



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS MOLECULARES

DANILO MARTINS DOS SANTOS

**APROVEITAMENTO DO BAGAÇO DE MALTE NA PRODUÇÃO DE POLPA
CELULÓSICA E CARBOXIMETILCELULOSE**

Anápolis – GO

2014

DANILO MARTINS DOS SANTOS

**APROVEITAMENTO DO BAGAÇO DE MALTE NA PRODUÇÃO DE POLPA
CELULÓSICA E CARBOXIMETILCELULOSE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências Moleculares (Físico-Química).

Orientador: Diego Palmiro Ramirez Ascheri

Anápolis – GO

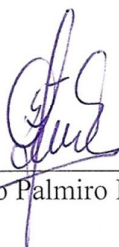
2014

APROVEITAMENTO DO BAGAÇO DE MALTE NA PRODUÇÃO DE POLPA
CELULÓSICA E CARBOXIMETILCELULOSE

DANILO MARTINS DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

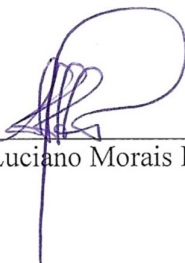
Aprovada por:



Prof. Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri (UEG)



Prof. Dr. Gilberto Lúcio Benedito de Aquino (UEG)



Prof. Dr. Luciano Moraes Lião (UFG)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Goiás pelo apoio através do programa de mestrado em ciências moleculares.

À coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Ao Professor Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri por todo ensinamento, incentivo, amizade, paciência e por tantas oportunidades ao longo da iniciação científica e do mestrado.

À professora Dr. Roberta Signini pela valiosa ajuda, atenção e amizade.

Ao professor Dr. Gilberto Lúcio Benedito de Aquino por suas valiosas sugestões, ensinamentos, amizade e disponibilidade em colaborar.

Ao professor Dr. Luciano Moraes Lião pelas análises de RMN.

Ao professor Dr. Sergio Paulo Campana Filho pelas análises térmicas.

À minha noiva Andrea Bukzem pela amizade, compreensão, carinho e ajuda na realização deste trabalho.

À Amanda por toda ajuda, disposição e amizade.

Aos técnicos dos laboratórios de química, em especial, Fernando, Dayane, Guilherme e Adrielle, pela gentileza e ajuda nas análises.

Aos meus amigos de laboratório e das aulas de mestrado: Wanderson (Piridina), Marcos, Francisco (Chico), Lorena, Suzane, Luciene, Andreza, Erik, Wellington, Weslany, Gabriel e Charles.

À todos que de alguma forma contribuíram e/ou torceram pela concretização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Bacharelado em Química Industrial – Universidade Estadual de Goiás (UEG)

2. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2013: Second-order multivariate calibration. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

2013: Measurement errors in multivariate analysis. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

2013: Introdução à Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Universidade Estadual de Goiás, UEG.

2013: Técnicas Cienciométricas: Explorando o Web of Knowledge. Universidade Estadual de Goiás, UEG.

2011: Modelagem Molecular. Universidade Estadual de Goiás, UEG.

2011: Tratamento de Efluentes. Universidade Estadual de Goiás, UEG.

2011: Inibidores de Incrustação na Produção de Petróleo. Universidade Estadual de Goiás, UEG.

2010: Toxicologia e Química Forense. Universidade Federal de Goiás, UFG.

2010: Microchips Analíticos. Universidade Federal de Goiás, UFG.

2010: Produção de açúcar e álcool. Universidade Federal de Goiás, UFG.

2008: Técnicas de Polimerização. Universidade Estadual de Goiás, UEG.

2008: Preparação de Géis de Sílica pelo método SOL-GEL. Universidade Estadual de Goiás, UEG.

3. ATUAÇÃO EM PESQUISA

2010 – 2011: Iniciação científica – Bolsista PBIC/CNPq/UEG

Título: Elaboração de farinhas pré-gelatinizadas por extrusão termoplástica a base de bagaço de cevada, grits de milho e quirera de arroz.

Orientador: Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri

2010 – 2011: Iniciação científica – Aluno voluntário (PVIC) - UEG

Título: Elaboração de biofilmes por extrusão termoplástica a base de bagaço de cevada e amido de mandioca.

Orientador: Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri

2009 – 2010: Iniciação científica – Aluno voluntário (PVIC) - UEG

Título: Utilização de Modelos de Efeito Aleatório na Estimação de Componentes de Variância em Sistemas de Medição: Um Estudo de Caso.

Orientador: MSc. Emerson Wruck

2009 – 2010: Iniciação científica – Aluno voluntário (PVIC) - UEG

Título: Aplicação do Controle Estatístico Multivariado no Processo de Extrusão de Tubos de PVC.

Orientador: MSc.Emerson Wruck

4. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

2013/1 - Estágio Supervisionado na disciplina Química Experimental (II) na Universidade Estadual de Goiás sob a orientação do prof. Dr. José Daniel Ribeiro de Campos;

2010/1 – Estágio na Embrapa Agroindústria de Alimentos (Rio de Janeiro – RJ);

2008/2 – Monitor da disciplina de Matemática Aplicada à Química I (UEG)

5. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

SANTOS, D. M.; PEREIRA, A. G.; BUKZEM, A. L.; SIGNINI, R.; ASCHERI, D. P. R. Extração e caracterização da celulose do bagaço de malte. In: VIII Jornada de Pesquisa e Pós-graduação, 2013, Anápolis-GO;

BUKZEM, A. L.; SANTOS, D. M.; ASCHERI, D. P. R.; SIGNINI, R. Otimização do processo de obtenção de carboximetilquitosana. In: VIII Jornada de Pesquisa e Pós-graduação, 2013, Anápolis-GO;

REZENDE, H. C.; ALMEIDA, I.L.S.; COELHO, N. M. M.; SANTOS, D. M.; PEREIRA, A. G.; BUKZEM, A. L. ; ASCHERI, D. P. R. ; ARAUJO, C. S. T. . Biosorção de Pb(II) utilizando sub-produto derivado da produção de cerveja. In: 53 Congresso Brasileiro de

Química, 2013, Rio de Janeiro. CBQ 53 Congresso Brasileiro de Química - CD de resumos, 2013;

BUKZEM, A. L.; SANTOS, D. M.; ASCHERI, D. P. R. Filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e bagaço de cevada obtidos por extrusão termoplástica. Revista Agrotecnologia, v. 3, p. 89-107, 2012;

SANTOS, D. M. ; SILVA, E. C. ; CARVALHO, C. W. P. ; ASCHERI, J. L. R. ; TAKEITI, C. Y. ; ASCHERI, D. P. R. Effect of barley bagasse, feed moisture, and barrel temperature on the extrusion of corn grits.. In: AACC International Annual Meeting, 2012, Hollywood. Cereal Foods World, 2012. v. 57. p. A69-A69;

SANTOS, D. M.; BUKZEM, A. L.; Coutinho, N.D.; ASCHERI, J. L. R.; ASCHERI, D. P. R.. Elaboração de farinhas pré- gelatinizadas por extrusão termoplástica a base de bagaço de cevada e quirera de arroz. In: IX Seminário de iniciação científica, 2011, Anápolis. Seminário de Iniciação Científica. anápolis: universidade estadual de goiás, 2011;

SANTOS, D. M.; BUKZEM, A. L. ; ASCHERI, J. L. R. ; ASCHERI, D. P. R. . Extrusão termoplástica de alimentos. In: IX Seminário de Iniciação Científica, 2011, Anápolis. Anais do IX Seminário de Iniciação Científica, VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação e Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2011;

SANTOS, D. M.; ARAUJO, W. O. ; BUKZEM, A. L.; Coutinho, N.D.; ASCHERI, J. L. R.; ASCHERI, D. P. R. Elaboração de farinhas pré-gelatinizadas por extrusão termoplástica a base de bagaço de cevada e grits de milho. In: IX Seminário de Iniciação Científica, 2011, Anápolis. Anais do IX Seminário de Iniciação Científica, VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação e Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2011;

COUTINHO, N.D.; ARAUJO, W. O. ; SANTOS, D. M.; BUKZEM, A. L.; ASCHERI, J. L. R.; ASCHERI, D. P. R. Elaboração de biscoitos tipo cookie a base de farinhas de amido de milho e pré-gelatinizadas de bagaço de cevada/grits de milho. In: IX Seminário de iniciação científica, 2011, Anápolis. Seminário de Iniciação Científica. Anápolis: universidade estadual de goiás, 2011;

FERNANDES, I. L.; MICHELINI, L. J. ; SANTOS, D. M.; WRUCK, E. Utilização de modelos de efeito aleatório na estimação de componentes de variância em sistemas de medição: um estudo de caso. In: VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação, 2011, Anápolis. Anais do IX Seminário de Iniciação Científica, VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação, 2011;

BUKZEM, A. L.; SANTOS, D. M.; ASCHERI, J. L. R.; ASCHERI, D. P. R. Elaboração de biofilmes por extrusão termoplástica a base de bagaço de cevada e amido de mandioca. In: IX Seminário de Iniciação Científica, 2011, Anápolis. Anais do IX Seminário de Iniciação Científica, VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação, 2011;

PINHEIRO, A. B.; SANTOS, D. M.; BUKZEM, A. L.; VIEIRA, J. A. Sanitização de frutas e hortaliças na indústria de alimentos. In: IX Seminário de Iniciação Científica, 2011, Anápolis. Anais do IX Seminário de Iniciação Científica, VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação, 2011;

SANTOS, D. M.; BUKZEM, A. L.; Coutinho, N.D.; ASCHERI, J. L. R.; ASCHERI, D. P. R. Principais considerações da extrusão termoplástica de alimentos. Revista Processos Químicos, v. 4, p. 38-44, 2010;

WRUCK, E.; MICHELINI, L. J. ; PAULA, P. H. S.; SARTIN JUNIOR, C. A.; SANTOS, D. M.; FERNANDES, I. L. Aplicação da Metodologia "Medidor R&R" em processos de extrusão. Revista processos químicos, v. 3, p. 73-82, 2010;

SANTOS, D. M.; ARAUJO, W. O. ; ASCHERI, D. P. R. Otimização do processo de extração de açúcares redutores da polpa do baru (*Dipteryx alata* Vog.). In: VIII Seminário de Iniciação Científica da UEG, 2010, Anápolis. VIII Seminário de Iniciação Científica e V Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação, 2010;

FERNANDES, I. L.; SANTOS, D. M. ; MICHELINI, L. J. ; WRUCK, E. . Aplicação do Controle Estatístico Multivariado no Processo de Extrusão de Tubos de PVC. In: VIII Seminário de Iniciação Científica da UEG, 2010, Anápolis. VIII Seminário de Iniciação Científica da UEG, 2010;

SARTIN JUNIOR, C. A.; SANTOS, D. M. ; PAULA, P. H. S. ; MICHELINI, L. J. ; FERNANDES, I. L. ; WRUCK, E. . Uma aplicação da metodologia medidor r&r para a avaliação de sistemas de medição. In: VII Seminário de Iniciação Científica da UEG, 2009, Anápolis. Anais do VII Seminário de Iniciação Científica da UEG, 2009.

6. PRÊMIOS E TÍTULOS

2013 - Menção Honrosa - Primeiro Lugar dentre os trabalhos apresentados na VIII Jornada de Pesquisa e Pós-graduação, Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UEG. Título do trabalho: Extração e caracterização da celulose do bagaço de malte;

2013 - Menção Honrosa - Primeiro Lugar dentre os trabalhos do mestrado em ciências moleculares apresentados na VIII Jornada de Pesquisa e Pós-graduação, Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UEG. Título do trabalho: Extração e caracterização da celulose do bagaço de malte;

2013 – Menção Honrosa - Co-autor do trabalho intitulado Otimização do Processo de Obtenção de Carboximetilquitosana premiado em terceiro lugar dentre os trabalhos do mestrado em ciências moleculares apresentados na VIII Jornada de Pesquisa e Pós-graduação, Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UEG.

