



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



José Mariano da Silva Neto

**ISOLAMENTO DAS FRAÇÕES CELULÓSICAS E HEMICELULÓSICAS DO
BAGAÇO DO SORGO SACARINO (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) E SÍNTESE
DE ACETATO DE CELULOSE**

Dissertação de Mestrado

Campina Grande

2018

JOSÉ MARIANO DA SILVA NETO

**ISOLAMENTO DAS FRAÇÕES CELULÓSICAS E HEMICELULÓSICAS DO
BAGAÇO DO SORGO SACARINO (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) E SÍNTESE
DE ACETATO DE CELULOSE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira.

Campina Grande – PB

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586i

Silva Neto, José Mariano da.

Isolamento das frações celulósicas e hemicelulósicas do bagaço do sorgo sacarino (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) e síntese de acetato de celulose / José Mariano da Silva Neto. – Campina Grande, 2018.

80 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Profa. Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira".

Referências.

1. Polímeros. 2. Peróxido de Hidrogênio Alcalino. 3. Polissacarídeos.
I. Oliveira, Líbia de Sousa Conrado. II. Título.

CDU 678.7 (043)

JOSÉ MARIANO DA SILVA NETO

**ISOLAMENTO DAS FRAÇÕES CELULÓSICAS E HEMICELULÓSICAS DO
BAGAÇO DO SORGO SACARINO (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) E SÍNTESE
DE ACETATO DE CELULOSE**

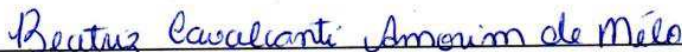
Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 09 / 03 / 18

BANCA EXAMINADORA



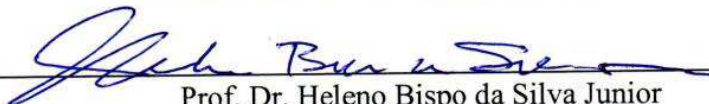
Prof.ª. Dra. Libia de Sousa Conrado Oliveira
Orientadora – (UAEQ/CCT/UFCG)



Prof.ª. Dra. Beatriz Cavalcanti Amorim de Melo
Examinador Externo – (IF Sertão/ Petrolina)



Prof. Dr. Rennan Pereira de Gusmão
Examinador Externo – (UAEAI/CTRN/UFCG)



Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Junior
Examinador Interno – (UAEQ/CCT/UFCG)

Dedico este trabalho à minha mãe, Marineis Soares, por sua doação para a realização dos meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado força durante essa caminhada, por ter me iluminado nas decisões mais difíceis e por ter me guiado ao longo de toda essa trajetória.

À minha mãe, que me ensinou a ser um homem de força, um ser humano íntegro, com caráter, coragem e dignidade para enfrentar a vida.

Ao meu pai, por todo o carinho demonstrado ao longo dessa caminhada.

Aos meus avós, que me ensinaram os melhores valores que alguém pode ter na vida.

Ao meu irmão, Tiago Mariano, pelo companheirismo demonstrado ao longo da minha vida.

As minhas tias, tios, primos e primas por toda confiança ao longo dessa caminhada.

À minha noiva, Fernanda Siqueira, pelo amor, paciência, compreensão, carinho, companheirismo e apoio durante toda a minha caminhada acadêmica.

À professora Líbia Conrado, por todo incentivo, dedicação, confiança, conhecimento transmitido, orientação, amizade e atenção que foram conferidos ao longo da graduação e mestrado.

Aos meus amigos Isabella, David, Karol, André, Igor, Jéssica, Wedna, Renata, Márcia e Diogo que demonstraram serem irmãos na amizade.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia Bioquímica, Bia, João Neto, Rapha, Cecília, Jardes, Lopes, Rebeca, Márcio, Mitshuia, Samuel e Pati.

Aos amigos da Secretaria de Educação de Cupira, Alessandro, Cybeli, Edijane, Edilene, Eduardo, Geneci, Josefa, Monaliza e Nádia.

Aos professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química pelo conhecimento transmitido.

Ao Instituto Agrônomo de Pernambuco, ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (UFCEG) e ao professor José Geraldo (UFPE) pela parceria na realização do trabalho.

Porque para Deus nada é impossível

Lucas 1:37

SILVA NETO, José Mariano da. **Isolamento das frações celulósicas e hemicelulósicas do Bagaço do Sorgo Sacarino (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) e Síntese de Acetato de Celulose**. 2018. 80p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2018. Orientadora: Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira.

RESUMO

Materiais lignocelulósicos representam uma importante matéria-prima para a produção de biocombustíveis e outros insumos químicos para comódites. Esses materiais quando derivados em celulose, hemicelulose e lignina geram matérias primas e subprodutos com valor agregado maior, a exemplo de acetato de celulose oriundo da celulose. No geral a cana-de-açúcar é a fonte de material lignocelulósico mais usada para obtenção desses derivados e frações. No entanto, alternativo a cana-de-açúcar, o sorgo sacarino tem recebido destaque pelo seu potencial lignocelulósico e por apresentar vantagens tanto do ponto de vista fotossintético como em velocidade de maturação e adaptação na região semiárida. Assim, o presente trabalho teve como principal objetivo o isolamento da celulose e hemicelulose do bagaço do sorgo sacarino e obtenção do acetato de celulose. Inicialmente, foi realizada a caracterização lignocelulósica do bagaço do sorgo sacarino para determinar os teores de celulose, hemicelulose e lignina, e em seguida foi realizado um pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino, visando estudar o efeito da temperatura, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo reacional para solubilizar a lignina. A deslignificação gerou um resíduo sólido majoritariamente composto de celulose e um líquido majoritariamente composto de hemicelulose e lignina. A separação do resíduo sólido do líquido foi realizada por filtração, o filtrado submetido à adição de álcool etílico e precipitado em hemicelulose. A caracterização do bagaço in natura e pré-tratado, a celulose, hemicelulose e o acetato de celulose foi realizada através da espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios -X (DRX) e análises termogravimétricas (TG/DTG/DSC) e determinação do grau de substituição (GS) por via química para o acetato de celulose, visando a confirmação da acetilação. Por meio de análise estatística dos dados experimentais observou-se que as condições de pré-tratamento que geraram a maior solubilização da lignina (61,98%) e maior rendimento na extração da celulose (39,5%) foi na temperatura de 60°C, concentração de peróxido de 6% e tempo reacional de 4 horas bem como, a condição em que se obteve o maior rendimento para a hemicelulose (7,04%) foi na mesma

temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio, porém, no tempo reacional de 6h. A celulose obtida na melhor condição de pré-tratamento foi submetida a reação de acetilação homogênea para sintetizar o composto acetato de celulose em que as variáveis estudadas de síntese foram temperatura e tempo reacional de acetilação. O acetato de celulose foi obtido com um grau de substituição de 3,66 a uma temperatura de 25°C e tempo reacional de 24h. Os espectros de FTIR indicaram bandas características idênticas de materiais lignocelulósicos, o que demonstrou a eficiência do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino. Através das análises de DRX observou-se a presença de picos característicos de materiais lignocelulósicos, a presença de regiões parcialmente cristalinas da celulose e amorfas para a hemicelulose. Quanto às análises termogravimétricas de TG e DTG foi possível concluir que os materiais isolados, celulose e hemicelulose, demonstraram perdas de massa semelhantes e que puderam também ser confirmados através das curvas de DSC.

Palavras-chave: peróxido de hidrogênio alcalino, polissacarídeos, polímeros, açúcares.

SILVA NETO, José Mariano da. **Isolation of cellulosic and hemicellulosic fractions from Saccharine Sorghum Bagasse (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) and Cellulose Acetate Synthesis**. 2018. 80p. Masters Dissertation. Federal University of Campina Grande, 2018. Advisor: Sc.D. Líbia de Sousa Conrado Oliveira.

ABSTRACT

Lignocellulosic materials represent an important raw material for biofuels production and other chemical inputs for commodities. These materials when derived in cellulose, hemicellulose and lignin generate raw materials and by-products with higher added value, such as cellulose acetate derived from cellulose and xylose obtained from hemicellulose. In general sugarcane is the source of lignocellulosic material most used to obtain these derivatives and fractions. However, alternative to sugarcane, saccharine sorghum has been highlighted by its lignocellulosic potential and because it presents advantages from the viewpoint of photosynthesis and maturation speed and adaptation in the semi-arid region. Thus, the main objective of the present work was the isolation of cellulose and hemicellulose from saccharine sorghum bagasse and the production of cellulose acetate. Firstly, the lignocellulosic characterization of saccharine sorghum bagasse was carried out to determine the cellulose, hemicellulose and lignin contents, followed by a pretreatment with alkaline hydrogen peroxide, aiming to study the effect of temperature, peroxide concentration of hydrogen and reaction time to solubilize the lignin. The delignification generated a solid residue mostly composed of cellulose and a liquid mostly composed of hemicellulose and lignin. Separation of the solid residue from the liquid was carried out by filtration, the filtrate submitted to the addition of ethyl alcohol and precipitated into hemicellulose. The bagasse in natura and pre-treated, cellulose and hemicellulose extract and cellulose acetate were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TG / DTG / DSC). By means of statistical analysis of the experimental data, it was observed that the pretreatment conditions that generated the highest solubilization of lignin (61.98%) and higher yield in the cellulose extraction (39.5%) were at the temperature of 60 ° C, peroxide concentration of 6% and reaction time of 4 hours, as well as the condition in which the highest yield for hemicellulose (7.04%) was obtained at the same temperature and concentration of hydrogen peroxide, however, the reaction time was 6h. The cellulose obtained in the best pre-treatment condition was submitted to a

homogeneous acetylation reaction to synthesize the cellulose acetate compound in which the studied variables of synthesis were temperature and reaction time of acetylation. Cellulose acetate was obtained with a substitution degree of 3.66 at a temperature of 25 °C and reaction time of 24h. The FTIR spectra indicated the efficiency characteristics of identical lignocellulosic materials, which demonstrated the pretreatment efficiency with alkaline hydrogen peroxide. Through the XRD analyzes the presence of characteristic peaks of lignocellulosic materials, the presence of partially crystalline cellulose regions and amorphous to hemicellulose were observed. Regarding the thermo gravimetric analyzes of TG and DTG, it was possible to conclude that the isolated materials, cellulose and hemicellulose, showed similar mass losses and that could also be confirmed through the DSC curves.

Keywords: alkaline hydrogen peroxide, polysaccharides, polymers, sugars.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Tipos de Sorgo: (a) granífero, (b) vassoura, (c) forrageiro e (d) sacarino.....	21
Figura 2-	Estrutura da Celulose.....	23
Figura 3-	Carboidratos que compõem a estrutura da hemicelulose.....	24
Figura 4-	Estruturas moleculares precursoras da lignina: (a) Álcool p-sinapílico, (b) Álcool p-coniferílico e (c) Álcool p-cumarílico.....	25
Figura 5-	Estrutura do acetato de celulose.....	29
Figura 6-	Potenciais produtos da hemicelulose.....	31
Figura 7-	Fluxograma para o pré-tratamento com PHA.....	33
Figura 8-	Fluxograma do isolamento da hemicelulose.....	35
Figura 9-	Fluxograma para o isolamento da celulose.....	36
Figura 10-	Fluxograma da síntese do acetato de celulose.....	37
Figura 11-	Gráfico de Pareto para o pré-tratamento com PHA.....	46
Figura 12-	Superfície de resposta para o percentual de hemicelulose isolada do BSS com o tempo em seu menor nível.....	48
Figura 13-	Gráfico de Pareto para rendimento de hemicelulose.....	50
Figura 14-	Superfície de resposta para o percentual de hemicelulose isolada do BSS com o tempo em seu menor nível.....	51
Figura 15-	Gráfico de Pareto para rendimento de celulose.....	53
Figura 16-	Superfície de resposta para o rendimento de celulose com o tempo em seu menor nível.....	54
Figura 17-	Gráfico de Pareto para o grau de substituição.....	56
Figura 18-	Superfície de resposta para o grau de substituição na reação de acetilação .	57
Figura 19-	Difratograma de raios X do BSS in natura, pré-tratado, celulose e hemicelulose isoladas do BSS e do acetato de celulose.....	58
Figura 20-	Espectros de FTIR do BSS in natura, pré-tratado, celulose e hemicelulose extraídas do BSS e acetato de celulose.....	60
Figura 21-	TG e DTG do BSS in natura.....	61
Figura 22-	TG e DTG do BSS pré-tratado.....	63
Figura 23-	TG e DTG da celulose.....	64
Figura 24-	TG e DTG da hemicelulose.....	66
Figura 25-	TG e DTG do acetato de celulose.....	67

Figura 26-	DSC do BSS in natura, pré-tratado, da celulose, hemicelulose e do acetato de celulose.....	68
------------	--------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Composição lignocelulósica do sorgo sacarino.....	22
Tabela 2-	Diferenças entre celulose e hemicelulose.....	24
Tabela 3-	Solubilidade do acetato de celulose.....	29
Tabela 4-	Níveis reais e codificados das variáveis independentes.....	34
Tabela 5-	Matriz do planejamento experimental 2^3 com os níveis codificados e reais	34
Tabela 6-	Níveis reais e codificados das variáveis independentes.....	38
Tabela 7-	Matriz do planejamento experimental 2^2 com os níveis codificados e reais	38
Tabela 8-	Análise lignocelulósica do bagaço do sorgo sacarino.....	42
Tabela 9-	Valores teóricos de celulose e hemicelulose que poderão ser obtidos a partir da degradação do resíduo do sorgo sacarino.....	43
Tabela 10-	Análise lignocelulósica do material resultante do pré-tratamento.....	44
Tabela 11-	Percentual de material recuperado e lignina removida durante o pré tratamento.....	45
Tabela 12-	ANOVA para a remoção de lignina.....	47
Tabela 13-	Rendimento de hemicelulose	49
Tabela 14-	ANOVA para o rendimento da hemicelulose.....	50
Tabela 15-	Condições do tratamento do bagaço e seus respectivos rendimentos no isolamento da celulose.....	52
Tabela 16-	ANOVA para o rendimento da celulose.....	54
Tabela 17-	Valores médios obtidos experimentalmente para o grau de substituição do acetato de celulose oriundo do bagaço do sorgo sacarino.....	55
Tabela 18-	ANOVA para o grau de substituição.....	56
Tabela 19-	Comparação entre os dados obtidos nas curvas TG/DTG do sorgo sacarino in natura da literatura e o presente trabalho.....	62
Tabela 20-	Comparação entre os dados obtidos nas curvas TG/DTG do sorgo sacarino pré-tratado da literatura e o presente trabalho.....	64
Tabela 21-	Comparação entre os dados obtidos nas curvas TG/DTG da celulose isolada do sorgo sacarino in natura da literatura e o presente trabalho.....	65
Tabela 22-	Comparação entre os dados obtidos nas curvas TG/DTG do acetato de celulose do BSS do presente trabalho e valores da literatura.....	67

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

% - Porcentagem

°C – graus Celsius

BSS - bagaço do sorgo sacarino in natura

CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CMC - carboximetilcelulose

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria diferencial exploratória

DTG – Termogravimetria derivada

EC - etilcelulose

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GM – ganho de massa

GS – Grau de Substituição

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

HA - hemicelulose solubilizada

HCl – ácido clorídrico

HEC - hidroxietilcelulose

HEMC - hidroxietilmetilcelulose

HPMC - hidroxipropilmetilcelulose

IPA - Instituto de Pesquisas Agropecuárias de Pernambuco

LEB – Laboratório de Engenharia Bioquímica

MC - metilcelulose

NaOH – Hidróxido de sódio

pH – potencial hidrogeniônico

PHA – Pré-Tratamento químico com peróxido de hidrogênio alcalino

TG - Termogravimetria

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

USDA - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	14
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
3.1 SORGO (<i>Sorghum bicolor</i> (L.) Moench)	20
3.2 COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DO SORGO SACARINO.....	22
3.2.1 <i>Celulose</i>	23
3.2.2 <i>Hemicelulose</i>	24
3.2.3 <i>Lignina</i>	25
3.3 PRÉ-TRATAMENTO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	26
3.3.1 <i>Pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino (PHA)</i>	26
3.4 DERIVADOS DA CELULOSE.....	27
3.4.1 <i>Acetato de celulose</i>	27
3.5 DERIVADOS DA HEMICELULOSE.....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1 LOCAL DA PESQUISA.....	32
4.2 MATÉRIA-PRIMA	32
4.2.1 <i>Preparação da matéria-prima</i>	32
4.3 ANÁLISES LIGNOCELULÓSICAS DO SORGO SACARINO.....	33
4.4 ELIMINAÇÃO DOS COMPOSTOS QUÍMICOS SOLÚVEIS.....	33
4.5 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ALCALINO (PHA).....	33
4.6 ISOLAMENTO DA HEMICELULOSE.....	35
4.7 ISOLAMENTO DA CELULOSE.....	36
4.8 SÍNTESE DO ACETATO DE CELULOSE.....	37
4.9 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO ACETATO POR VIA QUÍMICA.....	39

4.10 IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE, HEMICELULOSE E ACETATO DE CELULOSE DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO.....	40
4.10.1 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	40
4.10.2 <i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier</i>	40
4.10.3 <i>Técnicas termoanalíticas: Termogravimetria (TG)</i>	40
4.10.3 <i>Técnicas termoanalíticas: Calorimetria Exploratória Diferencial</i>	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 ANÁLISE LIGNOCELULÓSICA DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO.....	42
5.2 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA, CONCENTRAÇÃO E TEMPO NO PRÉ-TRATAMENTO DO SORGO SACARINO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ALCALINO.....	43
5.3 ISOLAMENTO DA HEMICELULOSE DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO...	48
5.4 ISOLAMENTO DA CELULOSE DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO	52
5.5 SÍNTESE DO ACETATO DE CELULOSE DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO.....	54
5.6 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO IN NATURA, PRÉ-TRATADO, CELULOSE, ACETATO DE CELULOSE E HEMICELULOSE	57
5.6.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	57
5.6.2 <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	59
5.6.3 <i>Curvas Termogravimétricas: TG/DTG/DSC</i>	61
6. CONCLUSÃO	70
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

1. INTRODUÇÃO

Os materiais lignocelulósicos, compostos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, têm sido extensamente estudados por pesquisadores pelo fato de representarem uma matéria-prima de suma importância para a produção de biocombustíveis e insumos químicos, além de sua grande disponibilidade, alto potencial de produção de biomassa e por não competir com o fornecimento de alimentos (RIBEIRO et al., 2017).

O sorgo sacarino apresenta-se como uma matéria-prima promissora para a produção de químicos, tanto do ponto de vista fotossintético como em velocidade de maturação quando comparado à cana-de-açúcar. Segundo Nóbile & Nunes (2014) a cultura do sorgo exige uma menor quantidade de água, permite um tempo de cultivo menor, além de oferecer uma grande oportunidade para a melhor utilização da terra.

Com relação as partes que compõem essa gramínea têm-se os grãos, caule, inflorescências e também as folhas. Considerada como um material versátil e eficiente, de acordo com Carrillo et al. (2014), os grãos podem ser utilizados para a produção de colas e tintas, as inflorescências para a produção de vassouras, o caule para a produção de etanol a partir da extração de açúcares, além da utilização das folhas como cobertura vegetal e pastagem.

Ainda no que tange o aproveitamento integral desse vegetal, ao se utilizar o caule para a produção de etanol, por exemplo, obtém-se como subproduto o bagaço do sorgo sacarino. O bagaço do sorgo sacarino é uma fonte de celulose (polímero de glicose), hemicelulose (várias unidades ligadas entre si de pentoses e hexoses) e lignina (polímero de fenóis), que quando isoladas podem produzir uma série de compostos de interesse comercial. Além da vantagem com relação a sua composição, o bagaço do sorgo apresenta-se como uma matéria de baixo custo, onde o seu aproveitamento iria aumentar a produtividade por área plantada do sorgo sacarino (RATNAVATHI et al., 2011).

A produção para o aproveitamento comercial de químicos a partir de materiais lignocelulósicos depende basicamente de dois fatores iniciais: a fonte lignocelulósica e também do processo de pré-tratamento escolhido para o isolamento inicial dos polímeros. Assim, sendo, o pré-tratamento utilizando-se do peróxido de hidrogênio tem sido escolhido pelo fato do mesmo apresentar um potencial oxidante que dessa forma degrada a lignina e hidrolisa os carboidratos presentes na estrutura da parede celular,

deixando a estrutura mais susceptível a ataques posteriores (RABELO et. al., 2014). Do ponto de vista ambiental, o peróxido de hidrogênio é totalmente degradado em oxigênio molecular e água, não deixando resíduos, sendo, assim, uma alternativa para substituição de ácidos, comumente empregados em processos desse tipo.

A principal aplicação da biomassa do bagaço do sorgo sacarino é o aproveitamento da celulose, de acordo com Saini et al. (2014), polímero composto basicamente por monômeros de glicose, que podem ser fermentados e convertidos bioquimicamente em etanol, além disso, com a modificação de sua estrutura, pode dá origem a produtos como acetato de celulose, sulfato de celulose, carboximetilcelulose, etilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose, hidroxietilmetilcelulose, hidroxietilcelulose e a metilcelulose.

