SILVA *et al.*, 1997; GHETTI *et al.*, 1996).

A maior perda de massa para a amostra da extração seguida pela deslignificação foi de 60% e ocorreu entre 200-370°C (Tabela 12), enquanto para a amostra da auto-hidrólise seguida pela deslignificação foi de 50,7 e ocorreu entre 200-350°C (Tabela 12). A temperatura de degradação (temperatura onde realmente ocorre a oxidação, ou seja, temperatura da principal perda de massa) da amostra da extração alcalina seguida pela deslignificação alcançou 290°C enquanto para a amostra da auto-hidrólise seguida da deslignificação alcançou a temperatura de 308,5°C.

Há também uma distinção entre os valores dos resíduos remanescentes após 580°C de aquecimento para não tratada, pré-tratada e tratada (Tabela 13). Os resultados mostram que a extração alcalina seguida da deslignificação apresentou o menor resíduo em 580°C.

Devallencourt *et al.* (1996) observaram massa residual de 17% para celulose (cinzas

de papel de filtro) após aquecimento de 20 a 900°C. Sob uma atmosfera inerte, os produtos finais de degradação da celulose são resíduos carbonáceos mais resíduos de compostos inorgânicos. Durante o crescimento das plantas compostos inorgânicos são necessários como nutrientes, e esses compostos inorgânicos irão gerar as cinzas.

As Figuras 25 e 26 apresentam também as curvas TGA de uma fração de lignina obtida do sabugo de milho após pré-tratamento com NaOH e pré-tratamento de auto-hidrólise, respectivamente. Na curva TGA a perda de massa que aparece na temperatura entre 30 e 200°C ocorre devido à evaporação de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e evaporação de outras substâncias de baixa massa molar. A perda de massa que se inicia em 200°C, corresponde ao início da reação de pirólise da lignina. Em 250°C a massa é cerca de 82% da massa inicial para a lignina da extração (Figura 25) e 88% da massa inicial para a lignina da auto-hidrólise (Figura 26). A perda de massa prossegue até a temperatura de 600°C, na qual reduzida a quase 2% da massa inicial para a lignina da extração (Figura 25) e 20% da massa inicial para a lignina da auto-hidrólise (Figura 26) (SUN *et al.*, 2001).

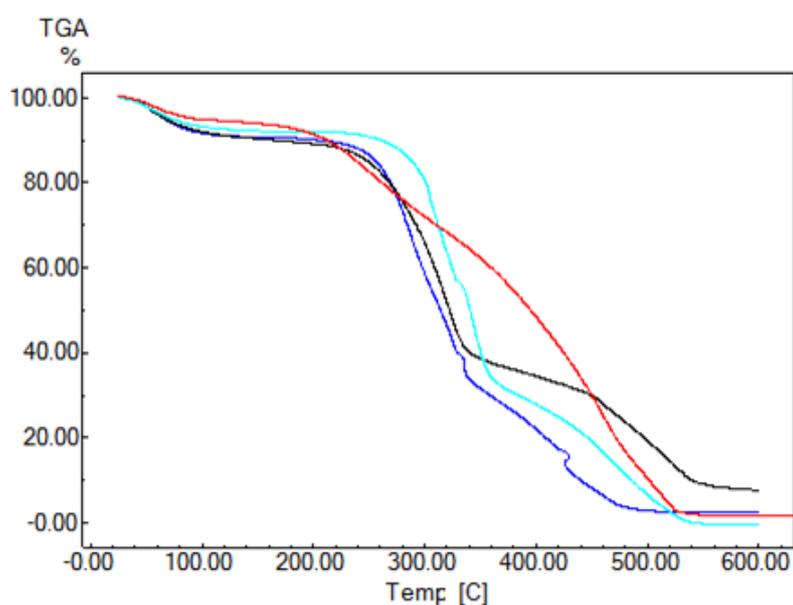


Figura 25. Curvas TGA de Sabugo de milho *in natura* (—), pós tratados por extração alcalina (—), pós tratados por extração alcalina e deslignificação (—) e lignina obtida pós extração alcalina e deslignificação (—).