RESUMO

O bagaço de malte representa 85% dos resíduos sólidos gerados no processo cervejeiro o que, somente no Brasil, corresponde a uma produção anual de 2,6 milhões de toneladas, sendo constituído principalmente de celulose (16 - 21%), hemicelulose (15 - 29%), lignina (19 - 28%) e proteínas (24 - 39%). Emprega-se esse material basicamente como ração animal. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivos extrair polpa celulósica do bagaço de malte e empregá-la na síntese de carboximetilcelulose utilizando reator micro-ondas. Inicialmente o bagaço de malte seco com granulometria menor ou igual a 1 mm foi submetido a tratamento alcalino seguido pelo processo de branqueamento no qual foi avaliada, empregando planejamento fatorial 2^3 com ponto central e metodologia de superfície de resposta, a influência da temperatura (70-80 °C), tempo (3-4 h) e a proporção de solução branqueadora/polpa (40/1-50/1 (v/m)) nas propriedades das polpas obtidas. A síntese da carboximetilcelulose foi realizada sob condições heterogêneas em duas etapas: a alcalinização e a eterificação. Na etapa de alcalinização, foi utilizado isopropanol e solução de NaOH 40% na proporção de 1,6 g de NaOH por grama de polpa celulósica durante 15 minutos. A etapa de eterificação foi realizada em reator micro-ondas na qual foi avaliado, por meio de planejamento fatorial 2^3 com ponto central e metodologia de superfície de resposta, o efeito da proporção de ácido monocloracético/polpa (g/g) (2,5-5), temperatura (70-90 °C) e tempo (2,5-7,5 min) no conteúdo médio de grupo carboximetila por unidade anidroglicosídica (grau de substituição). O grau de substituição e a distribuição dos grupos carboximetila nas amostras de carboximetilcelulose foram determinados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H). Análise de componentes principais foi aplicada para agrupar amostras de carboximetilcelulose com grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila semelhantes. As modificações químicas que ocorreram após a carboximetilação da polpa celulósica foram verificadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As condições ótimas de branqueamento foram obtidas empregando a relação solução branqueadora/polpa (v/m) de 50/1, temperatura e tempo de 80 °C e 3,66 h, respectivamente, resultando em polpa branqueada com 93,80, 86,39, 3,40, 1,67% de celulose, α -celulose, lignina e hemicelulose, respectivamente, e viscosidade de 10,55 cP. A remoção dos constituintes não celulósicos foi confirmada por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X e análise térmica. As condições ótimas de eterificação foram obtidas com tempo de 7,5 min., proporção de 5g de ácido monocloracético por grama de polpa e temperatura de 70 °C, possibilitando a obtenção de carboximetilcelulose com grau de substituição igual a 1,44. A síntese de carboximetilcelulose foi confirmada pela espectroscopia de RMN ^1H e infravermelho. Através do emprego da análise de componentes principais foi definido três grupos de amostras em função do grau de substituição e padrão de distribuição dos grupos carboximetila. Com base nos resultados apresentados, conclui-se que o bagaço de malte apresenta potencial para produção de polpa celulósica que pode ser empregada na síntese de carboximetilcelulose utilizando reator micro-ondas.

PALAVRAS-CHAVE: aproveitamento de resíduos, extração de celulose, carboximetilação, quimiometria

ABSTRACT

Brewer's spent grain represents 85% of solid waste generated in the brewing process that only in Brazil, corresponding to an annual output of 2.6 million tons, consisting mainly of cellulose (16-21%), hemicellulose (15-29%), lignin (19 - 28%) and protein (24 - 39%). This material is employed basically like animal feed. In this context, this work aimed to extract pulp from spent grain and employ it in the synthesis of carboxymethylcellulose utilizing microwave reactor. Initially BSG dry with a particle size less than or equal to 1 mm was subjected to alkaline treatment followed by bleaching in which it was evaluated, employing 2^3 factorial design with center point and response surface methodology, the influence of temperature (70-80 ° C), time (3-4 h) and ratio of bleach solution/pulp (40/1- 50/1 (v / m)) the properties of pulps obtained. The synthesis of carboxymethylcellulose (CMC) was performed under heterogeneous conditions in two stages: the alkalization and etherification. In the alkalization step, isopropanol was used and 40% NaOH solution at a ratio of 1.6 g of NaOH per g of pulp for 15 minutes. The etherification step was performed in a microwave reactor which it was evaluated, employing 2^3 factorial design with center point and response surface methodology, the effect of the ratio of monochloroacetic acid/pulp (g/g) (2.5-5), temperature (70-90 ° C) and time (2.5-7.5 min) in the average content of carboxymethyl group per anhydrous glucoside unit (degree of substitution). The degree of substitution and the distribution of carboxymethyl groups in carboxymethylcellulose samples were determined by proton nuclear magnetic resonance (RMN ^1H). Principal component analysis was applied to group samples of carboxymethylcellulose with degree of substitution and distribution of carboxymethyl groups similar. The chemical modifications that occurred after the carboxymethylation of cellulose pulp were verified by Infrared Spectroscopy Fourier transform (FTIR). The optimum bleaching conditions were obtained using the relationship bleach solution/pulp (v/m) 50/1, temperature and time of 80 ° C and 3.66 h, respectively, resulting in bleached pulp with 93.80, 86.39, 3.40, 1.67% cellulose, α -cellulose, hemicellulose and lignin, respectively, and viscosity of 10.55 cP. The removal of non-cellulosic constituents was confirmed by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction and thermal analysis. The optimum conditions for etherification were obtained with time 7.5 min., ratio of 5 g of monochloroacetic acid per gram of pulp and temperature of 70 °C, allowing the obtaining of carboxymethylcellulose with degree of substitution equal to 1.44. Synthesis of carboxymethylcellulose was confirmed by spectroscopy of RMN ^1H and infrared. By employing principal component analysis of the three groups of samples was defined according to the degree of substitution and distribution pattern of carboxymethyl groups. Based on the presented results, it is concluded that the brewer's spent grain has a potential for pulp production that can be employed in the synthesis of carboxymethylcellulose utilizing a microwave reactor.

KEYWORDS: recovery of waste, pulp extraction, carboxymethylation, chemometrics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 - Composição, estrutura e organização da biomassa lignocelulósica.	28
Figura 1-2 - Estrutura da celulose.....	29
Figura 1-3 - Ligações de hidrogênio na molécula de celulose: (a) ligação de hidrogênio intramolecular entre C2-OH e C6-OH (i) e C3-OH com oxigênio endocíclico (ii); (b) ligação de hidrogênio intermolecular entre C3-OH e C6-OH (iii).	30
Figura 1-4 - Representação esquemática das regiões cristalinas e não cristalinas da microfibrila de celulose.....	31
Figura 1-5 - Interconversão das formas polimórficas da celulose.....	32
Figura 1-6 - Exemplos de monômeros da hemicelulose.	33
Figura 1-7 - Precursores e subunidades do polímero de lignina.	34
Figura 1-8 - Subunidades estruturais presentes em ligninas.	34
Figura 1-9 - Representação esquemática do processo de obtenção do bagaço de malte (BM) a partir da cevada natural.	36
Figura 1-10 - Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.	39
Figura 1-11 - Mecanismo da reação de carboximetilação: (i) alcalinização e (ii) eterificação (R=H ou CH ₂ COONa).....	42
Figura 3-1 - Fotografia de: bagaço de malte (a); polpa (b); polpa branqueada obtida nas condições do ensaio 8 (c).	65
Figura 3-2 - Respostas previstas pelo modelo polinomial aplicado em função dos valores observados experimentalmente para as variáveis respostas holocelulose (a), celulose (b), α -celulose (c), hemicelulose (d), Lignina (e), número Kappa (f), viscosidade (g) e rendimento (h).....	67
Figura 3-3 - Superfície de resposta mostrando o efeito das variáveis do processo de branqueamento sobre o teor de holocelulose (A, B, C), celulose (D, E, F), α -celulose (G, H, I) e hemicelulose (J, k, L).	68
Figura 3-4 - Superfície de resposta mostrando o efeito das variáveis do processo de branqueamento sobre o teor de lignina (A, B, C); número kappa (D, E, F); viscosidade (G, H, I).....	69
Figura 3-5 - Perfil da otimização do branqueamento da polpa celulósica em função do tempo e temperatura do processo e da quantidade de solução branqueadora utilizada.....	72
Figura 3-6 - Espectro de FTIR para bagaço de malte (BM), polpa (PBM) e polpa branqueada (PB).	74

Figura 3-7 - Padrão de difração de raio-X do bagaço de malte (BM); PBM e polpa branqueada(PB).	75
Figura 3-8 - Curvas de TG para BM, PBM e PB (a); Curvas de DTG para BM, PBM e PB (b).....	76
Figura 4-1 - Mecanismo da reação de carboximetilação: (i) alcalinização e (ii) eterificação (R=H ou CH ₂ COONa).....	95
Figura 4-2 – Visão ampliada do Espectro de RMN ¹ H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 8 (7,5 min.; 5AMC/polpa (g/g); 90 °C) após hidrólise em D ₂ SO ₄ /D ₂ O na região de 2 a 6 ppm, resultando GS = 1,42.....	96
Figura 4-3 - Gráfico de resíduos em função dos valores preditos pelo modelo polinomial ajustado.....	99
Figura 4-4 - Superfície de resposta (a) e contorno (b) mostrando o efeito das variáveis tempo e proporção de AMC/polpa (g/g) sobre o grau de substituição (GS), para a temperatura no ponto central (80 °C).....	99
Figura 4-5 - Perfil da otimização da carboximetilação da polpa celulósica em função do tempo, proporção AMC/polpa (g/g) e temperatura do processo.	101
Figura 4-6 - Análise de Componentes Principais (CP1 e CP2) do grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila nos carbonos C(2), C(3) e C(6).....	104
Figura 4-7 - Espectro de FTIR para bagaço de malte (BM), polpa (PBM) e polpa branqueada (PB).	105
Figura 4-8 - Espectro de FTIR para polpa branqueada (PB) e de CMC sintetizada nas condições dos ensaios 5, 8 e 9.	106
Figura B-1 - Visão ampliada do Espectro de RMN ¹ H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 1 (2,5 min.; 2AMC/polpa (g/g); 70 °C) após hidrólise em D ₂ SO ₄ /D ₂ O na região de 2 a 6 ppm.	122
Figura B-2 - Visão ampliada do Espectro de RMN ¹ H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 2 (2,5 min.; 2 AMC/polpa (g/g); 90 °C) após hidrólise em D ₂ SO ₄ /D ₂ O na região de 2 a 6 ppm.	123
Figura B-3 - Visão ampliada do Espectro de RMN ¹ H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 3 (2,5 min.; 5 AMC/polpa (g/g); 70 °C) após hidrólise em D ₂ SO ₄ /D ₂ O na região de 2 a 6 ppm.	124
Figura B-4 - Visão ampliada do Espectro de RMN ¹ H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 4 (2,5 min.; 5 AMC/polpa (g/g); 90 °C) após hidrólise em D ₂ SO ₄ /D ₂ O na região de 2 a 6 ppm.	125

Figura B-5 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 1 (7,5 min.; 2 AMC/polpa (g/g); 70 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.	126
Figura B-6 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 6 (7,5 min.; 2 AMC/polpa (g/g); 90 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.	127
Figura B-7 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 7 (7,5 min.; 5 AMC/polpa (g/g); 70 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.	128
Figura B-8 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 8 (7,5 min.; 5 AMC/polpa (g/g); 90 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.	129
Figura B-9 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 9 (5,00 min.; 3,5 AMC/polpa (g/g); 80 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.	130
Figura B-10 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 9 (5,00 min.; 3,5 AMC/polpa (g/g); 80 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.	131
Figura B-11 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 10 (5,00 min.; 3,5 AMC/polpa (g/g); 80 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.	132
Figura B-12 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 12 (5,00 min.; 3,5 AMC/polpa (g/g); 80 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.	133

LISTA DE TABELA

Tabela 1-1 - Composição química de biomassas lignocelulósicas (% massa seca).	29
Tabela 1-2 - Composição química do bagaço de malte.	37
Tabela 3-1 - Níveis das variáveis independentes codificadas e decodificadas estudadas no processo de branqueamento.....	59
Tabela 3-2 - Composição química do bagaço de malte e da polpa obtida após tratamento alcalino.	62
Tabela 3-3 - Resultados experimentais da caracterização das polpas após o branqueamento.	64
Tabela 3-4 - Análise de variância para o modelo de regressão polinomial ajustado aos dados experimentais em função do tempo e temperatura do processo e da quantidade de solução branqueadora utilizada.	64
Tabela 3-5 - Valores de temperatura inicial (T_i), final (T_f), de máxima degradação (T_{DTG}), percentagem de perda de massa da amostra (Δm) e resíduo de carbonização (RC) em cada estágio da decomposição térmica do BM, polpa e PB.....	77
Tabela 4-1 - Níveis das variáveis independentes estudadas no processo de carboximetilação.	90
Tabela 4-2 - Composição química do bagaço de malte, polpa e polpa branqueada e propriedades das polpas obtidas.	93
Tabela 4-3 - Resultados experimentais da determinação do GS, distribuição dos grupos carboximetila em C(2), C(3) e C(6) e rendimento reacional.....	97
Tabela 4-4 - Análise de variância para o modelo de regressão polinomial ajustado aos dados experimentais em função do tempo, proporção AMC/polpa e temperatura reacional.	98

