

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA INSTITUTO DE
CIÊNCIAS AGRÁRIAS CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL**

Guilherme Souza de Aquino

**EXTRAÇÃO DE CELULOSE E DAS HEMICELULOSES A PARTIR DA
PALHA DE MILHO E CATIONIZAÇÃO DA CELULOSE EM MEIO AQUOSO
COM NaOH/UREIA**

Uberlândia – MG

2023

EXTRAÇÃO DE CELULOSE E DAS HEMICELULOSES A PARTIR DA PALHA
DE MILHO E CATIONIZAÇÃO DA CELULOSE EM MEIO AQUOSO COM
NaOH/UREIA

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado junto ao curso de Engenharia
Ambiental da Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos
para a obtenção do título de bacharel em
Engenharia Ambiental.

Orientador: Fábio Augusto do Amaral

Co-orientadora: Elaine Angélica Mundim
Ribeiro

Uberlândia-MG

2023

RESUMO

A tendência para recursos renováveis levou a um aumento global nas pesquisas de celulose nos últimos dez anos. Pesquisas que descrevem os destaques do progresso realizado nesta área, que proporcionaram um melhor aproveitamento da estrutura dos derivados de celulose, a adaptação de produtos, processos alternativos de produção, entre outros. A palha de milho é um resíduo agrícola que geralmente é incinerado ou utilizado como artesanato, no tabagismo e embalagens culinárias, sendo um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar produtos com maior valor agregado. Neste trabalho, a palha de milho (PM) foi utilizada como fonte alternativa no processo de polpação e cationização. O presente trabalho está dividido em duas etapas, a síntese de celulose e hemiceluloses visando a melhor combinação possível de reagentes na extração das frações da holocelulose e o estudo para cationização da celulose em meio aquoso de NaOH/Ureia utilizando micro-ondas. Para a caracterização dos experimentos foi realizado a determinação da lignina residual presente, determinação da massa molecular viscosimétrica, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier da celulose (FTIR), análise elementar (AE) e grau de substituição (GS). Com o estudo concluiu-se que o método ensaiado para a deslignificação da PM apresentou resultados satisfatórios com proporção ($2,5\% \pm 0,5$) de teores de lignina residual nos pontos que apresentaram uma melhor eficiência. Já a cationização da celulose apresentou indícios positivos na quantificação do grau de substituição em 0,52. Com isso, a obtenção de holocelulose do material lignocelulósico através da oxidação alcalina em meio alcóolico utilizando peróxido de hidrogênio se mostram alternativas promissoras na substituição das metodologias tradicionais utilizadas.

Palavras-chave: Palha de milho, deslignificação, celulose, hemiceluloses, celulose catiônica.

ABSTRACT

The trend toward renewable resources has led to a global increase in cellulose research over the past ten years. Research describing the highlights of the progress made in this area, which has provided better utilization of the structure of cellulose derivatives, the adaptation of cellulose products, alternative cellulose production processes, and others. Corn straw is an agricultural residue that is generally incinerated or used as handicrafts, in smoking and in cooking packaging, being an abundant material, but little utilized in order to generate products with higher added value. In this work, corn stubble (PM) was used as an alternative source in the pulping and cationization process. The present work is divided into two stages, the synthesis of cellulose and hemicelluloses aiming at the best possible combination of reagents in the extraction of the holocellulose fractions and the study for cellulose cationization in a NaOH/Urea aqueous medium using microwaves. For the characterization of the experiments the determination of the residual lignin present, determination of the viscosimetric molecular mass, Fourier transform infrared spectroscopy of cellulose (FTIR), elemental analysis (AE) and degree of substitution (GS) were performed. With the study it was concluded that the method tested for the delignification of PM showed satisfactory results with a proportion ($2.5\% \pm 0.5$) of residual lignin contents at the points that showed better efficiency. The cellulose cationization showed positive indications in the quantification of the degree of substitution at 0.52. Thus, obtaining holocellulose from lignocellulosic material through alkaline oxidation in an alkaline medium using hydrogen peroxide shows promising alternatives in replacing the traditional methodologies used.

Keywords: Corn stover, delignification, cellulose, hemicelluloses, cationic cellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Frações do milho.	11
Figura 2: Estrutura da celulose.	12
Figura 3: Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose.	13
Figura 4: Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H).	14
Figura 5: Etapas da deslignificação: (a) Procedimento reacional; (b) Filtração; (c) Celulose; (d) Solução contendo hemicelulose; (e) Precipitação da hemicelulose. (f) Hemicelulose.	19
Figura 6: Processo de quantificação da lignina.	20
Figura 7: Procedimento de quantificação da lignina: (a) Procedimento de dissolução da celulose em ácido sulfúrico 72% (m/m); (b) Apresentam o processo de refluxo e agitação da mistura em água; (c) Lignina sobrenadante; (d) Filtragem a vácuo após o procedimento de oxidação.	20
Figura 8: Processo de síntese da celulose catiônica.	23
Figura 9: Procedimento de cationização da celulose: (a) Celulose e solução NaOH, Ureia, água destilada; (b) Aquecimento em micro-ondas; (c) Solução contendo celulose catiônica; (d) Filtragem da celulose catiônica; (e) Celulose catiônica e solução filtrada contendo resíduos de celulose.	24
Figura 10: Produtos gerados durante o estudo: (a) Aspectos da palha de milho bruta; (b) Fração sólida contendo a holocelulose; (c) Fração líquida contendo a lignina dissolvida; (c) Celulose; (d) Hemicelulose; (e) Celulose catiônica.	26
Figura 11: Rendimento da extração de polissacarídeos da palha de milho por extração oxidativa com peróxido de hidrogênio em meio alcoólico básico.	26
Figura 12: Representação da metodologia utilizada no viscosímetro de Cannon Fenske.	29
Figura 13: Espectros de Infravermelho para a palha de milho (PM) bruta e deslignificada por processo peróxido alcoólico básico com destaque para as regiões de 750 a 2000cm ⁻¹	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estudos do grupo de pesquisa do LAETE (Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes) da Universidade Federal de Uberlândia que utilizaram coagulantes alternativos no tratamento e efluentes.	8
Tabela 2: Composição da palha e milho.	11
Tabela 3: Processos de deslignificação da biomassa propostos na literatura.	16
Tabela 4: Planejamento para o processo de deslignificação da palha de milho.	18
Tabela 5: Quantificação da lignina presente na celulose após o processo e deslignificação.	28
Tabela 6: Determinação da viscosidade e massa molar.	30
Tabela 7: Teores de lignina e massa molecular viscosimétrica média para os pontos 5 e 16 do planejamento de deslignificação.	31
Tabela 8: Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para a palha antes e depois da purificação (YANG et al., 2007; PANDEY e PITMAN, 2004).	32
Tabela 9: Resultado da análise elementar com a descrição do persulfato utilizado para a cationização da celulose e seus respectivos resultados do grau de substituição.	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR - Reflectância Total Atenuada

C – Carbono

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

DMSO – Dimetilsulfóxido

ETA – 2,3-epoxipropiltrimetilamônio

FTIR – Transformada de Fourier

GS – Grau de substituição

H – Hidrogênio

LAETE – Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes

M_v – Massa molecular

N – Nitrogênio

NaOH – Hidróxido de sódio

OH – Hidroxila

PM – Palha de milho

RMN – Ressonância magnética nuclear

S – Enxofre

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

η_r – Viscosidades relativas

η_{sp} – Viscosidade específica

$[\eta]$ – Viscosidade intrínseca

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS.....	10
2.1. OBJETIVO PRINCIPAL	10
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
3.1. FONTE DE BIOMASSA	10
3.2. ESTRUTURA DA PALHA DE MILHO.....	11
3.3. CELULOSE	12
3.4. HEMICELULOSES.....	12
3.5. LIGNINA	13
3.6. DESLIGNIFICAÇÃO DA BIOMASSA	14
3.7. CELULOSE CATIONICA	16
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	18
4.1. PROCEDIMENTO DE DESLIGNIFICAÇÃO	18
4.2. QUANTIFICAÇÃO DE LIGNINA.....	19
4.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR MÉDIA VISCOSIMÉTRICA DA CELULOSE	21
4.4. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA POR INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	22
4.5. CATIONIZAÇÃO DA CELULOSE	23
4.6. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (GS) POR ANÁLISE ELEMENTAR.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1. PROPORÇÕES DA HOLOCELULOSE.....	26
5.2. TEORES DE LIGNINA.....	27
5.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR VISCOSIMÉTRICA.....	28

5.4. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA POR INFRAVERMELHO DA PALHA DE MILHO E DA CELULOSE.....	31
5.5. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DAS CELULOSES CATIÔNICAS POR ANÁLISE ELEMENTAR.....	33
6. CONCLUSÃO	35
7. ATIVIDADES FUTURAS.....	35
8. REFERÊNCIAS	36

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a atenção e os cuidados com o meio ambiente têm estimulado cada vez mais pesquisas que desejam valorizar o aproveitamento de materiais biodegradáveis, melhorando cada vez mais as formas de exploração para integrar estes insumos de elevado valor, na cadeia produtiva. Estes avanços vêm possibilitando o reaproveitamento de materiais provenientes da biomassa de diferentes formas sustentáveis a qual possui potencial de aplicabilidade em novas áreas tecnológicas. (SOUZA *et al.*, 2013).

Os avanços nos estudos de novas técnicas mais sustentáveis nos processos para a extração e utilização da biomassa tem sido observado como um jeito de aumentar a eficiência das técnicas convencionais e preservar o cuidado ao meio ambiente. Junto a esses materiais biodegradáveis, a biomassa lignocelulósica se sobressai por ser a maior parte na composição da massa seca vegetal que além de ter uma forma simples de obtenção como matéria-prima, apresenta um grande potencial para aplicabilidade em diversas áreas (BIANCHI, 1995).

O Brasil é considerado um dos principais produtores de milho no mundo permanecendo atrás apenas dos Estados Unidos e da China, de acordo com o boletim de monitoramento agrícola emitido pela CONAB o país tem uma estimativa de 116 milhões de toneladas processadas nas safras de 2021/22, apontando um crescimento de 32% a mais que nas safras de 2020/21, o que torna um dos principais geradores de biomassa desse tipo de matéria-prima. (CONAB, 2022).