Tabela 12. Características da degradação do sabugo de milho e das amostras após pré-tratamento alcalino e deslignificação *organosolv*.

Amostras	1ª perda de massa (%) (27 -100°C)	2ª perda de massa (%) (200-350°C)	3ª perda massa (%) (350-550°C)	Resíduo (%) após 580°C
Sabugo de milho	8,5	58,4	28,9	2,6%
Extração alcalina	8,1	50,0	29,4	8,0%
Deslig. Extração	6,9	60,0 (200-370°C)	32,2 (370-550°C)	0
Lignina Extração	5,3	29,0	60,3	1,7

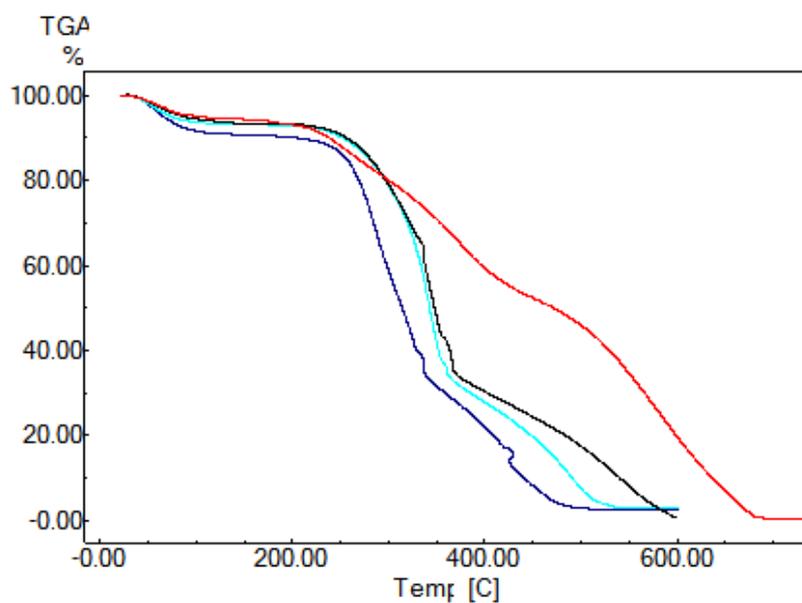


Figura 26. Curvas TGA de sabugo de milho *in natura* (—), pós tratados por auto-hidrólise (—), pós tratados por auto-hidrólise e deslignificação (—) e lignina obtida pós auto-hidrólise e deslignificação (—).

Tabela 13. Características da degradação do sabugo de milho e das amostras após pré-tratamento de auto-hidrólise e deslignificação *organosolv*.

Amostras	1ª perda (%) (27 -100°C)	2ª perda (%) (200-350°C)	3ª perda (%) (350-550°C)	Resíduo (%) após 600°C
Sabugo de milho	8,5	58,4	28,9	2,5
Auto-hidrólise	5,8	47,3	47,1 (350-600°C)	0,8
Deslig. Auto-hidrólise	6,3	50,7	38,3	2,9
Lig. Auto-hidrólise	4,9	33,8 (200-400°C)	59,1 (400-700°C)	19,7

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica capaz de produzir imagens da superfície da amostra com alta resolução. O MEV do sabugo de milho *in natura* e do sabugo de milho tratado por auto-hidrólise (185°C e 30 min) estão mostrados na Figura 27. Pela observação das imagens obtidas, é possível verificar que a imagem da Figura 27A apresenta forma bem definida quando comparada ao da Figura 27B. Uma provável explicação para esta diferença na definição da imagem pode ser devido ao tratamento usado (auto-hidrólise), mesmo sendo brando causou certa degradação em parte da amostra de sabugo de milho (lado direito/superior da Figura 27B).