LISTA DE ABREVIATURAS

a	Integral referente aos prótons metilênicos da carboximetila ($4 \text{ ppm} < \delta < 4,3\text{ppm}$)
ACP	Análise de Componentes Principais
ANOVA	Análise de variância
b	Integral referente aos 6 prótons ligados ao anel da unidade β -D-glicopiranosil ($3 < \delta < 4 \text{ ppm}$)
BM	Bagaço de malte
c	Integral referente ao próton do carbono C-1, no intervalo de 4,5 a 5,5 ppm.
C(2)	Carbono 2
C(3)	Carbono 3
C(6)	Carbono 6
CMC	Carboximetilcelulose
CP	Componentes principais
D	Função de desejabilidade
DR-X	Difração de raios-X
DTG	Termogravimetria derivativa
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GP	Grau de polimerização
GS	Grau de substituição
ICr	Índice de cristalinidade relativo
IMO	Irradiação por micro-ondas
m_a	Massa da amostra (g), base seca.
m_r	Massa de resíduo (g), base seca
PB	Polpa obtida nas melhores condições de processo branqueamento
PBM	Polpa resultante do tratamento alcalino do bagaço de malte
PC	Polpa celulósica
$R^2_{aj.}$	Coefficiente de determinação ajustado
RC	Resíduo de carbonização
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SICOBEBE	Sistema de Controle de Produção de Bebidas
TAPPI	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
T_{DTG}	Temperatura de taxa máxima de perda de massa na curva DTG

Tf	Temperatura final de perda de massa
TG	Análise termogravimétrica
Ti	Temperatura inicial de perda de massa
UAG	Unidade Anidroglicosídica
η	Viscosidade absoluta

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	22
CAPÍTULO 1 - RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS COMO FONTE DE CELULOSE E DERIVADOS DE CELULOSE: BAGAÇO DE MALTE	24
RESUMO	25
ABSTRACT	26
1 INTRODUÇÃO	27
2 COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	28
2.1 Celulose	29
2.2 Hemicelulose	32
2.3 Lignina	33
2.4 Extrativos e outros componentes.....	35
3 BAGAÇO DE MALTE: POTENCIAL FONTE DE CELULOSE	35
3.1 Composição química do bagaço de malte	37
3.2 Aplicações do bagaço de malte	38
4 OBTENÇÃO DE POLPA CELULÓSICA A PARTIR DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	38
4.1 Pré-tratamento.....	39
4.2 Polpação	39
4.3 Branqueamento.....	40
5 PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE CELULOSE	41
5.1 Reatividade da celulose.....	41
5.2 Carboximetilação da celulose	42
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
REFERÊNCIAS	44
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS	51

1	OBJETIVO GERAL	52
2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	52
CAPÍTULO 3 - EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLPA CELULÓSICA DO BAGAÇO DE MALTE		53
	RESUMO	54
	ABSTRACT.....	55
1	INTRODUÇÃO	56
2	MATERIAIS E MÉTODOS	58
2.1	Matéria-prima.....	58
2.2	Processo de polpação	58
2.3	Processo de branqueamento	58
2.4	Caracterizações físico-químicas	59
2.5	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .	60
2.6	Difratometria de raios X.....	60
2.7	Análise Térmica	60
2.8	Análise estatística.....	61
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
3.1	Análise estatística.....	65
3.2	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier TIR	73
3.3	Difração de raios-X.....	75
3.4	Análise térmica	76
4	CONCLUSÕES	78
	REFERÊNCIAS	78
CAPÍTULO 4 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE A PARTIR DO BAGAÇO DE MALTE EM REATOR MICRO-ONDAS		83
	RESUMO	84
	ABSTRACT.....	85

1	INTRODUÇÃO	86
2	MATERIAIS E MÉTODOS	88
2.1	Matéria-prima.....	88
2.2	Extração da polpa celulósica do bagaço de malte.....	88
2.3	Caracterização química do bagaço de malte e das polpas obtidas.....	89
2.4	Síntese e purificação da Carboximetilcelulose (CMC)	89
2.5	Caracterização da Carboximetilcelulose.....	90
2.5.1	<i>Determinação do GS e distribuição dos grupos carboximetila</i>	<i>90</i>
2.6	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .	91
2.7	Análise estatística.....	91
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
3.1	Extração da polpa celulósica do bagaço de malte.....	92
3.2	Carboximetilação da celulose	94
3.3	Distribuição dos grupos carboximetila nos carbonos C(2), C(3) e C(6)....	103
3.4	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	104
4	CONCLUSÕES	106
	REFERÊNCIAS	107
	CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES GERAIS.....	112
	ANEXO A – PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	114
1	UMIDADE	115
2	CINZAS	115
3	HOLOCELULOSE	115
4	CELULOSE.....	116
5	A-CELULOSE.....	116
6	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA.....	117
6.1	Lignina Klason insolúvel	117

6.2	Lignina Klason solúvel.....	117
7	DETERMINAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DAS POLPAS	118
8	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS POLPAS	119
	REFERÊNCIAS	120
	ANEXO B – ESPECTROS DE RMN H ¹	121

INTRODUÇÃO GERAL

Devido ao crescente aumento da poluição ambiental, alternativas para minimizá-la são necessárias. No Brasil, a agroindústria gera uma enorme quantidade de resíduos lignocelulósicos, tornando necessárias pesquisas para a conversão destes resíduos em materiais com maior valor agregado. O aumento do consumo de celulose, principalmente pelas indústrias têxtil, farmacêutica, de papel e embalagens, requer, cada vez mais, a busca de novas matérias primas como alternativa às fontes convencionais de celulose. Neste sentido, identificar matérias-primas alternativas de baixo custo, alta produtividade e baixo impacto ambiental, a exemplo dos resíduos agroindustriais, pode representar um grande passo para suprir a demanda por celulose.

O processo de produção de cerveja, por exemplo, gera grande quantidade de resíduos sólidos, sendo que o bagaço de malte (BM) corresponde a 85% desse material. O BM é constituído basicamente por celulose, hemicelulose, lignina e proteínas. Apesar de ser obtido em grande quantidade e apresentar composição rica em celulose, entre outros compostos, pequena parte desse resíduo é empregada como ração animal e o restante descartado no meio ambiente. Sendo assim, surge a necessidade de estudos que visem buscar formas economicamente viáveis de utilizar o BM, como a produção de polpa celulósica, por exemplo.

Para a obtenção de polpas celulósicas (PC) é necessário o emprego de tratamentos físicos e químicos para promover desmembramento do complexo lignina-celulose-hemicelulose e separar a celulose. Polpas celulósicas apresentam várias aplicações, tais como a produção de papel e derivados de celulose como a carboximetilcelulose. Em ambas as aplicações, os tratamentos empregados devem propiciar a obtenção de PC com elevados teores de celulose e baixas quantidades de constituintes não celulósicos (principalmente lignina e hemicelulose) sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas da polpa.

Estudos de extração de celulose apresentam-se como uma alternativa alinhada com os princípios econômicos e ambientais da sustentabilidade, podendo contribuir para o aumento da competitividade de empresas que usam nos seus processos materiais vegetais e se deparam com a grande geração de resíduos lignocelulósicos. Frente a esse problema, a delimitação do tema desta dissertação é o aproveitamento do bagaço de malte para produção de polpa celulósica e seu emprego na síntese de carboximetilcelulose.

Para uma melhor organização dos assuntos tratados neste estudo, o mesmo foi dividido em cinco capítulos. No primeiro capítulo encontra-se a fundamentação teórica e

revisão bibliográfica que aborda os principais aspectos relacionados à composição da biomassa lignocelulósica, geração e potencialidades do bagaço de malte, processos de pré-tratamento, polpação e branqueamento empregados na obtenção de polpa celulósica e, por fim, a síntese e propriedades da carboximetilcelulose. No segundo capítulo, são apresentados o objetivo geral e os específicos do presente trabalho.

O terceiro capítulo trata a respeito da caracterização química do bagaço de malte e da extração e caracterização de polpa celulósica a partir desse resíduo. Já o quarto capítulo trata do desenvolvimento de metodologia alternativa em reator micro-ondas para produção de carboximetilcelulose utilizando como matéria-prima a polpa celulósica extraída do bagaço de malte. No final de cada capítulo, são apresentadas as conclusões parciais. No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões, destacando-se os resultados mais relevantes, sendo confrontados os objetivos propostos e os resultados alcançados.

1. CAPÍTULO 1

RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS COMO FONTE DE CELULOSE E DERIVADOS DE CELULOSE: BAGAÇO DE MALTE

RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS COMO FONTE DE CELULOSE E DERIVADOS DE CELULOSE: BAGAÇO DE MALTE

RESUMO

A agroindústria é responsável por gerar inúmeras fontes de biomassa que não são adequadamente aproveitadas, dentre os quais, alguns materiais lignocelulósicos, como o bagaço de malte, principal resíduo do processo de produção de cerveja. Atualmente, há grande interesse da sociedade e das indústrias na utilização de recursos renováveis. Por isso, estão sendo cada vez mais estudados métodos que utilizam resíduos como o bagaço de malte para obtenção de produtos químicos de maior valor agregado, como polpas celulósicas, por exemplo. Essas polpas apresentam várias aplicações, tais como a produção de papel e derivados de celulose. O objetivo desta revisão é abordar os principais aspectos relacionados à composição química da biomassa lignocelulósica e sua aplicação na produção de polpa, enfatizando a geração e potencialidades do bagaço de malte. Por fim, uma breve discussão sobre o processo de síntese de derivados de celulose é realizada dando enfoque à produção de carboximetilcelulose.

PALAVRAS-CHAVE: *Hordeum vulgare*, produção de polpa celulósica, carboximetilação da celulose.

LIGNOCELLULOSIC WASTES AS A SOURCE OF CELLULOSE AND CELLULOSE DERIVATIVES: BREWER'S SPENT GRAIN

ABSTRACT

The agroindustry is responsible for generating numerous sources of biomass that are not properly exploited, among them, some lignocellulosic materials such as BSG, main residue of the brewing process. Currently, there is great interest of society and industries in the use of renewable resources. So, are being increasingly studied methods which use waste as spent grain to obtain chemicals with higher added value, such as pulps, for example. These pulps have various applications such as the production of paper and cellulose derivatives. The aim of this review is to discuss the main aspects related the chemical composition of lignocellulosic biomass and its application in the production of pulp, emphasizing the generation and potentialities of brewer's spent grain. Finally, a brief discussion of the process of synthesis of cellulose derivatives is performed by focusing on production of carboxymethylcellulose.

KEYWORDS: *Hordeum vulgare*, pulp production, carboxymethylation of cellulose.

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos lignocelulósicos constituem uma das mais promissoras fontes de matéria-prima renovável, abundante e disponível para o reforço e manutenção das sociedades industriais e desenvolvimento de uma economia global sustentável (NIGAM; GUPTA; ANTHWAL, 2009). Grandes quantidades de materiais lignocelulósicos são produzidas em todo mundo, sendo a agroindústria a maior produtora desse tipo de material (FORSTER-CARNEIRO *et al.*, 2013).

Somente no Brasil, estima-se que a agroindústria de milho, cana-de-açúcar, arroz, mandioca, trigo, citrus e coco juntas gerem em torno de 597 milhões de toneladas de resíduos por ano (FERREIRA-LEITAO *et al.*, 2010). Outro material produzido em grande quantidade no Brasil é o bagaço de malte que representa 85% dos subprodutos sólidos gerados no processo de fabricação de cerveja que, apenas no ano de 2012, corresponde a uma produção em torno de 2,6 milhões de toneladas de bagaço seco (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006; SICOBE, 2013).

A biomassa lignocelulósica é constituída basicamente por três principais frações poliméricas: celulose, hemicelulose e lignina (Figura 1-1) (BARAKAT; VRIES; ROUAU, 2013). De forma geral, a celulose encontra-se em maiores proporções, seguida da hemicelulose e, por fim, da lignina. Outros componentes como pectinas, compostos inorgânicos, proteínas e extrativos (ceras e lipídeos, por exemplo) são encontrados em menor quantidade (BRANDT *et al.*, 2013).