Sendo assim, os subprodutos gerados pelas agroindústrias do milho acabam sendo um considerável excesso de biomassa vegetal que não gera produtos de maior valor agregado. Atualmente as utilizações dos resíduos de palha gerados na colheita de milho se limitam ao uso como artesanato, tabagismo e embalagens culinárias. Com a mecanização nesses processos de colheita a utilização da palha de milho tem se tornado cada vez mais limitado, uma vez que esse processo de mecanização agrícola acaba destruindo a estrutura da palha de milho e dificultando o seu uso comercial. (TEIXEIRA *et al.*, 2007).

Porém, uma das áreas pesquisadas é a utilização da palha de milho como insumo em um contexto de uma estação de tratamento de efluentes, podendo produzir compostos químicos com maior valor agregado (RIBEIRO *et al.*, 2017).

As pesquisas sobre a cationização da celulose e das hemiceluloses e suas aplicações apostam em um futuro ambientalmente sustentável, no qual macromoléculas naturais modificadas substituirão os polímeros derivados do petróleo (PRADO e MATULEWICZ, 2014). Portanto, como a celulose e as hemiceluloses também são biodegradáveis, o uso desses polissacarídeos cationizado torna-se muito atraente de um ponto de vista mais sustentável e mais promissor pela sua grande base de matéria-prima e por sua facilidade de tornar-se um produto comercialmente mais econômico (VUOTI, NARASIMHA, REINIKAINEN, 2018).

Alguns polímeros catiônicos de fontes renováveis já são comercializados no Brasil, como por exemplo o tanino que apresenta características que possibilitam sua aplicação como floculante, proporcionando um processo de coagulação no tratamento da água ambientalmente mais propício, baseado em um produto natural e de fácil manuseio, corroborando para estudos de alternativas de fontes naturais e polímeros catiônicos interessantes (HEREDIA, MARTÍN e MUÑOZ, 2011).

Tabela 1: Estudos do grupo de pesquisa do LAETE (Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes) da Universidade Federal de Uberlândia que utilizaram coagulantes alternativos no tratamento e efluentes.

PERÍODO	AUTOR (es)	TIPO DE PESQUISA	TÍTULO
2011 - 2013	José P. T. Júnior	Dissertação	Investigação da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de lavanderia industrial utilizando coagulante de fonte renovável: Tanino
2011 - 2013	Talita F. de R. Costa	Dissertação	Investigação de diagramas de coagulação utilizando coagulantes e auxiliares de coagulação de fontes renováveis
2014 - 2017	Elaine A. M. Ribeiro	Tese	Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada.
2017	Elaine A. M. Ribeiro <i>et al.</i>	Artigo	Polieletrólitos poliméricos obtidos de fontes renováveis para tratamento de efluentes de biodiesel dual-flocculation
2017	Elaine A. M. Ribeiro <i>et al.</i>	Artigo	Utilização de hemiceluloses catiônicas obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial

2017 - 2018	Mariani de Á. Resende	Trabalho de Conclusão de Curso	Utilização de hemiceluloses catiônicas obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial
2017 - 2019	Janna N. S. Castro <i>et al.</i>	Capítulo de livro	Aplicação de coagulantes orgânicos catiônicos sintetizados por indução de micro-ondas para o tratamento de efluentes industriais
2016 - 2019	Nicolle S. Rozeno	Iniciação científica e Trabalho de Conclusão de Curso	Investigação do uso de floculantes de fontes renováveis para o tratamento físico-químico de efluente industrial de processamento de milho
2016 - 2022	Ana G. T. Alves	Iniciação científica e Trabalho de Conclusão de Curso	Estratégias de reaproveitamento de biomassas agroindustriais para produção de coagulantes e etanol celulósico, visando a otimização da rota de extração, síntese e aplicação.
2019 - 2020	Janna N. S. Castro	Iniciação científica e Trabalho de Conclusão de Curso	Estratégias de reaproveitamento de biomassas agroindustriais para produção de coagulantes e etanol celulósico, visando a otimização da rota de extração, síntese e aplicação.
2019 - 2022	Ingrid da S. Pacheco	Mestrado	Investigação de hemiceluloses catiônicas obtidas de cascas de amendoim como coagulante primário no tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio
2021	Pacheco <i>et al.</i>	Artigo	Desempenho de hemiceluloses catiônicas resultantes de resíduos de casca de amendoim da agro-indústria em aplicação como coagulante primário no tratamento físico-químico de águas residuais de laticínios
2022	Alves <i>et al.</i>	Artigo	Investigação de novo coagulante natural - hemicelulose catiônica associada ao tanino catiônico - para coagulação/ flotação de ar dissolvido (C/DAF) no tratamento de efluentes industriais
2022	Guilherme S. de Aquino	Iniciação científica	Síntese de celulose catiônica em meio aquoso com NaOH/Ureia

Fonte: Autor (2022).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo deste trabalho é estudar e aplicar metodologias inovadoras, para a obtenção em escala de laboratório, das frações de biomassa lignocelulósica a partir da palha de milho.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair a celulose, hemicelulose e lignina da palha de milho;
- Investigar diferentes concentrações de reagentes para extração dos materiais lignocelulósicos visando obter altos rendimentos e pureza;
- Estabelecer o processo mais eficiente para produção de celulose catiônica;
- Determinar as propriedades físicas e químicas na caracterização das frações de biomassa.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. FONTE DE BIOMASSA

O aumento na demanda por alimentos no mercado tem incentivado os produtores a plantar cada vez mais o milho. Atualmente, a produtividade está estimada em 6.416 quilos por hectare, rendendo 28,3 milhões de toneladas. Das três safras desse produto, a CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) espera uma produção de aproximadamente 116 milhões de toneladas em 2021/22 (CONAB, 2021).

Nos últimos anos, devido ao crescimento populacional, juntamente com o aumento do consumo, a quantidade de resíduos agroindustriais gerados pode chegar a várias toneladas. Com o objetivo de reduzir as perdas econômicas e os recursos disponíveis para a população, o tratamento dos subprodutos inclui o reaproveitamento dos resíduos, aumentando seu valor (FILHO; FRANCO, 2015).

A utilização do sabugo e da palha de milho, Figura 1, resíduos agrícolas gerados nos processamentos industriais, podem agregar valores importantes nas cadeias produtivas econômicas atraindo atenção dos investidores pelo potencial de aumento nos lucros gerados pelos subprodutos (MARCONCINI, 2008).

Figura 1: Foto ilustrativa das frações do milho.



Fonte: STRINGHINI, (2020).

3.2. ESTRUTURA DA PALHA DE MILHO

O estudo da composição da biomassa tem grande influência sobre os rendimentos e a eficiência dos produtos obtidos após a extração dos materiais lignocelulósicos. Além das frações de celulose, hemiceluloses e lignina é importante conhecer as frações dos componentes em menor quantidade, como os extrativos, que representam os componentes que não fazem parte da constituição química da parede celular (SILVÉRIO *et al.*, 2006).

Em um ensaio efetuado por Salazar *et al.* (2005) com a palha de milho, foi observado a verificação composicional desta biomassa. Na Tabela 2 é apresentado os valores obtidos em porcentagem de massa do componente por massa total (%).

Tabela 2: Composição da palha e milho.

Componente	(%)
Celulose	41,18
Hemiceluloses	16,31
Lignina	14,14
Extrativos	28,53

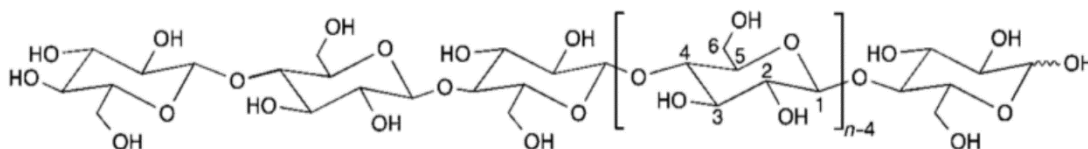
Fonte: SALAZAR *et al.*, (2005).

3.3. CELULOSE

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_x é o principal componente da parede celular dos tecidos vegetais, é um polímero de cadeia longa, dividido em polissacarídeos ou carboidratos, e sua hidrólise completa produzirá glicose, Figura 2. A celulose como um polissacarídeo é formado por unidades do monossacarídeo β-D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear (BIAZUS, HORA e LEITE, 2010).

A celulose possui uma estrutura fibrosa e úmida na qual várias ligações de hidrogênio são formadas entre os grupos hidroxila das várias cadeias de glicose, tornando-a impermeável à água e, portanto, insolúvel, formando as fibras densas que compõem as paredes celulares vegetais. (MALAGONI, 2018)

Figura 2: Estrutura da celulose.



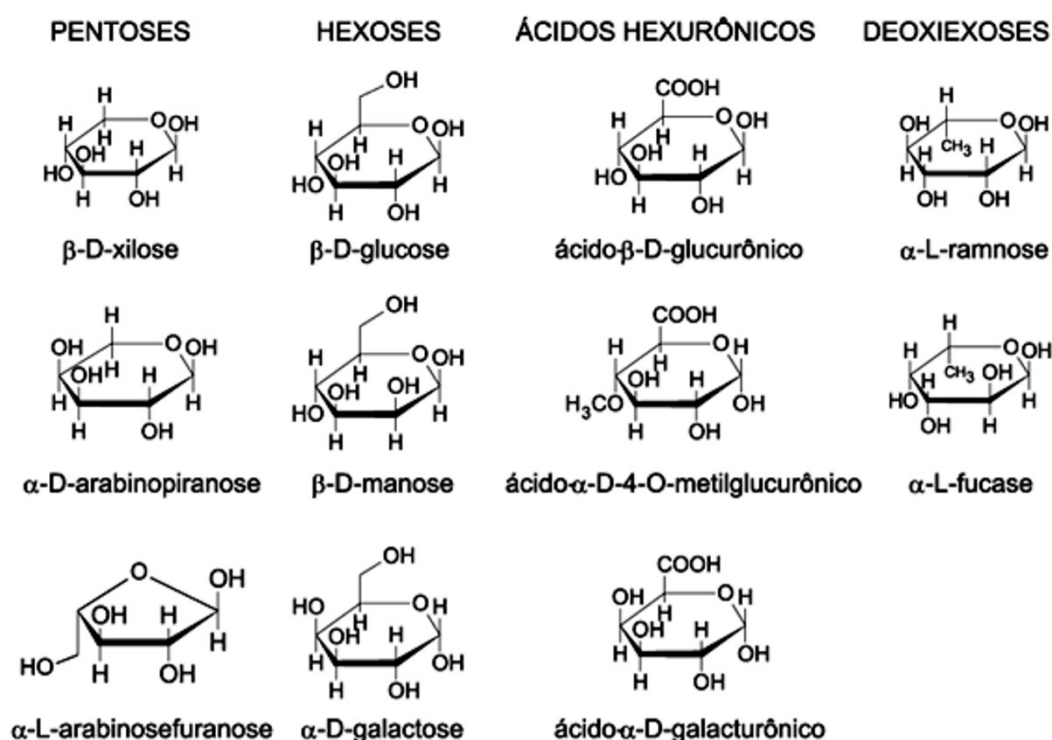
Fonte: KLEMM *et al.*, (2005).