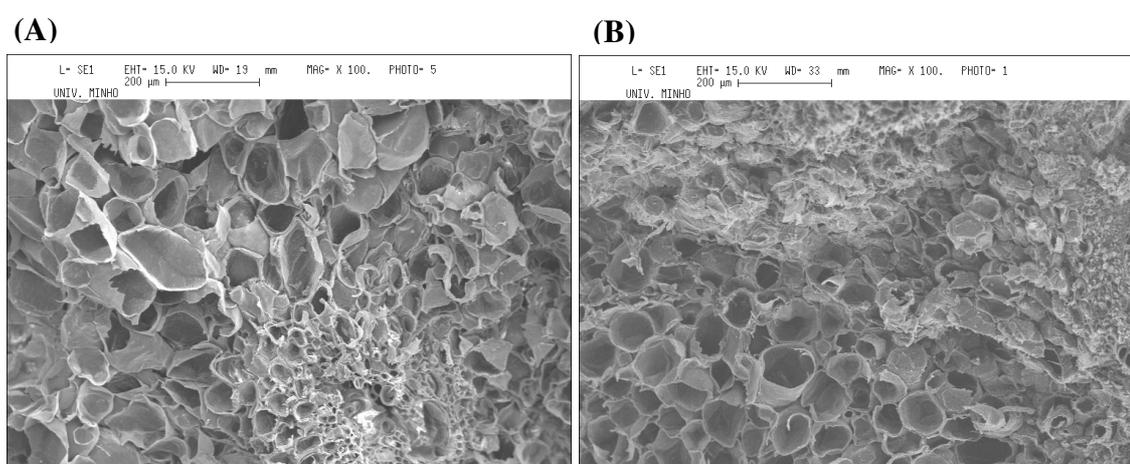


Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura do sabugo de milho *in natura* (A) e do tratado por auto-hidrólise a 185°C e 30 min (B) (magnitude, X 100).

6. CONCLUSÃO

- A caracterização do sabugo de milho pela hidrólise ácida apresentou como componentes químicos 25,1% de glucana, 28,1% de hemicelulose e 33,8% de lignina total.
- A melhor condição encontrada entre os valores estudados neste trabalho para a extração alcalina foi a de 0,75 mol/L de hidróxido de sódio, 55°C e 120 min. Essa condição foi escolhida por apresentar uma boa relação entre condições brandas de processo e valor obtido de extração de hemiceluloses, próximo a 60%.
- A melhor condição entre os valores estudados neste trabalho para a auto-hidrólise foi de 30 min e 185°C. Essa condição foi escolhida por apresentar uma melhor relação entre as condições de processo e a porcentagem de hemicelulose extraída (20%), uma vez que com o aumento da temperatura de 165 a 185°C a porcentagem de hemiceluloses extraídas não apresentou valores muito maiores que os anteriormente encontrados.
- Após a análise dos dois métodos de extração usados neste trabalho (extração alcalina e auto-hidrólise) foi possível concluir, que o processo de extração alcalina extrai maior quantidade de hemicelulose (48,2%) frente a desvantagem de ser um método com elevada degradação de celulose quando comparado ao método de auto-hidrólise. Por outro lado, o método de auto-hidrólise possui baixa capacidade de extração de hemiceluloses (11,7%), mantendo entretanto preservadas os demais constituintes para as etapas subsequentes.
- Para a análise de TGA, o primeiro estágio de perda de massa ocorre entre 30 e 100°C, e em muitos trabalhos da literatura, essa perda corresponde ao calor de vaporização da água na amostra depende do conteúdo inicial de umidade da amostra. A segunda intensa perda de massa (200-400°C) e o terceiro estágio (400-700°C) são devido à decomposição dos maiores componentes do material, polissacarídeos e lignina (ou de seus resíduos) e produtos estáveis da pirólise dos polissacarídeos. A temperatura de degradação (temperatura onde realmente ocorre a

oxidação, ou seja, temperatura da principal perda de massa) da amostra da extração alcalina seguida pela deslignificação alcançou 290°C enquanto para a amostra da auto-hidrólise seguida da deslignificação alcançou a temperatura de 308,5°C.