O acetato de celulose é um dos mais importantes ésteres de celulose tendo uma vasta gama de aplicabilidade como matrizes para liberação de fármacos, sensores e proteção de filmes óptico, atividade têxtil além da utilização como membrana de separação no processo de hemodiálise. Esse éster é oriundo de uma fonte renovável de energia, de baixo custo, além de ser biodegradável (CANDIDO & GONÇALVES, 2016).

Uma outra aplicação é o aproveitamento da hemicelulose, segundo componente mais abundante da lignocelulose, composta por um grupo de polissacarídeos de várias unidades monoméricas de pentoses e hexoses e que apesar disso é subtutilizada em processos industriais (RUBIN, 2008). As hemiceluloses podem dá origem a compostos de alto valor comercial como hemicelulases, xilo-oligossacarídeos e furfural. Nesse sentido, o isolamento da hemicelulose de materiais lignocelulósicos, no conceito de biorefinaria, pode ser destinada a geração de produtos com um valor agregado considerável.

Diante desse contexto, uma das vertentes atuais para materiais lignocelulósicos é o seu aproveitamento integral para a obtenção de químicos devido ao seu baixo custo e por sua utilização possibilitar uma preservação ambiental (CGEE,2009). Assim, o presente trabalho teve como principal objetivo o isolamento da celulose e hemicelulose do bagaço do sorgo sacarino e obtenção do acetato de celulose.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter a celulose e hemicelulose extraídas do resíduo do sorgo sacarino (IPA P17) e a partir da fração celulósica produzir o acetato de celulose.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar por meio da caracterização físico-química o teor de matéria lignocelulósica do resíduo do sorgo sacarino;
- Estudar as condições de pré-tratamento com peróxido de hidrogênio do bagaço do sorgo sacarino com o auxílio de um planejamento experimental;
- Isolar a celulose do bagaço do sorgo sacarino por meio de tratamento químico;
- Isolar a hemicelulose do bagaço do sorgo sacarino por meio de sucessivos tratamentos químicos;
- Sintetizar o acetato de celulose a partir da celulose extraída do bagaço do sorgo sacarino;
- Caracterizar o bagaço do sorgo sacarino, celulose, hemicelulose e acetato de celulose por meio da degradação térmica (TG/DTG e DSC), estrutura das fibras por meio do difratograma de raio-X (DRX) e os grupos característicos por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 SORGO (*Sorghum bicolor* (L.) Moench)

O sorgo [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] é uma planta nativa da África que pertence à família Poaceae e algumas de suas atuais variedades são oriundas do continente africano (PURCINO,2011). Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) (2017), o sorgo teve uma produção de 61,43 milhões de toneladas entre os anos de 2015 e 2016 e fazem uma projeção de uma produção de 63,18 milhões de toneladas para o biênio 2016/2017. No Brasil, segundo o USDA, a produção para o período de 2015/2016 foi de 1,08 milhões e toneladas e tem como projeção para 2016/2017 1,7 milhões de toneladas.

É uma das culturas de grãos mais importantes destinadas ao consumo humano principalmente em países da África, Sul da Ásia e América Central, além da alimentação de ruminantes nos Estados Unidos, Austrália e América do Sul (DURÃES et. al.,2012).

O sorgo é uma planta capaz de adaptar-se a um vasto número de ambientes, especialmente naqueles em que há uma deficiência hídrica, cenário desfavorável a outras culturas. Quando se compara com a cana-de-açúcar, por exemplo, o sorgo requer menos água e um tempo de colheita menor (3-5 meses), sendo, portanto, uma cultura potencial para a utilização da terra arável disponível (IDRIS et al,2017).

O sorgo tem uma enorme variedade de aplicações, seja no aproveitamento dos seus grãos que podem ser cozidos como arroz, usados em flocos ou farelos, cozidos como trigo para a fabricação de pães ou até mesmo “estourados” como pipoca. O colmo pode ser utilizado na construção, como lenha e também na tecelagem, além na produção de açúcar, xarope e combustíveis líquidos, sendo apontada em 1996, talvez, como a cultura mais versátil do mundo (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1996). Agronomicamente, os sorgos são classificados em quatro grupos: granífero; forrageiro para silagem e/ou sacarino; forrageiro para pastejo/corte; verde/fenação/cobertura morta e vassoura. A Figura 1 apresenta híbridos de sorgo forrageiro, sacarino, granífero e vassoura, cultivados no Brasil.

Figura 1 - Tipos de Sorgo: (a) granífero, (b) vassoura, (c) forrageiro e (d) sacarino



(a) – Sorgo Granífero



(b) – Sorgo Vassoura



(c) – Sorgo Forrageiro



(d) – Sorgo Sacarino

Fonte: EMBRAPA (2015)

A cultura do sorgo granífero apresenta como principal vantagem o baixo investimento com relação as demais variedades, isso porque é mais tolerante a falta de água, permitindo assim um período maior de cultivo (LANDAU & SANS, 2008).

Segundo Foltran et. al (2016) o sorgo vassoura é cultivada primordialmente da primavera a outono no Brasil e se sobressai das demais principalmente na produção de vassouras, isso porque a parte mais utilizada dessa planta é a panícula.

Já a cultura do sorgo forrageiro tem se destacado devido às suas excelentes qualidades nutricionais (RODRIGUES et al.,2002) que fornece uma produção elevada de massa verde e seca que atende as necessidades nutritivas de animais possibilitando um período de engorda em um período curto de tempo (KIRCHNER,2016).

O sorgo sacarino tem recebido uma atenção especial de pesquisadores devido a sua composição lignocelulósica visando a produção de químicos. O sorgo sacarino é constituído basicamente do colmo, que representa cerca de 80% de massa verde dessa

cultura. O seu bagaço tem em média um percentual de celulose igual a 39%, hemicelulose em torno de 22% e lignina 18% (Panagiotopoulos et al. ,2010).

3.2 COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DO SORGO SACARINO

De acordo com a EMBRAPA (2015) a variedade sacarina do sorgo possui um alto potencial para a produção de biomassa, isso porque os seus colmos apresentam grande quantidade de caldo que apresenta concentrações superiores a 160 g/L de açúcares fermentescíveis sendo a maior porcentagem é de sacarose (8% a 13%), vindo em seguida a glicose (0,5% a 2,0%) e a frutose (0,5% a 1,5%). Essas características colocam o sorgo sacarino como uma potencial matéria-prima para a produção de etanol.

Além das características já citadas, uma vantagem do sorgo sacarino em relação à cana-de-açúcar é o beneficiamento para a indústria sucroalcooleira no período entre safra devido ao seu curto ciclo de plantio e o aproveitamento de resíduos como o bagaço e os grãos para a produção de ração animal e uso direto na alimentação animal (EMYGDIO & CHIELLE,2013).

A Tabela 1 apresenta a composição lignocelulósica média do sorgo sacarino.

Tabela 1 - Composição lignocelulósica do sorgo sacarino

Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
33,24	21,44	19,94	Yue et al. (2017)
39,58	20,15	21,72	Idris et al. (2017)
37,68	17,02	13,84	Bi et al. (2017)

Analisando-se a composição lignocelulósica dos trabalhos citados na Tabela 1, verifica-se que essa cultura se apresenta bastante promissora para a produção de materiais biotecnológicos.

Lins (2017) chama a atenção para o potencial do bagaço sorgo sacarino na produção de celulases e hemicelulases. Segundo a autora, atividades significativas de Fpase, CMCase, xilanase e α -L-arabinofuranosidase foram obtidas quando aplicado um teor de farelo de trigo de 50 % ao bagaço do sorgo sacarino IPA P222.

Freita (2017) avaliou o potencial do sorgo sacarino, forrageiro e biomassa para a produção de etanol de segunda geração. Em seu trabalho foi observado que o processo de produção de etanol 2G empregado resultou em rendimento total de 59,38; 45,33 e

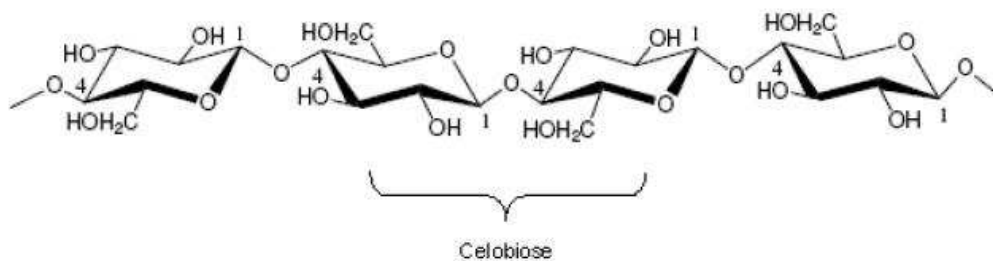
25,53 litros de etanol.t⁻¹ de matéria seca do sorgo sacarino, sorgo forrageiro e biomassa, respectivamente, e produção de 1.301,48, 964,82 e 805,52 litros de etanol por hectare, respectivamente.

3.2.1 Celulose

A celulose é o componente majoritário da parede celular dos vegetais, correspondendo a aproximadamente 40% de toda a reserva de carbono disponível no vegetal. Esse polímero ao se agregar em formas de microfibrilas formam regiões bem definidas e altamente organizada bem como regiões menos ordenadas, chamadas de cristalinas e amorfas, respectivamente (RABELO, 2007).

Além disso, devido a linearidade, sua estrutura é constituída de longas redes intramoleculares e intermoleculares de pontes de hidrogênio, que se unem às unidades de glicose (Figura 2). As ligações intramoleculares são responsáveis pela rigidez e as intermoleculares são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular (FENGEL; WEGENER, 1984).

Figura 2 – Estrutura da Celulose



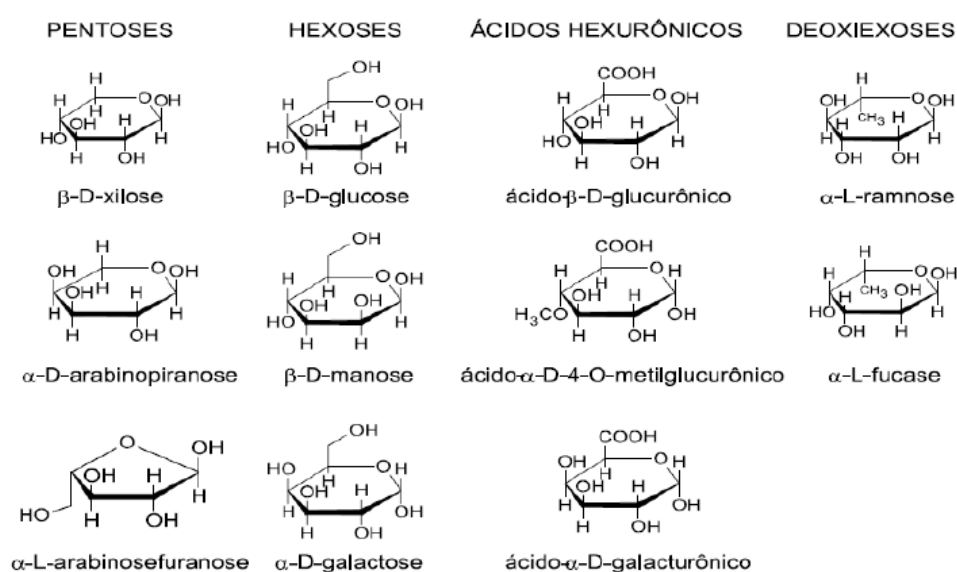
Fonte: Fengel e Wegener (1984)

Devido as características estruturais e ainda com o envoltório de lignina, a molécula da celulose tem uma resistência significativa à hidrólise, sendo, portanto, um desafio para a utilização dos materiais lignocelulósicos em aplicações biotecnológicas (ARANTES & SADDLER, 2010).

3.2.2 Hemicelulose

As hemiceluloses são também polímeros de açúcares e representam uma faixa de 15-35% da composição vegetal. Por apresentar baixa massa molecular e regiões mais amorfas, quando comparada a estrutura da celulose, essas macromoléculas são mais susceptíveis ao processo de hidrólise (HUBER et al. 2006). Conforme mostra a Figura 3, as hemicelulose são compostas por pentoses, hexoses e/ou ácidos urânicos.

Figura 3 – Carboidratos que compõem a estrutura da hemicelulose



Fonte: Rodrigues e Camargo (2008)

A Tabela 2 mostra algumas diferenças entre as moléculas de celulose e hemicelulose.

Tabela 2 – Diferenças entre celulose e hemicelulose

Celulose	Hemicelulose
Unidades de glicose unidas entre si	Unidades de diferentes pentoses e hexoses ligadas entre si
Alto grau de polimerização	Baixo grau de polimerização
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
Apresenta regiões amorfas e cristalinas	Apresenta somente regiões amorfas

É atacada lentamente por ácido inorgânico diluído a quente	É atacada rapidamente por ácido inorgânico diluído a quente
É insolúvel em álcalis	É solúvel em álcalis

Fonte: Pereira Jr. et al. (2008)

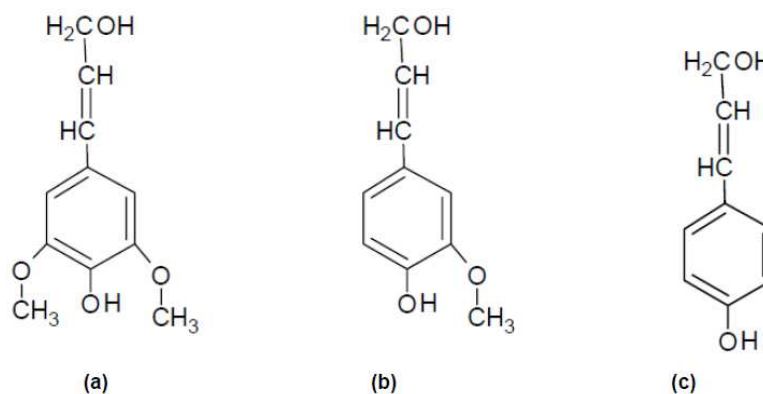
3.2.3 Lignina

A lignina é um polímero que assume um papel crucial na parede celular do vegetal, visto que essa macromolécula apresenta compostos alifáticos e aromáticos, conferindo rigidez à mesma. A taxa de hidrólise das fibras é altamente dependente da lignina, influenciando dessa forma na estrutura, nas propriedades, na morfologia e na flexibilidade da parede vegetal (CARDOSO, 2008; SILVEIRA, 2008).

Em processos biotecnológicos, é importante que se conheçam métodos capazes de se remover a lignina, visto que ela se apresenta como uma barreira para a solubilização da celulose e hemicelulose, podendo até mesmo ser aproveitada para outros processos. A lignina pode ainda ser utilizada na produção de resinas fenólicas ou podem sofrer gaseificação com oxigênio, fornecendo gás de síntese, que é essencial na produção de metanol e pode ser utilizado como importante composto na produção de uma ampla variedade de produtos químicos (SCHUCHARDT & RIBEIRO, 2001).

É formada pela polimerização de três álcoois aromáticos: p-cumarílico, p-coniferílico e p-sinapílico, com se pode ver na Figura 4 (MELO, 2010; CARDOSO, 2008).

Figura 4 - Estruturas moleculares precursoras da lignina: (a) Álcool p-sinapílico, (b) Álcool p-coniferílico e (c) Álcool p-cumarílico



Fonte: Melo, 2010

3.3 PRÉ-TRATAMENTO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Devido à própria complexidade estrutural e seus arranjos, compostos por celulose, hemicelulose e lignina, a parede celular é naturalmente resistente e necessita de um pré-tratamento visando a sua desconstrução, para que a estrutura do vegetal se torne mais acessível. O pré-tratamento visa, portanto, a modificação da estrutura do material lignocelulósico, tornando a mesma acessível para possível separação de frações (SIQUEIRA,2011).

Os métodos de pré-tratamento podem ser divididos em diferentes categorias: físico (moagem e trituração), físico-químico (auto hidrólise utilizando vapor, hidrotermólise e oxidação via úmida), químico (básico, ácido diluído, agentes oxidantes e solventes orgânicos) biológicos e também a combinação deles.

Ao se escolher um pré-tratamento, deve-se analisar qual será o produto de interesse na matriz da parede celular, segundo Brienzo (2010) alguns pré-tratamentos, além de remover a hemicelulose, podem atacar também a estrutura da celulose e lignina, como por exemplo, o pré-tratamento ácido. Já quando se utiliza um pré-tratamento básico, é possível a separação da fração hemicelulósica e lignocelulósica da celulósica, sem com isso, degradar os polissacarídeos, quando se trabalha em condições mais brandas.

A seguir, será apresentado o principal pré-tratamento utilizado no presente trabalho: pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino.

3.3.1 Pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino (PHA)

É um tratamento que se utiliza de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio. A escolha do peróxido de hidrogênio para pré-tratamentos é justificada pelo fato desse composto ser um excelente oxidante, além de ser decomposto em duas substâncias não poluentes, oxigênio e hidrogênio.

O PHA é altamente seletivo no ataque à lignina, solubilizando uma pequena parcela da hemicelulose, aumentando a digestibilidade enzimática da biomassa, além de contribuir para diminuir a cristalinidade da celulose (CHENG,2008). Ademais, esse pré-tratamento não exige altas temperaturas e pressões e quase não forma substâncias inibidoras do processo de fermentação, como acontece nos pré-tratamentos ácidos (RABELO et al.,2008).

O peróxido de hidrogênio é altamente utilizado em processos de branqueamento de polpas, pelo fato de reagir com as estruturas alifáticas e aromáticas da lignina. Essa ação branqueadora é atribuída ao íon hidroperóxido, predominante em condições básicas, sendo responsável por eliminar grupos cromóforicos da lignina (CORREIA, 2013).

No trabalho de Correia (2013) amostras do bagaço do caju foram tratadas com peróxido de hidrogênio variando de 0,645% a 4,3% e pH 11,5, conseguiu uma redução de 35,2% de lignina para 19,8% quando trabalhou com a maior concentração de peróxido de hidrogênio (4,3%).

Owolabi et al. (2017) testaram várias preparações de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio, a saber: 1,5M:1,0%; 2,5M:2,0% e 5,0M: 4,0% para o pré-tratamento de folhas da palmeira visando o isolamento da celulose desse material. Assim, na condição mais severa, as análises termogravimétricas mostraram que na concentração de peróxido de hidrogênio de 5M e 4% de hidróxido de sódio, foi possível remover quase toda a lignina presente no material, bem como uma celulose com cristalinidade de 62,3%

Macedo (2016) tratou amostras do bagaço de abacaxi com soluções de peróxido de hidrogênio variando de 2% a 6%, temperatura de 20°C a 50°C e tempo reacional de 8h a 24h. Foram analisadas as perdas de massas de cada tratamento desse, e observou-se que nas condições mais brandas 2% de peróxido de hidrogênio, 20°C e 8h tem-se uma menor perda do material, significando, portanto, que nessas condições um maior rendimento será obtido em uma próxima etapa do processo, que nesse caso foi uma hidrólise enzimática.

3.4 DERIVADOS DA CELULOSE

A celulose, apesar de ser o carboidrato com maior disponibilidade, apresenta algumas limitações quanto as suas aplicações. Esse polímero apresenta uma alta cristalinidade, sendo assim insolúvel na água e na maioria dos solventes orgânicos mais comumente usados na indústria química.

Por esse motivo, a celulose é apenas solúvel em complexos de cobre-amina, a exemplo do hidróxido de cupramônio e cuproetilenodiamina. Essa solubilidade é baseada na formação de um complexo capaz de eliminar as ligações de hidrogênio entre as cadeias desse polímero (D' ALMEIDA, 1988).

Uma das soluções encontradas para ultrapassar essa dificuldade e consequentemente aumentar a aplicabilidade desse polímero é a produção de derivados celulósicos, como o acetato de celulose, sulfato de celulose, carboximetilcelulose (CMC), etilcelulose (EC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), hidroxietilmetilcelulose (HEMC), hidroxietilcelulose (HEC) e a metilcelulose (MC) (VIEIRA,2009).

Como já apresentado anteriormente, a molécula de celulose apresenta três grupos hidroxila por cada molécula de D-Glucose, dessa forma existe a possibilidade de modificação da sua estrutura justamente nesses grupos hidroxilas. Essa modificação pode acontecer através das reações de adição, substituição, nitração, acetilação esterificação e oxidação (Hatakeyama et al.,2004).

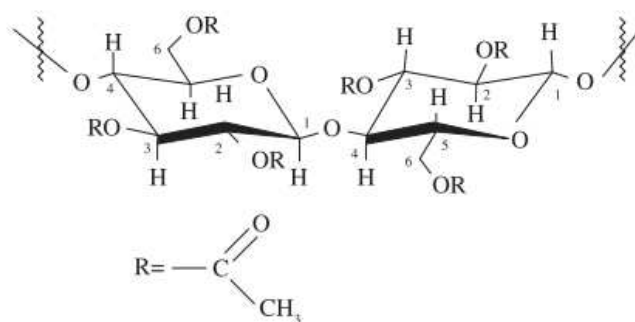
Segundo Shalaby & Shah (1991), as propriedades modificadas na nova estrutura da celulose, como a solubilidade, estabilização coloidal e térmica, bem como as atividades de superfície são alcançadas graças a distribuição e a quantidade dos grupos substituintes.

Vieira (2012) utilizando amostras do bagaço da cana-de-açúcar, produziu metilcelulose a partir da utilização de dois agentes metilantes, aplicando, com sucesso, essa estrutura modificada como aditivo em argamassa colante.