3.4. HEMICELULOSES

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos, presentes principalmente na primeira e segunda camadas da parede celular vegetal, e está relacionado à lignina e à celulose. (COLLINS, GERDAY e FERRER, 2005). São polímeros de baixo peso molecular composto por pentoses, hexoses e/ou ácidos urônicos e, em comparação com a celulose, são mais facilmente hidrolisados devido ao seu menor grau de polimerização (OGATA, 2013).

São o segundo carboidrato mais numeroso na biomassa lignocelulósica logo depois da celulose, constitui-se em diversos açúcares com diferentes substituintes que têm potencial para serem incorporados em diversas aplicações como emulsificantes e estabilizantes nas indústrias. (XU; SUN; SUN, 2014). A Figura 3 mostra as unidades de açúcares mais comuns que constituem as hemiceluloses. (MORAIS *et al.*, 2005)

Figura 3: Açúcares que compõem as unidades das hemiceluloses.



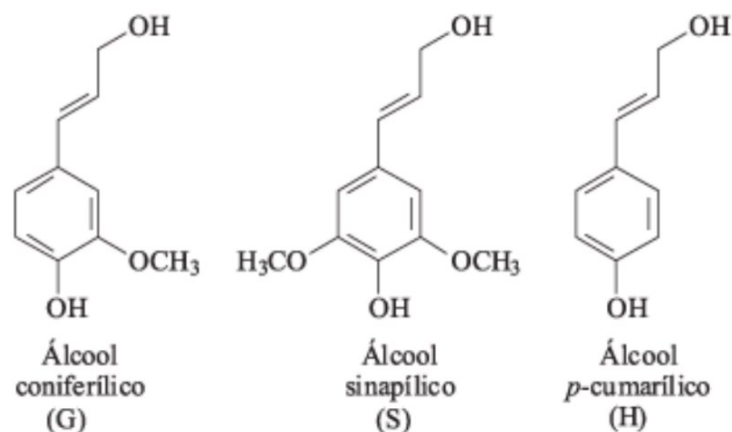
Fonte: MORAES *et al.*, (2005).

SOUZA (2012), avaliou a cationização de hemiceluloses de palha de milho utilizando cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) em uma solução aquosa de hidróxido de sódio e em dimetilsulfóxido (DMSO). Observaram que o uso do ETA obteve resultados promissores como agente cationizante e possibilitou a preparação de derivados catiônicos das hemiceluloses a partir do reaproveitamento da palha de milho.

3.5. LIGNINA

A lignina é uma macromolécula fenólica de estrutura tridimensional complexa e heterogênea formado por ligações éter biologicamente estáveis e com alto teor de carbono, existente nos vegetais. (LEITE, 2016) Geralmente, ela é classificada segundo a quantidade relativa dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, respectivamente, Figura 4.

Figura 4: Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H).



Fonte: BUDZIAK (2004).

É um dos principais componentes dos tecidos de gimnosperma e angiosperma, além de conferir uma alta resistência à degradação e proporcionar um papel na manutenção da integridade física da parede celular, previne o ataque microbiano, auxilia no transporte de água, nutrientes e metabólitos. A lignina tem grande valor científico e econômico devido às suas propriedades aromáticas e muito complexas (DAMASCENO *et al.*, 2010).

A utilização de transformações físico-químicas na lignina permite a geração de insumos de interesse industrial, como vanilina, ácido gálico, óleo, fenol, ácido acético etc. (BRIENZO, ARANTES e MILAGRES, 2008). A lignina oxidada também pode ser usada para remover metais pesados em águas residuais, e para a fabricação de filmes, poliuretano, macromônmeros de poliéster, fibras de carbono, fertilizantes etc. (LABAT e GONÇALVES, 2008).

3.6. DESLIGNIFICAÇÃO DA BIOMASSA

O processo de deslignificação também chamado de polpação, é uma técnica que visa remover a lignina por meio da dissolução dos fragmentos produzidos pela quebra das ligações químicas da lignina original. O processo de deslignificação é fortemente influenciado pela origem/morfologia das diferentes células e pela forma como os vários componentes dos tecidos vegetais estão relacionados. Diferentes procedimentos têm sido sugeridos para o processo de deslignificação de biomassa lignocelulósica (CURVELO, 1992).

Segundo MASARIN (2010), a extração de lignina baseado em métodos com consumo de oxidante foram desenvolvidos para um melhor controle de qualidade em processos de polpação e/ou branqueamento comerciais da celulose. As estratégias estão baseadas no princípio de que a lignina reage com o agente oxidante mais rapidamente que os carboidratos presentes nos materiais lignocelulósicos. Os processos de oxidação verificam transformações importantes na estrutura da lignina, tornando possível uma melhor exploração nos processos de transformação, despolimerização e remoção da lignina, como ocorre no modelo convencional Kraft.

Para ZHANG, PEI e WANG (2016) que utilizaram deslignificação com ácido orgânico, o processo resulta na extração de lignina por meios oxidativos possibilitando a obtenção de uma amostra com maior teor de pureza, baixo percentual de degradação, baixa teor de sólidos inorgânicos e sem compostos de enxofre, o que eventualmente não ocorre para a amostra de lignina extraída pelo método convencional de polpação Kraft tornando o processo economicamente mais viável e ambientalmente mais correto. A Tabela 3 apresenta um compilado de vários processos de deslignificação relatados na literatura

Tabela 3: Processos de deslignificação da biomassa propostos na literatura.

Referência	Fonte	Deslignificação	Resultado
ATALLA et al. (2011)	Fibras de polpa de madeira	Clorito de sódio e ácido acético	Diminuição significativa da lignina residual
MEIRELES (2011)	Caroço de manga	Clorito ácido	Teores de lignina abaixo de 0,2%
OLIVEIRA, F. B., et al. (2009)	Bagaço de cana-de-açúcar	Solução de ácido acético e nítrico	Teores de lignina abaixo de 5,8%
RUFFELL et al. (2010)	Substratos de lignocelulose	Oxigênio e peróxido de hidrogênio	Diminuição significativa da lignina residual
GODINHO et al. (2021)	Biomassa do capim-elefante	Pré-tratamento com NaOH	Teores de lignina de 10,5%
GOUVEIA et al. (2009)	Cana-de-açúcar	Pré-tratamento com NaOH	Perdas de até 80% da lignina
SEGURA, T. E. S. (2015)	Madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Corymbia torelliana</i> e seus híbridos	Método Kraft	Diminuição significativa da lignina residual
CARVALHO et al. (2015)	Eucalipto	Método Kraft	Perdas de até 90% da lignina
SANTOS et al. (2016)	Madeira pré-hidrolisada	Método Kraft	Teores de lignina abaixo de 5,1%

Fonte: Autor (2022).

3.7. CELULOSE CATIONICA

O trabalho com produtos da derivação celulósica é muitas vezes um meio complexo devido à insolubilidade e baixa reatividade da celulose (SIRVIO *et al.* 2011). Portanto, no decorrer da sua modificação química é fundamental intensificar a acessibilidade aos grupos hidroxila (OH), para a aquisição de produtos com consideráveis graus de substituição e maior solubilidade (VERÍSSIMO 2018).

A mudança química da celulose ocorre devido à formação de novos grupos funcionais em sua cadeia, aumentando as condições reacionais e possibilitando uma maior reatividade da celulose, e isso acontece pela reação dos grupos hidroxila com o reagente de modificação, enriquecendo a sua funcionalidade e expandindo a sua gama de aplicações (GAO et al., 2016).

Além da importância na fabricação de papel, indústrias e cosméticos e o mercado alimentar, as celuloses catiônicas abrangem muito mais, como a sua utilização nos processos de floculação no tratamento de efluentes. Ainda por cima apresentando vantagens como o custo reduzido, a baixa toxicidade e sua capacidade de biodegradabilidade (PRAO e MATULEWICZ 2014).

Este trabalho avança nas pesquisas do Grupo ao propor a cationização da celulose quando as outras pesquisas propõem a cationização das hemiceluloses. O processo de cationização aqui proposto difere dos demais em utilizar NaOH/Ureia comparado aos estudos realizados pelo grupo na Tabela I proposto nos outros métodos.

SONG *et al.* (2008), modificaram a celulose utilizando acrilamida a partir da homogeneização em solução aquosa de NaOH/Ureia. A estrutura e as propriedades da solução foram caracterizadas com análise elementar, FTIR, RMN, viscosímetro e medição de potencial-zeta. O trabalho fornece um método conveniente para modificar celulose com dois grupos funcionais diferentes. A descoberta de outros solventes e complexos de solução de celulose criam oportunidades para uma ampla variedade de vias sintéticas e tipos derivados de aplicações.

Em um estudo (YAN, TAO e BANGAL, 2009), sintetizaram celulose catiônica solúvel em água pela reação entre celulose microcristalina e cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio em uma solução aquosa contendo 6% em peso de NaOH e 4% em peso de Ureia em temperatura ambiente. Os resultados encontrados foram encorajadores e a celulose catiônica pode ser aplicável para uso como um novo floculante no tratamento de águas residuais.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. PROCEDIMENTO DE DESLIGNIFICAÇÃO

O método de deslignificação proposto para obtenção de holocelulose do material lignocelulósico foi a oxidação alcalina em meio alcóolica utilizando peróxido de hidrogênio, adaptado por MORAIS, ROSA e MARCONCINI (2010). De acordo com a metodologia proposta, a deslignificação é realizada utilizando solução de peróxido de hidrogênio, etanol e hidróxido de sódio que realizará a degradação oxidativa da lignina. Para a realização, instituiu-se um planejamento do composto central entre as variáveis: massa de hidróxido de sódio (NaOH); volume de etanol e volume de peróxido de hidrogênio para 16 pontos conforme Tabela 4.