7. REFERÊNCIAS

ALLEN, S.G.; KAM, L.C.; ZEMANN, A.J. e ANTAL, M.J. Fractionation of sugar cane with hot, compressed, liquid water. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 35, p. 2709-2715, 1996.

ALLEN, S.G.; SCHULMAN, D.; LICHWA, J.; ANTAL, M.J.; LASER, M.; LYND, L.R. A comparison between hot liquid water and steam fraction of corn fiber. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 40, p. 2934-2941, 2001.

ASTM. Methods Standard Test Methods for lignin in Wood. D 271-48, 1956.

AZIZ, S.; SARKANEN, K. Organosolv pulping - a review. *Tappi Journal*, v. 72, p. 169-175, 1989.

BENDZALA, J.; KOKTA, B.V. Optimization and fundamentals of high-yield pulping with ethanol. *Wood Science Technology*, v. 29, p. 467-479, 1995.

BIERMANN, C.J. *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2^oed. San Diego: Academic Press, 1996.

BOBLETER, O.; PAPE, G. Method to degrade wood, bark and other plant materials. *Austrian Patent* 263661, 1968.

BOBLETER, O.; VIDOTTI, R.; ZEMANN, A.; PRUTSCH, W. *Hydrothermal pretreatment of bagasse and wheat straw*. In: Proceedings of the fifth E. C. Conference on Biomass for Biomass for Energy and Industry, p.31-35, Elsevier Applied Science, London, Lisboa, 1989.

BON, E. P. S.; FERRARA, M. A; CORVO, M. L. Enzimas em biotecnologia: produção, aplicação e Mercado. Rio de Janeiro: Interciência: UFRJ: CAPES: FAPERJ: FTC Portugal, 506p, 2008.

BONN, G.; CONCIN, R.; BOBLETER. O. Hydrothermolysis: a new process for the utilization of biomass. *Wood Sci. Technol*, v. 17, p. 195-202, 1983.

BROWN, M.E. *Introduction to thermal analysis techniques and applications*. London: Chapman and Hall, 1988.

BURGESS, M. S.; MEHUYS, G. R., MADRAMOOTOO, C. A. Decomposition of grain-corn residues (zea mays.): a litterbag study under three tillage systems. *Canadian Journal of Soil Science*, p. 127-138, 2001.

CAMACHO, F.; GONZÁLEZ-TELLO, P.; JURADO, E.; ROBLES, A. Microcrystalline-cellulose hydrolysis with concentrated sulfuric acid. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, V. 67, p. 350-356, 1996.

CANILHA, L.; MILAGRES, A M. F.; SILVA, S. S.; ALMEIDA E SILVA, J. B.; FELIPE, M. G. A.; ROCHA, G. J. M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de desconstrução da fibra vegetal. *Revista Analytica*, v. 44, 2010.

CARASCHI, J.C.; FILHO, S.P.C.; CURVELO, A.A.S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jul/set, p. 24-29, 1996.

CARRASCO, F.; ROY, C. Kinetic study of silute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. *Wood Sci. Technol.* V. 26, p. 189-208, 1992.

CIB – Conselho de Informações sobre Biotecnologia. Combustível Renovável. 2009. Disponível em: <<http://www.jarubiano.com.br>>. Acesso em: 21 out. 2009.

CIMILHO. Disponível em <http://cimilho.cnpms.embrapa.br/>. Acessado em 12 de junho de 2009.

CONNER, A.H. Kinetic modeling of hardwood prehydrolysis. Part I. Xylan removal by water prehydrolysis. *Wood Fiber Sci.* V. 16, p. 268-277, 1984.

CURVELO, A.A.S.; DE GROOTE, R.A.M.C.; BALOGH, D.T.; MONTANARI, S.; BOTARO, V.R. Seletividade em processos organosolv de deslignificação. In: *I Congresso Latino-Americano de Deslignificação*, Vitória, p. 67-71, 1994.