Cerqueira et.al. (2010) utilizando-se dessa mesma matéria-prima conseguiram produzir a carboximetilcelulose e o acetato de celulose, respectivamente, visando suas aplicações em indústrias farmacêuticas e cosméticas.

3.4.1 Acetato de celulose

O acetato de celulose, Figura 5, é um dos derivados da celulose de maior interesse comercial, por ser produzido a partir de uma fonte renovável, biodegradável, não tóxico, de baixo custo, polímero neutro e de capacidade de formação de filmes transparentes (CERQUEIRA,2010).

Figura 5 – Estrutura do acetato de celulose

Fonte: Cerqueira, 2010.

Entre as diversas aplicabilidade desse polímero destacam-se: matrizes para liberação controlada de fármacos, sensores e proteção de filmes ópticos, separação de gases, processos de separação por membranas: hemodiálise, nanofiltração e osmose inversa, além da sua utilização em dispositivos eletrônicos e polímeros condutores.

Esse polímero pode ser produzido através de dois diferentes tipos de reações de acetilação: homogênea e heterogênea. Independentemente do tipo de reação escolhida para a sua síntese, utiliza-se o ácido acético como solvente, o anidrido acético como agente acetilante e os ácidos sulfúrico e perclórico como catalisadores (Sassi & Chanzy, 1995).

Na reação de acetilação para a produção do acetato de celulose é importante acompanhar um parâmetro conhecido como grau de substituição (GS) que afeta diversos fatores como a cristalinidade do material, o potencial de biodegradabilidade e a solubilidade em outros solventes, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Solubilidade do acetato de celulose

Grau de Substituição (GS)	Solventes
2,7-3,0	Acetona/água (4/1), clorofórmio/álcool (1/1), clorofórmio, dioxano, acetato de etilo, etileno glicol, éteres de acetato, carbonato de etileno, acetato de metilo, cloreto de metileno, tricloroetano e diclorometano.
2,0-2,3	Ácido acético (glacial), acetona, anilina, álcool benzílico, clorofórmio/metanol (1/1),

	ciclohexanona, dietanolamina, dioxano, acetato de etilo/nitrobenzeno (1/1), etileno glicol, éteres, ácido fórmico, nitrometano, fenóis e piridina.
1,3-1,7	2-metoxietanol
0,6-0,8	água

Fonte: Selih et al. (2007)

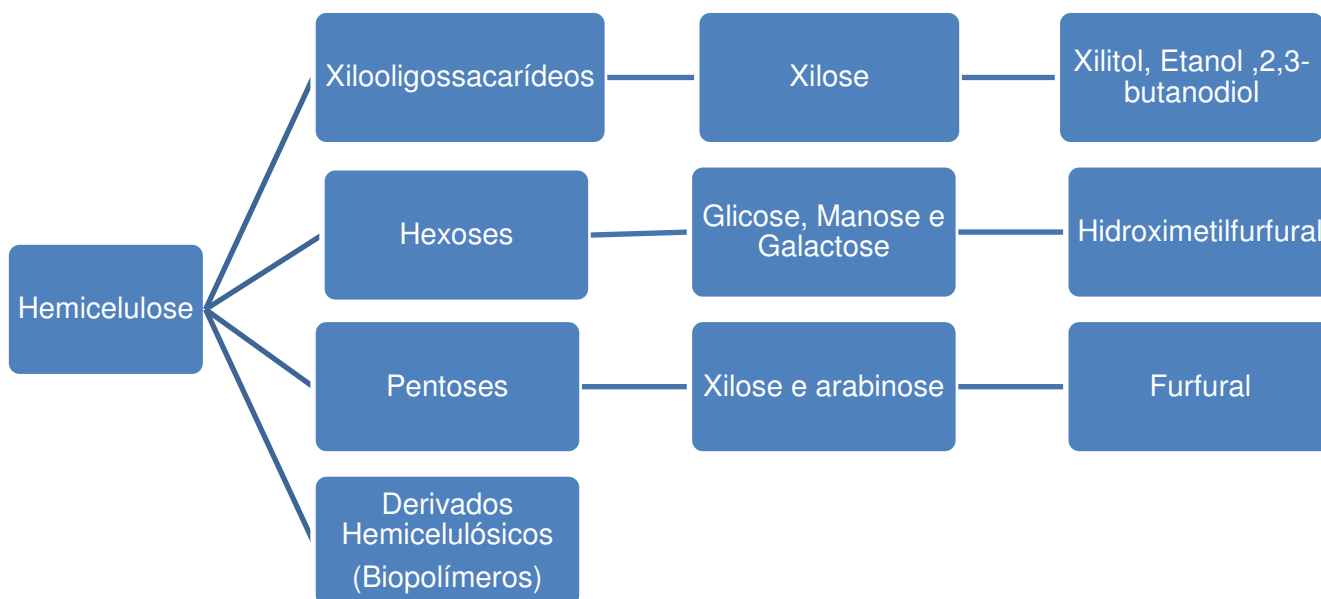
Dessa forma, a reação acontece em duas etapas de acetilação seguida por uma reação de hidrólise que juntas tem como objetivo principal produzir um acetato com um GS entre 2,45 e 2,5 (Cao et al., 2007; Fischer et al., 2008; Steinmeier, 2004).

A determinação do GS pode ser realizada através de análises instrumentais analíticas utilizando-se da cromatografia gás-líquida, espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta eficiência, bem como através da via química, em que se utiliza a titulação.

3.5 DERIVADOS DA HEMICELULOSE

Segundo Ebringerova & Heinze (2000) a hemicelulose é o segundo mais abundante polissacarídeo presente na estrutura da parede celular vegetal e é composta por uma série de monossacarídeos tais como a xilose, arabinose, glicose, galactose, manose, ácido glucurônico e ácido manurônico, entre outros.

Por ser composta por diferentes monossacarídeos, a hemicelulose tem uma vasta gama de aplicações que ao serem utilizadas podem produzir químicos de grande interesse comercial como xilitol, furfural, hidroximetilfurfural. Pode ainda ser hidrolisada para a produção de pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glicose, galactose e manose), e através de rotas adequadas serem transformados em biocombustíveis como o etanol de segunda geração. A Figura 6 apresenta os derivados que podem ser obtidos através da hemicelulose (PENG et al., 2012).

Figura 6 – Potenciais produtos da hemicelulose

Além dos produtos mostrados na Figura 6, a hemicelulose também vem sendo objeto de estudo na área farmacêutica e médica, Cipriani et. al (2006), por exemplo, estudaram a utilização da hemicelulose para efeitos de proteção ao combate a úlceras, já Damont et al (1996) investigaram a utilização de xilooligossacarídeos para inibir a expansão do vírus da herpes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAL DA PESQUISA

O desenvolvimento dos experimentos dessa pesquisa foi realizado no Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) e no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.2 MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada nesta pesquisa foi o bagaço do colmo do sorgo sacarino (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) da variedade IPA-EP17. Os colmos utilizados na pesquisa foram cedidos pelo Instituto de Pesquisas Agropecuárias de Pernambuco (IPA). A colheita foi realizada em 120 dias após o plantio, quando a planta se encontrava em seu estágio de maturação.

4.2.1 Preparação da matéria-prima

Após a colheita, foram removidas as panículas e folhas dos colmos, procedendo à extração do suco em sistema moenda de um terno e após cada extração a moenda era lavada com água corrente. Em seguida, o bagaço foi recolhido e cortado em tamanhos entre 5 e 8 cm facilitando a etapa seguinte de lavagem e secagem. Após o corte dos bagaços, estes foram lavados de duas a três vezes na proporção de 1 kg de bagaço para 10 L de água, sendo a última lavagem em água destilada até que se atingisse um teor de sólido solúveis de 0°Brix, sendo utilizado para tal aferição refratômetro de bancada tipo ABBE 0-95% (Fabricante Biobrix).

Após esse processo, o material foi submetido a uma secagem em estufa com circulação de ar, a temperatura constante de 60°C, no tempo de 24 horas. Para a redução das partículas utilizou-se um moinho de facas tipo cróton (Fabricante Tecnal) e peneiramento a 48 mesh baseado em Brienza et al. (2009). Por fim, o material foi armazenado em embalagens hermeticamente fechadas, à vácuo e à temperatura ambiente para o uso posterior.

4.3 ANÁLISES LIGNOCELULÓSICAS DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO

A metodologia utilizada para as análises lignocelulósicas foi baseada nas normas TAPPI citadas por Morais et. al (2010). O material foi caracterizado quanto ao teor de umidade, cinzas, extrativos, lignina, hemicelulose e α -celulose.

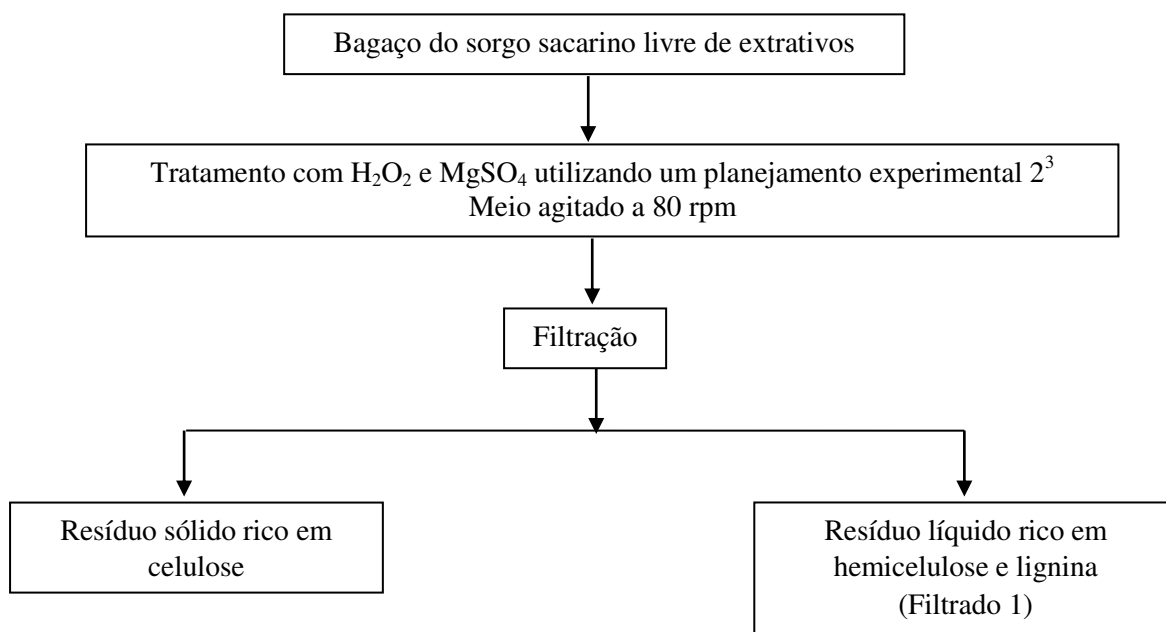
4.4 ELIMINAÇÃO DOS COMPOSTOS QUÍMICOS SOLÚVEIS

Amostras do bagaço do sorgo sacarino seco (8,0g) foram submetidas a um processo de extração com 250 mL de etanol (95%) em Soxhlet por 6 horas. O material livre de extrativos foi seco em estufa com circulação de ar por 24h a 60°C antes do seu uso na etapa posterior.

4.5 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ALCALINO (PHA)

O pré-tratamento com PHA foi realizado de acordo com o método descrito por Xu et al. (2006) e modificado por Brienzo et al. (2009). A Figura 7 mostra o esquema da separação inicial das frações ricas em celulose e hemicelulose/lignina solúveis, chamada de filtrado 1.

Figura 7 – Fluxograma para o pré-tratamento com PHA



Dez gramas do material livre de extrativos foram colocados em erlenmeyers de 1000 mL, adicionou-se sulfato de magnésio em uma concentração de 0,25% (m/m) seguido da adição de 200 mL de solução de peróxido de hidrogênio, o pH foi ajustado para 11,6 com o uso de hidróxido de sódio 4M, e o meio foi agitado a 80 rpm. A temperatura (T), concentração de peróxido de hidrogênio (C) e o tempo (t) foram definidos em condições baseadas no trabalho de Brienzo et al. (2009), porém fixadas em faixas que podesse definir uma matriz experimental para se usar como ferramenta um planejamento experimental 2^3 , buscando assim, uma otimização na extração da fração de lignina do material.

A Tabela 4 apresenta os níveis reais e codificados do planejamento experimental para ao pré-tratamento do bagaço do sorgo sacarino.

Tabela 4 - Níveis reais e codificados das variáveis independentes

Variáveis/Níveis	-1	0	+1
Temperatura (°C)	20	40	60
Conc. de H ₂ O ₂ % (m/v)	2	4	6
Tempo reacional (h)	4	10	16

Já a Tabela 5 mostra a matriz do planejamento experimental completo 2^3 com três repetições no ponto central.

Tabela 5 - Matriz do planejamento experimental 2^3 para o pré-tratamento com PHA

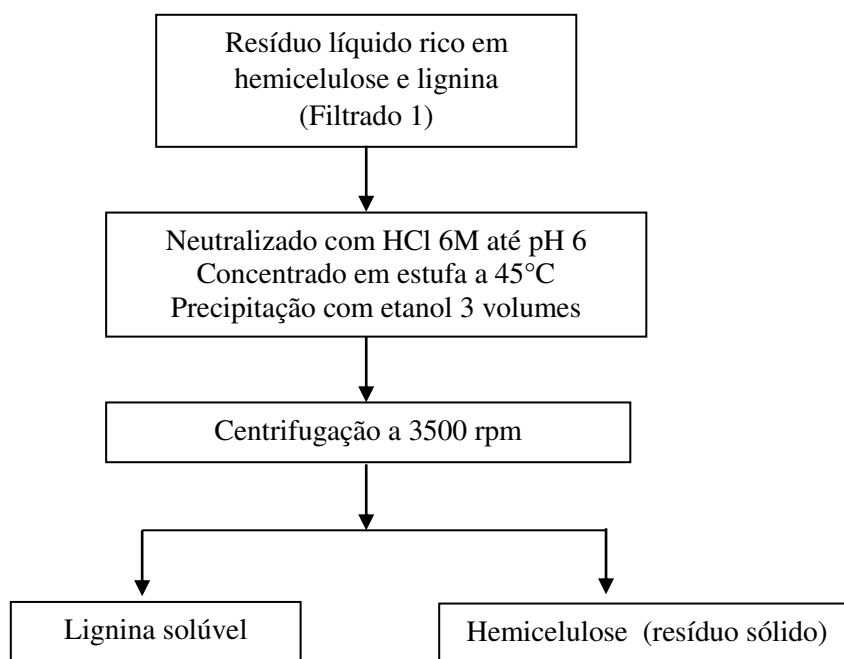
Experimentos/Variáveis	T (°C)	C % (m/v)	t (h)
1	-1 (20)	-1 (2)	-1 (4)
2	+1 (60)	-1 (2)	-1 (4)
3	-1 (20)	+1 (6)	-1 (4)
4	+1 (60)	+1 (6)	-1 (4)
5	-1 (20)	-1 (2)	+1 (16)
6	+1 (60)	-1 (2)	+1 (16)
7	-1 (20)	+1 (6)	+1 (16)
8	+1 (60)	+1 (6)	+1 (16)
9	0 (40)	0 (4)	0 (10)
10	0 (40)	0 (4)	0 (10)
11	0 (40)	0 (4)	0 (10)

Após atingir o tempo reacional o material foi filtrado, sendo que, o resíduo rico em celulose foi lavado com água destilada até se atingir um pH próximo ao da água de lavagem e seco em estufa com circulação de ar a 60°C e o filtrado, resíduo líquido rico em hemicelulose e lignina, seguiu para a etapa de precipitação da hemicelulose presente no mesmo que será descrita no item 4.8. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

4.6 ISOLAMENTO DA HEMICELULOSE

Com o filtrado 1, obtido na etapa do pré-tratamento foi possível precipitar a hemicelulose baseada na metodologia descrita por Xu et al. (2006) e modificado por Brienzo et al. (2009). A metodologia está esquematizada na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma da extração da hemicelulose



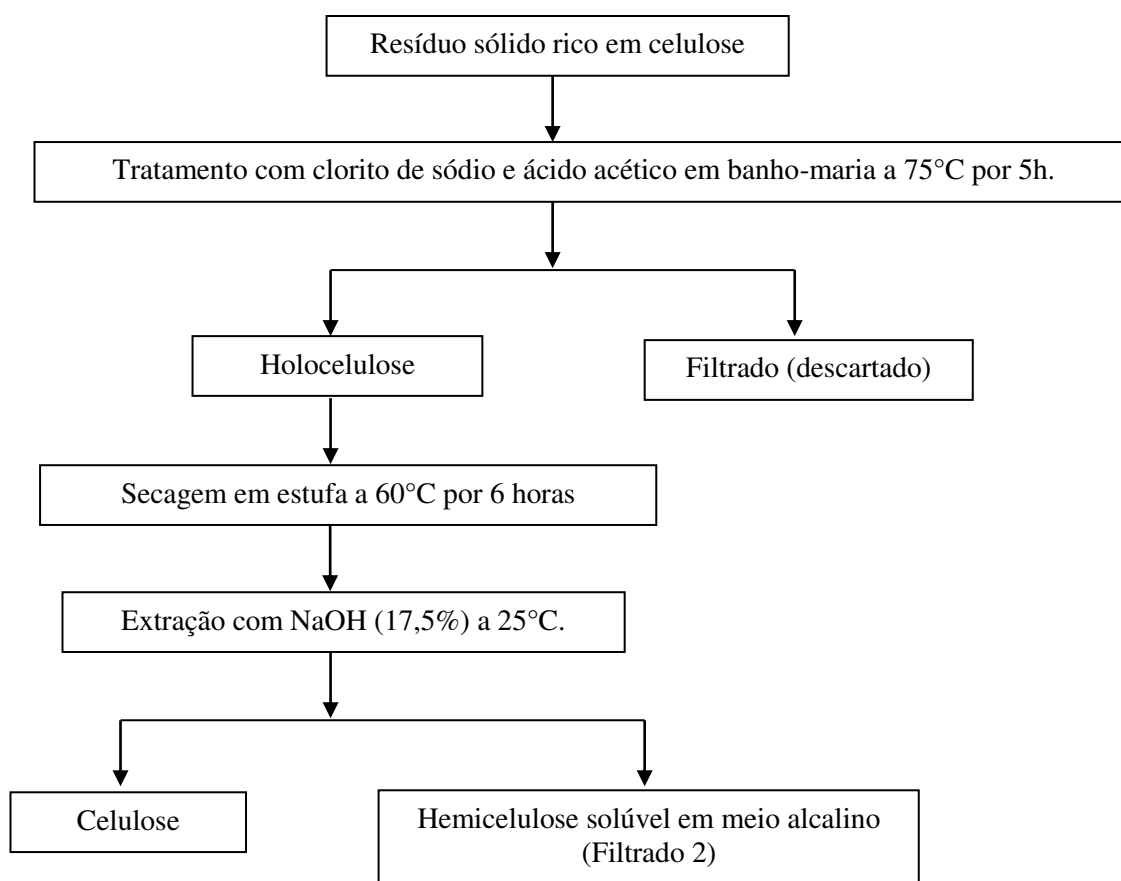
O filtrado 1 teve o seu pH corrigido para 6 com a utilização de uma solução de ácido clorídrico 6M. Após essa correção, a solução foi concentrada cerca de 3 vezes (relação volume) em uma estufa com circulação de ar a 45°C e precipitada utilizando 3 volumes de etanol 95%. Porções do material foram então centrifugadas a uma velocidade de 3500 rpm por três minutos. Após a sedimentação do material, o

sobrenadante foi removido e ao precipitado adicionado uma solução de etanol 70% (v/v). Esta etapa, lavagem com etanol, foi repetida até que se obteve um sobrenadante límpido. O resíduo foi separado e seco em estufa a 45°C e caracterizado como hemicelulose.