Tabela 4: Planejamento para o processo de deslignificação da palha de milho.

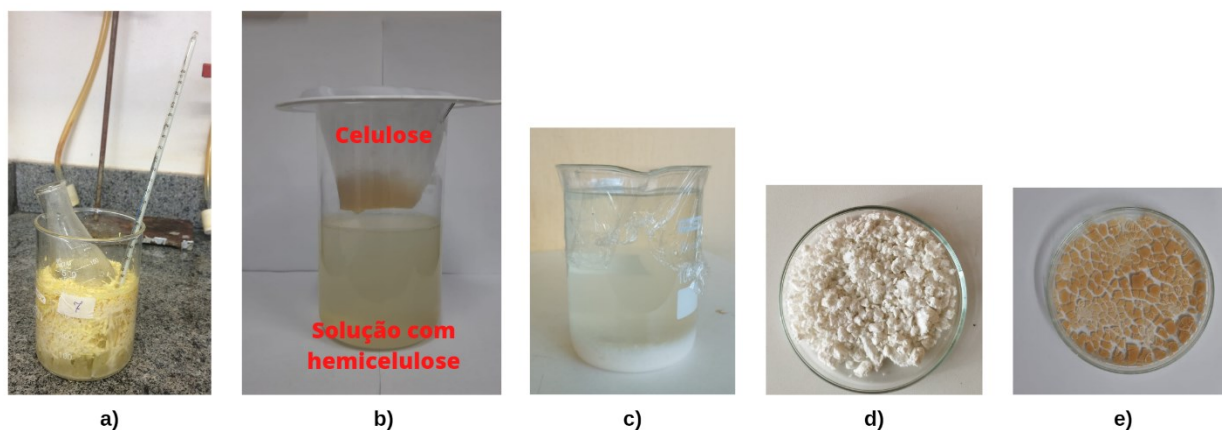
Ponto	NaOH [g]	Etanol [mL]	Peróxido de Hidrogênio [mL]
1	4,0	100	25,0
2	4,0	100	50,0
3	4,0	200	25,0
4	4,0	200	50,0
5	8,0	100	25,0
6	8,0	100	50,0
7	8,0	200	25,0
8	8,0	200	50,0
9	2,6	150	37,5
10	9,4	150	37,5
11	6,0	66	37,5
12	6,0	234	37,5
13	6,0	150	16,5

14	6,0	150	58,5
15	6,0	150	37,5
16	6,0	150	37,5

Fonte: Autor (2022).

Primeiramente foi solubilizado o hidróxido de sódio em etanol. Posteriormente, foi adicionado de 16,5 a 60 mL de peróxido de hidrogênio (50% v/v) junto com a palha de milho triturada e deixado em temperatura de 20 a 70 °C para reação durante o período de 30 min. Em seguida, o material sólido que representa a holocelulose foi lavado com 200 mL de água destilada e ao sólido foi adicionado 75 mL de solução de hidróxido sódio 17,5% (m/v), o qual foi deixado reagir em um período de 10 min e posteriormente filtrado. O resíduo sólido que corresponde a fração de celulose foi lavado e neutralizado e o líquido obtido da filtração que corresponde as hemiceluloses solubilizadas foi precipitada utilizando etanol (96%). As imagens do procedimento são demonstradas na Figura 5.

Figura 5: Etapas da deslignificação: (a) Procedimento reacional; (b) Separação da celulose e da solução contendo hemiceluloses; (c) Precipitação das hemiceluloses; (d) Celulose; (e) Hemiceluloses.

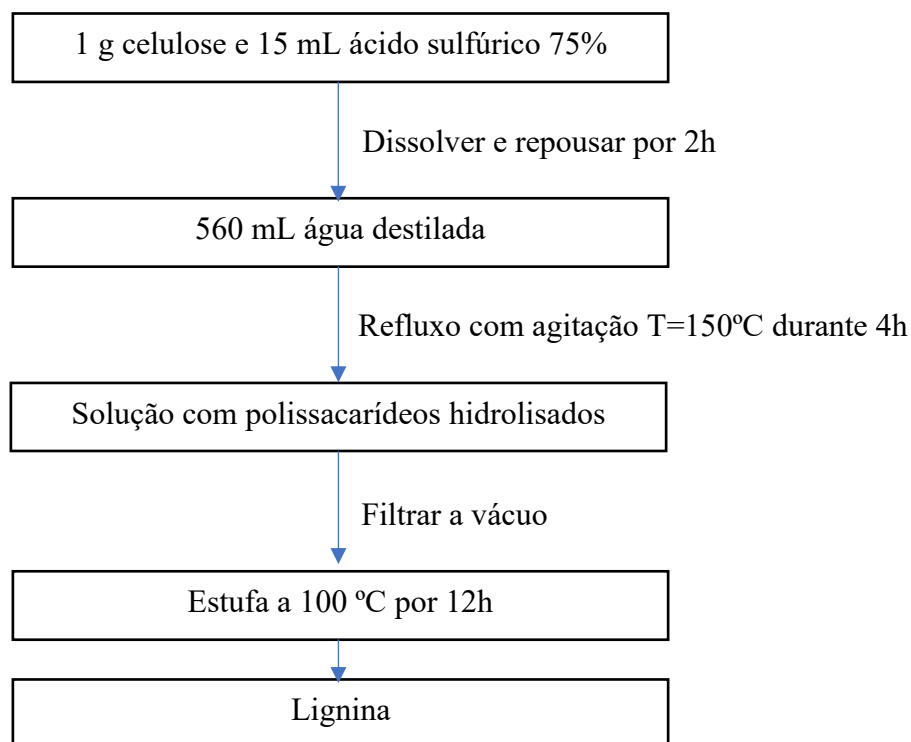


Fonte: Autor (2022).

4.2. QUANTIFICAÇÃO DE LIGNINA

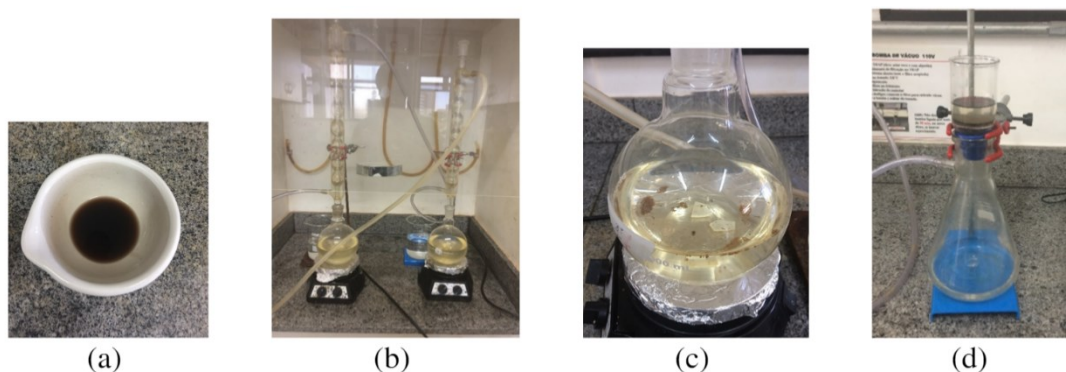
Com relação a obtenção e quantificação de lignina presente na palha de milho foi utilizado o método de Klason utilizando ácido sulfúrico 72% (m/m). Para o experimento utilizou-se o procedimento padrão TAPPI 222 om-98 (VIEIRA *et al.*, 2007).

Figura 6: Processo de quantificação da lignina.



Fonte: VIEIRA *et al.*, (2007)

Figura 7: Procedimento de quantificação da lignina: (a) Procedimento de hidrólise da fração celulósica em ácido sulfúrico 72% (m/m); (b) Apresentam o processo de refluxo e agitação da mistura em água; (c) Lignina sobrenadante; (d) Filtragem a vácuo após a hidrólise.



Fonte: Autor (2022).

Para a determinação do teor de lignina insolúvel presente após o processo de deslignificação realizou-se a diferença entre o peso do filtro com o resíduo após a filtração e o peso do filtro antes da filtração, conforme a Equação 1 (RIBEIRO *et al.*, 2017).

$$L = \frac{F_2 - F_1}{M_x} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

L : Percentual de lignina insolúvel (%).

F_1 : Massa do filtro vazio e seco (g).

F_2 : Massa do filtro com o resíduo filtrado e seco (g).

M_x : Massa da amostra utilizada (g).

4.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR MÉDIA VISCOSIMÉTRICA DA CELULOSE

O viscosímetro de Cannon Fenske consiste em analisar o tempo que leva para um líquido escoar por gravidade através do interior de um tubo capilar de raio e comprimento conhecidos, de um receptáculo superior de volume definido para um segundo receptáculo de volume inferior conhecido (ALMEIDA *et al.*, 1995).

A exatidão nos procedimentos com o viscosímetro, resulta no manuseio e no cuidado das seguintes variáveis: temperatura, tempo, alinhamento vertical do capilar e volume da substância estudada.

Para a realização, foram dissolvidos aproximadamente 0,12g de celulose em 8,0 mL de etileno diamina cúprica em agitação, logo depois, transportou-se a mistura para o bulbo do viscosímetro. Em seguida, para que a mistura permaneça em temperatura constante, mergulhou-se o viscosímetro em uma cuba de vidro com água à uma temperatura igual a 25 °C, deixou-se repousar a mistura por 5 minutos para que o ocorra o equilíbrio das temperaturas da mistura com a água presente na cuba de vidro.

Com o auxílio de uma pipeta de borracha e um cronometro foi analisado o tempo de escoamento do nível da mistura entre a marca capilar superior e a marca capilar inferior presente no viscosímetro.

Para os cálculos das viscosidades relativas (η_r), foram utilizados o tempo gasto pelo escoamento da mistura do solvente com a celulose (t) pelo tempo da mistura do solvente sem a celulose (t₀), Equação 2.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

A partir dos valores obtidos na viscosidade relativa é possível calcular através da Equação 3 a viscosidade específica (η_{sp}):

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

Já a viscosidade intrínseca $[\eta]$ é determinada através da viscosidade específica, da concentração da mistura (C) e por uma constante (b) representadas na Equação 4 de Huggins. (Knaus e Bauer-Heim, 2003).

$$[\eta] = \frac{\sqrt{[2 \times (\eta_{sp} - \ln \eta_r)]}}{C} \quad (4)$$

Pela Equação 5 denominada equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada é possível determinar a massa molecular (M_v) utilizando a viscosidade intrínseca e duas constantes ($K=0,75$) e ($a=1/0,905$) relativas ao polímero, temperatura e solvente. (Knaus e Bauer-Heim, 2003).