DAPIA, S., SANTOS, V., PARAJÓ, J. C. Carboxymethylcellulose from totally chlorine free-bleached milox pulps. *Bioresource Technology* V. 89, p. 289-295, 2003.

DEVALLENCOURT, C.; SAITER, J.M.; CAPITAINEH, D. Characterization of recycled celluloses: thermogravimetry/ Fourier transform infra-red coupling and thermogravimetry investigations. *Polymer Degradation and Stability*, V. 52, p. 327-334, 1996.

DUNLOP, A.P. Furfural formation and behavior. *Ind. Eng. Chem.* V. 40, p. 204-209, 1948.

ERNANDES, F.M.; GUERESCHI, P.; GARCIA-CRUZ, C.H. *Zymomonas mobilis*: um microrganismo promissor para a fermentação alcoólica. *Semina: ciências agrárias*, Londrina, V. 30, n. 2, p. 361-380, abr./jun. 2009

FAAIJ, A. P. C. Bio-energy in Europe: changing technology choices. *Energy Policy*, V. 34, p. 322–342, 2006.

FALEIRO, F. G.; FARIAS NETO, A. L. de (Ed. Técnicos). Savanas: desafios e estratégias para o equilíbrio entre sociedade, agronegócio e recursos naturais. Planaltina, DF: EMBRAPA Cerrados, Brasília, DF: EMBRAPA Informações Tecnológicas, 1198p, 2008.

FAO - FOOD – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (Organização da Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação, Disponível em<<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>, Acessado em dezembro de 2010.

FAO. Maize in Human Nutrition. Food and Nutrition Series N° 25. Rome (Italy). ISBN 92-5-103013-8, 162p. 1992.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood chemistry, ultrastructure, reactions. *Walter de Gruyter*, Berlin, 1989.

GARROTE, G.; DOMINGUEZ, H.; PARAJÓ, J.C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz Roh Werkst*, V. 57, p. 191-202, 1999.

GARROTE, G.; DOMINGUEZ, H.; PARAJÓ, J.C. Interpretation of deacetylation and hemicellulose hydrolysis during hydrothermal treatments on the basis of the severity factor. *Process Biochemistry*, V. 37, p. 1067–1073, 2002.

GARROTE, G.; DOMYNGUEZ, H.; PARAJÓ, C.J. Kinetic modelling of corncob autohydrolysis. *Process Biochemistry*, V. 36, p. 571-578, 2001.

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*, V. 75, p. 565–73, 1996.

GOLDEMBERG, J.; NIGRO, F. E. B.; COELHO, S. T. Bioenergia no estado de São Paulo: situação atual, perspectivas, barreiras e propostas. São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 152p. : il, 2008.

GOLDSTEIN, I. S. Acid Processes for cellulose hydrolysis and their mechanisms. In *Wood and agricultural residues*, p. 315-328. *Academic Press Inc.*, New York, 1983.

GONÇALVES, A.R.; BENAR, P.; COSTA, S.M.; RUZENE, D.S.; MORIYA, R.Y. ; LUZ, S.M.; FERRETTI, L.P. Integrated Processes for Use of Pulps and Lignins Obtained from Sugarcane Bagasse and Straw: *A Review of Recent Efforts in Brazil. Applied Biochemistry and Biotechnology*, V. 123, p. 0821-0826, 2005.

GRAVITIS, J.; SUZUKI, M. Biomass refinery - a way to produce value added products and base for agricultural zero emissions system. In: *Proceedings of 99 International Conference on Agricultural Engineering*, Beijing, China, V. 3, p. 9-22, 1999.

HEITZ, M.; CARRASCO, F.; RUBIO, M.; CHAUVETTE, G.; CHORNET, E.; JAULIN, L.; OVEREND, R. P. *Generalized correlations for the aqueous liquefaction of lignocellulosic. Can J Chem Eng*; V. 64, p. 647–50, 1986.