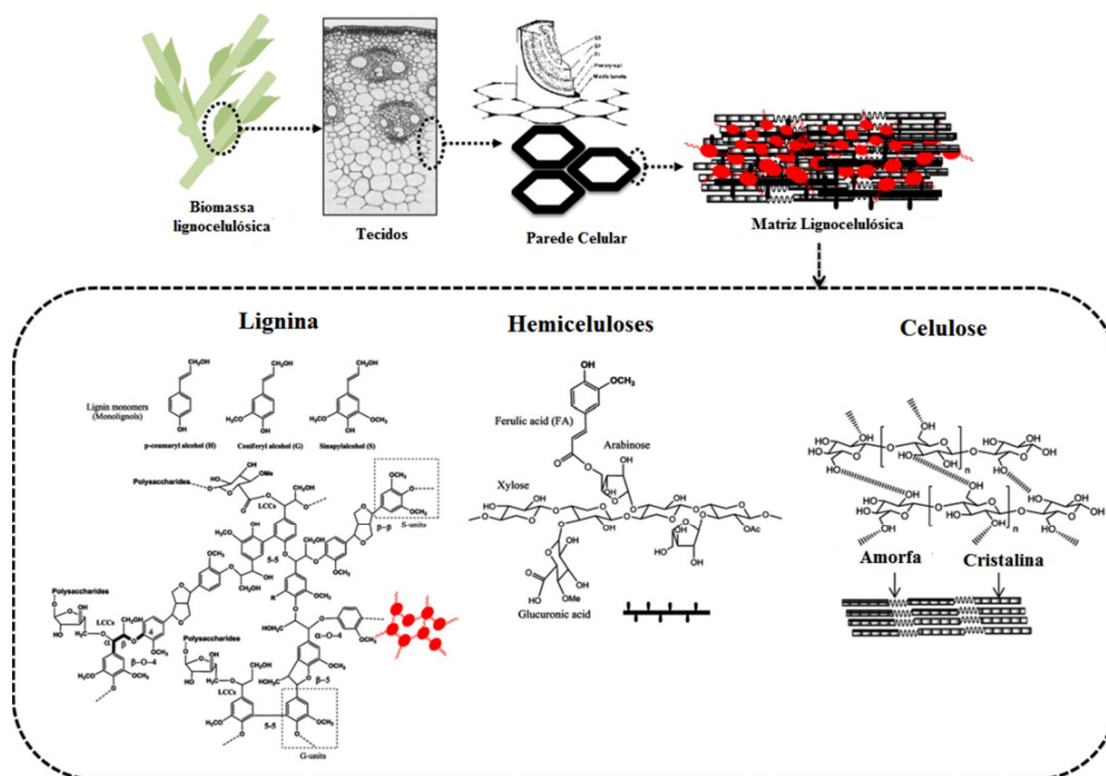
Atualmente as formas mais adotadas para a eliminação dos resíduos lignocelulósicos incluem a deposição em aterro, incineração e alimentação de animais (LIGUORI; AMORE; FARACO, 2013). A utilização desses resíduos como fonte de matéria-prima para a produção de biocombustíveis, energia, produção de enzimas, produtos químicos, celulose, alimentos e compósitos poliméricos, é vantajosa tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, pois além de agregar valor a produtos antes descartados, previne a contaminação do meio-ambiente (IQBAL; KYAZZE; KESHAVARZ, 2013).

A extração e obtenção de derivados de celulose a partir de resíduos lignocelulósicos tem recebido a atenção de inúmeros pesquisadores nos últimos anos (SINGH, R.; SINGH, 2013; RAGHEB *et al.*, 2012; CHENG; BISWAS, 2011; RUZENE *et al.*, 2007). Um dos principais derivados obtidos é a carboximetilcelulose, um éter de celulose que possui grande aplicação nas indústrias alimentícia, farmacêutica, têxtil e de papel. Estudos com sabugo de milho (SINGH, R.; SINGH, 2013), palha de arroz (RAGHEB *et al.*, 2012), casca da semente

de algodão (CHENG; BISWAS, 2011), bagaço de cana-de-açúcar (RUZENE *et al.*, 2007), dentre outros resíduos, visando a obtenção de polpa celulósica e posterior carboximetilação foram realizados.

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo abordar os principais aspectos teóricos relacionados à composição da biomassa lignocelulósica, geração e potencialidades do bagaço de malte, além da extração e carboximetilação de celulose.

Figura 1-1 - Composição, estrutura e organização da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptada de Barakat; Vries; Rouau (2013).

2 COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

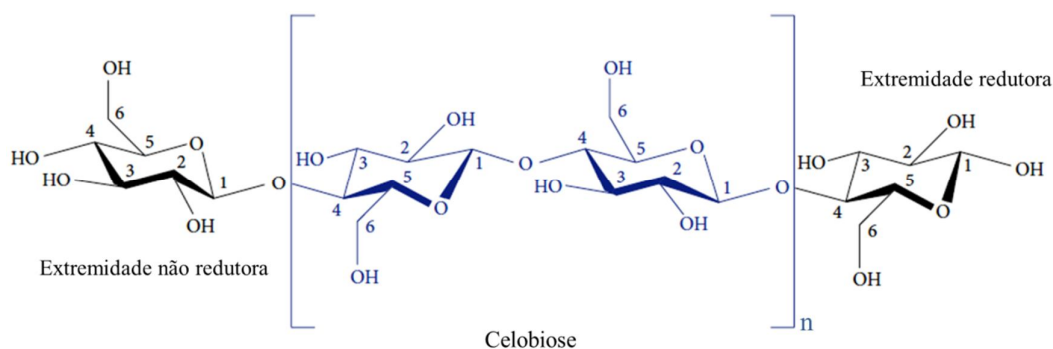
Os principais componentes da biomassa lignocelulósica são celulose, hemicelulose e lignina. Outros componentes são encontrados em menor quantidade como compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos (pectinas, resinas e gorduras, entre outros) (SILVA *et al.*, 2009). Esta composição química varia em função do tipo de biomassa, como mostrado pelos exemplos apresentados na Tabela 1-1, em que o percentual de celulose varia entre 36 e 42%, seguido de 10,20 a 35,50% de hemicelulose e 2,80 a 23,13 % de lignina.

Tabela 1-1 - Composição química de biomassas lignocelulósicas (% massa seca).

Biomassa lignocelulósica	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referências
Palha de milho	38,00	26,00	19,00	Zhu; Lee; Elander (2005)
Espiga de milho	36,75	29,98	23,13	Sánchez et al. (2013)
Palha de arroz	39,63	35,50	13,92	El-Kassas; Mourad (2013)
Bagaço de cana	42,00	25,00	20,00	Kim; Day (2011)
Palha de cevada	38,00	21,90	17,30	Kim et al.(2013)
Palha de trigo	36,50	30,70	17,70	Del Río; Prinsen; Gutiérrez (2013)
Casca de soja	38,40	10,20	2,80	Mielenz; Bardsley; Wyman (2009)

2.1 Celulose

A celulose é o polímero natural de maior ocorrência no mundo (BRANDT *et al.* 2013; LAVOINE *et al.*, 2012). A Figura 1-2 representa a estrutura da celulose que é constituída por unidades de monossacarídeo β -D-glicopiranoose, unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 $\rightarrow$ 4), que se formam pela condensação de duas unidades de β -D-glicopiranoose, com a eliminação de uma molécula de água, entre as hidroxilas dos carbonos 1 e 4 (IOELOVICH, 2008; KLEMM *et al.*, 2005). As unidades que formam a cadeia de celulose são chamadas de unidades anidroglicosídicas (UAG), e a unidade repetitiva de celobiose (LAVOINE *et al.*, 2012).

Figura 1-2 - Estrutura da celulose.

Fonte: Adaptado de LAVOINE et al. (2012).

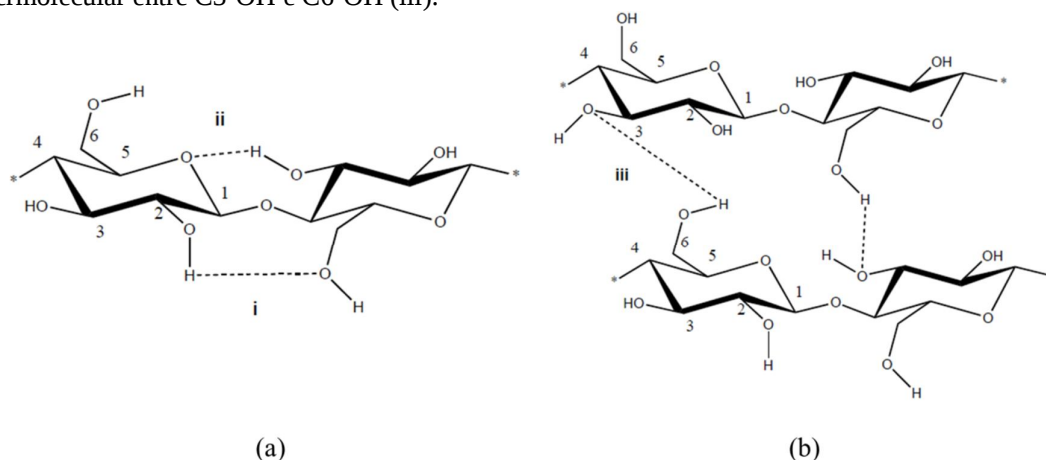
O comprimento da cadeia celulósica é expresso pelo grau de polimerização (GP) e corresponde ao número de unidades anidroglicosídicas presentes na estrutura polimérica (KLEMM *et al.*, 2005). O grau de polimerização varia com a origem e o tipo de tratamento

sofrido pelo material lignocelulósico, apresentando valor entre 100 e 10.000 (HALLAC; RAGAUSKAS, 2011).

Na molécula de celulose, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxila livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente (Figura 1-2). O grupo -OH ligado ao C1 (resultante da formação do anel por uma ligação hemiacetal intramolecular) no final da cadeia de celulose tem propriedades redutoras, enquanto o grupo -OH ligado ao C4 na outra extremidade é uma hidroxila alcoólica, portanto, não redutora (CHAMI KHAZRAJI; ROBERT, 2013).

Os anéis de β -D-glicopirranose adotam a conformação mais estável na forma de cadeira e, como consequência, os grupos hidroxila ficam na posição equatorial, enquanto os átomos de hidrogênio ficam na posição axial (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). Essa estrutura é estabilizada através de ligações de hidrogênio intra e intermolecular, conforme exemplo representado na Figura 1-3.

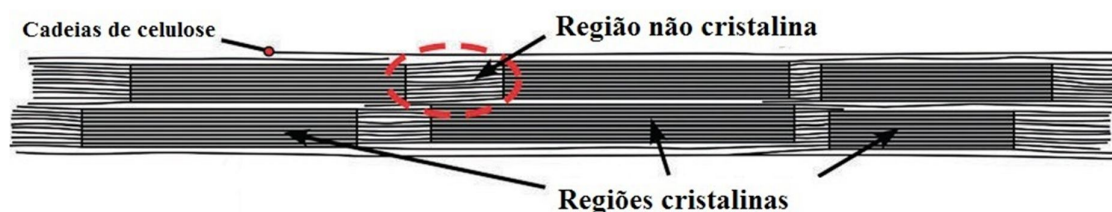
Figura 1-3 - Ligações de hidrogênio na molécula de celulose: (a) ligação de hidrogênio intramolecular entre C2-OH e C6-OH (i) e C3-OH com oxigênio endocíclico (ii); (b) ligação de hidrogênio intermolecular entre C3-OH e C6-OH (iii).



Fonte: Adaptada de Pinkert; Marsh; Pang (2010).

As ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, estas, por sua vez, se agregam em fibrilas mais espessas (MOON *et al.*, 2011). As microfibrilas são constituídas de regiões ordenadas tridimensionalmente (cristalinos) que se alternam a regiões desordenadas (regiões não cristalinas), como apresentado na Figura 1-4 (KLEMM *et al.*, 2005; MOON *et al.*, 2011). A estrutura e distribuição desses domínios cristalinos e amorfos estão relacionadas com a origem da celulose (NISHIYAMA, 2009).

Figura 1-4 - Representação esquemática das regiões cristalinas e não cristalinas da microfibrila de celulose.



Fonte: Adaptada de Moon *et al.* (2011).