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^a \quad (5)$$

4.4. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA POR INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectrometria de infravermelho consiste nas mudanças de estados energéticos vibracionais causados pela interação fóton-matéria na região do infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}) (STUART, 2004).

A utilização da técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier baseia-se na observação da radiação em diferentes frequências. Sua principal função é determinar os grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas pelo valor de absorbância específica de cada elemento (BALL, 2006).

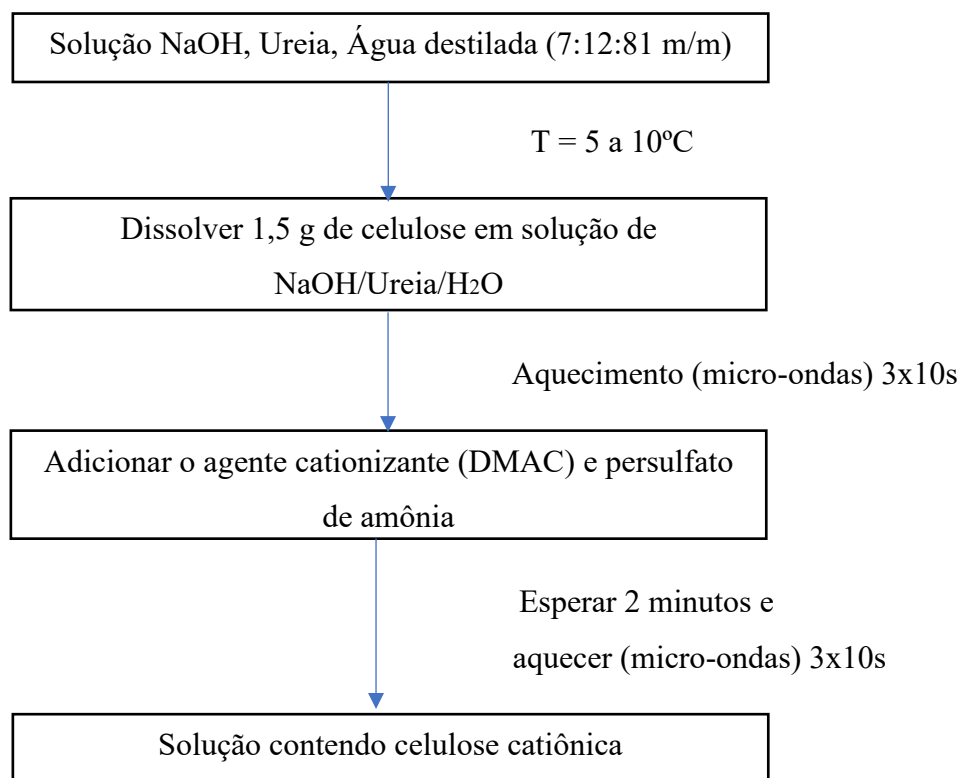
As principais mudanças nas bandas de absorção na região do infravermelho, advindas do processo de deslignificação concentram-se na região de 500 e 4000 cm^{-1} . (RIBEIRO, 2017).

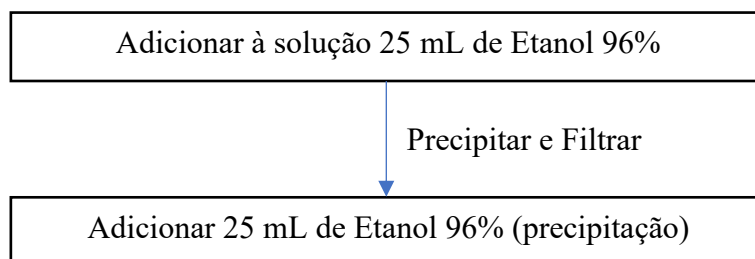
As análises das amostras foram realizadas no estado sólido na forma de pó, usando o acessório de Reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT), localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

4.5. CATIONIZAÇÃO DA CELULOSE

A celulose foi solubilizada em uma solução aquosa NaOH/Ureia, segundo metodologia adaptada de YAN *et al.* (2009) conforme a Figura 8 e a Figura 9 apresentado as etapas dos procedimentos na cationização. A cationização foi realizada em micro-ondas com estudo de dois agentes cationizantes, solução de [2-(Acryloyloxy) ethyl]trimethyl-ammonium chloride solution (DMAC) e persulfato de amônio. Foi realizado um planejamento composto central, com a variações de temperatura, tempo de reação e quantidade de agente cationizante. A variável resposta do planejamento foi quanto ao seu grau de substituição (GS), obtido a partir da análise elementar.

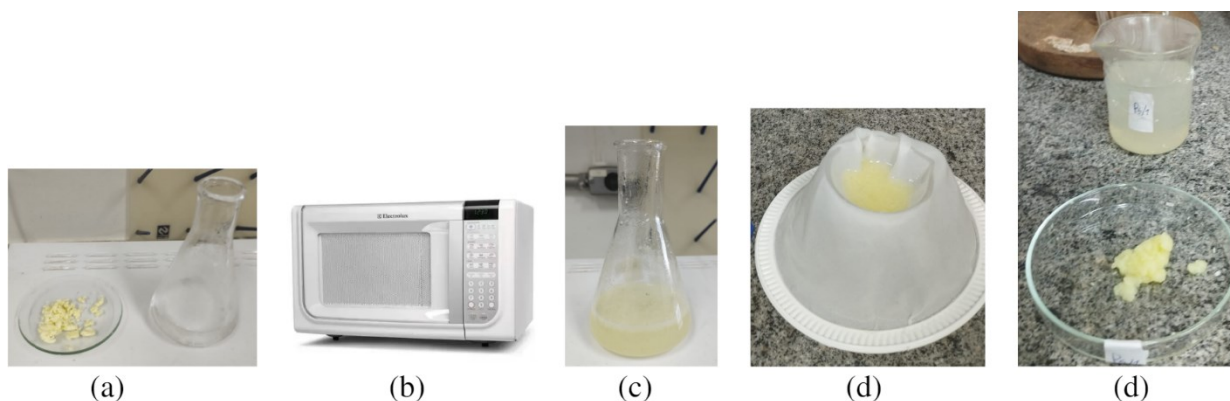
Figura 8: Processo de síntese da celulose catiônica.





Fonte: Metodologia adaptada de YAN *et al.*, (2009).

Figura 9: Procedimento de cationização da celulose: (a) Celulose e solução NaOH, Ureia, água destilada; (b) Aquecimento em micro-ondas; (c) Solução contendo celulose catiônica; (d) Filtração da celulose catiônica; (e) Celulose catiônica e solução filtrada contendo resíduos de celulose catiônica solubilizados.



Fonte: Autor (2022).

4.6. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (GS) POR ANÁLISE ELEMENTAR

Para a análise elementar da celulose catiônica foi utilizado o equipamento Perkin Elmer, modelo Série II 2400 situado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química – UFU, onde são obtidos os valores da quantidade, em porcentagem de massa de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S). As amostras passam pela combustão completa dentro de um ambiente com oxigênio puro, onde gera gases compostos por cada um dos elementos. Posteriormente, os gases que resultam desta combustão são quantificados em um detector de condutividade térmica. O principal objetivos da análise elementar é identificar e determinar a composição das amostras para

analisar a estrutura final e atestar que ocorreu a cationização, além de garantir e certificar a situação da cationização nos pontos em estudo.

O cálculo do grau de substituição (GS) é construído através dos resultados obtidos pela análise elementar da quantidade de nitrogênio e carbono dos derivados catiônicos das celulosas. Para o cálculo do grau de substituição das celulosas catiônicas foi utilizando a Equação 6. O Grau de Substituição decorrente da celulose é determinado como o número médio de grupos hidroxilas que são substituídos por outros grupos químicos, podendo variar de zero – para uma celulose não substituída – até três – para um derivado celulósico trissubstituído. (RIBEIRO *et al.*, 2017).

$$GS = \frac{72 \times N}{(14 \times C - 72 \times N)} \quad (6)$$

Onde:

GS: Grau de substituição.

N: Porcentagem de nitrogênio determinado por análise elementar (%).

C: Porcentagem de carbono determinado por análise elementar (%).

72 no numerador: Refere-se a massa molar de carbonos da molécula da celulose.

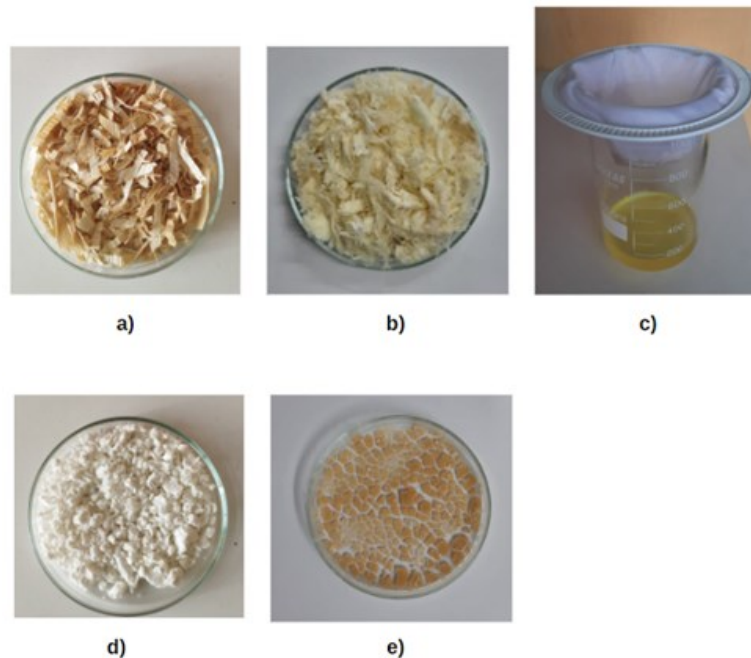
14 no denominador: Refere-se a massa molar de nitrogênio presente no grupo substituinte catiônico.