HIGUCHI, T. Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components. In: Structure of Wood, Harada, H; Côté Jr, W.A. *Academic Press*, Inc. 1985.

HINMAN, N.D.; SCHELL, D.J.; RILEY, C.J.; BERGERON, P.W.; WALTER, P.J. Preliminary estimate of the cost of ethanol production for SSF technology. *Appl. Biochem. Biotechnol.* V. 34/35, p. 639–649, 1992.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.; ANTONAKOU, E.V.; PAPAZISI, K.M.; LAPPAS, A.A.; ATHANASSIOU, C. Investigating The Potential For Energy, Fuel, Materials And Chemicals Production From Corn Residues (Cobs And Stalks) By Non-Catalytic And Catalytic Pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 13, p. 750–762, 2009.

JEGATHEESAN, V.; LIOW, J.L.; SHU, L.; KIM, S.H.; VISVANATHAN, C. *Journal of Cleaner Production.* V. 17, p. 637-643, 2009.

JIMÉNEZ, L.; PÉREZ, I.; GARCÍA, J.C.; RODRÍGUEZ. A.; FERRER, J.L. Influence of ethanol pulping of wheat straw on the resulting paper sheets. *Process Biochemistry*, V. 37, p. 665-672, 2002.

JORGENSEN, H.; KRISTENSEN, J.B.; FELBY, C. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: Challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining.* V. 1, p. 119-134, 2007

KAPARAJU, P.; SERRANO, M.; THOMSEN, A. B.; KONGJAN, P.; ANGELIDAKI, I. *Bioethanol, Biohydrogen and Biogas Production From Wheat Straw in a Biorefinery Concept.* *Bioresource Technology*, V. 100, p. 2562–2568, 2009.

KELLER, F. A. Integrated bioprocess development for bioethanol production. In: Wyman CE (ed). *Handbook on bioethanol: production and utilization.* Taylor & Francis, Bristol, Pa. p 351–379, 1996.

KIM, S.; DALE, B.E. Global potential bioethanol production from wastedm crops and crop residues. *Biomass Bioenergy*, V. 26, p. 361-375, 2004.

KIN, Z. The acetolysis of beech wood. *Tappi Journal*, V. 73, p. 237-238, 1990.

KÜÇÜK, M. M; DEMIRBASZ, A. *Biomass Conversion Processes, Energy Convers.* V. 38, p. 151-165, 1997.

LASER, M.; SCHULMAN, D.; ALLEN, S.G.; LICHWA, J., ANTAL, M.J. e LYND, L.R. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technol.* V. 81, p. 33-44, 2002.

LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Lignin depolymerization/ repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. *Bioresource Technology.* V. 98, p. 3061–3068, 2007.

LLOYD, T.A.; WYMAN, C.E. Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids. *Bioresource Technology*, V. 96, p. 1967–1977, 2005.

LORA, E. S.; ANDRADE, R. V. *Biomass as Energy Source in Brazil. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 13, p. 777–788, 2009.

MARGEOT, A., HAHN-HAGERDAL, B.; EDLUND, M.; SLADE, R.; MONOT, F. *New improvements for lignocellulosic ethanol. Current Opinion In Biotechnology*, V. 20, p. 372–380, 2009.

MATOS, E. H. da S. F. Dossiê técnico cultivo do milho verde CDT – Centro de Apoio ao Desenvolvimento Técnico, Brasília: UNB, 24 p., julho/2007.

MCDUGALL, G.J.; MORRISON, I.M.; STEWART, D.; WEYERS, J.D.B.; HILLMAN, J.R. Plant Fibres: botany, chemistry and processing for industrial use. *Journal Science Food Agriculture*, V. 62, p. 1-20, 1993.

MCGINNIS, G.D.; WILSON, W.W. MULLER, C.E. Biomass pretreatment with water and high-pressure oxygen – the wet oxidation process. *Industrial Engineering Chemistry*, V. 22, p. 352-357, 1983

MINOR, J. L. Production of unbleached pulp. In: DENCE, C.W.; REEVE, D.W. (eds.) *Pulp Bleaching: Principles and Practice*. Atlanta: Tappi Press., p. 363-377, 1996.