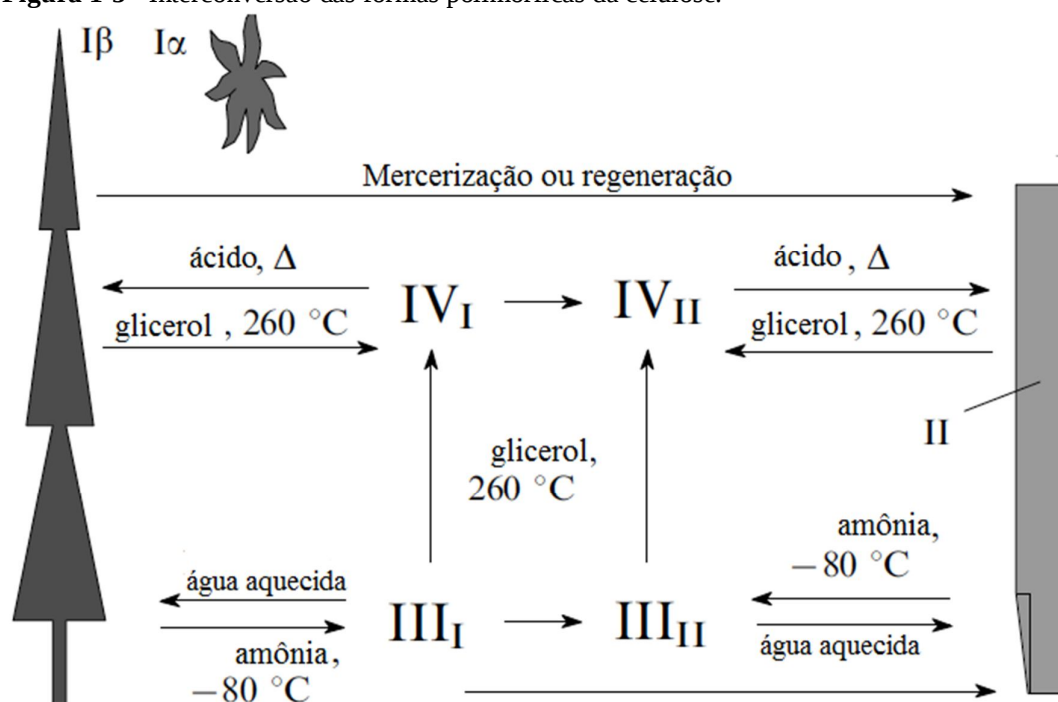
A celulose pode ser encontrada em seis formas cristalinas: I, II, III₁, III₂, IV₁ e IV₂, dentre as quais, as que ocorrem mais frequentemente são a celulose I e II. A forma natural da celulose, denominada de celulose I ou celulose nativa, é a mais abundante, apresentando duas formas cristalinas distintas, celulose Ia (prevalente em celulose de algas e bactérias) e Ib (predominante em celulose de plantas superiores) (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

A celulose do tipo II pode ser obtida pela conversão da celulose I através da aplicação dos processos de regeneração e mercerização (KOVALENKO, 2010). O processo de regeneração consiste na dissolução da celulose em um solvente apropriado seguida pelo processo de precipitação em água (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). A mercerização envolve um intumescimento intracristalino da celulose em soluções aquosas concentradas de hidróxido de sódio seguido de lavagem e recristalização (YUE *et al.*, 2012).

O resfriamento com amônia líquida a -80 °C leva a obtenção da forma da celulose III, sendo que partir da celulose I se obtém a III₁ e a partir da celulose II a forma III₂. Esses polimorfos podem ser convertidos à forma de partida pelo tratamento com água aquecida (KOVALENKO, 2010; LEE *et al.*, 2013; UTO *et al.*, 2013).

Quando a celulose I, II ou III é tratada a altas temperaturas em glicerol, esta é transformada em celulose IV. Novamente, dois tipos existem: celulose IV₁, obtida a partir da celulose I ou III₁; celulose IV₂, obtida da celulose II ou III₂. A celulose IV pode ser convertida a celulose I e II através de tratamento com ácidos (ácido fosfórico, por exemplo) sob aquecimento (KOVALENKO, 2010). As transições entre os polimorfos da celulose estão representadas na Figura 1-5.

Figura 1-5 - Interconversão das formas polimórficas da celulose.

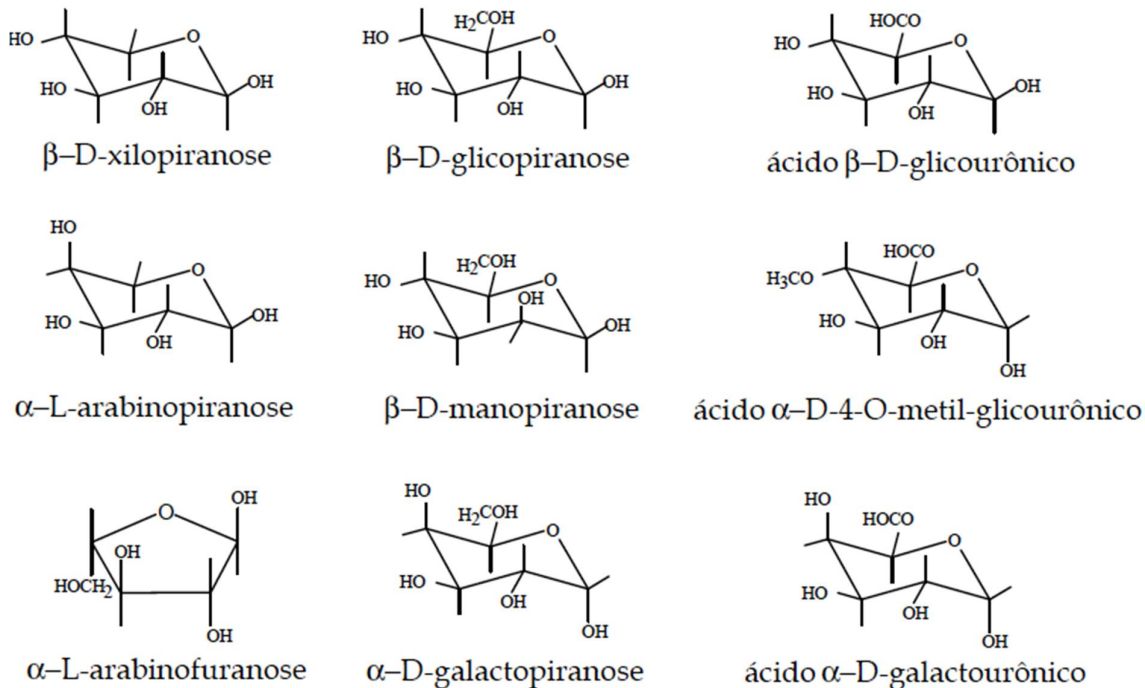


Fonte: Adaptada de Kovalenko (2010).

2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um grupo de polissacarídeos formado por β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glicose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glicourônico, ácido β -D-galactourônico e ácido α -D-4-metilglicourônico em quantidades que variam conforme a origem botânica e geográfica da biomassa (PAULY *et al.*, 2013; PENG *et al.*, 2012). As unidades mais abundantes na hemicelulose são, em geral, a xilose e manose (PAULY *et al.*, 2013). Na Figura 1-6 estão apresentados a estrutura dos principais monômeros da hemicelulose.

Figura 1-6 - Exemplos de monômeros da hemicelulose.

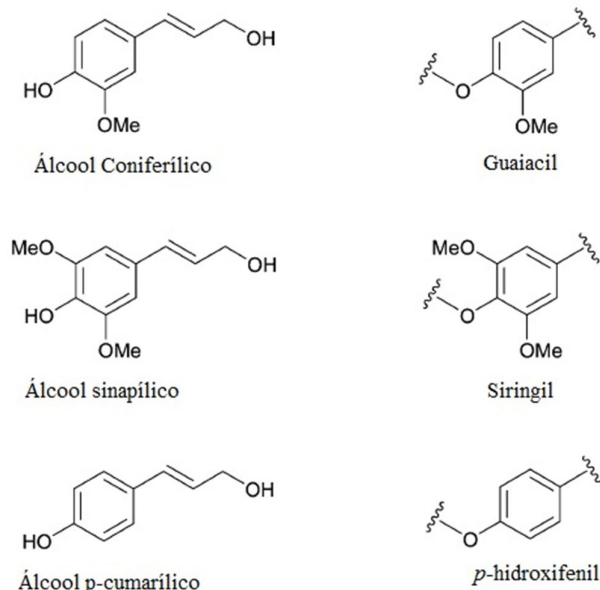


Fonte: Autoria própria.

A estrutura da hemicelulose apresenta ramificações e cadeias laterais que possibilitam melhor interação com outros componentes da parede celular como a celulose, proteínas, lignina e compostos fenólicos através de ligações covalentes, ligações de hidrogênio e por interações iônicas (BARAKAT; VRIES; ROUAU, 2013; PENG, F. *et al.*, 2012). A hemicelulose é bastante hidrofílica, apresenta grau de polimerização variando entre 80 a 200 e possui natureza altamente amorfa (SILVA *et al.*, 2009).

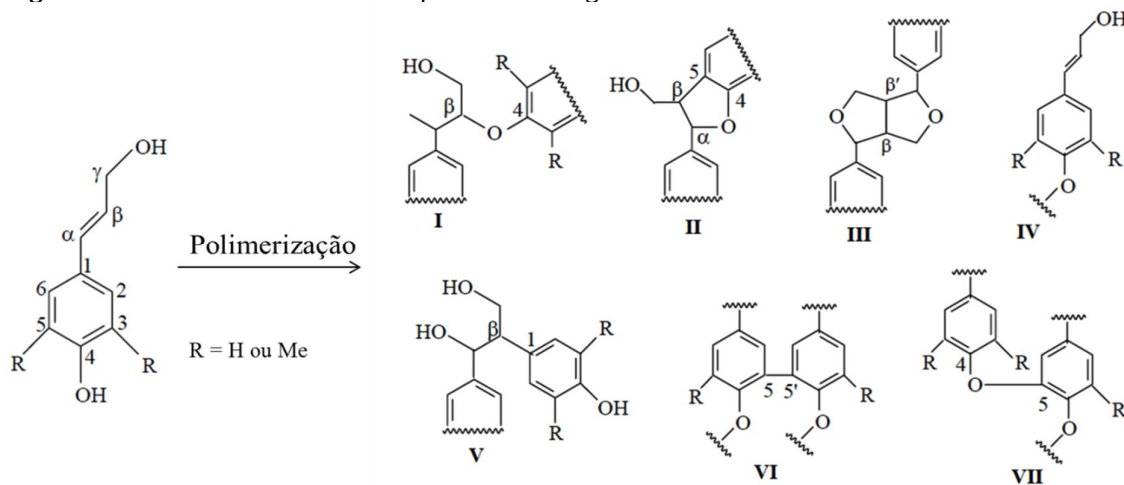
2.3 Lignina

A lignina é um termo genérico para um grupo grande de polímeros aromáticos resultante do acoplamento oxidativo combinatório de 4-hidroxifenilpropanóides (VANHOLME *et al.*, 2010). Os principais precursores da lignina são três unidades de monolignóis: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool *p*-cumarílico, que na estrutura do polímero de lignina recebem a denominação de subunidades guaiacil, siringil e *p*-hidroxifenil, respectivamente (Figura 1-7) (DAVIN; LEWIS, 2005).

Figura 1-7 - Precursores e subunidades do polímero de lignina.

Fonte: Adaptado de BRANDT et al. (2013).

Durante o processo de lignificação, vários tipos de ligações entre as unidades monolignóis são estabelecidas para formar a complexa estrutura polimérica amorfa da lignina, sendo as mais frequentes, conforme exemplos apresentados na Figura 1-8, as que dão origem às subunidades β -aril-éter (I: β -O-4, II: β -5 e α -O-4; V: β -1); subunidades aquilas (III: β - β'); grupos terminais (IV: álcoois cinamílicos); subunidades bifenila (VI: 5-5') e subunidades diaril-éter (VII: 5-O-4) (KURODA; NAKAGAWA-IZUMI, 2005).

Figura 1-8 - Subunidades estruturais presentes em ligninas.

Fonte: Adaptado de Kuroda e Nakagawa-Izumi (2005).

A composição da lignina varia de uma espécie para outra, sendo que o álcool *p*-cumarílico é o precursor menos abundante de ligninas de angiospermas e gimnospermas; o

álcool coniferílico é o precursor dominante de ligninas de gimnospermas e os álcoois coniferílico e sinapílico são precursores de ligninas de angiospermas (RALPH *et al.*, 2004).

A lignina está sempre associada com carboidratos (em particular com hemiceluloses) através de ligações covalentes em dois locais: no carbono α e no C-4 do anel de benzeno, sendo que esse tipo de interação dá origem ao complexo lignina-carboidrato (BURANOV; MAZZA, 2008). Em plantas herbáceas, os ácidos *p*-cumárico e ácido ferúlico estão ligados à lignina e hemicelulose através de ligações éster e éter formando complexos lignina/fenólicos – carboidrato (SUN *et al.*, 2002). Devido a essa natureza química da lignina, é muito difícil obter esse polímero na forma pura (BURANOV; MAZZA, 2008).

2.4 Extrativos e outros componentes

Extrativos são substâncias orgânicas extrínsecas, ou seja, não fazem parte da parede celular dos materiais lignocelulósicos. Além disso, os extrativos podem ser separados da biomassa utilizando diversos solventes. Substâncias como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros, são exemplos de extrativos presentes em alguns tipos de biomassa lignocelulósica (SILVA *et al.*, 2009).