72 no denominador: Refere-se a massa molar de carbonos do grupo substituinte catiônico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método oxidativo básico utilizando peróxido de hidrogênio em meio alcoólico alcalino para o processo deslignificação e obtenção da holocelulose (celulose + hemicelulosas). Neste caso, a fração de polissacarídeos (holocelulose) permaneceu como resíduos sólidos e a lignina presente e oxidada é transformada em produtos solúveis. A Figura 10 representa os aspectos visuais dos produtos gerados durante o estudo.

Figura 10: Produtos gerados durante o estudo: (a) Aspectos da palha de milho bruta; (b) Fração sólida contendo a holocelulose; (c) Fração líquida contendo a lignina dissolvida; (c) Celulose; (d) Hemiceluloses.

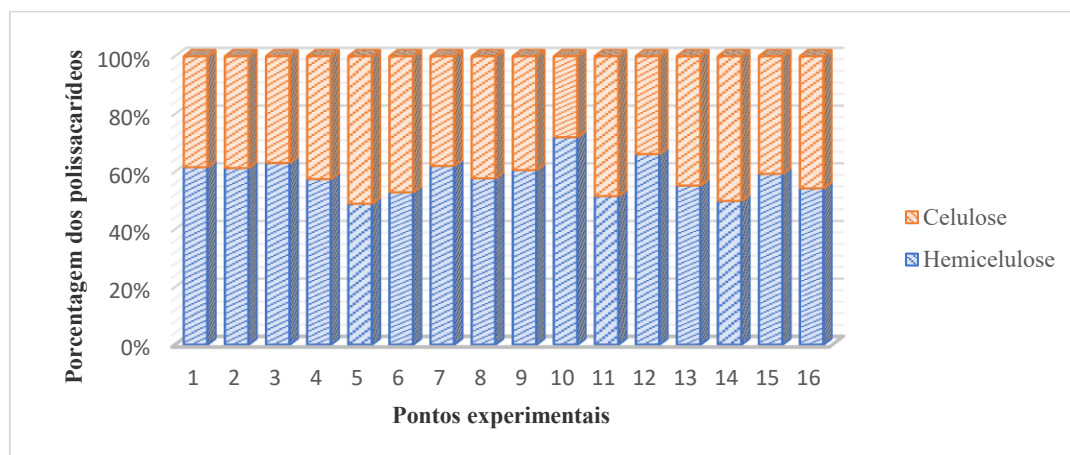


Fonte: Autor (2022).

5.1. PROPORÇÕES DA HOLOCELULOSE

Os dados obtidos das frações de celulose e hemiceluloses presentes na palha de milho após o processo de deslignificação foram comparados e apresentados na Figura 11.

Figura 11: Rendimento da extração de polissacarídeos da palha de milho por extração oxidativa com peróxido de hidrogênio em meio alcoólico básico.



Fonte: Autor (2022).

Os dados apresentados na Figura 11 mostram que a palha de milho utilizada como fonte de celulose e hemiceluloses apresenta um comportamento médio entre as diferentes concentrações de reagentes. Analisando os rendimentos das hemiceluloses, observa-se que esses se situam dentro de uma média próximo de $58\% \pm 6\%$ e para a celulose um rendimento de $42 \pm 5\%$. Comparando os valores encontrados no experimento de deslignificação, empregando o método oxidativo básico com peróxido de hidrogênio 50% em meio alcoólico básico com valores encontrados na literatura obtidos por meio do processo de clorito de sódio em meio ácido, demonstra que a síntese em estudo apresenta um bom potencial no processo de deslignificação e extração das frações da holocelulose (SOUZA *et al.*, 2015). Para que ocorra um melhor aproveitamento das hemiceluloses após a sua extração, é necessário que o material seja lavado e filtrado em água destilada para remover o excesso de sal formado.

5.2. TEORES DE LIGNINA

Os teores de lignina presente nas polpas celulósicas após o processo de deslignificação são apresentados na Tabela 5. Para as amostras ensaiadas neste trabalho foram obtidos valores em diferentes concentrações de lignina, de acordo com os resultados é possível observar que as amostras 6, 13 e 16 apresentaram os menores valores na concentração de lignina residual após o processo de deslignificação, evidenciando valores inferiores a 3% na sua matriz. Já os pontos 7 e 8 apresentaram a maior concentração de lignina na matriz, apresentando valores superiores a 23% e 18% respectivamente.

Desse modo pode-se dizer que o processo de deslignificação utilizado é eficiente, uma vez que reduz, significativamente, a quantidade de lignina presente no material. O teor de lignina é um parâmetro importante para a mensuração da qualidade no estudo, os pontos com maiores teores de lignina expressam uma baixa eficiência na deslignificação. Já os pontos com menores teores de lignina traduz uma boa eficiência na remoção da lignina no material lignocelulósico.

Tabela 5: Quantificação da lignina presente na celulose após o processo e deslignificação.

Ponto	Celulose [g]	Lignina insolúvel [g]	Lignina [%]
1	1,0007	0,0971	9,71
2	1,0005	0,0746	7,46
3	1,0011	0,0994	9,94
4	1,0041	0,1401	14,01
5	1,0002	0,0764	7,64
6	1,0006	0,0277	2,77
7	1,0052	0,2823	28,23
8	1,0031	0,1518	15,18
9	1,0007	0,0948	9,48
10	1,0005	0,1047	10,47
11	1,0009	0,1008	10,08
12	1,0094	0,0433	4,33
13	1,0002	0,0199	1,99
14	1,0006	0,1396	13,96
15	1,0002	0,0462	4,62
16	1,0005	0,0274	2,74

Fonte: Autor (2022).

5.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR VISCOSIMÉTRICA

Na Tabela 6 é apresentado os dados experimentais de viscosidade em função das diferentes concentrações de deslignificação obtidos através do viscosímetro de Cannon Fenske (Figura 12). Aplicando estes valores na equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada, obteve-se a massa molar viscosimétrica média dos experimentos.

As variações da massa molar de celulose sintetizada são resultadas da formação de cadeias de diferentes tamanhos durante as variações das concentrações do peróxido de hidrogênio, etanol e hidróxido de sódio nos pontos da síntese (GHAREEB, 2013).

Segundo (Rojas-Reyna *et al.*, 2010) considera-se que polímeros que apresentam uma baixa massa molecular visam a adsorver e neutralizar partículas com cargas contrárias. Em contrapartida os polímeros que apresentam uma massa molar superior são capazes de acarretar o processo de floculação em ponte.

A celulose da palha de milho tem uma massa molecular em torno de 100/110 mil e todo processo de deslignificação despolimeriza a celulose, ou seja, ela quebra a cadeia no processo de deslignificação. O reagente afeta a lignina e as hemiceluloses, mas não deixa de afetar a celulose também. A determinação da massa molecular viscosimétrica auxilia para apontar se o reagente está sendo agressivo também para a cadeia polimérica.

Figura 12: Representação da metodologia utilizada no viscosímetro de Cannon Fenske.



Fonte: Autor (2022).

Tabela 6: Determinação da viscosidade e massa molar.

Ponto	Celulose [g]	Tempo médio [min]	η_r	η_{sp}	$[\eta]$	M_v [g.mol ⁻¹]
1	0,125	00:04:02	2,838	1,838	251,991	53.079
2	0,126	00:03:54	2,744	1,744	241,459	50.633
3	0,126	00:04:16	3,007	2,007	267,763	56.762
4	0,125	00:04:12	2,950	1,950	264,554	56.010
5	0,125	00:03:09	1,220	1,220	183,888	37.473
6	0,126	00:04:46	2,357	2,357	301,075	64.685
7	0,126	00:05:30	3,870	2,870	346,936	75.573
8	0,125	00:05:33	3,909	2,909	351,373	76.641
9	0,126	00:04:46	3,357	2,357	301,075	64.614
10	0,126	00:05:14	3,682	2,682	330,746	71.685
11	0,125	00:04:37	3,245	2,245	292,091	62.487
12	0,125	00:05:05	3,572	2,572	321,819	69.550
13	0,125	00:04:37	3,244	2,244	291,930	62.449
14	0,125	00:05:19	3,745	2,745	336,786	73.133
15	0,126	00:04:25	3,111	2,111	276,953	58.918
16	0,125	00:05:32	3,895	2,895	359,457	76.420
Solvente	-	00:01:25	-	-	-	-

Fonte: Autor (2022).

Na Tabela 7 são apresentados os experimentos em relação ao percentual de lignina residual e a massa molecular viscosimétrica no estudo. O experimento 7 apresenta o maior teor de lignina e a maior massa viscosimétrica, o que significa que no processo de deslignificação o resultado não foi tão eficiente, mas de acordo com a massa molecular

viscosimétrica apresentou uma menor degradação do produto. Já o experimento 5 apresenta um teor de lignina médio em relação aos outros pontos e uma baixa massa viscosimétrica, representando um meio extremamente agressivo para a cadeia polimérica. Por fim, o experimento 16 apresentou a melhor relação de menor teor de lignina e que alcançou maior massa molecular viscosimétrica média.

Tabela 7: Teores de lignina e massa molecular viscosimétrica média para os pontos 5 e 16 do planejamento de deslignificação.

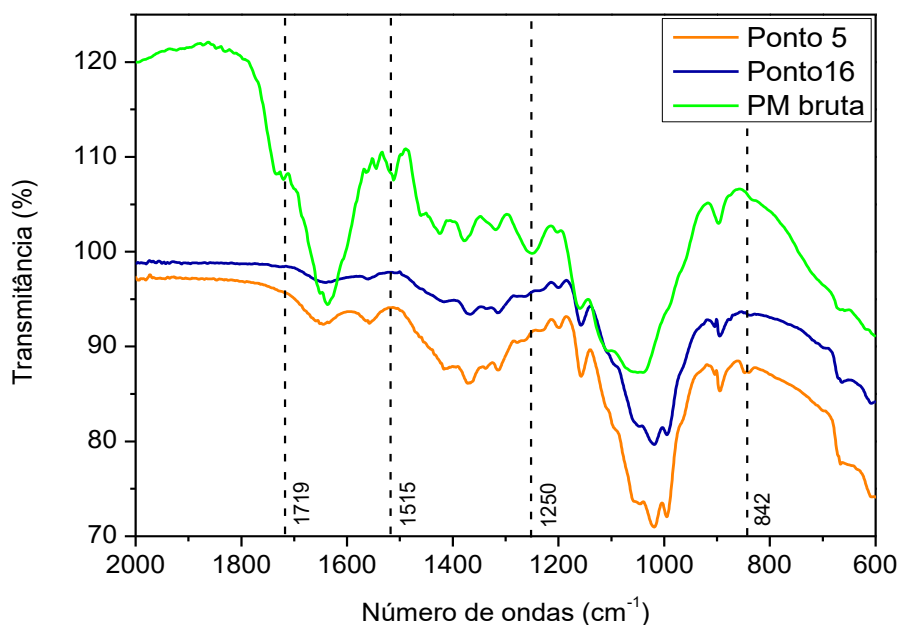
Pontos do planejamento	Teores de lignina residual na palha deslignificada (%)	Massa molecular viscosimétrica Média da celulose (g.mol ⁻¹)
5	07,64	39.500
16	02,74	76.644

Fonte: Autor (2022).