MOSIER N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, V. 96, p. 673-686, 2005.

MOSIER, N.S.; LADISCH, C.M.; LADISCH, MR. Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation. *Biotechnology and Bioengineering*, V. 79, p. 610-618, 2002.

MOSIER, N.S.; SARIKAYA, A.; LADISCH, C.M.; LADISCH, M.R. Characterization of dicarboxylic acidis for cellulose hydrolysis. *Biotechnology progress*. V. 17, p. 75-85, 1999.

OVEREND, R.P.; CHORNET, E. Fraction of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. *Phil. Trans. R. Soc. Lond A321*, p. 523-536, 1987.

PARAJO, J.C; GARROTE, G.; CRUZAND, J.M.; DOMINGUEZ, H. Production of xylooligo- saccharides by autohydrolysis of lignocellulosic materials. *Trends in Food Science & Technology*, V. 15, p. 115–120, 2004.

PARISI, F. Advances in lignocellulosics hydrolysis and the utilization of the hydrolysates. *Advances Biotechnology Engineering Biotechnology*, V. 38, p. 53-87, 1989.

PASZNER, L.; CHO, H.J. Organosolv pulping: acidic catalysis options and their effect on fiber quality and delignification. *Tappi Journal*, V. 72, p. 135-142, 1989.

PRASAD, S.; SINGH, A.; JOSHI, H. C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resources, Conservation and Recycling*, 2006.

RANGANATHAN, S.; MACDONALD, DG.; BAKHSHI, N. Kinetic studies of wheat straw hydrolysis using sulphuric acid. *Can J Chem Eng*, 63:840-4, 1985.

RITCHIE, S. W.; HANWAY, J. J.; BENSON, G. O. Como a planta de milho se desenvolve. Arquivo do Agrônomo, Nº 15. Encarte do informações agronômicas Nº 103, 2003.

RIVAS, B.; MOLDES, A.B.; DOMINGUEZ, J.M.; PARAJÓ, J.C. Lactic acid production from corn cobs by simultaneous saccharification and fermentation: a mathematical interpretation. *Enzyme and Microbial Technology*, V. 34, p. 627-634, 2004.

ROCHA, G.J.M.; SILVA, F.T.; CURVELO, A.A.S.; ARAÚJO, G.T. A fast and accurate method for determination of cellulose and polyoses by HPLC. In: Brazilian Symposium on Chemistry of Lignins and Other Wood Components, 5, Curitiba, Brasil, v.6, p.3-8, 1997.

ROCHA, G. J. M. PhD thesis, São Carlos/Universidade de São Paulo, Brazil, 2000.

ROTH, G.; GUSTAFSON, C. Farm Home Energy. Corn Cobs for Biofuel Production. These resources are brought to you by the Cooperative Extension System and your Local Institution. Last Updated: March 14, 2010. Disponível em: <<http://www.extension.org/pages/26619/corn-cobs-for-biofuel-production>>. Acesso em 20/08/2011.

SANTOS, A. F. Dos. Imobilização de invertase comercial e de *Saccharomyces cerevisiae* em sabugo de milho e bagaço de cana-de-açúcar. *Dissertação* (Mestrado). Araraquara, 2010. 93 p.

SARKANEN, K.V. Chemistry of solvent pulping. *Tappi Journal*, 73, 215-219, 1990.

SASKA, M., OZER, E. Aqueous extraction of sugarcane bagasse hemicellulose and production of xylose syrup. *Biotechnology Bioengineering*, V. 45, p. 517-523, 1995.

SHATALOV, A.A.; PEREIRA, H. Arundo donax L. reed: new perspectives for pulping and bleaching. Part 4. Peroxide bleaching of organosolv pulps. *Bioresource Technology*, V. 96, p. 865-872, 2005a.