4.7 ISOLAMENTO DA CELULOSE

O isolamento da celulose foi baseado na metodologia descrita por Malheiro (2014) como esquematizado na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma para o isolamento da celulose



Primeiramente, fez-se o isolamento da holocelulose utilizando-se 3g do resíduo resultante do pré-tratamento e adicionou-se 120 mL de água destilada em um erlenmeyer de 250 mL. Manteve-se o erlenmeyer em banho-maria a 75°C adicionou-se 1,0 mL de ácido acético e 2,5 g de clorito de sódio. Esse mesmo procedimento foi repetido por mais duas vezes, a cada hora de reação adicionava-se 1,0 mL de ácido acético, decorrido esse tempo em que se adicionou os reagentes, a mistura foi deixada

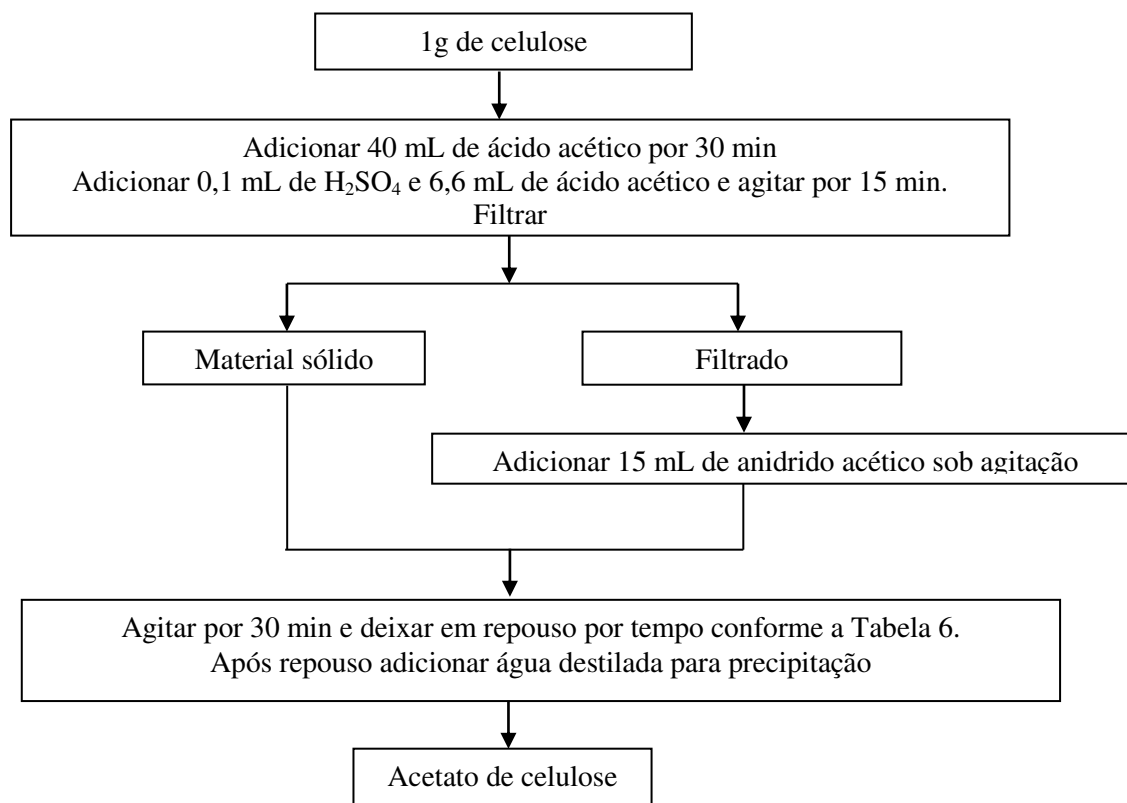
em agitação por mais 3 horas. Ao término das cinco horas, a mistura foi resfriada a 10°C, filtrada e lavada com água destilada a 5°C. O material foi seco em estufa a 60°C por 6 horas e resfriada em dessecador.

Após a secagem transferiu-se 1,0 g de holocelulose para um almofariz no qual foi adicionado cerca de 15 mL de solução de NaOH 17,5% (m/v) e aguardou-se dois minutos de contato entre a solução e o material. Após esse contato, começou-se a triturar o material por mais 8 minutos. Após o término desse tempo acrescentou-se 40 mL de água destilada ao almofariz, e o conteúdo foi transferido para o funil com agitação constante. Fez-se então a filtração, em que o material sólido é a celulose e o filtrado a hemicelulose solúvel em meio alcalino. A celulose foi seca à temperatura ambiente em placas de vidro, protegida de contaminação.

4.8 SÍNTESE DO ACETATO DE CELULOSE

Para do acetato de celulose, utilizou-se uma metodologia adaptada de Meireles et. al (2010). A Figura 10 mostra o esquema para a síntese do acetato de celulose.

Figura 10 – Fluxograma da síntese do acetato de celulose



Inicialmente, adicionou-se 15 mL de ácido acético glacial a 1 g da celulose obtida a partir do bagaço do sorgo sacarino. Agitou-se por 30 minutos a 170 rpm e temperatura de 25°C. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo 0,1 mL de H₂SO₄ concentrado em 6,6 mL de ácido acético glacial, e agitou-se por 15 minutos nas mesmas condições. Retirou-se o líquido sobrenadante e a esse se adicionou 15 mL de anidrido acético, agitou-se e retornou-se ao frasco inicial com o material. A solução foi agitada por mais 30 minutos e deixada em repouso. Ao finalizar o tempo especificado para cada experimento e definido na matriz do planejamento experimental, adicionou-se água destilada ao meio reacional até que não houvesse mais a formação de precipitado. Filtrou-se a mistura a vácuo, lavando com água destilada para remoção de ácido residual. O material foi seco em estufa 45°C por cerca de 6 horas.

O tempo e a temperatura utilizados foram baseados no trabalho de Meireles et. al (2010) e foram adaptados de forma que as variáveis fossem fixadas para a definição de uma matriz experimental 2² trazendo estes como variáveis. A variável resposta foi o grau de substituição (GS). A Tabela 6 apresenta os níveis reais e codificados do planejamento experimental e a Tabela 7 mostra a matriz do planejamento experimental completo 2² com três repetições no ponto central.

Tabela 6 - Níveis reais e codificados das variáveis independentes

Variáveis/Níveis	-1	0	+1
Temperatura (°C)	25	40	55
Tempo reacional (h)	8	16	24

Tabela 7 - Matriz do planejamento experimental 2² com os níveis codificados e reais

Experimentos/Variáveis	T (°C)	t (h)
1	-1 (25)	-1 (8)
2	+1 (55)	-1 (8)
3	-1 (25)	+1 (24)
4	+1 (55)	+1 (24)
5	0 (40)	0 (16)
6	0 (40)	0 (16)
7	0 (40)	0 (16)

4.9 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO ACETATO POR VIA QUÍMICA

A determinação do grau de substituição foi realizada em todas as amostras acetiladas por uma reação de saponificação seguindo o procedimento descrito por Rodrigues Filho et al. 2000.

Adicionou-se 5,0 mL de hidróxido de sódio 0,25 mol/L e 5mL de etanol a 0,1g de acetato de celulose e deixou a mistura em repouso. Após 24h adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico 0,25 mol/L e deixou-se em repouso por mais 30 min, em seguida a solução foi titulada com hidróxido de sódio, utilizando-se o indicador fenolftaleína. Este procedimento foi realizado em triplicata.

A porcentagem de grupos acetila que foram substituídos na cadeia celulósica foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$GA(\%) = \frac{[(V_{bi}+V_{bt})\mu_b-(V_a+\mu_a)]M}{m_{ac}} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

GA(%) = porcentagem de grupos acetila (%);

V_{bi} = volume de hidróxido de sódio adicionado (L);

V_{bt} = volume de hidróxido de sódio obtido da titulação (L);

μ_b = molaridade do hidróxido de sódio (mol/L);

V_a = volume de ácido clorídrico adicionado (L);

μ_a = molaridade do ácido clorídrico (mol/L);

M = massa molar dos grupos acetila (43 gmol/L);

m_{ac} = massa de acetato utilizada (g)

A determinação do grau de substituição (GS) por via química baseia-se na determinação da porcentagem de grupos acetila (GA) que foram substituídos na cadeia celulósica. Portanto, o GS é determinado a partir do valor de GA pela Equação 2 (Appaw,2007).

$$GS = \frac{3,86 \times GA(\%)}{102,40 - GA(\%)} \quad (2)$$

4.10 IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO IN NATURA, PRÉ-TRATADO, CELULOSE, HEMICELULOSE E ACETATO DE CELULOSE

4.10.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se o difratômetro de raio X (D8 Advance, Bruker, Alemanha). As condições das análises foram: temperatura ambiente (27 °C), radiação Ka do cobre (1,5418 Å), tensão de 40 kV e corrente 30 mA, intervalo de 5 a 50°C e velocidade de 0,2°C.s⁻¹.

4.10.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os interferogramas foram obtidos utilizando o espectrômetro de infravermelho com transformada de fourrier (Vertex-70, Bruker, Alemanha). As amostras foram processadas em pastilha de KBr, com 64 interferogramas, na região de 400-4000cm⁻¹, razão 4 cm⁻¹.

4.10.3 Técnicas termoanalíticas: Termogravimetria (TG)

As curvas de TG da celulose foram obtidas através de módulo termogravimétrico (Q600, TA-Instruments, E. U. A.), sob fluxo de ar sintético de 20 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C.min até 600 °C em cadinho de alumina e massa de amostra em torno de 4,0 mg. Antes dos ensaios, deve-se verificar a calibração do equipamento empregando uma amostra padrão de oxalato de cálcio monohidratado sob as mesmas condições experimentais.

4.10.4 Técnicas termoanalíticas: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC serão obtidas através de módulo calorimétrico exploratório diferencial (DSC Q20, TA Instruments, E.U.A), em atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min⁻¹; razão de aquecimento 10°C.min⁻¹ até 400°C. As amostras, em torno de 2 mg, foram colocadas em células de alumínio hermeticamente fechadas, calibradas com padrões de índio (T_{fusão}= 156,6 ± 0,2°C) e zinco (T_{fusão}= 419,5

$\pm 0,3^{\circ}\text{C}$) metálicos com pureza de 99,99 %. O fluxo de calor e a entalpia foram ajustados empregando-se o $\Delta H_{\text{fusão}}$ do índio metálico ($28,58 \pm 0,3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) nas mesmas condições das amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE LIGNOCELULÓSICA DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO

A composição lignocelulósica do bagaço do sorgo sacarino da variedade IPA EP17 (BSS) é dada na Tabela 8.

Tabela 8 - Análise lignocelulósica do bagaço do sorgo sacarino

Parâmetro	Teor (%)
Umidade	2,04 ± 0,12
Cinzas	2,17 ± 0,05
Extrativos	4,76 ± 0,22
α-celulose	39,59 ± 0,27
Hemicelulose	32,05 ± 0,53
Lignina	20,36 ± 0,35

Ao se comparar o teor de cinzas (2,04%) com os encontrados na literatura observa-se que o BSS apresentou valores inferiores ao bagaço da cana-de-açúcar (5,5%), (Gouveia et.al., 2009), e ao sorgo sacarino (3,28%), (Yue et. al, 2017). Já o teor de extrativos (4,76%) foi inferior ao encontrado por Freita et. al, (2016) para a cana-de-açúcar (5,30%), bem como ao reportado por Gouveia et. al (2009) para o bagaço da cana-de-açúcar (6,1%).

O BSS apresentou um teor semelhante de celulose (39,59%) quando se comparado com outros materiais lignocelulósicos da literatura, como a palha do trigo (43,81%),(Patel et. al, 2017), palha do arroz (40,65%), (Morone et. al, 2017), bagaço da cana-de-açúcar (43,8%), (Schmidt et al, 2017) e sorgo sacarino (30,4%), (Mishra et. al, 2017). Quando comparado a materiais como o bagaço do caju (18,6%), (Reis et. al, 2017) e sisal (26%), (Yang et. al, 2015), o BSS apresentou valores superiores.

Quanto ao teor de hemicelulose (32,05%) o BSS apresentou valores superiores ao sorgo sacarino encontrados na literatura (19,7%), (Mishra et. al, 2017), (21,44%),(Yue et. al, 2017), (20,15%), (Idris et. al, 2017). E quando se compara a valores encontrados por Silva Neto et. al. (2016) observa-se que o bagaço da cana-de-açúcar apresenta um teor próximo, porém, superior, aproximadamente 34%.

Com relação ao teor de lignina (20,36%) o BSS apresentou valor inferior aos reportados por Reis et. al (2017) para o bagaço do caju (43,28%), Schmidt et al, (2017) para o bagaço da cana-de-açúcar (23,7%) e Ebrahimi et. al (2017) para fibras de coco (35,8%). E valores superiores aos encontrados para o sorgo sacarino de outros autores (19,9%), (Mishra et. al, 2017) e (19,94%),(Yue et. al, 2017).

Nesse contexto, baseado no trabalho de XU et al. (2013) calculou-se a quantidade teórica de glicose e xilose por tonelada de celulose e hemicelulose, respectivamente, que poderiam ser obtidas em um processo altamente eficiente de hidrólise dessas macromoléculas.

A Tabela 9 apresenta as quantidades teóricas de celulose e hemicelulose por tonelada do resíduo seco, utilizado no presente trabalho, que poderiam ser obtidas a partir de processos químicos com o rendimento em sua totalidade.

Tabela 9- Valores teóricos de celulose e hemicelulose que poderão ser obtidos a partir do resíduo do sorgo sacarino

Parâmetros	Celulose (kg /ton. de resíduo)	Hemicelulose (kg /ton. de resíduo)
Bagaço do sorgo sacarino	395,9	320,5

Diante dos valores obtidos na Tabela 9, observa-se que o BSS apresenta teores significativos de celulose, carboidrato que pode ser utilizado para a síntese de polímeros como o acetato de celulose. Bem como o teor de hemicelulose, que pode ser degradada em pentoses e assim convertidas em açúcares de grande importância comercial como o xilitol.

5.2 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA, CONCENTRAÇÃO E TEMPO NO PRÉ-TRATAMENTO DO SORGO SACARINO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ALCALINO

A Tabela 10 apresenta os dados referentes a análise lignocelulósica do material resultante do pré-tratamento.

Tabela 10 – Análise lignocelulósica do material resultante do pré-tratamento

Exp.	T (°C)	C % (m/v)	t (h)	Umidade (%)	Cinzas (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
In Natura	-	-	-	2,04 ± 0,12	2,17 ± 0,05	39,59 ± 0,27	32,05 ± 0,53	20,36 ± 0,35
1	-1 (20)	-1 (2)	-1 (4)	1,96 ± 0,00	1,90 ± 0,04	45,63 ± 0,75	31,69 ± 1,17	18,34 ± 0,11
2	+1 (60)	-1 (2)	-1 (4)	4,88 ± 0,03	1,92 ± 0,09	50,20 ± 1,31	31,78 ± 0,02	11,65 ± 0,10
3	-1 (20)	+1 (6)	-1 (4)	1,65 ± 0,47	1,92 ± 0,09	53,50 ± 0,71	26,08 ± 0,72	17,43 ± 0,35
4	+1 (60)	+1 (6)	-1 (4)	7,01 ± 0,66	1,84 ± 0,02	61,11 ± 1,12	21,33 ± 0,65	7,74 ± 0,33
5	-1 (20)	-1 (2)	+1 (16)	5,05 ± 0,00	1,26 ± 0,05	51,23 ± 1,02	30,98 ± 1,10	12,34 ± 0,03
6	+1 (60)	-1 (2)	+1 (16)	5,22 ± 0,04	1,71 ± 0,08	56,18 ± 0,51	24,95 ± 1,50	11,89 ± 0,01
7	-1 (20)	+1 (6)	+1 (16)	5,70 ± 0,09	1,91 ± 0,10	52,33 ± 0,39	27,01 ± 0,41	13,77 ± 0,10
8	+1 (60)	+1 (6)	+1 (16)	4,13 ± 0,06	1,99 ± 0,01	55,63 ± 0,32	25,89 ± 1,47	11,77 ± 0,63
9	0 (40)	0 (4)	0 (10)	2,64 ± 0,11	2,20 ± 0,23	51,63 ± 1,26	28,58 ± 2,23	14,54 ± 0,38
10	0 (40)	0 (4)	0 (10)	2,43 ± 0,15	2,28 ± 0,25	52,02 ± 1,60	28,55 ± 0,10	14,99 ± 0,35
11	0 (40)	0 (4)	0 (10)	2,86 ± 0,16	2,10 ± 0,05	53,55 ± 0,90	27,18 ± 1,02	15,67 ± 0,65

Ao analisar os dados referentes à Tabela 10 observa-se que com o pré-tratamento ocorreu o aumento do teor de celulose presente no material resultante, além da solubilização parcial da hemicelulose e da lignina em todos os experimentos.

Analisando o experimento 4, em que a temperatura de reação foi de 60°C, concentração de peróxido 6% e tempo de 4 horas, nota-se que houve um aumento de 54% no teor de celulose quando comparado ao bagaço sem tratamento, solubilização de 33% de hemicelulose, e uma remoção de 62% de lignina.

A mesma tendência foi observada por Rabelo et. al (2011), porém com valores superiores, ao estudar o pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com concentração de PHA de 7% e temperatura de 50°C, conseguiram um aumento de 96% de celulose, solubilização de 46,2% da hemicelulose e uma remoção de 73% de lignina.

Já Correia et. al. (2013), ao estudar o pré-tratamento com PHA do bagaço do caju, porém com concentração de 4,3% de PHA e temperatura de 35°C, obtiveram um aumento de 60,5% no teor de celulose, remoção de 44% de lignina e não houve alteração significativa no teor de hemicelulose.

Com relação ao teor de cinzas, nota-se que os valores permaneceram com valores próximos ao longo de todos os experimentos, porém observando-se ainda a solubilização da mesma em algumas amostras.

A Tabela 11 apresenta as médias do percentual de material recuperado após o pré-tratamento (resíduo sólido rico em celulose) bem como o percentual de lignina removida para cada ensaio experimental.

Tabela 11 – Percentual de material recuperado e lignina removida durante o pré-tratamento

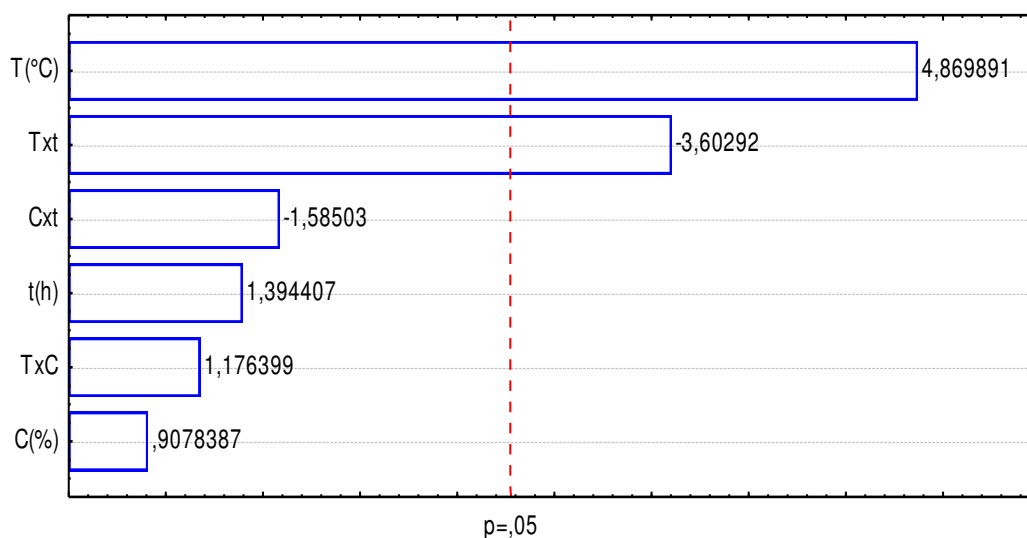
Exp.	Material recuperado (%)	Lignina (%)
1	85,82	9,92
2	83,53	42,78
3	84,09	14,39
4	76,67	61,98
5	85,39	39,39
6	80,20	41,60
7	83,80	32,37

8	77,28	42,19
9	80,14	28,59
10	80,95	26,38
11	79,13	25,39

Analisando-se a Tabela 11 observa-se que o percentual de material seco recuperado variou de 76,67% a 85,82% e que a solubilização da lignina variou entre 9,92% e 61,98%. Nesse sentido, ao associar esses dois resultados, nota-se que o experimento 4 foi o que apresentou o menor percentual de material seco recuperado, 76,67%, e foi o que apresentou o maior percentual de solubilização da lignina (61,98%), essa tendência se repete com o experimento 1 que apresentou o maior percentual de recuperação de material seco (85,82%) e o menor percentual de solubilização da lignina (9,92%). Comportamento semelhante foi observado nos estudos realizados por Ayeni et. al (2013) porém utilizando-se resíduos de madeira.

A Figura 11 apresenta o gráfico de Pareto que mostra os efeitos das variáveis independentes e suas combinações sobre o percentual de remoção de lignina. É possível visualizar a intensidade de cada efeito a qual é representada pelo comprimento de cada barra. A linha contínua vertical representa o p-valor de 0,05 que corresponde a 95% de confiança.

Figura 11 – Gráfico de Pareto para o pré-tratamento com PHA



Analisando a Figura 11 observa-se que ao nível de 95% de confiança a variável temperatura e a interação temperatura e tempo foram estatisticamente significativas.

Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos pode-se estimar a Equação 3, que representa o modelo linear.

$$\text{Lignina removida}(\%) = 33,18 + 11,56T - 8,55T \cdot t \quad (3)$$

Vale salientar que os valores de temperatura e tempo na Equação 3 se referem aos valores codificados. Fez-se então a análise de variância (ANOVA) com o objetivo de verificar se o planejamento em estudo foi estatisticamente significativo. Os dados seguem na Tabela 12.