5.4. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA POR INFRAVERMELHO DA PALHA DE MILHO E DA CELULOSE

Por meio da análise dos espectros na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) referente a palha de milho bruta e os experimentos com menores teores de lignina no estudo após o processo de deslignificação, são representadas as variações dos grupos funcionais durante o processo de deslignificação. A partir da Figura 13 é possível perceber a semelhança no comportamento dos experimentos, apresentando desempenho típico de materiais lignocelulósicos, assim como, apresentado por RIBEIRO et al. 2017, Pacheco 2021 e Alves 2022.

Figura 13: Espectros de Infravermelho para a palha de milho (PM) bruta e deslignificada por processo peróxido alcoólico básico com destaque para as regiões de 600 a 2000 cm^{-1} .



Fonte: Autor (2022).

As bandas de absorção na região do infravermelho para a celulose antes e após a deslignificação é apresentada na Tabela 8, onde identifica-se as principais atribuições das bandas vibracionais analisadas para este estudo e para as referências utilizadas como ponto de comparação.

Tabela 8: Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para a palha antes e depois da purificação (YANG et al., 2007; PANDEY e PITMAN, 2004).

Posição das bandas (cm^{-1})	Atribuições
1735	Estiramento C=O
1634	Deformação da água
1562	Estiramento C-C anéis aromáticos
1515	Estiramento C-C anéis aromáticos
1433	Deformação CH_2
1365	Deformação CH_3
1260	Estiramento C-O anéis guaiacólicos
1020	Estiramento C-O de álcoois e fenóis
833	Estiramento C-H anéis aromáticos

Fonte: Autor (2022).

A amostra de palha de milho bruta apresenta bandas representativas de lignina, mostrando grupos funcionais esperados, com absorção na região 1735 cm^{-1} , resultante do estiramento C=O de ácidos ou éteres conjugados com anéis aromáticos, banda de absorção média de 1515 cm^{-1} correspondente ao estiramento de C-C de anéis aromáticos na lignina. Nas regiões dos anéis guaicilas 1260 cm^{-1} e 833 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento C-O e C-H respectivamente (SONG, YUAN e YU, 2005). Nas amostras 5 e 16 estes picos tiveram redução significativa, sendo que estas análises indicam que a lignina da palha de milho foi consideravelmente reduzida durante o processo de deslignificação, também confirmada segundo teores de lignina Klason apresentados na Tabela 5, exibindo que o processo de deslignificação trabalhado foi eficiente para a redução da lignina e isolamento da celulose e hemiceluloses.

5.5. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DAS CELULOSES CATIÔNICAS POR ANÁLISE ELEMENTAR

As análises elementares foram realizadas para os experimentos que mais se destacaram no processo de deslignificação e massa viscosimétrica. O experimento 5 que apresentou uma relação média na porcentagem de lignina residual e massa viscosimétrica, e o experimento 16 que apontou o melhor resultado no teor de lignina e maior massa viscosimétrica. Durante o processo de cationização foi realizado uma divisão por diferença de agente cationizante e persulfato para que pudesse ser efetuado um comparativo, com o objetivo de obter o melhor rendimento na utilização de reagentes mais baratos e menos nocivos ao meio ambiente.

Tabela 9: Resultado da análise elementar com a descrição do persulfato utilizado para a cationização da celulose e seus respectivos resultados do grau de substituição.

Ponto	Variação	DMAC (mL)	Persulfato (g)	%C	%H	%N	%S	GS
5	1	1,5	0,00	40,03	7,02	0,12	1,46	0,015741
	2	2,4	0,00	39,69	6,98	0,28	1,46	0,038126
	3	1,5	0,06	37,20	7,03	1,33	1,31	0,243590
	4	2,4	0,06	37,61	6,80	1,00	1,29	0,167232
16	1	1,5	0,00	38,97	7,00	0,51	1,42	0,073940
	2	2,4	0,00	34,93	6,27	2,10	1,29	0,526059
	3	1,5	0,06	39,72	7,04	0,74	1,35	0,109847
	4	2,4	0,06	38,32	6,89	1,42	1,40	0,255498

Fonte: Autor (2022).

Os resultados atingidos no cálculo do GS conforme a classificação pelo grau de substituições, obtidos para a celulose catiônica podem ser classificados como de baixa substituição, com destaque no Ponto 16 e Variação 2 que apresentou o maior grau de substituição. Valores próximos foram encontrados por outros autores como Li et al. (2015), que conseguiu grau de substituição de 0,52, demais autores, como Yan et al. (2009) e Morantes et al. (2019) obtiveram valores entre 0,17 a 0,5 e 0,16 a 0,36, respectivamente.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos no presente estudo, conclui-se que:

Em relação à primeira etapa deste trabalho, que objetivou a extração de celulose e das hemiceluloses com maior grau de pureza a partir da palha de milho e que se utilizou uma metodologia inovadora e diferente da literatura, obteve-se um rendimento total, na proporção de $(2,5\% \pm 0,5)$ de teores de lignina residual na celulose dos experimentos que apresentaram uma melhor eficiência de deslignificação.

A metodologia em estudo na primeira etapa se mostrou eficiente e promissora com reduções significativas da lignina presente nos materiais lignocelulósicos e com resultados próximos ou até melhores comparáveis a outros estudos relacionados na literatura. Considerando um provável estudo para produções comerciais utilizando o método em estudo, é possível perceber um grande destaque por se tratar de uma extração mais econômica, que não necessita de maquinários para controle de temperatura e com um tempo de reacional muito baixo comparado aos existentes.

Já na segunda etapa da pesquisa, os estudos da cationização da celulose em meio aquoso de NaOH e Ureia aquecidos em micro-ondas apresentaram indícios favoráveis a cationização através dos resultados obtidos por meio da análise elementar, sendo possível quantificar o grau de substituição 0,52. Para possíveis ensaios futuros, sugere-se aprimorar o processo de cationização da celulose, de modo a aumentar o GS, o que poderá melhorar a eficiência de atuação da celulose catiônica.

7. ATIVIDADES FUTURAS

A fim de aumentar o proveito na extração e cationização do material contendo frações lignocelulósicas, propõe-se algumas possíveis investigações futuras:

- Otimizar o processo de cationização por micro-ondas para chegar em um grau de substituição melhor.
- Comparar os graus de pureza nos resultados do isolamento da celulose e das hemiceluloses pelas metodologias utilizadas no estudo.
- Aplicação da celulose catiônica como um coagulante no processo de floculação no tratamento de efluentes.

8. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A.; SILVA, J. P. M.; SIQUEIRA, A.; FREJLICH, J. Medida de Viscosidade pelo Método de Cannon Fenske: Um Experimento Didático. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 17, n. 4, p. 279, 1995.
- ATALLA, R. H.; WEINSTOCK, I. A.; BOND, J. S.; REINER, R. S.; SONNEN, D. M.; HOUTMAN, C. J.; HEINTZ, R. A.; HILL, C. G.; WEMPLE, M. W. Polyoxometalate-Based Closed Systems for Oxidative Delignification of Wood Pulp Fibers. **ACS Symposium Series**, [S.L.], v. 785 p. 313-326, 2001. American Chemical Society. <<http://dx.doi.org/10.1021/bk-2001-0785.ch019>. >
- BALL, D. W. Físico-Química, vol. 2. São Paulo: **Pioneira Thomson Learning**, p. 732-742, 2006.
- BIANCHI, M. L. Polpação da Palha de Milho Utilizando-se Diferentes Processos Organosolv. Dissertação e Mestrado, **Instituto de Química – UNICAMP**. Campinas. 1995.
- BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. Panorama de mercado: celulose. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, v. 32, p. 311-370, 2010. Acesso em: 31 mar 2022. <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1763/2/BS%2032%20Panorama%20de%20mercado%20celulose_P.pdf >
- BRIENZO, M.; ARANTES, V.; MILAGRES, A. M.F. Enzymology of the thermophilic ascomycetous fungus *Thermoascus aurantiacus*. **Fungal Biology Reviews**, [S.L.], v. 22, n. 3-4, p. 120-130, 2008. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbr.2009.04.001>.
- BROSSE, N.; HAGE E. R.; SANNIGRAHI, P.; RAGAUSKAS, A. Dilute sulphuric acid and ethanol organosolv pretreatment of miscanthus x giganteus. **Cellulose chemistry and technology**, v. 44, n. 1-3, p. 71-78, 2010.
- BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F. e MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova[online]**. vol.27, n.3, pp.399-403, 2004.
- CARVALHO, D. M. de; SILVA, Marcelo Rodrigues da; COLODETTE, Jorge Luiz. Estudo da branqueabilidade da polpa kraft de eucalipto. **Ciência Florestal**, v. 25, p. 185-197, 2015.

COLLINS, T.; GERDAY, C.; FELLER, G.. Xylanases, xylanase families and extremophilic xylanases. **Fems Microbiology Reviews**, [S.L.], v. 29, n. 1, p. 3-23, 2005. Oxford University Press (OUP). < <http://dx.doi.org/10.1016/j.femsre.2004.06.005>. >

COMPANHIA DE ABASTECIMENTO NACIONAL – CONAB. **Relatório de Gestão da CONAB 2021**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br>. Acesso em: 09/06/2022.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Boletim da Safra de Grãos**. [S. l.], 10 set. 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 31 mar. 2022.

CURVELO, A. A. S. Processos de deslignificação organossolve. São Carlos: **Instituto de Química de São Carlos**, Universidade de São Paulo, p. 94, 1992. Tese (Livre docência).