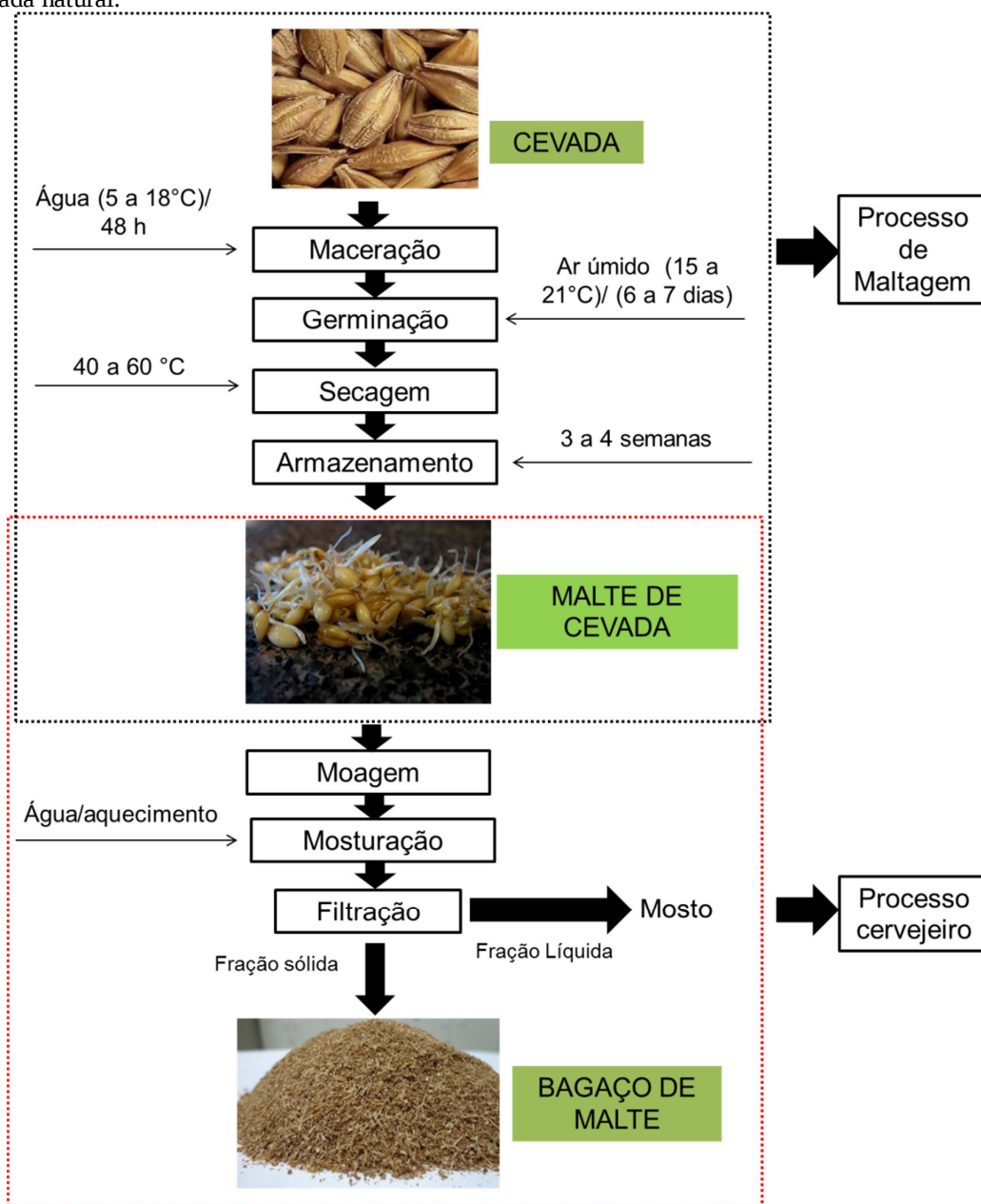
Constituintes inorgânicos também são encontrados na biomassa lignocelulósica. Espécies metálicas de metais alcalinos e alcalino terrosos, tais como potássio, cálcio, e magnésio são as mais encontradas. Contudo, o percentual desses metais geralmente é inferior a 1% da biomassa lignocelulósica (EOM *et al.*, 2011).

3 BAGAÇO DE MALTE: POTENCIAL FONTE DE CELULOSE

O bagaço de malte (BM) é o principal resíduo sólido do processo de produção de cerveja (XIOS; CHRISTAKOPOULOS, 2012). O esquema simplificado de obtenção do bagaço de malte a partir da cevada está representado na Figura 1-9. Inicialmente os grãos limpos de cevada são submetidos à maceração seguida pelos processos de germinação e moagem, sendo o conjunto dessas três etapas denominado malteação. Na maceração, a cevada é colocada em água por 48 h a temperatura entre 5 e 18 °C até alcançar entre 42 e 48% de umidade para induzir a germinação dos grãos. O material resultante dessa etapa passa pelo processo germinação sob fluxo de ar úmido em condições controladas de temperatura (15 a 21 °C), sendo formadas e ativadas as principais enzimas do malte, tais como amilases, proteases e glucanases. Posteriormente a semente germinada (malte de cevada) é submetida à secagem

em temperatura entre 40 a 60°C até obter um teor de umidade de 4 a 5% para evitar contaminação microbológica e desenvolver o sabor característico do malte. Por fim, o malte é armazenado em silos durante 3 a 4 semanas para homogeneizar seu teor de umidade (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006).

Figura 1-9 - Representação esquemática do processo de obtenção do bagaço de malte (BM) a partir da cevada natural.



Fonte: Adaptado de Mussatto, Dragone e Roberto (2006).

O malte de cevada obtido é moído por esmagamento entre rolos e submetido à mosturação, que consiste na imersão do material em água e aquecimento em vários níveis de

temperatura. Nessa operação, principalmente o amido é hidrolisado formando açúcares fermentescíveis como maltose, glicose e maltotrioses, além de dextrinas, que são açúcares não fermentáveis. Ao final da mosturação procede-se à filtração do mosto, por gravidade, através do resíduo sólido que forma uma cama no fundo da dorna (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006; XIROS; CHRISTAKOPOULOS, 2012). A fração líquida (mosto) segue o processo cervejeiro e a fração residual sólida obtida após esse estágio é conhecida como bagaço de malte (XIROS; CHRISTAKOPOULOS, 2012).

Os processos atualmente empregados geram entre 15 e 20 kg de BM a cada 100 litros de cerveja produzida, o que resulta em uma produção mundial anual de mais de 34 milhões de toneladas de bagaço úmido (8,5 milhões de bagaço seco) (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006; XIROS; CHRISTAKOPOULOS, 2012).

3.1 Composição química do bagaço de malte

O bagaço de malte consiste em mistura complexa de casca de grãos de cevada, frações do pericarpo e fragmentos do endosperma (FORSSELL *et al.*, 2008). A composição química deste resíduo varia de acordo com a variedade de cevada, o tempo da colheita, as condições de maltagem e mosturação, bem como a qualidade e tipo de adjuntos adicionados no processo de fabricação de cerveja (XIROS; CHRISTAKOPOULOS, 2012).

A Tabela 1-2 mostra a porcentagem em massa seca dos principais componentes encontrados no bagaço de malte. Como pode ser observado na Tabela 1-2, apesar de o bagaço de malte apresentar variações em sua composição química, ele é constituído principalmente de celulose (16,80 – 21,73 %), hemicelulose (15,18 – 28,40%), lignina (19,30 – 27,80%), proteínas (22,80 – 39,08%), cinzas (2,21 – 4,60%) e lipídeos (10,51 – 11,00%).

Tabela 1-2 - Composição química do bagaço de malte.

Componentes*	Mussatto; Rocha; Roberto (2008)	Niemi <i>et al.</i> (2012)	Pires <i>et al.</i> (2012)	Meneses <i>et al.</i> (2013)
Celulose	16,80	n.d.	20,97	21,73
Hemicelulose	28,40	n.d.	15,18	19,27
Lignina	27,80	19,30	25,62	19,40
Proteínas	n.d.	22,80	39,08	24,69
Cinzas	4,60	4,70	2,21	4,18
Extrativos	n.d.	n.d.	nd.	10,73
Lipídeos	n.d.	11,00	10,51	nd.

*Porcentagem em massa seca; n.d. = não determinado.

3.2 Aplicações do bagaço de malte

O bagaço de malte é obtido em grandes quantidades durante o ano todo e apresenta composição química rica em celulose, hemicelulose e lignina, entre outros compostos, porém é pouco aproveitado sendo seu principal emprego como ração animal (NIEMI *et al.*, 2013).

Nos últimos anos diversos trabalhos visando o emprego e valorização do bagaço de malte foram realizados. Alguns estudos avaliaram a adição deste material na alimentação humana, como na manufatura de pães (STEINMACHER *et al.*, 2012; WATERS *et al.*, 2012), biscoitos (KTENIOUDAKI, A *et al.*, 2012), produção de farinha extrusada (SANTOS *et al.*, 2012), produção de *snacks* (STOJCESKA *et al.*, 2009) e salsichas (ÖZVURAL *et al.*, 2009).

Outros trabalhos avaliaram o emprego do bagaço de malte como biossorvente para a remoção de corantes têxteis de soluções aquosas (CONTRERAS; SEPÚLVEDA; PALMA, 2012) e na produção de carvão ativado (LOREDO-CANCINO *et al.*, 2013).

Recentemente alguns trabalhos têm avaliado a possibilidade de emprego do bagaço de malte em processos biotecnológicos como substrato para cultivo de micro-organismos (DO NASCIMENTO; ALVES JUNIOR; COELHO, 2011) ou para a produção de enzimas (HASHEMI *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2012).

A análise da composição química apresentada no item anterior permite concluir que o bagaço de malte pode ser considerado uma potencial fonte de celulose. Mussatto; Rocha e Roberto, (2008) obtiveram polpa celulósica a partir do bagaço de malte visando aplicação na indústria de papel. No entanto, o bagaço de malte ainda é pouco explorado para esse fim.

4 OBTENÇÃO DE POLPA CELULÓSICA A PARTIR DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A obtenção de celulose a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose. Isto é realizado por meio do desmembramento do complexo lignina-celulose-hemicelulose por técnicas de pré-tratamento seguidas do processo de polpação.

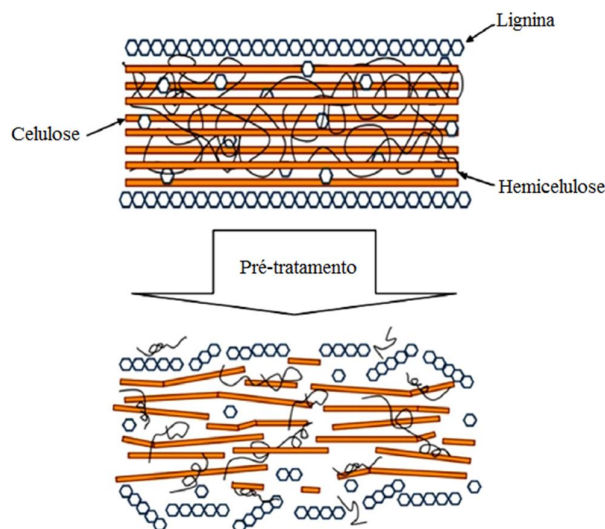
Em geral, as polpas de celulose resultantes da polpação apresentam coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir maiores níveis de alvura e pureza, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas da polpa de celulose (ZHANG, X.; TU; PAICE, 2011).

4.1 Pré-tratamento

Diversas estratégias para a conversão de materiais lignocelulósicos em polpa celulósica têm sido demonstradas em escala laboratorial e piloto. O conceito geral envolve pré-tratar a matéria bruta para, então, submetê-la à polpação e, dependendo do grau de pureza da polpa desejado, uma etapa adicional de branqueamento é necessária.

A etapa de pré-tratamento (Figura 1-10) tem por finalidades alterar ou remover a hemicelulose e/ou a lignina e aumentar a área superficial, o que facilita a difusão e impregnação dos agentes químicos utilizados nas etapas subsequentes (polpação e branqueamento) resultando em maior remoção de constituintes não celulósicos (HAGHIGHI MOOD *et al.*, 2013).

Figura 1-10 - Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Haghighi Mood *et al.* (2013).

Existem vários métodos de pré-tratamento, incluindo o pré-tratamento físico (moagem, micro-ondas e extrusão), químico (alcalino e ácido), físico-químico (explosão a vapor, tratamento hidrotérmico e oxidação úmida), biológicos ou uma combinação de todos esses (HAGHIGHI MOOD *et al.*, 2013). A escolha do método dependerá do grau de separação requerido e do fim proposto.