SHATALOV, A.A.; PEREIRA, H. Kinetics of polysaccharide degradation during ethanol - alkali delignification of giant reed. Part 1. Cellulose and xylan. *Carbohydrate Polymers*, V. 59, p. 435-442, 2005b.

SILVA, P.J. Estudo cinético da deslignificação etanol-água da casca de arroz. derivatização da casca e da polpa celulósica. São Carlos: Instituto de Química, 1997. (Tese de Mestrado)

SILVEIRA, R. F. De M. Atividades biológicas de xilana de sabugo de milho. *Dissertação* (Mestrado). Natal, RN, 2010, 86p.

SUN, R.; LU, Q.; SUN, X. F. Physico-Chemical and Thermal Characterization of Lignins from *Caligonum monogoliacum* and *Tamarix* spp. *Polymer Degradation and Stability*, V.72, p. 229-238, 2001.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresour Technology*, V. 83, p. 1-11, 2002.

SUN, R.C.; TOMKINSON, J.; MA, P.L.; LIANG, S.F. Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments. *Carbohydrate Polymers*, V. 42, p. 111-122, 2000.

TAN, K.T., LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Role of energy policy in renewable energy accomplishment: The case of second-generation bioethanol. *Energy Policy*, V. 36, p. 3360 - 3365, 2008.

TORRE, P.; ALIAKBARIAN, B.; RIVAS, B.; DOMÍNGUEZ, J.M.; CONVERTI, A. Release of ferulic acid from corn cobs by alkaline hydrolysis. *Biochemistry Engineering Journal*, V. 40, p. 500-506, 2008.

TORRES, M.R.; HEITZ, M.; CHAUBVETT, G.; CHORNET, E.; OVEREND, R.P. Conversion and solubilization profiles of a prototype hardwood (*Populus tremuloides*) following aqueous thermomechanical pre-treatment. *Biomass*. V. 10, p. 85-96, 1986.

TSAI, W.T.; CHANG, C.Y.; WANG, S.Y.; CHANG, C.F.; CHIEN, S.F.; SUN, H.F. Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. *Resour Conserv Recycl*, V. 32, p. 43-53, 2001,

TSAI, W.T.; CHANG, C.Y.; WANG, S.Y.; CHANG, C.F.; CHIEN, S.F.; SUN, H.F. Preparation of actividade carbons form corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification. *Bioresouce Technology*, V. 78, p. 203-208, 2000.

ULBRICHT, R.J.; NORTHUP, S.J.; THOMAS, J.A. A review of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in parenteral solutions. *Fundam. Appl. Toxicol*. V. 4, p. 843-853, 1984.

URU, P. M. S. B. DE. Do milho à pamonha. Monografia. Orientadora: MS. Rita de Cássia Akutsu, UNB: Brasília, 2007.

VAN WALSHUN, G.P.; ALLEN, S.G.; SPENCER, M.J.; LASER, M.S.; ANTAL, M.J.; LYND, L.R. Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol. *Appl. Biochem. Biotechnol*. V. 57-58, p. 157-170, 1996.

VÁZQUEZ, G.; ANTORRENA, G.; GONZÁLEZ, J. Kinetics of acid - catalysed delignification of Eucalyptus globulus wood by acetic acid. *Wood Science Technology*, V. 29, p. 267-275, 1995

WEIL, J., SARIKAYA, A. RAU, S.L., GOETZ, J. LADISCH, C.M., BREWER, M., HENDRICKSON, R. e LADISCH, M.R. Pretreatment of yellow popal sawdust by pressure cooking in water. *Appl. Biochem. Biotechnol.* V. 68, p. 21-40, 1997.

YOUNG, R.A.; AKHTAR, M. Developments in Organosolv Pulping - An Overview. In: *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. New York: John Wiley & Sons, 5-69, 1998.

ZIGLIO, B.R.; BEZERRA, J.R.M.V.; BRANCO, I.G.; BASTOS, R.; RIGO, M. Elaborações de pães com sabugo de milho. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, V. 9, p. 117-128, 2007.