DAMASCENO, C. M. B.; SOUSA, S. M.; NODA, R. W.; PARRELLA, R. A. C.; SCHAFFERT, R. E.; MAGALHAES, J. V. de. A importância da lignina para a produção de etanol de segunda geração. Sete Lagoas: **Embrapa Milho e Sorgo**, v.108 p. 35, 2010. (Embrapa Milho e Sorgo. Documentos, 108). < <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/884400/1/doc108.pdf> >

FILHO, Wilson B. do N.; FRANCO, Carlos R. Avaliação do potencial dos resíduos através do processamento agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 20, n.20, 2015.

GAO, Y.; LI, Q.; SHI, Y.; CHA, R. Preparation and Application of Cationic Modified Cellulose Fibrils as a Papermaking Additive. **International Journal of Polymer Science**, v. 2016, p. 1–8, 2016.

GODINHO, Emmanuel Zullo; DE LIMA CANEPPELE, Fernando; GASPAROTTO, Hélio Vagner. Aplicabilidade da lógica nebulosa no processo de deslignificação do capim-elefante no pré-tratamento com NaOH. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 15, n. 3, p. 497-510, 2021.

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. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600026>.

GHAREEB, H. O. Development of new analytical method to characterize the heterogeneity of cellulose acetate. **Dissertation, Technischen Universität Darmstadt, Germany**, 2013.

HEREDIA, J.; MARTÍN, J. S.; MUÑOZ, M.C. G. New coagulant agents from tannin extracts: preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 162, n. 3, p. 1019-1025, 2010. Elsevier BV. < <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.011>. >

JUNIOR, S. V. EMBRAPA AGROENERGIA. Documentos (INFOTECA-E). Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem sustentável. **Embrapa Agroenergia**. ed. Brasília, DF, v. 34, p. 26, 2020. Disponível em: < <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1126255> >. Acesso em: 31 mar. 2022.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KNAUS, S.; BAUER-HEIM, B. Synthesis and properties of anionic cellulose ethers: influence of functional groups and molecular weight on flowability of concrete. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 4, p. 383-394, 2003.

KRETER, A. C.; JÚNIOR, J. R. C. Carta de Conjuntura no 49, Nota 21, 4º trimestre de 2020. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada**, 2020. Disponível em < https://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/conjuntura/201124_cc_49_nota_21_agropecuaria.pdf

LABAT, G. A. A.; GONÇALVES, A. R. Oxidation in Acidic Medium of Lignins from Agricultural Residues. **Biotechnology For Fuels And Chemicals**, [S.L.], v. 145 p. 669-679, 2007. Humana Press. < http://dx.doi.org/10.1007/978-1-60327-526-2_62. >

LEITE, R. F. Fracionamento de lignina de bagaço de cana, caracterização e eletrofiação. **Tese (Teses de Doutorado - Ciências de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco**, 2016. < <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/17655> >

LI, G.; FU, Y.; SHAO, Z.; ZHANG, F. & QIN, M. (2015). Preparing cationic cellulose derivative in NaOH/Urea aqueous solution and its performance as filler modifier. **Bioresources**, 10 (4),7782-7794.

MALAGONI, R. A.; BATISTA, T. S. A indústria de papel e celulose no Brasil: produtividade, competitividade, meio ambiente e mercado consumidor. 2018.

MARCONCINI, José M.; ITO, Edson N.; PAES, Maria C. D.; TEIXEIRA, Flavia F.; MATTOSO, Luiz H. C. Metodologia de caracterização morfológica de palha de milho baseada em microscopia ótica e eletrônica. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, 13f., São Carlos, 2008.

MASARIN, F. Estudo da degradação de lignina iniciada por metabólitos extracelulares extraídos de cultivos de *Ceriporiopsis subvermispora*. **Tese (Teses de Doutorado - Conversão de biomassa) - Universidade Federal de São Paulo**, 2010. < <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-27092012-111546/en.php> >

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F. R.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos Para Análise Lignocelulósica. Campina Grande: **EMBRAPA AGROENERGIA**. Documentos (INFOTECA-E), v. 236, p. 36, 2010. < <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/883400>

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C.. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, p. 461-470, 2005.

MORANTES, D.; MUNOZ, E.; KAM, D.; SHOSEYOV, O. Highly Charged Cellulose Nanocrystals Applied as A Water Treatment Flocculant. **Nanomaterials**, v. 2, 15 fev. 2019.

MOURAD, A. L.; AMBROGI, V. S.; GUERRA, S. M. G. Potencial de utilização energética de biomassa residual de grãos.. In: **Encontro de Energia no Meio Rural**, n. 5, 2004, Campinas. Proceedings online. Available from: < http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022004000200033&lng=en&nrm=abn >. Acesso em: 31 mar. 2022.

OGATA, B.H. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. **Tese de mestrado, Universidade de São Paulo**, 2013. < <http://dx.doi.org/10.11606/D.11.2013.tde-13112013-143039> >

OLIVEIRA, F. M. V. Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de cana. 2010. **Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.**

PACHECO, I. S.; ALVES, A. G. T.; SANTANA, L. C.; RIBEIRO, E. A. M.; CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A. Performance of cationic hemicelluloses arising from peanut shell residue from agroindustry in application as primary coagulant in physical-chemical treatment of dairy wastewater. **Journal of Water Process Engineering**. V. 7, 2022, 102661, ISSN 2214-7144. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102661>

PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 52, n. 3, p. 151-160, 2003.

PRADO, H. J.; MATULEWICZ, M. C. Cationization of polysaccharides: a path to greener derivatives with many industrial applications. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 52, p. 53-75, 2014. Elsevier BV. < <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.011>. >

RIBEIRO, E. A. M. Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultrafiltração. **Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra - Programa de Pós-graduação em Química) - Universidade Federal de Uberlândia**, 2013. < <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17389> >

RIBEIRO, E. A. M. Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes renováveis e processo de separação com membranas e celulose regenerada. 2017. 147 f. **Tese (Doutorado em Biocombustíveis) – Universidade Federal de Uberlândia**, Uberlândia, 2017. <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2017.105>.

ROJAS-REYNA, R.; SCHWARZ, S.; HEINRICH, G.; PETZOLD, G.; SCHUTZE, S.; BOHRISCH, J. Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 317-322, 2010.

RUFFELL, J.; LEVIE, B.; HELLE, S.; DUFF, S. Pretreatment and enzymatic hydrolysis of recovered fibre for ethanol production. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 101, n. 7, p. 2267-2272, 2010. Elsevier BV. < <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.090>. >

SALAZAR, R. F. S.; SILVA, G. L. P.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, Unicamp, SÃO PAULO (2005).

SANTOS, R.; MELLO, J. A.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G.; PEREIRA, F. A. Polpação kraft e kraft/aa da madeira pré-hidrolisada de híbrido de Eucalyptus urophylla x grandis. **Ciência Florestal**, v. 26, p. 1281-1290, 2016.

SCHUTYSER, W.; RENDERS, T.; BOSCH, S. van Den; KOELEWIJN, S.-F.; BECKHAM, G. T.; SELS, B. F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 47, n. 3, p. 852-908, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). < <http://dx.doi.org/10.1039/c7cs00566k>. >

SEGURA, T. E. S. Avaliação das madeiras de Corymbia citriodora, Corymbia torelliana e seus híbridos visando à produção de celulose kraft branqueada. 2015. **Tese de Doutorado**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brasil.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; VELOSO, D. P. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, n. 6, p. 109-116, nov./dez. 2006.

SIRVIO, J.; HYYAKKO, U.; LIIMATAINEN, H.; NIINIMAKI, J. & HORMI, O. (2011a). Periodate oxidation of cellulose at elevated temperatures using metal salts as cellulose activators. **Carbohydrate polymers**, 83 (3), 1293-1297.

SONG, Y.; ZHOU, J.; ZHANG, L.; WU, X. Homogenous modification of cellulose with acrylamide in NaOH/urea, p. 18-25, 2008. **Elsevier BV**. < <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.10.018>. >

SONG, H; YUAN, N.Z; YU, X. Optical Properties of Fluorinated Carbon Films Prepared by Inductively Coupled Plasmas. **Thin Solid Films**. vol. 489. p. 164-168. 2005.

SOUZA, F.R. B. Síntese e caracterização de hemiceluloses catiônicas, a partir do reaproveitamento da palha de milho. **Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia**, 2012. < <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17364> >

STRINGHINI, J. H. **Qualidade do milho**. Disponível em: <https://nutrinews.com/pt-br/qualidade-do-milho-na-racao-de-aves/>. Acesso em: 15 out. 2022.

STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. **West Sussex**. England. 2004.

TEIXEIRA, F. F.; VASCONCELOS, J. H.; ANDRADE, R.V.; SANTOS, M. X.; NETTO, D. A. M.; NOVOTNY, H.; MONTEIRO, M. A. R. Desempenho de variedades de milho quanto à qualidade da palha para artesanato. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, Sete Lagoas, v. 6, p. 84-94, 2007.

VERÍSSIMO, A. M. B. R. Uso de polieletrólitos baseados em celulose no tratamento de efluentes industriais. **Mestrado Integrado em Engenharia Química—Coimbra: Universidade de Coimbra**, 2018.

VIEIRA, R. G. P.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; VIEIRA, J. G.; DE OLIVEIRA, G. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 182-189. 2007 < <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150163>. >

VUOTI, S.; NARASIMHA, K.; REINIKAINEN, K. Green wastewater treatment flocculants and fixatives prepared from cellulose using high-consistency processing and deep eutectic solvents. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 26, p. 83-91, 2018. Elsevier BV. < <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.09.003>. >

XU, J.; SUN, Y.; SUN, R. Ionic Liquid Pretreatment of Woody Biomass To Facilitate Biorefinery: Structural Elucidation of Alkali-Soluble Hemicelluloses. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, p. 1035–1042, 2014.

YAN, L.; TAO, H.; BANGAL, P. R. Synthesis and Flocculation Behavior of Cationic Cellulose Prepared in a NaOH/Urea Aqueous Solution. **Clean - Soil, Air, Water**, [S.L.], v. 37, n. 1, p. 39-44, 2009. Wiley. < <http://dx.doi.org/10.1002/clen.200800127>. >

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781-1788, 2007.

ZHANG, K.; PEI, Z.; WANG, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 199, p. 21-33, 2016. Elsevier BV. < <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.102>. >