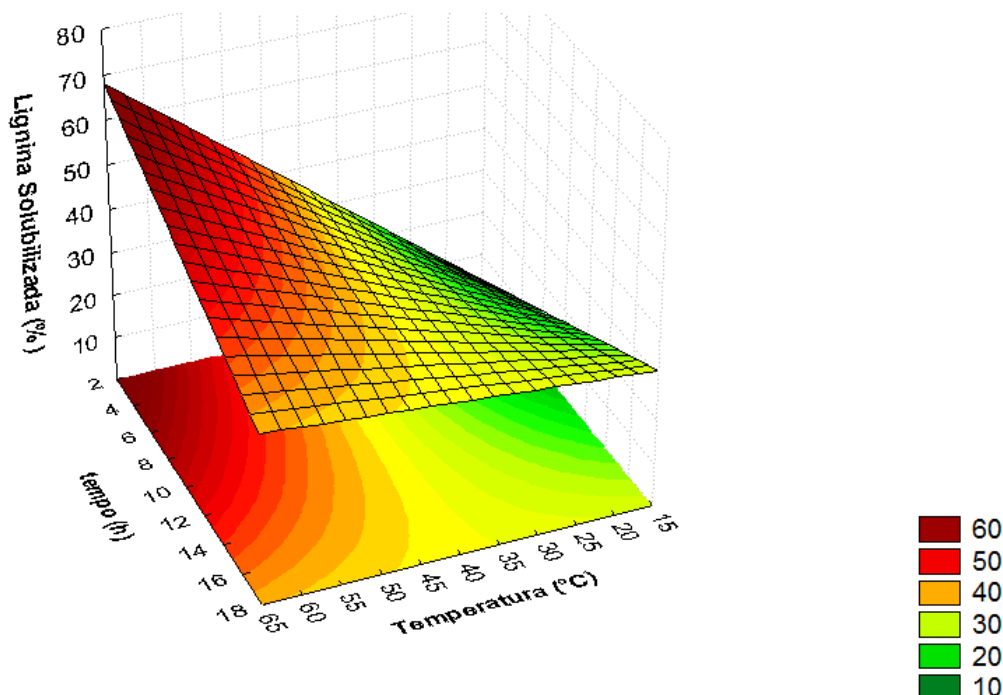
Tabela 12 – ANOVA para a remoção de lignina

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	1954,82	6,00	325,80	1,17
Resíduo	180,41	4,00	45,10	
F. de Ajuste	175,04	1,00		
Erro Puro	5,37	3,00		
Total	2135,23	10,00		
R² (%)	91,55		F_{calculado} = 7,22	F_{tabelado} = 6,16

Através dos dados dispostos na Tabela 12 verifica-se que o planejamento foi estatisticamente significativo ao nível de 95%, visto que o $F_{\text{calculado}}$ foi superior ao F_{tabelado} , sendo a razão entre os mesmos igual a 1,17.

A Figura 12 mostra a superfície de resposta para o percentual de remoção de lignina usando o modelo da Equação 3 quando o tempo é mantido no menor valor.

Figura 12 – Superfície de resposta para o percentual de lignina solubilizada com a concentração em seu maior nível



Observa-se na Figura 12 que quando se diminui o tempo reacional e a temperatura de reação é possível alcançar o máximo percentual de remoção de lignina, quando a concentração é fixado no maior nível.

5.3 ISOLAMENTO DA HEMICELULOSE DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO

O tratamento de materiais lignocelulósicos com peróxido de hidrogênio alcalino não apenas resulta em uma remoção da lignina presente no material, mas também em uma solubilização da hemicelulose, fato esse comprovado através da caracterização dos materiais sólidos resultantes de cada experimento realizado. Fato também comprovado por Brienzo et. al (2009) ao estudar a extração da hemicelulose do bagaço da cana-de-açúcar, Sun et. al (2000) ao estudar o mesmo processo com a palha do trigo e Xu et al (2006) que utilizou-se também do bagaço da cana-de-açúcar.

A Tabela 13 mostra os valores para o rendimento em hemicelulose baseada na massa seca inicial do bagaço.

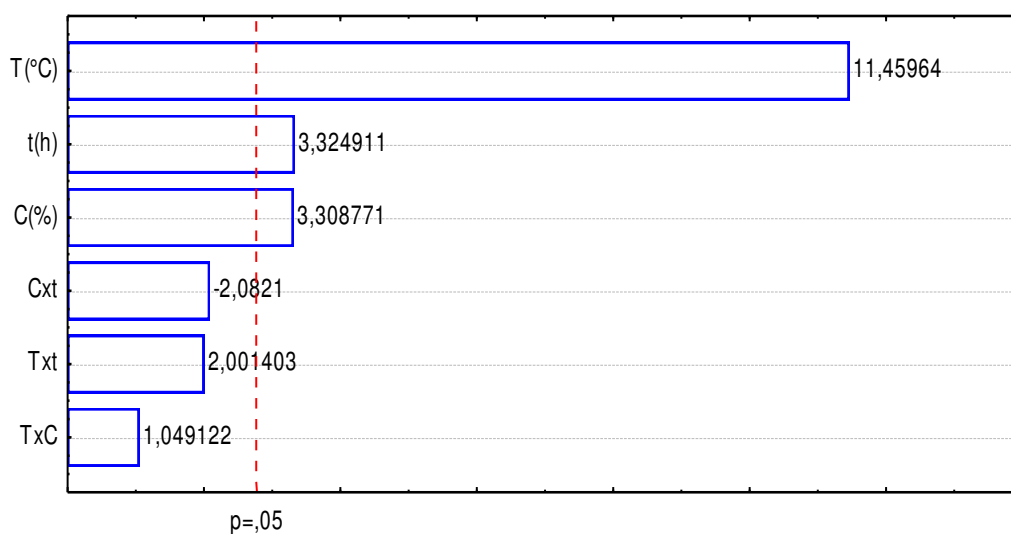
Tabela 13 – Rendimento de hemicelulose

Exp.	T (°C)	C (%)	t (h)	Rendimento de hemicelulose (%)
1	-1 (20)	-1 (2)	-1 (4)	1,87
2	+1 (60)	-1 (2)	-1 (4)	4,04
3	-1 (20)	+1 (6)	-1 (4)	2,78
4	+1 (60)	+1 (6)	-1 (4)	6,47
5	-1 (20)	-1 (2)	+1 (16)	2,49
6	+1 (60)	-1 (2)	+1 (16)	6,77
7	-1 (20)	+1 (6)	+1 (16)	2,98
8	+1 (60)	+1 (6)	+1 (16)	7,04
9	0 (40)	0 (4)	0 (10)	4,93
10	0 (40)	0 (4)	0 (10)	4,38
11	0 (40)	0 (4)	0 (10)	4,59

Como se pode ver na Tabela 13, o pré-tratamento do bagaço do sorgo sacarino com peróxido de hidrogênio resultou em uma obtenção, a partir da precipitação com etanol, de hemicelulose (HA) que variou de 1,87 a 7,04%.

Nota-se que o experimento 8 foi o que apresentou o maior percentual de HA recuperada (7,04%). De acordo com os trabalhos de Fang et. al (1999), Sun et. al (2000) e CAI et al. (2008) quanto maior o tempo e a concentração de peróxido de hidrogênio, maior será a extração da hemicelulose. Fato também comprovado para esse trabalho já que o experimento 8 corresponde ao tratamento que possui as variáveis nos mais altos níveis do planejamento (60°C, 6% e 16h). Ao comparar esse valor com o encontrado por Sun et al. (2004), com o bagaço da cana-de-açúcar e sucessivos pré-tratamentos com PHA, observa-se que esse valor foi inferior, porém, próximo ao máximo encontrado pelos mesmos (9,6%).

Analisando estatisticamente a influência do pré-tratamento com PHA no rendimento da extração da hemicelulose do bagaço do sorgo sacarino, observa-se através do gráfico de Pareto, Figura 13, os efeitos das variáveis independentes e suas combinações sobre o rendimento de extração ao nível de 95% de confiança.

Figura 13 – Gráfico de Pareto para rendimento de hemicelulose

Através da Figura 13, observa-se que a temperatura, concentração do peróxido de hidrogênio e o tempo foram estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos pode-se estimar a Equação 4, que representa o modelo linear.

$$\text{Rend. hemicelulose (\%)} = 4,39 + 1,77T + 0,51C + 0,51t \quad (4)$$

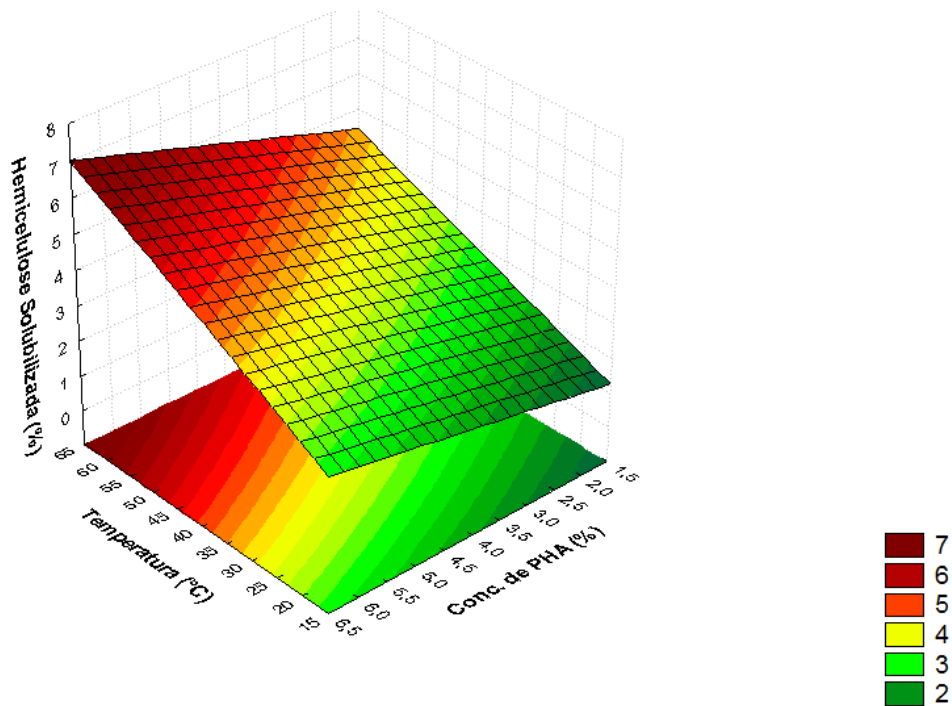
E assim, construiu-se a ANOVA, Tabela 14, em que o $F_{\text{calculado}}$ foi superior ao F_{tabelado} , sendo esta razão superior a 1, o planejamento foi estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança.

Tabela 14 – ANOVA para o rendimento da hemicelulose

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	31,23	6,00	5,20	4,40
Resíduo	0,77	4,00	0,192	
F. de Ajuste	0,62	1,00		
Erro Puro	0,15	3,00		
Total	32,00	10,00		
R² (%)	97,60		F_{calculado} = 27,08	F_{tabelado} = 6,16

A Figura 14 exibe a superfície de resposta para rendimento de extração da hemicelulose em função da concentração de PHA e temperatura, fixando o tempo reacional no menor nível.

Figura 14 – Superfície de resposta para o percentual de hemicelulose isolada do BSS com o tempo em seu menor nível



Analisando-se a Figura 14 é possível notar que ao aumentar a temperatura do pré-tratamento e aumentar a concentração do peróxido de hidrogênio obtém-se o máximo rendimento na extração da hemicelulose, aproximadamente 7,0%.

Na etapa de caracterização do bagaço do sorgo sacarino encontrou-se que o mesmo possui um percentual de 32,05% de hemicelulose, e nessa etapa de isolamento o rendimento alcançado foi de 7,0%, portanto, um outro processo foi necessário para o isolamento do restante da fração hemicelulósica. O processo de extração dessa fração deu-se na etapa de separação da holocelulose (hemicelulose + celulose) do material sólido rico em celulose. Ao analisar o material obtido e realizando a sua caracterização observou-se a modificação na estrutura da hemicelulose, gerando um novo material, assim sendo, não foi possível computar o rendimento exato da hemicelulose contida nesse material.

5.4 ISOLAMENTO DA CELULOSE DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO

A Tabela 15 apresenta o rendimento, baseado na massa inicial do material, obtido no isolamento da celulose do bagaço tratado para cada experimento do planejamento experimental.

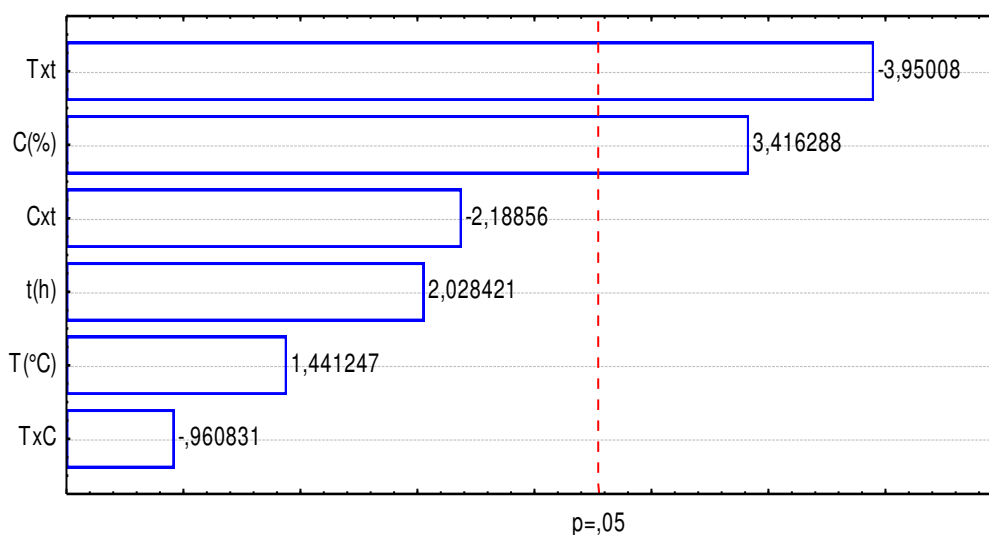
Tabela 15 – Condições do tratamento do bagaço e seus respectivos rendimentos no isolamento da celulose

Exp.	T (°C)	C (%)	t (h)	Rendimento (%)
1	-1 (20)	-1 (2)	-1 (4)	29,2
2	+1 (60)	-1 (2)	-1 (4)	36,2
3	-1 (20)	+1 (6)	-1 (4)	36,4
4	+1 (60)	+1 (6)	-1 (4)	39,5
5	-1 (20)	-1 (2)	+1 (16)	37,9
6	+1 (60)	-1 (2)	+1 (16)	35,4
7	-1 (20)	+1 (6)	+1 (16)	38,9
8	+1 (60)	+1 (6)	+1 (16)	36,7
9	0 (40)	0 (4)	0 (10)	34,2
10	0 (40)	0 (4)	0 (10)	35,5
11	0 (40)	0 (4)	0 (10)	35,1

Analisando a Tabela 15 observa-se que os rendimentos variaram de 29,2% a 39,5% com ênfase no experimento 4 foi que apresentou o máximo rendimento no isolamento da celulose, 39,5%. Quanto a eficiência do processo de recuperação da celulose do bagaço, verifica-se que a mesma apresentou o seu valor máximo. Esse resultado mostra que o pré-tratamento utilizado para a deslignificação foi realmente efetivo, já que não houve perda significativa de celulose. Sun et. al (2004) ao estudar o isolamento da celulose do bagaço da cana-de-açúcar utilizando-se de tratamentos sequenciais de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio alcançaram um rendimento de 45,9%. Já Ayeni et. al (2013) ao estudar também o isolamento da celulose de resíduos de madeira, utilizando diferentes condições do pré-tratamento com PHA, alcançaram um rendimento máximo de 55% que corresponde a uma eficiência de extração superior ao valor máximo possível.

Analisando estatisticamente a influência do pré-tratamento com PHA no isolamento da celulose do bagaço do sorgo sacarino, observa-se através do gráfico de Pareto, Figura 15, os efeitos das variáveis independentes e suas combinações sobre o rendimento de celulose ao nível de 95% de confiança.

Figura 15 – Gráfico de Pareto para rendimento de celulose



Através da Figura 15 observa-se que a variável concentração de PHA e a interação temperatura e tempo foram estatisticamente significativas. Como os outros efeitos e interações não foram significativos, os mesmos foram eliminados do modelo.

Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos pode-se estimar a Equação 5, que representa o modelo linear. Os valores de concentração, temperatura e tempo nessa equação se referem aos valores codificados.

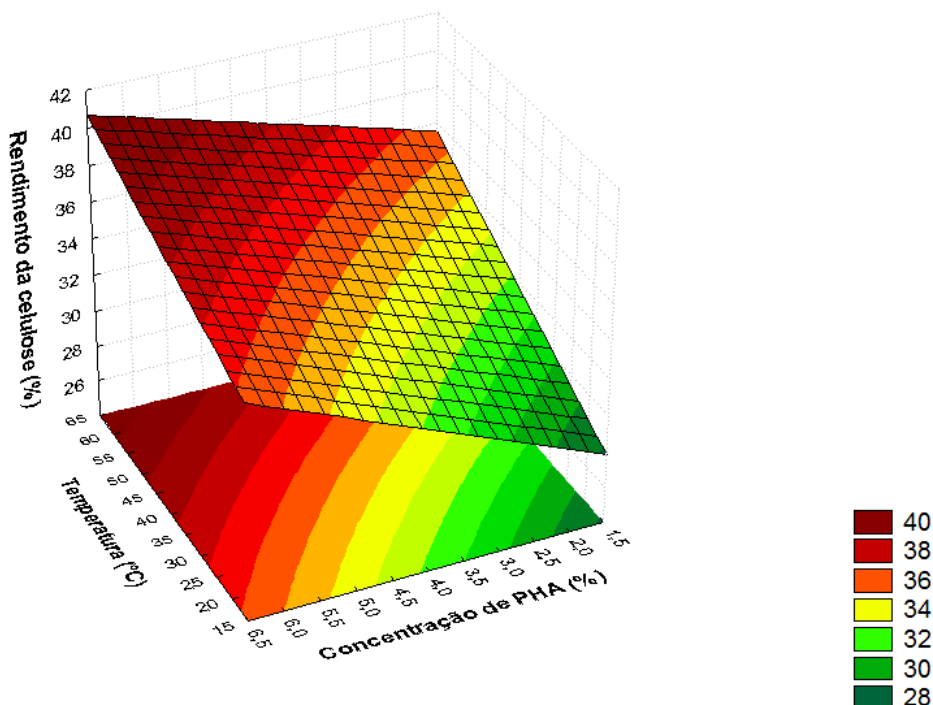
$$\text{Rendimento em celulose}(\%) = 35,91 + 1,60C - 1,84T \cdot t \quad (5)$$

Realizou-se a análise de variância (ANOVA) com o objetivo de verificar se o planejamento em estudo foi estatisticamente significativo. Os dados seguem na Tabela 16.

Tabela 16 – ANOVA para o rendimento da celulose

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	68,49	6,00	11,415	1,06
Resíduo	6,98	4,00	1,745	
F. de Ajuste	6,13	1,00		
Erro Puro	0,85	3,00		
Total	75,47	10,00		
R ² (%)	90,76			F _{calculado} = 6,54 F _{tabelado} = 6,16

Por apresentar uma razão entre o $F_{\text{calculado}}$ e o F_{tabelado} superior a 1, sendo estatisticamente significativo ao nível de 95%, construiu-se a superfície de resposta, Figura 16, que exhibe o rendimento de celulose em função da concentração de PHA e temperatura, fixando o tempo reacional no menor nível.

Figura 16 – Superfície de resposta para o rendimento de celulose com o tempo em seu menor nível

Observa-se através da Figura 16 que dentro da faixa estudada, o máximo rendimento em celulose (39,5%) pode ser obtido aumentando-se a concentração de PHA e temperatura do meio reacional.

5.5 SÍNTESE DO ACETATO DE CELULOSE DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados obtidos para a determinação da % dos grupos acetila bem como do grau de substituição (GS) do acetato de celulose oriundo do bagaço do sorgo sacarino de acordo com cada experimento.

Tabela 17 – Valores médios obtidos experimentalmente para o grau de substituição do acetato de celulose oriundo do bagaço do sorgo sacarino

Experimentos	T (°C)	t (h)	Grupos acetila (%)	Grau de substituição
1	-1 (25)	-1 (8)	23,19 ± 1,02	1,13 ± 0,07
2	+1 (55)	-1 (8)	37,09 ± 2,12	2,20 ± 0,20
3	-1 (25)	+1 (24)	49,79 ± 2,17	3,66 ± 0,31
4	+1 (55)	+1 (24)	46,96 ± 0,61	3,27 ± 0,08
5	0 (40)	0 (16)	42,73 ± 2,40	2,77 ± 0,27
6	0 (40)	0 (16)	40,07 ± 2,88	2,49 ± 0,30
7	0 (40)	0 (16)	42,92 ± 1,96	2,80 ± 0,22

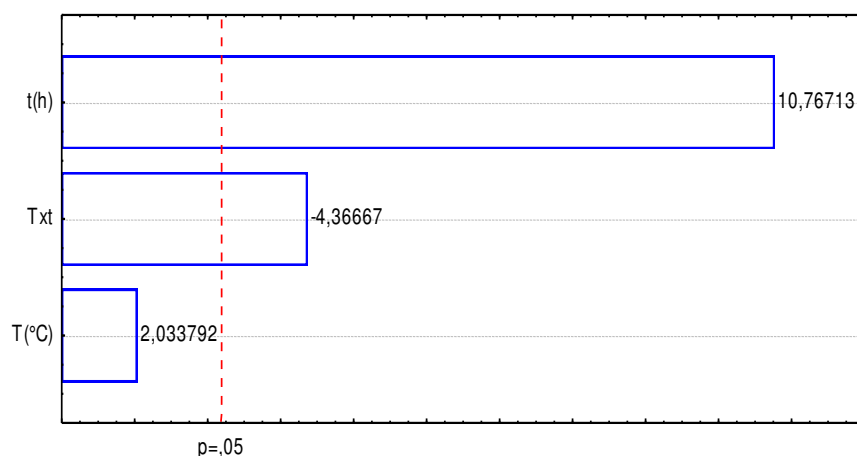
Ao analisar-se os resultados obtidos na Tabela 17 para o grau de substituição, observa-se que os experimentos 2,5,6 e 7 por apresentarem um GS entre 2,2 e 2,8 são classificados como diacetatos, já os experimentos 3 e 4 por terem um GS superior a 2,8 são classificados em triacetatos de celulose de acordo com Selih et al. (2007).