4.2 Polpação

Na polpação a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra lignocelulósica. Existem vários tipos de polpação, sendo que os mais conhecidos e utilizados

são: Kraft, polpação soda, soda/antraquinona e sulfito (BAJPAI, 2005; DE LA TORRE *et al.*, 2013; ZHANG, X.; TU; PAICE, 2011).

O processo de produção de polpa celulósica mais difundido é o processo químico *Kraft*, que envolve o cozimento da matéria-prima com uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio, utilizando temperaturas entre 160 e 180 °C (BAJPAI, 2005; KRINGSTAD; LINDSTROEM, 1984). Este processo possibilita a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica, principalmente por meio das reações de clivagens das ligações α -aril éter e β -aril éter feitas pelos ânions hidróxido e hidroxissulfeto que clivam a macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino (BAJPAI, 2005).

Outro processo muito utilizado é polpação soda que consiste no cozimento da matéria-prima com solução de hidróxido de sódio somente ou com adição de um agente químico (antraquinona, por exemplo), sendo mais aplicado na produção de polpa a partir de fontes não convencionais de celulose (BAJPAI, 2005).

Inúmeros processos de polpação alternativos têm sido estudados. Dentre eles, um dos mais promissores é o processo organossolve no qual se utiliza solventes orgânicos em associação com quantidades variáveis de água. Os solventes mais utilizados são alcoóis, aldeídos, cetonas, fenóis, éteres, ácidos carboxílicos, tiocompostos e aminas (DE LA TORRE *et al.*, 2013).

4.3 Branqueamento

Após a polpação química a polpa celulósica apresenta uma coloração marrom, por conter ainda lignina residual, estruturas cromóforas e extrativos residuais. O principal objetivo do branqueamento é eliminar os grupos cromóforos associados à lignina presente na polpa. Isso é alcançado através da remoção da lignina residual ou por meio da destruição da estrutura aromática da lignina (ZHANG, X.; TU; PAICE, 2011).

Os processos convencionais de branqueamento de polpas celulósicas envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), geralmente em uma série de etapas, dependendo do grau de alvura desejado (REQUEJO *et al.*, 2012). O dióxido de cloro pode ser utilizado para a maioria das polpas celulósicas, em que alvura elevada e boas propriedades mecânicas são exigidas. Além disso, pressões ambientais quanto ao emprego de gás cloro (Cl₂) favorecem o maior uso do dióxido

de cloro. O dióxido de cloro (ClO_2) é um agente eletrofílico que ataca, preferencialmente, os anéis aromáticos da estrutura da lignina (AZEVEDO, 2011).

Sequências de branqueamento totalmente livres de cloro (*Total Chlorine-Free*, TCF) estão sendo desenvolvidas e utilizadas na indústria de polpa. Porém, a obtenção de alvuras elevadas e bons índices de deslignificação requer a utilização de fortes agentes oxidantes, tais como oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio, entre outros, que podem reduzir as propriedades mecânicas das polpas (REQUEJO *et al.*, 2012; ZHANG, X.; TU; PAICE, 2011).

5 PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE CELULOSE

A modificação química da celulose aumenta a gama de aplicações desse polímero e incluem reações como esterificação, eterificação, entrecruzamento intermolecular, dentre outras (VARSHNEY; NAITHANI, 2011). Os derivados de celulose mais importantes são os ésteres (acetato de celulose, propionato acetato de celulose e butirato acetato de celulose) e éteres de celulose (metilcelulose, hidroxietilcelulose e carboximetilcelulose) (FOX *et al.*, 2011; HEINZE, T; LIEBERT, 2001).

A polpa celulósica utilizada para produção de derivados de celulose deve apresentar elevados teores de celulose e baixos teores de lignina e hemicelulose além de alto grau de polimerização (DA CRUZ *et al.*, 2011; DAPÍA; SANTOS; PARAJO, 2003; VISMARA *et al.*, 2009).

5.1 Reatividade da celulose

A reatividade da celulose é governada pela sua estrutura química, assim como pelos arranjos que geram a estrutura supramolecular. Esta é responsável por algumas das propriedades da celulose, como pelo fato da fração de grupos hidroxila disponível para interagir com a água e muitos solventes orgânicos ser limitada, a ponto de tornar a celulose insolúvel neste meio, apesar de sua polaridade (KLEMM *et al.*, 2005). Essa propriedade constitui um obstáculo para a utilização de celulose em muitas aplicações industriais (RICHARDSON; GORTON, 2003).

A celulose contém 31,48% em massa de grupos hidroxila (um primário e dois secundários por UAG). A reatividade destes grupos hidroxila varia de acordo com o meio de reação em que a funcionalização é feita. Por exemplo, a ordem de reatividade das hidroxilas na eterificação realizada em meio alcalino é $2 > 6 > 3$. O tipo, a distribuição e uniformidade dos grupos substituintes determinam as propriedades dos derivados de celulose e o número médio

de grupos hidroxila substituído é denominado grau de substituição (GS), que apresenta valor entre zero e três (VARSHNEY; NAITHANI, 2011).

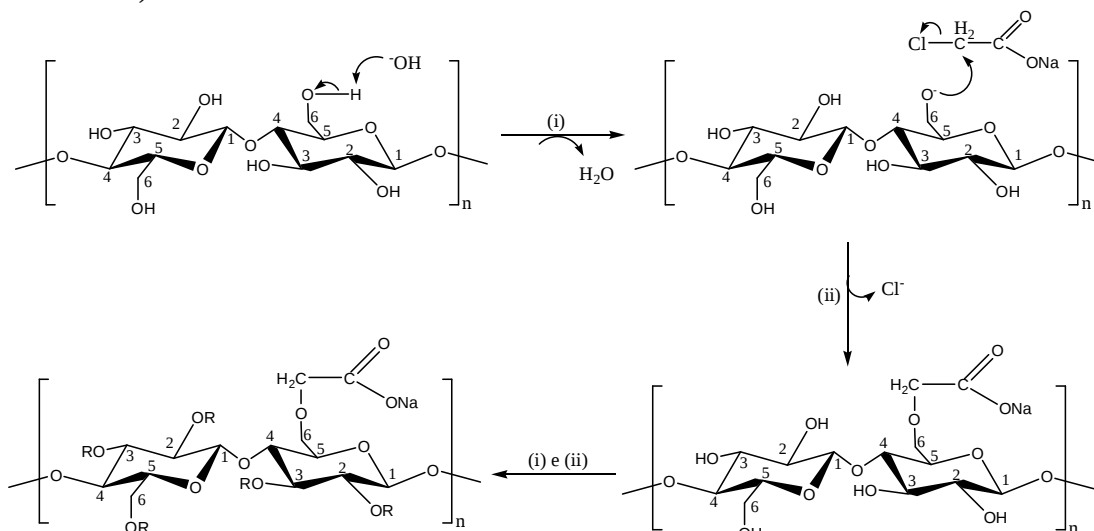
No presente trabalho será dado enfoque aos principais aspectos relacionados à produção de carboximetilcelulose, um importante derivado com grande aplicação principalmente nas indústrias alimentícia, farmacêutica, têxtil e de papel (KHIARI *et al.*, 2011).

5.2 Carboximetilação da celulose

A carboximetilcelulose (CMC) é o éter de celulose comercialmente mais importante, sendo empregada como agente espessante, estabilizante de fluidos, emulsificante, agente adesivo, agente de suspensão, entre outros (AMBJÖRNSSON; SCHENZEL; GERMGÅRD, 2013; SINGH ; KHATRI, 2012). A CMC geralmente é comercializada na forma sódica, sendo que sua síntese é realizada em duas etapas: a alcalinização e a eterificação (GU *et al.*, 2012).

O mecanismo da reação de carboximetilação da celulose é apresentado na Figura 1-11. Na etapa de alcalinização, a celulose é tratada com hidróxido de sódio na presença de um solvente inerte (isopropanol ou etanol) que atua simultaneamente como agente intumescedor e diluente facilitando a penetração do NaOH na estrutura da celulose (SINGH, R. K.; KHATRI, 2012). Na segunda etapa, ácido monocloroacético (ou seu sal de sódio) é adicionado ao meio reacional promovendo a eterificação do álcali de celulose (GU *et al.*, 2012).

Figura 1-11 - Mecanismo da reação de carboximetilação: (i) alcalinização e (ii) eterificação (R=H ou CH₂COONa).



Fonte: Adaptado de Gu *et al.* (2012).

Durante a reação de carboximetilação ocorre paralelamente a formação de glicolato de sódio, conforme representado pela equação 1-1 (BHANDARI; JONES; HANNA, 2012).



Nas reações de síntese de CMC as três posições possíveis para a derivatização na celulose são os grupos hidroxilas nos carbonos 2, 3 e 6, sendo que a reatividade desses grupos varia conforme a seguinte ordem decrescente: C2-OH > C6-OH > C3-OH (HEINZE, THOMAS; KOSCHELLA, 2005).

Diversos fatores afetam a carboximetilação da celulose, tais como o tipo de solvente (BARAI; SINGHAL; KULKARNI, 1997), concentração do solvente (PUSHPAMALAR *et al.*, 2006), quantidade de ácido monocloroacético (HEDLUND; GERMGÅRD, 2007), concentração de NaOH (ADINUGRAHA; MARSENO; HARYADI, 2005; AMBJÖRNSSON; SCHENZEL; GERMGÅRD, 2013), tempo e temperatura das reações de alcalinização e eterificação (HEINZE, THOMAS; KOSCHELLA, 2005).

As propriedades e aplicações da carboximetilcelulose dependem da massa molecular do polímero, conteúdo médio de grupo carboximetila por unidade anidroglicosídica (grau de substituição) e disposição dos grupos carboximetila ao longo da cadeia polimérica (RUZENE *et al.*, 2007). O grau médio de substituição da carboximetilcelulose comercial varia entre 0,4 e 1,8 (SINGH, R. K.; KHATRI, 2012).

Atualmente a produção em escala industrial de carboximetilcelulose é realizada principalmente a partir da reação em suspensão (*slurry process*) de celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético (AMBJÖRNSSON; SCHENZEL; GERMGÅRD, 2013; HEINZE, THOMAS; KOSCHELLA, 2005). Métodos alternativos de processo de produção de carboximetilcelulose têm sido estudados com intuito de obter materiais com elevado grau de substituição em menor tempo e menor consumo de reagentes, podendo-se citar o uso da extrusão termoplástica (BHANDARI; JONES; HANNA, 2012) e de reatores micro-ondas (ZHANG, G. *et al.*, 2011).

A maior parte da celulose empregada para produção de carboximetilcelulose é proveniente de madeira de eucalipto e do algodão (SINGH, R.; SINGH, 2013). No entanto, nos últimos anos, diversos trabalhos empregando fontes alternativas de celulose como o sabugo de milho (SINGH, R.; SINGH, 2013), palha de arroz (RAGHEB *et al.*, 2012), casca da semente de algodão (CHENG; BISWAS, 2011), bagaço de cana-de-açúcar (RUZENE *et al.*, 2007) e pseudocaule da bananeira (ADINUGRAHA; MARSENO; HARYADI, 2005),

entre outros, foram relatados, não sendo descrito o uso do bagaço de malte como matéria-prima.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A busca por alta eficiência e sustentabilidade nas indústrias projeta a necessidade de aumentar significativamente a utilização de resíduos lignocelulósicos. Esse aumento poderá ser alcançado pelo melhor aproveitamento da biomassa lignocelulósica para produção de celulose e seus derivados. Estudos visando o emprego do bagaço de malte como potencial fonte de celulose pode contribuir significativamente para o aumento do valor agregado desse resíduo.

REFERÊNCIAS

- ADINUGRAHA, M. P.; MARSENO, D. W.; HARYADI. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT). *Carbohydrate Polymers*, v. 62, n. 2, p. 164–169, 10 nov. 2005.
- AMBJÖRNSSON, H. A.; SCHENZEL, K.; GERMGÅRD, U. Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by nir ft raman spectroscopy in combination with multivariate analytical methods. *BioResources*, v. 8, n. 2, p. 1918–1932, 2013.
- AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade.** 2011, 158 p. Tese (Doutorado em química). Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de química. Belo Horizonte, MG, 2011.
- BAJPAI, P. Chapter 2 - General backgrounds BT - Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 7–21.
- BARAI, B. K.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Optimization of a process for preparing carboxymethyl cellulose from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Carbohydrate Polymers*, v. 32, n. 3–4, p. 229–231, mar. 1997.
- BARAKAT, A.; VRIES, H. DE; ROUAU, X. Bioresource Technology Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries : A review. *Bioresource Technology*, v. 134, p. 362–373, 2013.
- BHANDARI, P. N.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Carboxymethylation of cellulose using reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 3, p. 2246–2254, 14 fev. 2012.
- BRANDT, A. *et al.* Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green chemistry*, v. 15, n. 3, p. 537–548, 2013.