Segundo Cerqueira et al. (2010) os acetatos frequentemente utilizados na prática são os diacetatos e triacetatos, e sabendo que de acordo com o grau de substituição tem-se os solventes em que essas substâncias são solúveis, esse parâmetro de classificação possibilita a escolha do melhor solvente a ser utilizado, sendo os triacetatos solúveis em uma vasta gama de solventes.

Realizando uma análise pontual dos dados, nota-se que os maiores graus de substituição foram obtidos nos experimentos de maior tempo, fato esse observado por Silva (2014) ao sintetizar o acetato de celulose a partir do bagaço da cana-de-açúcar, em que conseguiu a produção de um triacetato de celulose de GS 2,84 com o tempo reacional de 24h à 50°C. Já Candido et. al (2017) obtiveram um acetato de celulose com GS de 2,72 da palha da cana-de-açúcar também durante um tempo de 24h de repouso.

Analisando estatisticamente a influência da temperatura e do tempo reacional na obtenção do acetato de celulose com o maior grau de substituição, observa-se através do gráfico de Pareto, Figura 17, os efeitos das variáveis independentes e suas combinações sobre o grau de substituição ao nível de 95% de confiança.

Figura 17 – Gráfico de Pareto para o grau de substituição



Analisando-se a Figura 17, observa-se que o tempo e a interação entre o tempo e a temperatura foram estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos pode-se estimar a Equação 6, que representa o modelo linear.

$$\text{Grau de Substituição (GS)} = 2,62 + 0,9t - 0,365t.T \quad (6)$$

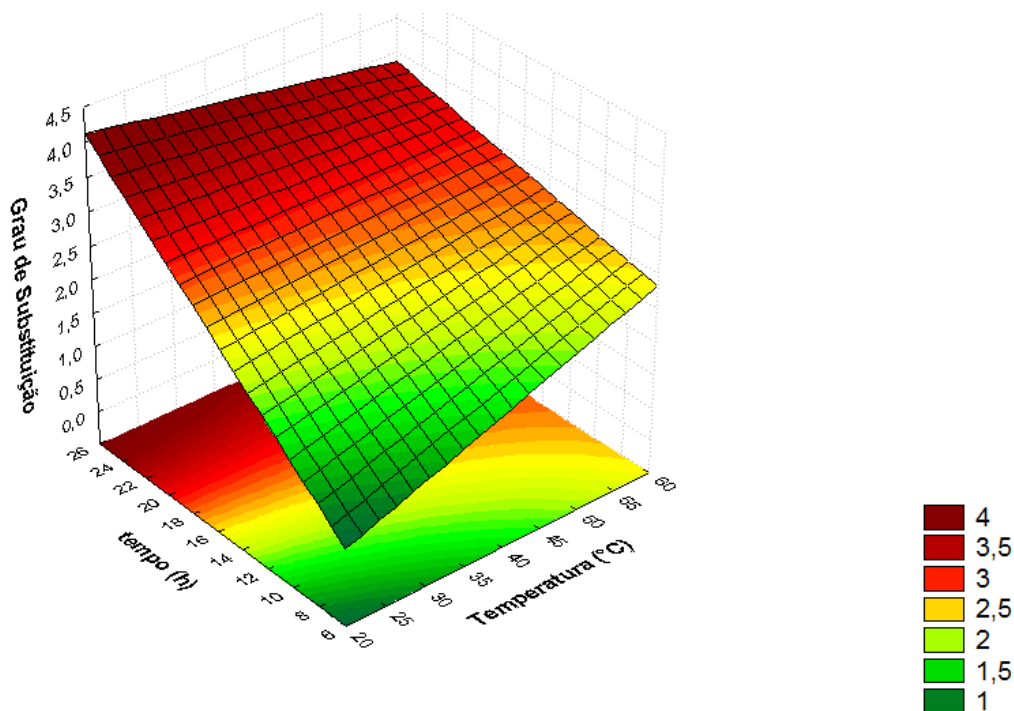
A ANOVA, Tabela 18, mostrou que o $F_{\text{calculado}}$ foi superior ao F_{tabelado} , sendo esta razão superior a 1, o planejamento foi estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança.

Tabela 18 – ANOVA para o grau de substituição

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	3,8885	3	1,2962	5,00
Resíduo	0,0838	3	0,0279	
F. de Ajuste	0,0253	1		
Erro Puro	0,0585	2		
Total	3,9723	6		
R^2 (%)	97,89		$F_{\text{calculado}} = 46,46$	$F_{\text{tabelado}} = 9,28$

A Figura 18 exibe a superfície de resposta para o grau de substituição em função do tempo reacional e temperatura.

Figura 18 – Superfície de resposta para o grau de substituição obtido na reação de acetilação



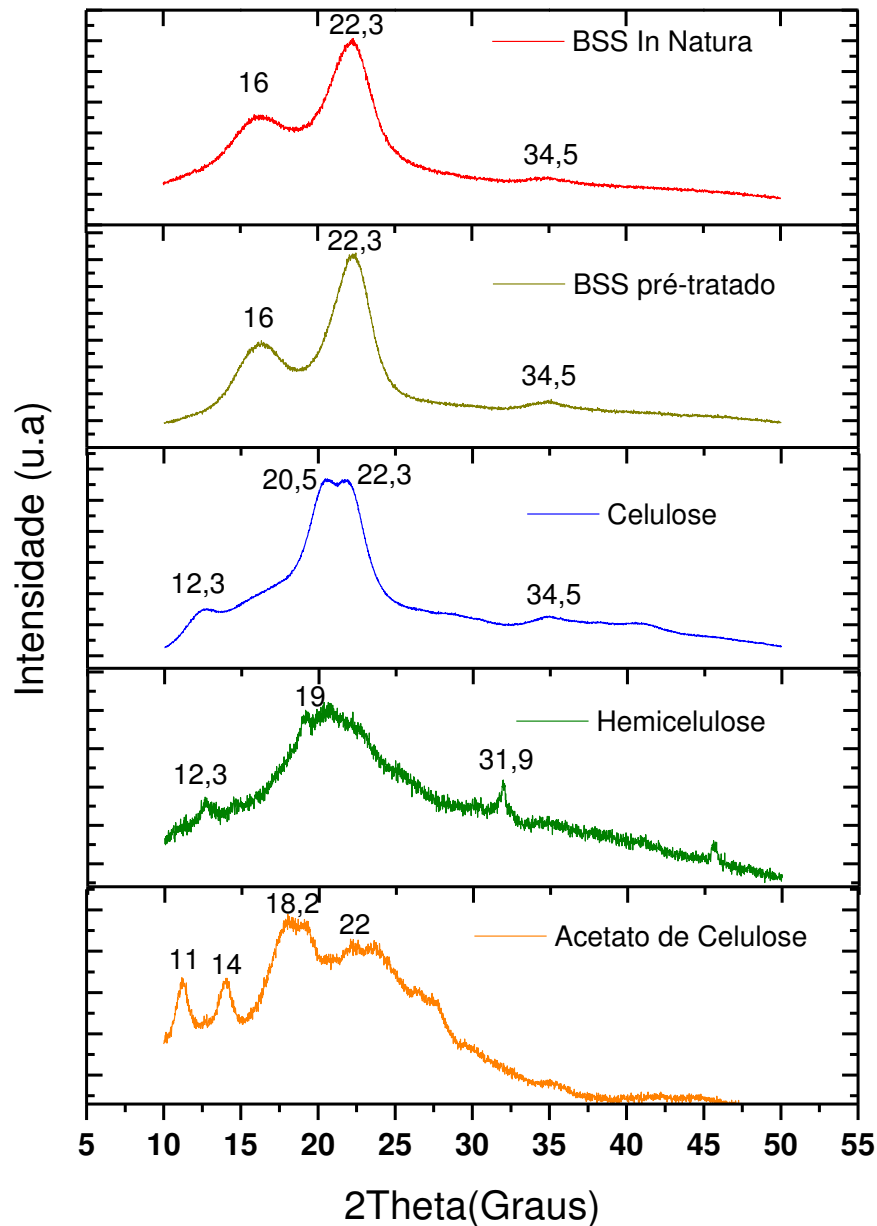
Analisando-se a Figura 18 é possível notar que ao aumentar o tempo reacional obtem-se o máximo grau de substituição para ao acetato de celulose, aproximadamente 4,0.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO IN NATURA, PRÉ-TRATADO, CELULOSE, HEMICELULOSE E ACETATO DE CELULOSE

5.6.1 Difração de raios X (DRX)

As análises através da técnica de raios X apresentadas no difratograma da Figura 19 foram realizadas nas amostras do bagaço do sorgo sacarino (BSS) in natura, pré-tratado, celulose, hemicelulose e acetato de celulose.

Figura 19 – Difratoograma de raios X do BSS in natura, pré-tratado, celulose, hemicelulose e acetato de celulose



Ao analisar a Figura 19, no bagaço do sorgo sacarino in natura e pré-tratado observa-se três picos na região dos ângulos de Bragg de intensidade do sinal em $2\theta = 16^\circ$, $22,3^\circ$ e $34,5^\circ$, atribuídos a regiões parcialmente cristalinas. De acordo com Yabushita (2016) a estrutura cristalina é atribuída às interações entre as ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals entre moléculas.

Observando o difratograma relacionado a celulose nota-se que o mesmo apresenta uma região cristalina em $2\theta = 22,3^\circ$ mais ampla e mais definida que o bagaço in natura e pré-tratado, mostrando, portanto, que houve uma remoção da hemicelulose e lignina, evidenciando a fase cristalina da celulose. Mesmo comportamento foi

observado por Owolabi et al. (2016) ao estudar o efeito do pré-tratamento para obtenção da celulose a partir de folhas da palmeira, e também, por Silva (2014) ao estudar a obtenção da celulose a partir do bagaço da cana-de-açúcar.

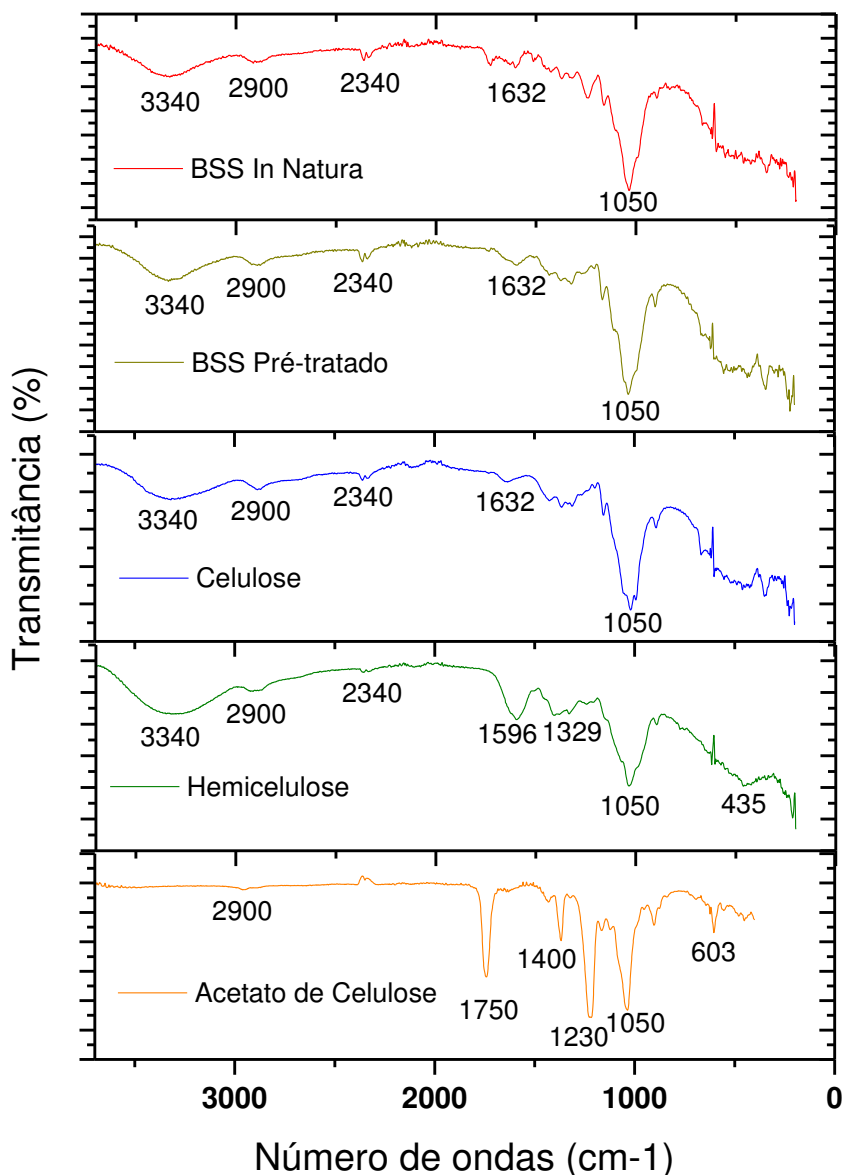
Com relação ao difratograma da hemicelulose observa-se que há uma diminuição na intensidade dos picos e quando se compara ao bagaço in natura nota-se que não há a presença de picos característicos da estrutura da celulose. Ao analisar-se o pico de maior intensidade presente nesse difratograma, observa-se que em 19° há a indicação de uma estrutura amorfa e com regiões de baixa cristalinidade.

Analisando o difratograma referente ao acetato de celulose observa-se quatro picos na região dos ângulos de Bragg de intensidade do sinal em $2\theta = 11^\circ, 14^\circ, 18,2^\circ$ e 22° . Segundo Khaikh et al. (2009) os valores dos ângulos citados são característicos do acetato de celulose. Os dois primeiros picos são atribuídos a desordens da celulose quando acetilada e segundo FAN et al. (2013) os picos entre 18° e 22° é um indicativo de região de triacetatos, fato esse que corrobora com os dados de grau de substituição obtido para o acetato de celulose em estudo. Segundo o mesmo autor, a modificação observada ao pico próximo a 22° identifica a redução da cristalinidade do material quando se compara aos difratogramas do BSS in natura, pré-tratado e celulose. Esse fato está intimamente ligado a presença dos grupos acetil na estrutura, que ocasionam a desorganização das unidades repetidas de arranjos ordenados que difratam as regiões cristalinas.

5.6.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 20 apresenta a FTIR das amostras do BSS in natura, pré-tratado, celulose, hemicelulose A e acetato de celulose. A partir da Figura 20 nota-se que existe similaridades nas regiões de banda larga, indicando que o pré-tratamento realizado não comprometeu a configuração da molécula de celulose. Já que a amostra de celulose é similar à do bagaço do sorgo sacarino in natura (OWOLABI et al., 2016).

Figura 20 – Espectros de FTIR do BSS in natura, pré-tratado, celulose, hemicelulose e acetato de celulose



De acordo com os espectros, observa-se bandas características da celulose e lignina nas amostras em 3340 cm^{-1} , exceto no acetato de celulose, referentes as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (estiramento O-H celulósico).

As bandas correspondentes a 2900 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} presentes nas amostras do BSS in natura, pré-tratado e celulose correspondem aos estiramentos C-H em grupos metílicos e metilénicos e ao C=O, respectivamente, e são característicos da lignina, bem como a banda correspondente a 1596 cm^{-1} da amostra de hemicelulose.

Já a banda de 1750 cm^{-1} , correspondente o grupo carbonila presente no acetato de celulose e a banda de 1230 cm^{-1} são referentes ao estiramento C-O de acetato, e

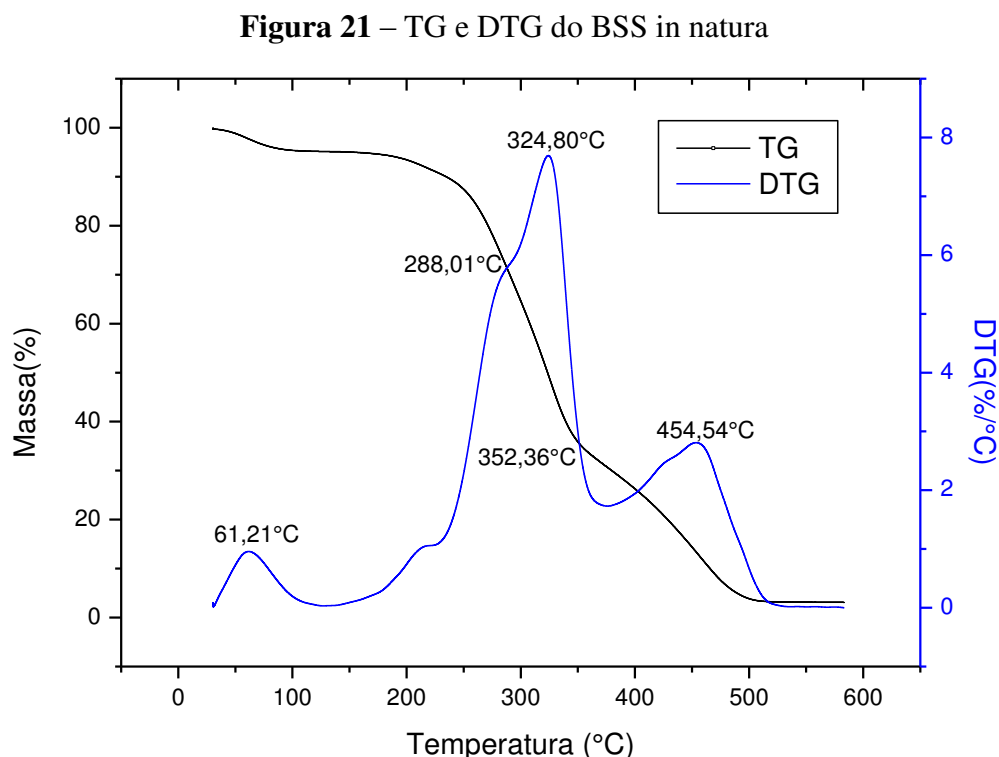
através da banda 603 cm^{-1} confirma-se a presença de bandas de absorção C-O de grupos acetil (MALHEIRO,2014).

As bandas em aproximadamente 1050 cm^{-1} é característica da ligação C-O-C, que representa a vibração do anel de piranose pertencente à celulose, tiveram sua intensidade aumentada quando se compara o bagaço in natura e o acetato de celulose, indicando a purificação das amostras.

Vinodhini et al. (2017) encontraram perfis de FTIR semelhantes para acetatos de celulose, bem como aos encontrados por Carvalho (2010) ao estudar a obtenção do acetato de celulose a partir do bagaço da cana-de-açúcar.

5.6.3 Curvas Termogravimétricas: TG/DTG/DSC

A Figura 21 apresenta as curvas de perda de massa (TG) e sua primeira derivada (DTG) para o bagaço do sorgo sacarino in natura.



Analisando as curvas TG/DTG da Figura 21 para o sorgo sacarino in natura observa-se que há quatro estágios de perda de massa. No primeiro estágio há uma perda de massa de 4,77% relativa à evaporação da água do material com temperaturas inferiores a 135°C . O segundo estágio ocorreu entre $135\text{-}287^{\circ}\text{C}$ sendo atribuída a

degradação da hemicelulose (Shen et al., 2010), com 24,01% de perda de massa e o terceiro estágio com temperatura entre 287-350°C relacionada com a degradação da celulose (Vamvuka et al., 2003) e por fim, ao quarto estágio é atribuída da decomposição da celulose e lignina com 31,66% de perda de massa na faixa de temperatura de 350-581°C tendo um pico máximo em 454,54°C.

Na Tabela 19 está sintetizado os resultados obtidos na TG/DTG do BSS in natura, bem como uma comparação com valores encontrados para o bagaço do sorgo sacarino por Cunha Campos (2015).

Tabela 19 – Comparação entre os dados obtidos nas curvas TG/DTG do sorgo sacarino *in natura* da literatura e o presente trabalho

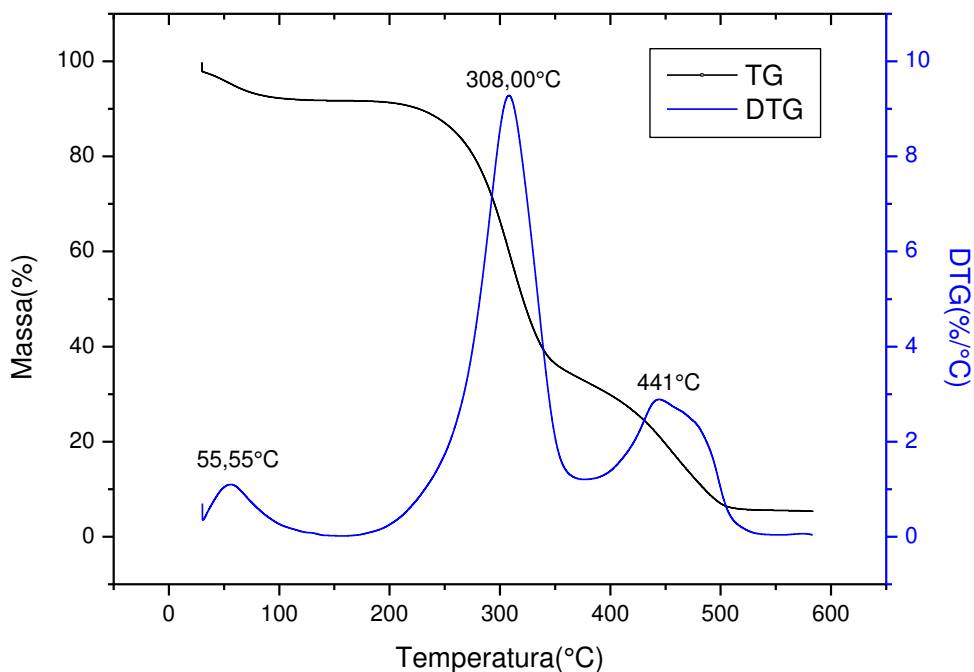
Amostra	Estágio 1: Desidratação	Estágio 2: Decomposição da hemicelulose	Estágio 3: Decomposição da celulose	Estágio 4: Decomposição da celulose e lignina
Intervalo de Temperatura(°C) ¹	22-120	120-299	299-346	346-992
Intervalo de Temperatura(°C) ²	31-135	135-287	287-350	350-581
Temperatura de pico(°C) ¹	48	276	318	477
Temperatura de pico(°C) ²	61,21	288,01	324,80	454,54
Perda de massa (%) ¹	8,22	29,57	24,45	31,09
Perda de massa (%) ²	4,53	24,01	36,18	31,66

¹Cunha Campos (2015)

² Presente trabalho

Nota-se, portanto, que o número de estágios encontrados bem como as temperaturas de pico e percentuais de perda de massa nos estágios dois, três e quatro são próximos aos reportados por Cunha Campos (2015) ao realizar um estudo sobre a hidrólise enzimática da palma forrageira visando a produção de açúcares fermentescíveis.

A Figura 22 apresenta as curvas TG/DTG do bagaço do sorgo sacarino pré-tratado com peróxido de hidrogênio alcalino nas condições do experimento 4.

Figura 22 – TG e DTG do BSS pré-tratado

Analisando as curvas TG/DTG do bagaço do sorgo sacarino pré-tratado da Figura 22, observa-se três principais estágios, em que o primeiro estágio de perda de massa ocorre entre 30 - 154 °C, sendo característico da desidratação do material, indicando uma perda de massa de 7,80%. O segundo estágio de perda de massa ocorre entre 154-341 °C, caracterizando a decomposição da hemicelulose e celulose indicando 53,1% de perda de massa. E por fim, no terceiro estágio ocorre a decomposição da celulose e lignina entre 341-583 °C, indicando 33,06% de perda de massa.

Quando se compara aos dados encontrados também por Cunha Campos (2015) ao estudar a deslignificação do sorgo sacarino utilizando-se do hidróxido de sódio, observa-se no estágio de decomposição da celulose e da lignina, o presente trabalho apresentou valor superior de perda de massa, porém, próximos, já para o primeiro e segundo estágios em que se observa a perda de água e decomposição da hemicelulose e da celulose, Cunha Campos (2015) obteve um valor superior de perda de massa. A comparação entre eses dados segue na Tabela 20.

Tabela 20 – Comparação entre os Dados obtidos nas curvas TG/DTG do sorgo sacarino pré-tratado da literatura e o presente trabalho

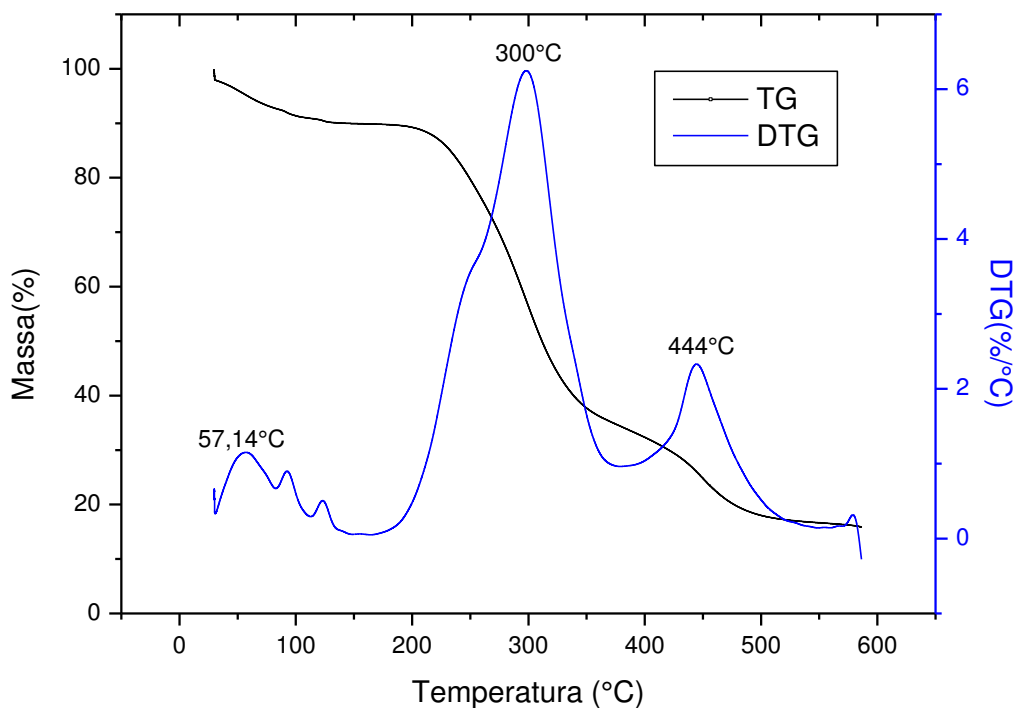
Amostra	Estágio 1: Desidratação	Estágio 2: Decomposição da hemicelulose e celulose	Estágio 3: Decomposição da celulose e lignina
Intervalo de Temperatura(°C) ¹	20-194	194-365	299-346
Intervalo de Temperatura(°C) ²	30-154	154-341	341-583
Temperatura de pico(°C) ¹	49	348	470
Temperatura de pico(°C) ²	55,55	308	441
Perda de massa (%) ¹	6,9	65,41	21,06
Perda de massa (%) ²	7,8	53,1	33,06

¹Cunha Campos (2015)

² Presente trabalho

A Figura 23 apresenta as curvas TG/DTG da celulose extraída do bagaço do sorgo sacarino.

Figura 23 – TG e DTG da celulose



Nas curvas TG/DTG da Figura 23 é possível verificar a presença de três estágios principais: o primeiro estágio (temperatura menor que 120°C) é atribuído a perda de água, já o segundo e terceiro estágios são devidos à decomposição das cadeias poliméricas da celulose e decomposição da celulose e lignina e expressam duas perdas de massa: (120-383°C) com perda de 56,13% e (383- 583°C) com perda de massa de 17,84%, respectivamente.

Ao analisar a Figura 23 percebe-se que a maior perda de água, na faixa de temperatura entre 120-383°C, teve seu ponto máximo de temperatura em 300°C, temperatura próxima (286°C) à encontrada por Malheiro (2014) ao estudar o isolamento da celulose da palma forrageira. A Tabela 21 apresenta o resumo dos estágios encontrados e suas características, bem como uma comparação com os reportados por Malheiro (2014).

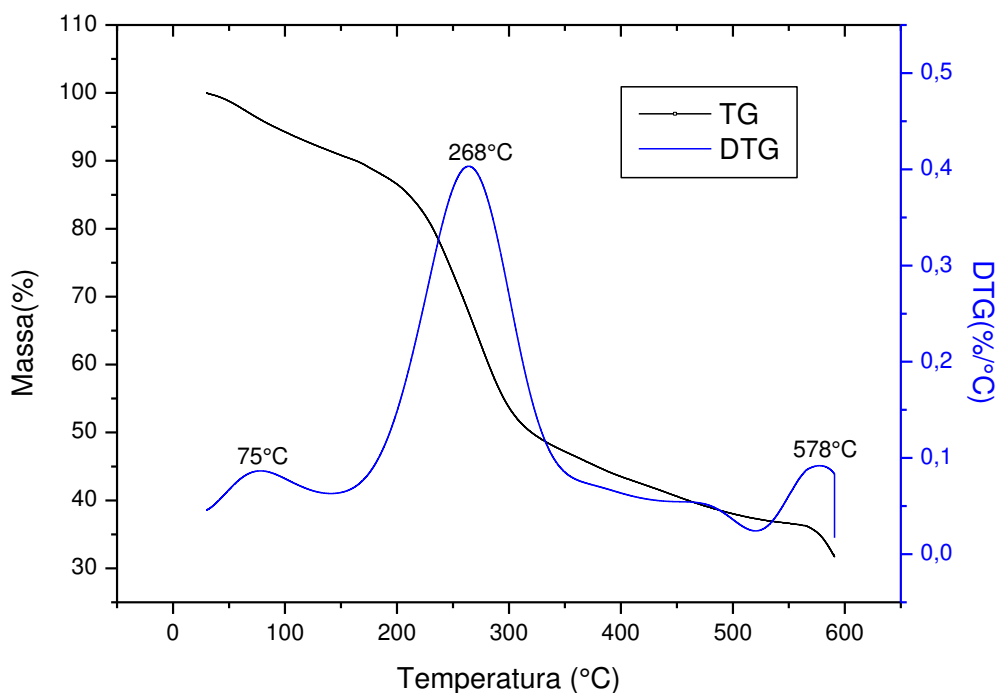
Tabela 21 – Comparação entre os dados obtidos nas curvas TG/DTG da celulose isolada do sorgo sacarino da literatura e o presente trabalho

Amostra	Estágio 1: Desidratação	Estágio 2: Decomposição da celulose	Estágio 3: Decomposição da celulose e lignina
Intervalo de Temperatura(°C)¹	80-100	285-345	418-452
Intervalo de Temperatura(°C)²	30-120	120-383	383-583
Temperatura de pico(°C)¹	50	286	435
Temperatura de pico(°C)²	57,14	300	444
Perda de massa (%)¹	11,28	64,12	7,4
Perda de massa (%)²	7,93	56,13	17,84

¹Malheiro (2014)

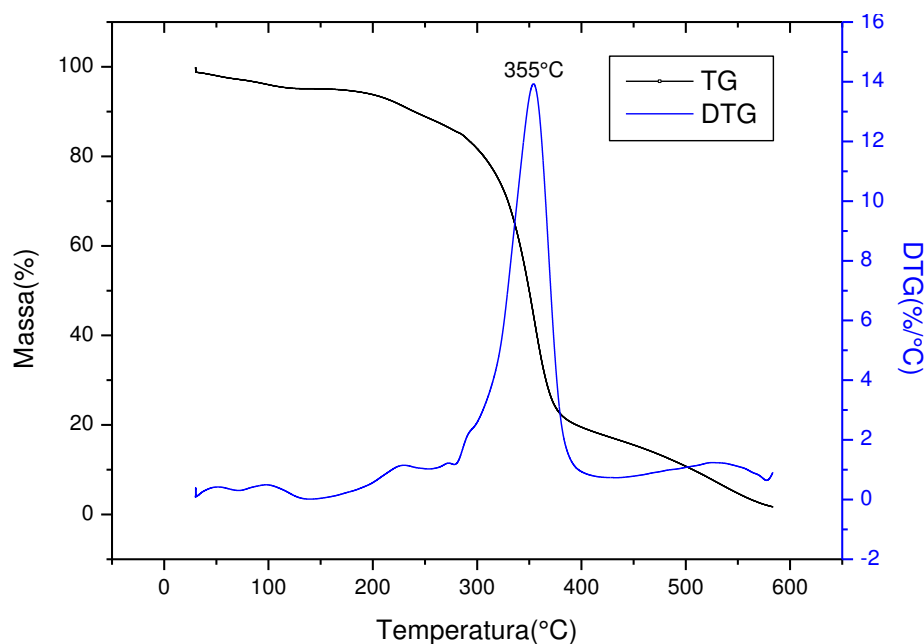
² Presente trabalho

A Figura 24 apresenta as curvas TG/DTG da hemicelulose precipitada do filtrado na etapa do pré-tratamento.

Figura 24 – TG e DTG da hemicelulose do filtrado 1

Analisando a Figura 24 observa-se a presença de três principais estágios na TG/DTG da hemicelulose obtida do BSS do sorgo sacarino. A primeira perda de massa, localizada na faixa de temperatura de 33-120°C corresponde a saída de água da estrutura da hemicelulose, tendo um pico máximo em 75°C. O segundo estágio, com o pico de maior representatividade na temperatura de 268°C representa uma perda de massa de 55,35%. De acordo com Mohtar et. al (2017) esse percentual corresponde a perda inicial de hemicelulose pela quebra das ligações presentes nessa macromolécula devido aos processos de pirólise e oxidação com liberação de água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Nota-se também, a presença de um terceiro estágio com pico máximo em 578°C que corresponde a perda devido a água, monóxido de carbono e dióxido de carbono liberado no estágio anterior.

A Figura 25 apresenta as curvas TG/DTG do acetato de celulose sintetizado a partir da celulose do bagaço do sorgo sacarino.

Figura 25 – TG e DTG do acetato de celulose

A curva de TG da Figura 25 apresenta um perfil semelhante ao encontrado para a celulose isolada do bagaço do sorgo sacarino, porém, é possível inferir que a decomposição desse acetato ocorre em apenas um estágio que compreende uma temperatura entre 154-366°C com uma perda de massa de 67,02%. No trabalho de Silva (2014) observou-se uma perda de 76% de massa entre as temperaturas de 288-412°C sendo um pico máximo em 357°C para o acetato proveniente do bagaço da cana-de-açúcar, segundo esse autor nessa faixa de temperatura ocorre uma quebra das ligações glicosídicas e volatilização do grupo acetato na forma de ácido acético. A Tabela 22 apresenta uma comparação entre os dados obtidos por Silva (2014) e o presente trabalho.

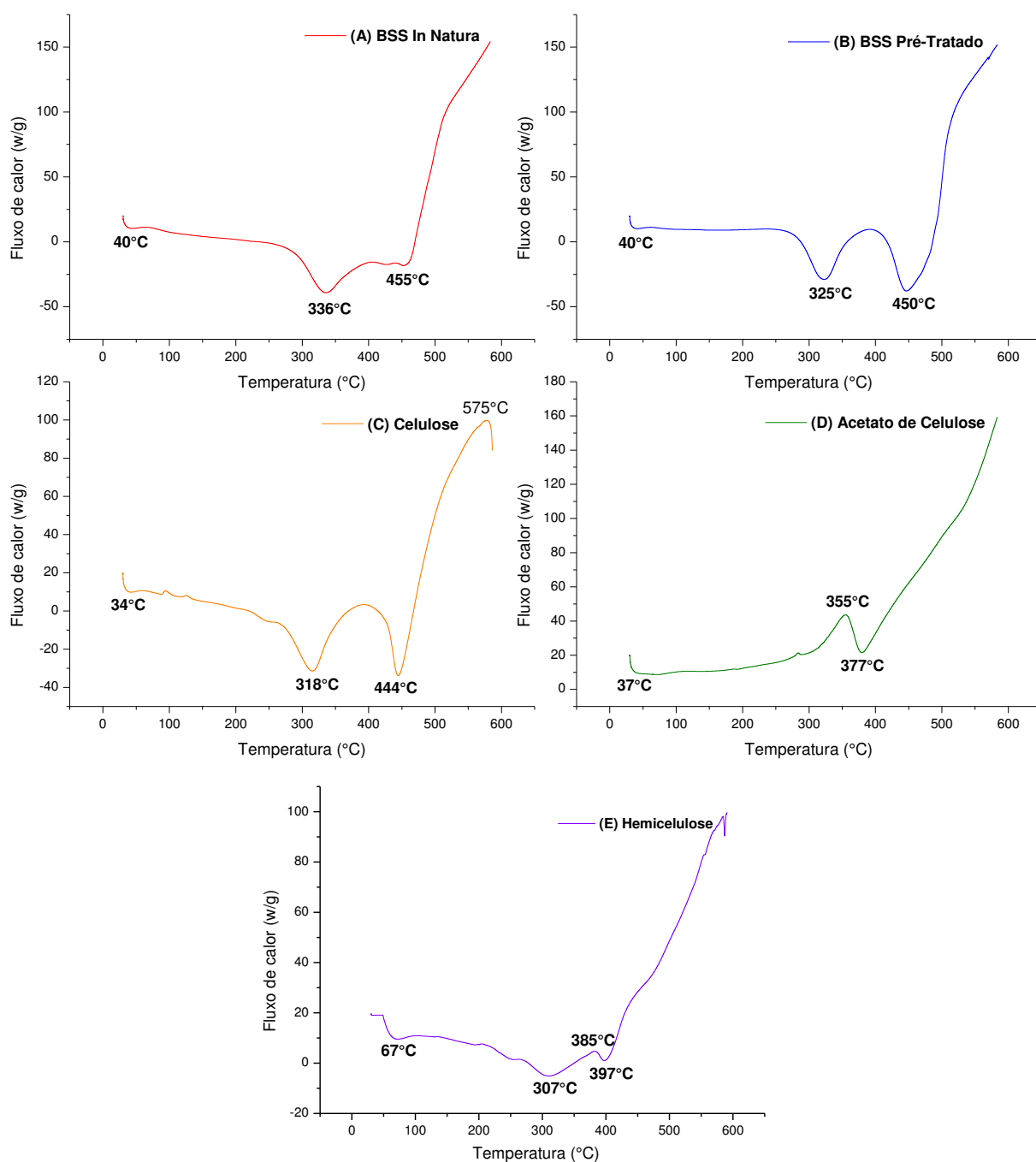
Tabela 22 – Comparação entre os dados obtidos nas curvas TG/DTG do acetato de celulose do BSS do presente trabalho e valores da literatura

Amostra	Estágio 2: Decomposição da celulose
Intervalo de Temperatura(°C) ¹	288-414
Intervalo de Temperatura(°C) ²	154-366
Temperatura de pico(°C) ¹	357
Temperatura de pico(°C) ²	355
Perda de massa (%) ¹	76
Perda de massa (%) ²	67,02

¹Silva (2014) ²Presente trabalho

Também foi realizado a análise da calorimetria exploratória diferencial (DSC) do BSS in natura, BSS pré-tratado, celulose e acetato de celulose. Através dessa técnica pôde-se identificar as transições ocorridas nas amostras, ou seja, se houve absorção ou liberação de energia em cada umas das transições. A curva DSC para o BSS in natura, BSS pré-tratado, celulose e acetato de celulose se encontram, respectivamente, na Figura 26 (A), (B), (C) e (D)

Figura 26 – DSC do BSS in natura, pré-tratado, celulose, hemicelulose e do acetato de celulose



Ao analisar-se as duas primeiras curvas (A) e (B) observa-se três transições em cada, sendo todas endotérmicas. A primeira transição com pico endotérmico em 40°C para ambas as curvas é atribuída a saída de água da estrutura do BSS. O segundo estágio apresenta um pico endotérmico com temperatura máxima de 336°C (A) e 325°C (B) está relacionado ao aquecimento da celulose sem quebra de ligações (CERQUEIRA et al.;2010). Por fim, o terceiro estágio com mais um pico endotérmico com temperatura máxima em 455°C (A) e 450°C (B) está relacionado a quebra das macromoléculas de celulose (RODRIGUES-FILHO et al.; 2000).

Avaliando agora a curva de DSC obtida para a celulose (C), nota-se a presença de um pico endotérmico em 34°C referente a vaporização da água, outros picos endotérmicos em 318°C, referente ao aquecimento da celulose, e em 444°C relacionados a quebra dessa molécula polimérica. Nota-se também que nessa mesma curva dá-se início a formação de um pico exotérmico em 575°C que provavelmente está relacionado a degradação oxidativa da celulose e lignina (CUNHA CAMPOS, 2015).

Com relação a curva de DSC do acetato de celulose (D) observa-se a existência de três transições, sendo duas endotérmicas e uma exotérmica. A primeira transição com temperatura máxima em 37°C refere-se a saída de água da estrutura desse éster. Com relação a segunda transição, um pico exotérmico em 355°C segundo Carvalho (2009) refere-se ao processo de degradação do acetato de celulose e segundo Monteiro (2007) esse pico pode corresponder também a saída de matéria volátil. Já o último pico endotérmico em 377°C está relacionado a degradação oxidativa.

Por fim, a curva de DSC da hemicelulose (E) extraída do BSS nota-se a presença de quatro transições, sendo três endotérmicas e uma exotérmica. Como se pôde notar a partir das análises das outras curvas, a primeira transição corresponde a saída de água, com pico máximo em 67°C e endotérmico, já a segunda transição com pico endotérmico em 307°C é referente a decomposição oxidativa da hemicelulose. Com relação ao único pico exotérmico (385°C) presente na análise, pode ser atribuída a degradação oxidativa da lignina remanescente na estrutura da hemicelulose.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho o desempenho do pré-tratamento do bagaço do sorgo sacarino utilizando-se de peróxido de hidrogênio alcalino, com o auxílio do planejamento experimental, demonstrou que dentro da faixa estudada, quando se aumenta a concentração de peróxido de hidrogênio e a temperatura de reação é possível alcançar o máximo percentual de remoção de lignina (61,98%), quando o tempo é fixado no menor nível.

Analisando-se o rendimento de hemicelulose obtida através do processo estudado é possível notar que ao aumentar a temperatura do pré-tratamento e aumentar a concentração do peróxido de hidrogênio obtém-se o máximo rendimento na extração da hemicelulose, aproximadamente 7%.

Em relação ao isolamento da celulose dentro da faixa estudada, o máximo rendimento desse polímero (39,5%) pode ser obtido aumentando-se a concentração de peróxido de hidrogênio e temperatura do meio reacional.

A conversão da celulose extraída do bagaço do sorgo sacarino em acetato de celulose produziu diacetatos e triacetatos de celulose, de acordo com a análise química do grau de substituição. Sendo que, maiores graus de substituição, dentro da faixa estudada, podem ser obtidos quando se aumenta o tempo reacional, alcançando um grau de substituição em torno de 4,0.

Através das análises de DRX observou-se a presença de picos característicos de materiais lignocelulósicos, a presença de regiões parcialmente cristalinas da celulose e amorfas para a hemicelulose. As análises de FTIR demonstraram que o pré-tratamento com peróxido de hidrogênio removeu hemicelulose e lignina e quase não modificou a estrutura da celulose. Quanto às análises termogravimétricas de TG e DTG foi possível concluir que os materiais isolados, celulose e hemicelulose, demonstraram perdas de massa semelhantes e que puderam também ser confirmados através das curvas de DSC.

Assim, no presente estudo, buscou-se a valorização do resíduo do sorgo sacarino, uma fonte renovável a qual contém um percentual de celulose e hemicelulose considerável e cuja produção é bastante extensa no Brasil, atribuindo assim, aplicações diversificadas daquelas já consideradas atualmente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo do aproveitamento da celulose para obtenção de outros polímeros como a carboximetilcelulose e metilcelulose;

Aproveitamento da hemicelulose para obtenção de xilooligossacarídeos;

Aplicação do acetato de celulose para a liberação de fármacos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APPAW, C.; GILBERT, R.D.; KHAN, S.A. Viscoelastic behavior of cellulose acetate in a mixed solvent system. **Biomacromolecules**. v.8 (5), p. 1541-1547, 2007.

ARANTES, V.; SADDLER, J. N. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. **Biotechnology Biofuels**, v. 3, p.4-15, 2010.

AYENI, A. O., HYMORE, F. K., MUDLIAR, S. N., DESK MUKH, S. C., SATPUTE, D. B., OMOLEYE, J. A.; PANDEY, R. A., Hydrogen peroxide and lime based oxidative pretreatment of wood waste to enhance enzymatic hydrolysis for a biorefinery: Process parameters optimization using response surface methodology. **Fuel**, 106, 187-194, 2013.

BI, Z.; ZHANG, J.; PETERSON, E.; ZHU, Z.; XIA, C.; LIANG, Y.; WILTOWSKI, T. Biocrude from pretreated sorghum bagasse through catalytic hydrothermal liquefaction. **Fuel**, v. 188, p. 112-120, 2017.

BRIENZO, M. **Extração da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção de xilo-oligossacarídeos**. 137p. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

BRIENZO, M.; SIQUEIRA, A.F.; MILAGRES, A.M.F. Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction. **Biochemical Engineering Journal**. V. 46, p. 199-204, 2009.

CANDIDO, R.G. & GONÇALVES, A.R. Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw. **Carbohydrate Polymers**, v 152, p. 679-686, 2016.

CANDIDO, R.G.; GODOY, G.G. GONÇALVES, A.R. Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**. V. 167, p. 280-289, 2017.

CANILHA, L.; MILAGRES, A.M.F., SILVIA, 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 Analítica**, n° 44, p. 48- 91, 2009

CAO, Y., WU, J., MENG, T., ZHANG, J., HE, J., & LI, H. Acetone-soluble celluloseacetates prepared by one-step homogeneous acetylation of cornhusk cellulose in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl). **Carbohydrate Polymers**, 69, 665–672, 2007.

CARDOSO, V. M. **Aplicação da radiação de feixe de elétrons como pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar para hidrólise enzimática da celulose**. Dissertação (Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 2008.

CARRILO, M.A.; STAGGENBORG, S.A.; PINEDA, J.A. Washing sorghum biomass with water to improve its quality for combustion. **Fuel**, London, v. 116, p. 427-431, 2014.

CARVALHO, L.C. **Obtenção de acetato de celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação de sua aplicação em sistemas de difusão controlada**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. 2009

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Estudo sobre as possibilidades e impactos da produção de grandes quantidades de etanol visando à substituição parcial da gasolina no mundo – fase 1**. Campinas: Núcleo Interdisciplinar de Planejamento (Nipe/UNICAMP). CGEE, 2009.

CERQUEIRA, D.A.; FILHO, G.R.; CARVALHO, R.A.; VALENTE, A.J.M. Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por H-RMN. **Polímeros**, vol. 20, nº 2, p. 85-91, 2010.

CIPRIANI, T.R.; MELLINGER, C.G.; DE SOUZA, L.M.; BAGGIO C.H.; FREITAS C.S.; MARQUES M.C. A polysaccharide from a tea (infusion) of *Maytenus ilicifolia* leaves with anti-ulcer protective effects. **Journal of Natural Products**. 69:1018–2, 2006

CORREIA, J.A.C. **Estudo do pré-tratamento do bagaço de caju com peróxido de hidrogênio alcalino para a produção de etanol**. 118p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2013.

CORREIA, J.A.C.; GONÇALVES, L.R.B.; ROCHA, M.V.P. Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatment of Cashew Apple Bagasse for Ethanol Production: Study of Parameters. **Bioresource Technology**, vol. 139, p. 249-256, 2013.

CUNHA CAMPOS, D.B. **Hidrólise enzimática do sorgo sacarino (*sorghum bicolor* Lmoench) para produção de açúcares fermentescíveis**. 113 f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande –PB, 2015.

D'ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. Escola SENAI; São Paulo, 1988.

DAMONTE E.B.; MATULEWICZ M.C.; CERESO A.S.; COTO C.E. Herpes simplex virus-inhibitory sulfated xylogalactans from the red seaweed *Nothogenia fastigiata*. **Chemotherapy**; 42:57–64, 1996.

DURÃES, F. O. M.; MAY, A.; PARRELLA, R. A. C. **Sistema Agroindustrial do Sorgo Sacarino no Brasil e a Participação Público-Privada: oportunidades, perspectivas e Desafios**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 76 p., 2012

EBRAHIMI, M.; CAPARANGA, A.R.; ORDONO, E.E., VILLAFLORES, O.B. Evaluation of organosolv pretreatment on the enzymatic digestibility of coconut coir fibers and bioethanol production via simultaneous saccharification and fermentation. **Renewable Energy**. V. 109, p. 41-48, 2017.

EBRINGEROVA A, HEINZE T. Xylan and xylan derivatives-biopolymers with valuable properties, Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. **Macromol Rapid Commun.** 21:542–56, 2000.

EMBRAPA. **Sorgo Granífero: Entenda sua safrinha com segurança.** Documentos 176, Sete Lagoas, v. 176, n. 1, Julho 2015.

EMYGDIO, B.M.; Chielle, Z. **Desempenho de Cultivares de Sorgo Sacarino para a Produção de Etanol sob Diferentes Arranjos de Plantas.** Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento da Embrapa, 23 p. 2013.

FANG, J. M., Sun, R. C., Salisbury, D., Fowler, P. and Tomkinson, J. Comparative study of hemicelluloses and lignin from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions. **Polymer Degradation and Stability.** Vol. 66,423-432, 1999.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions.** Berlin: Walter de Gruyter, 613 p.1989.

FISCHER, S., THUMMLER, K., VOLKERT, B., HETTRICH, K., SCHMIDT, I., & FISCHER, K. Properties and applications of cellulose acetate. **Macromolecular Symposia**, 262, 89–96,2008.

FOLTRAN, D.E.; SAWAZAKI, E.;FREITAS, R.S. Novos Cultivares de sorgo-vassoura para a agricultura regional. **Pesquisa e Tecnologia**, v.13, n.1, 2016.

FREITA, A.L.; SANTORO, D.C.J.; PEREIRA, T.T.; ROVIERO, J.P.; RABELO, S.C.; MUTTON, M.J.R. Caracterização físico-química de bagaço de sorgo comparado com cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia: FATEC-JB**, Jaboticabal (SP), v. 8, Número Especial, 2016.

FREITA, L. A. **Produção de etanol de segunda geração utilizando bagaço de sorgo sacarino, forrageiro e biomassa.** Tese de Doutorado – Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal– SP. 2017

FULTZ, B., & HOWE, J. M. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials (4th ed.). **Berlin Heidelberg: Springer-Verlag**, 2013.

GOUVEIA, E. R. et al. Validação de Metodologia para a Caracterização Química de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.

HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. Thermal properties of green polymers and biocomposites, **Kluwer Academic Publishers**, Dordrecht, USA,2004.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts and Engineering. **Chemical Reviews.** v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

IDRIS, A.S.O.; PANDEY, A.;RAO, SS.;SUKUMARAM, R.K. Cellulase production through solid-state tray fermentation, and its use for bioethanol from sorghum stover. **Bioresource Technology.** v 242, p.265-271, 2017.

ISIKGOR, F.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, Cambs, v. 6, n. 25, p. 4497-4559, 2015.

JIN, A. X. et al.; Comparative characterization of degraded and non-degradative hemicelluloses from barley straw and maize stems: Composition, structure, and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 609–619, 2009.

KIRCHNER, J.H. **Influência de diferentes lâminas de irrigação na produção de sorgo forrageiro**. 141 folhas. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria– RS. 2016.

KLEIN, B. C. ; SILVA, JEAN F.L. ; JUNQUEIRA, T. L. ; RABELO, SARITA C. ; ARRUDA, PRISCILA V. ; IENCZAK, JACIANE L. ; MANTELATTO, PAULO E. ; PRADELLA, JOSÉ G.C. ; JUNIOR, S. V. ; BONOMI, ANTONIO . Process development and techno-economic analysis of bio-based succinic acid derived from pentoses integrated to a sugarcane biorefinery. **Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr**, v. 1, p. 1, 2017.

LANDAU, C.E; SANS, L.M.A. **Embrapa Milho e Sorgo: Sistemas de produção, cultivo de Sorgo** – Embrapa Milho e Sorgo – Clima – Versão eletrônica 4ª edição, 2008.

LEITE, A.L.M.P.; ZANON, C.D.; MENEGALLI, F.C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. **Carbohydrate Polymers**, v.157, p. 962-970, 2017.

LINS, S.A.S. Produção de celulasas e hemicelulasas a partir do sorgo sacarino. 140 folhas. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande– PB. 2017

MACEDO, L.C.V. **Estudo da eficiência do pré-tratamento do bagaço de abacaxi com peróxido de hidrogênio alcalino em diferentes granulometrias na obtenção de açúcares redutores totais**. 179 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás, 2016.

MALHEIRO, J.P.T. **Síntese, caracterização e aplicação do acetato de celulose a partir da palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* (L.) Miller) para liberação modificada de fármacos**. 120 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual da Paraíba, 2014.

MEDEIROS, L.L.; SILVA, F.L.H; SANTOS, S.F.M. ; MADRUGA, M.S; MELO,D.J.;OLIVEIRA, L.S.C . Bioconversion of hydrolyzed cashew peduncle bagasse for ethanol and xylitol production. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental (impresso)**, v. 21, p. 488-492, 2017.

MEIRELES, C. S., FILHO, G. R. , FERREIRA JUNIOR, M.F., RIBEIRO, E.A.M. , POLETTO, P., ZENI, M. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 954-961,2010.

MEIRELES, C. S.; RODRIGUES FILHO, G.; FERREIRA JÚNIOR, M. F.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RIBEIRO, E. A. M.; POLETO, P.; ZENI, M.; Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. **Carbohydrate Polymers**, 80, 954, 2010.

MELO, L. F. L.; **Substâncias químicas em efluentes da extração de nanocristais de celulose**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

MISHRA, V.; JANA, A.K.; JANA, M.M.; GUPTA, A. Improvement of selective lignin degradation in fungal pretreatment of sweet sorghum bagasse using synergistic CuSO₄-syringic acid supplements. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 558-566, 2017.

MOHTAR, S.S.; ZULAIKHA, T.N.; BUSU, T.M; NORR, A.M.M.; SHAARI, N.; MAT, H. NA ionic liquid treatment and fractionation of cellulose, hemicelulose and lignina from oil palm empty fruit bunch. **Carbohydrate Polymers**, v. 166, p. 291–299, 2017

MONTEIRO, D.S. **Reciclagem química do jornal para a produção de membranas de acetato de celulose pelo processo de acetilação homogênea**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2007.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 54 p. (Embrapa Algodão. Documentos, 236), 2010.

MORONE, A.; PANDEY, R.A.; CHAKRABARTI, T. Evaluation of OrganoCat process as a pretreatment during bioconversion of rice straw. **Industrial Crops and Products**, v.99, p. 7-18, 2017.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Lost Crops of Africa. Volume I: Grains. **National Academy Press**, Washington, D.C. 386p., 1996.

NÓBILE, F.O.; NUNES, H. D. Avaliação da produção de etanol e cogeração de energia pela cultura do sorgo sacarino. **Revista Uniara**, v. 17, n. 1, p. 89-98, 2014.

OWOLABI, A.F.; HAAFIZ, M.K.M.; HOSSAIN, M.S.; HUSSIN, M.H.; FAZITA, M.R.N. Influence of alkaline hydrogen peroxide pre-hydrolysis on the isolation of microcrystalline cellulose from oil palm fronds. **International Journal of Biological Macromolecules**, 95, p. 1228-1234, 2017.

PANAGIOTOPOULOS, I.A.; BAKKER, R.R.; VRIJE, T.; KOUKIOS, E.G.; CLAASSEN, P.A.M. Pretreatment of sweet sorghum bagasse for hydrogen production by *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p. 7738-7747, 2010.

PATEL, H.; DIVECHA, J.; SHAH, A. Microwave assisted alkali treated wheat straw as a substrate for co-production of (hemi)cellulolytic enzymes and development of

balanced enzyme cocktail for its enhanced saccharification. **Journal of the Taiwan Institute of chemical Engineers**, v. 71, p. 298-306, 2017.

PENG, F.; PENG, P.; XU, F.; SUN, R.C. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. **Biotechnology Advances**. V.30, p. 879-903, 2012.

PEREIRA Jr., N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA, L.M.M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. **Series on Biotechnology**, Ed. Amiga Digital UFRJ, Rio de Janeiro, v.2, 45 p, 2008.

PURCINO, A. Sorgo sacarino na Embrapa: histórico, importância e usos. **Agroenergia em Revista**, v. 3, p. 6, 2011.

RABELO, S. C. **Avaliação de desempenho de pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 180. 2007.

RABELO, S. C.; ANDRADE, R.R.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A.C. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol. **Fuel**, London, v. 136, p. 349-357, 2014.

RABELO, S.C.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A.C. A Comparison between lime and alkaline hydrogen peroxide pretreatments of sugarcane bagasse for ethanol production. **Applied Biochemical Biotechnology**, 148, p. 45-58, 2008.

RABELO, S.C.; CARRERE, H.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A.C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7887-7895, 2011.

RATNAVATHI, C.V. et al. Sweet Sorghum as Feedstock for Biofuel Production: A Review. **Sugar Technology**, v.13, n.4, p.:399-407, 2011.

REIS, C.L.B.; SILVA, L.M.A.; RODRIGUES, T.H.S.; FÉLIX, A.K.N.; SANTIAGO-AGUIAR, R.S.; CANUTO, K.M.; ROCHA, M.V.P. Pretreatment of cashew apple bagasse using protic ionic liquids: Enhanced enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 694-701, 2017.

RIBEIRO, G.B.D.; ISBAEX, I.; VALVERDE, S.R.; Produção de biomassa florestal para energia em sistemas agroflorestais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 37, n.92, p.605-618, 2017

RODRIGUES, P.H.M.; SENATORE, A.L.; ANDRADE, S.J.T. de; RUZANTE, J.M.; LUCCI, C.S. de; LIMA, F.R. de. Efeitos da adição de inoculantes microbianos sobre a composição bromatológica e perfil fermentativo da silagem de sorgo produzida em silos experimentais. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.31, p.2373-2379, 2002.

RODRIGUES, C.P.; CAMARGO, J.A. **Bagaço de cana-de-açúcar como potencial para co-geração de energia elétrica e etanol celulósico**. São Joaquim da Barra: Iara Coimbra, 25p. 2008.

RODRIGUES FILHO, G.;MONTEIRO, D.S.;MEIRELES, C.S.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; CERQUEIRA, D.A.;BARUD, H. S.;RIBEIRO, S.J.L.; MESSADEQ, Y. Synthesis and Characterization os cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**. V. 73, p. 74-82,2008.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 841-845, 2008.

SAINI, J.K; SAINI, R; TEWARJ, L. Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. **3Biotech**, p. 337-353, 2014.

SASSI, J.F.; CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. **Cellulose**, v.2, p. 11-127, 1995.

SCHMIDT, L.M.; MTHEMBU, L.D.; REDDY, P.; DEENADAYALU, N.; KALTSCHMITT, M.; SMIRNOVA, I. Levulinic acid production Integrated into a sugarcane bagasse based biorefinery using thermal-enzymatic pretreatment. **Industrial Crops and Products**, v.99, p. 172-178, 2017.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima. **Química Nova**. v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SELIH, S.V.; STRLI, M.; KOLAR, J.; PIHLAR,B. The role of transition metals in oxidative degradation of cellulose. **Polymer Degradation and Stability**. V. 92, p. 1476-1481, 2007.

SHALABY,W.S.; SHAH, K.R. Chemical modifications of natural polymers and their technological relevance. **Water-soluble polymers, syntheses, solution properties and applications**. V.467, p. 74-80,1991.

SHEN, D.K., GU, S., BRIDGWATER, A.V.,. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. **Journal Analytical Applied Pyrolysis** 87, 199–206,2010.

SILVA, V.L. **Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção do acetato de celulose**. 117 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

SILVEIRA, M. S. **Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em Salvador – BA**. Dissertação (Mestre em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

SIQUEIRA, G.A. **Hidrólise Enzimática do bagaço de cana-de-açúcar deslignificado e distribuição topoquímica da lignina e dos ácidos hidroxicinâmicos na parede celular**. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo (USP), Lorena – SP. 95p. 2011.

STEINMEIER, H. Acetate manufacturing: Process and technology. **Macromolecular Symposia**, 208, 49–60, 2004.

STEWART, D. Application of Fourier-transform infrared and Raman spectroscopies to plant science. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1998.

SUN, J.X.; SUN, X.F.; ZHAO, H.; SUN, R.C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 331-339, 2004.

SUN, R.C.; TOMKINSON, J.; WANG, Y.X.; XIAO, B. Physico-chemical and structural characterization of hemicelluloses from wheat straw by alkaline peroxide extraction. **Polymer**. V. 41, p. 2647-2656, 2000.

VAMVUKA, D., KAKARAS, E., KASTANAKI, E., GRAMMELIS, P.. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**, The 4th UK Meeting on Coal Research and its Applications 82, 1949–1960. 2003

VIEIRA, J.G. **Produção da metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassas**. 81p. tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

VIEIRA, J.G. **Síntese e caracterização da metilcelulose, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para utilização como aditivo na construção civil**. 81p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

VINODHINI, P.A.; SANGEETHA, K.; GOMATHI, T.; SUDHA, P.N.; VENKATESAN, J.; ANIL, S. FTIR, XRD and DSC studies of nanochitosan, cellulose acetate and polyethylene glycol blend ultrafiltration membranes. **International Journal of Biological Macromolecules**. V. 104, p.1721-1729, 2017.

XU, F., SUN, J., LIUB, X. C. F., SUNB, R. C., Comparative study of alkali- and acidic organic solvent-soluble hemicellulosic polysaccharides from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Research**., 34, 253-261, 2006.

XU, F.; SUN, J.X.; LIU, C.F.; SUN, R.C. Comparative study of alkali- and acidic organic solvent-soluble hemicellulosic polysaccharides from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Research**. V. 341, p. 253-261, 2006.

XU, J., ZHOU, L., LIU, Z., SHI, M., DU, S., SU, Y., YANG, X., Sulfonated hierarchical H-USY zeolite for efficient hydrolysis of hemicellulose/cellulose, **Carbohydrate Polymers**, 98, p. 146-151, 2013.

YABUSHITA, M.; KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 145, p. 1-9, 2014.

YANG, L.; LU, M.; CARL, S.; MAYER, A, J.; CUSHMAN, J. C.; TIAN, E.; HONGFEI LIN. Biomass characterization of Agave and Opuntia as potential biofuel feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v.76, p. 43-53, 2015

YUE, Y.; SINGH, H.; SINGH, B.; MANI, S. Torrefaction os sorghum biomass to improve fuel properties. **Bioresource Techonology**, v. 232, p. 372-379, 2017.

YUE, Y.; SINGH,H.; SINGH, B.; MANI SUDHAGAR. Torrefaction of sorghum biomass to improve fuel properties. **Bioresource Technology**. v. 232, p.372–379, 2017.

VAZ Jr, S; DONATE, P. M. . Microwave-Assisted Green Production of Furfural from D-xylose of Sugarcane Bagasse. **Bioresources** (Raleigh, N.C), v. 10, p. 8168-8180, 2015.