BURANOV, A. U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products*, v. 28, n. 3, p. 237–259, nov. 2008.

CHAMI KHAZRAJI, A.; ROBERT, S. Self-assembly and intermolecular forces when cellulose and water interact using molecular modeling. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, p. 1–12, 2013.

CHENG, H. N.; BISWAS, A. Chemical modification of cotton-based natural materials: Products from carboxymethylation. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, n. 3, p. 1004–1010, 17 mar. 2011.

CONTRERAS, E.; SEPÚLVEDA, L.; PALMA, C. Valorization of agroindustrial wastes as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solutions. *International Journal of Chemical Engineering*, 2012.

DA CRUZ, A. C. *et al.* Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 385–389, 2011.

DAPÍA, S.; SANTOS, V.; PARAJO, J. C. Carboxymethylcellulose from totally chlorine-free-bleached milox pulps. *Bioresource Technology*, v. 89, n. 3, p. 289–296, set. 2003.

DAVIN, L. B.; LEWIS, N. G. Lignin primary structures and dirigent sites. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 16, n. 4, p. 407–415, ago. 2005.

DE LA TORRE, M. J. *et al.* Organosolv lignin for biofuel. *Industrial Crops and Products*, v. 45, n. 0, p. 58–63, fev. 2013.

DEL RÍO, J. C.; PRINSEN, P.; GUTIÉRREZ, A. A comprehensive characterization of lipids in wheat straw. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 61, n. 8, p. 1904–1913, 2013.

DO NASCIMENTO, R. P.; ALVES JUNIOR, N.; COELHO, R. R. R. Brewer's spent grain and corn steep liquor as alternative culture medium substrates for proteinase production by *Streptomyces malaysiensis* AMT-3. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 42, n. 4, p. 1384–1389, 2011.

EL-KASSAS, A. M.; MOURAD, A.-H. I. Novel fibers preparation technique for manufacturing of rice straw based fiberboards and their characterization. *Materials & Design*, v. 50, n. 0, p. 757–765, set. 2013.

EOM, I.-Y. *et al.* Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 3437–3444, fev. 2011.

FERREIRA-LEITAO, V. *et al.* Biomass residues in Brazil: Availability and potential uses. *Waste and Biomass Valorization*, v. 1, n. 1, p. 65–76, 2010.

FORSSELL, P. *et al.* Hydrolysis of Brewers' Spent Grain by Carbohydrate Degrading Enzymes. *Journal of the Institute of Brewing*, v. 114, n. 4, p. 306–314, 2008.

FORSTER-CARNEIRO, T. *et al.* Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 77, n. 0, p. 78–88, ago. 2013.

FOX, S. C. *et al.* Regioselective esterification and etherification of cellulose: A review. *Biomacromolecules*, v. 12, n. 6, p. 1956–1972, 2011.

GU, H. *et al.* Water soluble carboxymethylcellulose fibers derived from alkalization-etherification of viscose fibers. *Fibers and Polymers*, v. 13, n. 6, p. 748–753, 2012.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HAGHIGHI MOOD, S. *et al.* Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, n. 0, p. 77–93, nov. 2013.

HALLAC, B. B.; RAGAUSKAS, A. J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 5, n. 2, p. 215–225, 2011.

HASHEMI, M. *et al.* The potential of brewer's spent grain to improve the production of α -amylase by *Bacillus* sp. KR-8104 in submerged fermentation system. *New Biotechnology*, v. 28, n. 2, p. 165–172, 28 fev. 2011b.

HEDLUND, A.; GERMGÅRD, U. Some aspects on the kinetics of etherification in the preparation of CMC. *Cellulose*, v. 14, n. 2, p. 161–169, 2007.

HEINZE, T; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. *Progress in Polymer Science*, v. 26, n. 9, p. 1689–1762, nov. 2001.

HEINZE, THOMAS; KOSCHELLA, A. Carboxymethyl Ethers of Cellulose and Starch – A Review. *Macromolecular Symposia*, v. 223, n. 1, p. 13–40, 2005.

IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: A short review. *BioResources*, v. 3, n. 4, p. 1403–1418, 2008.

IQBAL, H. M. N.; KYAZZE, G.; KESHAVARZ, T. Advances in the valorization of lignocellulosic materials by biotechnology: An overview. *BioResources*, v. 8, n. 2, p. 3157–3176, 2013.

KHIARI, R. *et al.* Valorisation of Vegetal Wastes as a Source of Cellulose and Cellulose Derivatives. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 19, n. 1, p. 80–89, 2011.

KHRISTOVA, P.; KORDSACHIA, O.; KHIDER, T. Alkaline pulping with additives of date palm rachis and leaves from Sudan. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 1, p. 79–85, 2005.

KIM, M.; DAY, D. Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v. 38, n. 7, p. 803–807, 2011.

KIM, T. H. *et al.* Hydrolysis of hemicellulose from barley straw and enhanced enzymatic saccharification of cellulose using acidified zinc chloride. *Renewable Energy*, n. 0, [S.d.].

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KOVALENKO, V. I. Crystalline cellulose: Structure and hydrogen bonds. *Russian Chemical Reviews*, v. 79, n. 3, p. 231–241, 2010.

KRINGSTAD, K. P.; LINDSTROEM, K. Spent liquors from pulp bleaching. *Environmental Science & Technology*, v. 18, n. 8, p. 236A–248A, 1 ago. 1984.

KTENIOUDAKI, A *et al.* Brewer's spent grain as a functional ingredient for breadsticks. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 47, n. 8, p. 1765–1771, 2012.

KURODA, K.; NAKAGAWA-IZUMI, A. Tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis of guaiacyl-syringyl and guaiacyl dehydrogenation polymers. *Organic Geochemistry*, v. 36, n. 1, p. 53–61, jan. 2005.

LAVOINE, N. *et al.* Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, n. 2, p. 735–764, 1 out. 2012.

LEE, C. *et al.* Cellulose polymorphism study with sum-frequency-generation (SFG) vibration spectroscopy: identification of exocyclic CH₂OH conformation and chain orientation. *Cellulose*, v. 20, n. 3, p. 991–1000, 2013.

LIGUORI, R.; AMORE, A.; FARACO, V. Waste valorization by biotechnological conversion into added value products. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 97, n. 14, p. 6129–6147, 2013.

LOREDO-CANCINO, M. *et al.* Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *Journal of Environmental Management*, v. 125, p. 117–125, 2013.

MENESES, N. G. T. *et al.* Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. *Separation and Purification Technology*, v. 108, p. 152–158, 2013.

MIELLENZ, J. R.; BARDSLEY, J. S.; WYMAN, C. E. Fermentation of soybean hulls to ethanol while preserving protein value. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 14, p. 3532–3539, jul. 2009.

MOON, R. J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 7, p. 3941–3994, 2011.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, v. 43, n. 1, p. 1–14, jan. 2006.

MUSSATTO, S. I.; ROCHA, G. J. M.; ROBERTO, I. C. Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. *Cellulose*, v. 15, n. 4, p. 641–649, 2008.

NIEMI, P. *et al.* Characterization of lipids and lignans in brewer's spent grain and its enzymatically extracted fraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 39, p. 9910–9917, 2012.

NIEMI, PIRITTA *et al.* Pre-hydrolysis with carbohydrases facilitates the release of protein from brewer's spent grain. *Bioresource Technology*, v. 136, n. 0, p. 529–534, maio 2013.

NIGAM, P.; GUPTA, N.; ANTHWAL, A. Pre-treatment of Agro-Industrial Residues. In: NIGAM, P.; PANDEY, A. (Org.). *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation SE - 2*. [S.l.]: Springer Netherlands, 2009. p. 13–33.

NISHIYAMA, Y. Structure and properties of the cellulose microfibril. *Journal of Wood Science*, v. 55, n. 4, p. 241–249, 2009.

ÖZVURAL, E. B. *et al.* Utilization of brewer's spent grain in the production of Frankfurters. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 44, n. 6, p. 1093–1099, 2009..

PAULY, M. *et al.* Hemicellulose biosynthesis. *Planta*, 26 jun. 2013.

PENG, F. *et al.* Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. *Biotechnology Advances*, v. 30, n. 4, p. 879–903, 2012.

PINKERT, A.; MARSH, K. N.; PANG, S. Reflections on the solubility of cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 22, p. 11121–11130, 2010.

PIRES, E. J. *et al.* A new approach on brewer's spent grains treatment and potential use as lignocellulosic yeast cells carriers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 23, p. 5994–5999, 2012.

PUSHPAMALAR, V. *et al.* Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste. *Carbohydrate Polymers*, v. 64, n. 2, p. 312–318, 11 maio 2006.

RAGHEB, A. A. *et al.* Preparation, characterization and technological evaluation of CMC derived from rice-straw as thickening agents in discharge, discharge-resist and burn-out printing. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, n. 4, p. 1044–1049, 1 ago. 2012.

RALPH, J. *et al.* Lignins : Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids. *Phytochemistry Reviews*, v. 3, p. 29–60, 2004.

REQUEJO, A. *et al.* TCF bleaching sequence in kraft pulping of olive tree pruning residues. *Bioresource Technology*, v. 117, n. 0, p. 117–123, ago. 2012.

RICHARDSON, S.; GORTON, L. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. *Analytica Chimica Acta*, v. 497, n. 1–2, p. 27–65, 14 nov. 2003.

RUZENE, D. *et al.* Carboxymethylcellulose Obtained by Ethanol/Water Organosolv Process Under Acid Conditions. In: MIELENZ, J. *et al.* (Org.). *Applied Biochemistry and Biotechnology SE* - 47. [S.l.]: Humana Press, 2007. p. 573–582.

SÁNCHEZ, C. *et al.* Furfural production from corn cobs autohydrolysis liquors by microwave technology. *Industrial Crops and Products*, v. 42, n. 0, p. 513–519, mar. 2013.

SANTOS, D. M. Effect of barley bagasse, feed moisture, and barrel temperature on the extrusion of corn grits. 2012, Hollywood: [s.n.], 2012. p. A69–A69. Disponível em: <<http://www.aaccnet.org/meetings/Documents/2012Abstracts/p12ma153.htm>>.

SICOBESISTEMA DE CONTROLE DE PRODUÇÃO DE BEBIDAS. *PRODUÇÃO CERVEJAS E REFRIGERANTES - MENSAL*. Disponível em: <http://gerencialpublico.cmb.gov.br/PROD_BEBIDAS_MENSAL.html>.

SILVA, R. *et al.* Applications of Lignocellulosic Fibers in Polymer Chemistry and in Composites. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SINGH, R. K.; KHATRI, O. P. A scanning electron microscope based new method for determining degree of substitution of sodium carboxymethyl cellulose. *Journal of Microscopy*, v. 246, n. 1, p. 43–52, 2012.

SINGH, R.; SINGH, A. Optimization of Reaction Conditions for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Corn Cob Agricultural Waste. *Waste and Biomass Valorization*, v. 4, n. 1, p. 129–137, 2013.

SOUZA, D. T. *et al.* Production of Thermophilic Endo- β -1,4-xylanases by *Aspergillus fumigatus* FBSPE-05 Using Agro-industrial By-products. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 166, n. 6, p. 1575–1585, 2012.

STEINMACHER, N. C. *et al.* Bioconversion of brewer's spent grains by reactive extrusion and their application in bread-making. *LWT - Food Science and Technology*, v. 46, n. 2, p. 542–547, 2012.

STOJCESKA, V. *et al.* The effect of extrusion cooking using different water feed rates on the quality of ready-to-eat snacks made from food by-products. *Food Chemistry*, v. 114, n. 1, p. 226–232, 2009.

SUN, R. *et al.* Ester and ether linkages between hydroxycinnamic acids and lignins from wheat, rice, rye, and barley straws, maize stems, and fast-growing poplar wood. *Industrial Crops and Products*, v. 15, n. 3, p. 179–188, maio 2002.

UTO, T. *et al.* Partial crystalline transformation of solvated cellulose III crystals, reproduced by theoretical calculations. *Cellulose*, v. 20, n. 2, p. 605–612, 2013.

VANHOLME, R. *et al.* Lignin Biosynthesis and Structure. *Plant Physiology*, v. 153, n. July, p. 895–905, 2010.

VARSHNEY, V. K.; NAITHANI, S. Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources. In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Org.). *Cellulose Fibers:*

Bio- and Nano-Polymer Composites SE - 2. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 43–60.

VISMARA, E. *et al.* Alpha cellulose from industrial and agricultural renewable sources like short flax fibres, ears of corn and wheat-straw and its transformation into cellulose acetates. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 45, p. 8678–8686, 2009.

WATERS, D. M. *et al.* Fibre, protein and mineral fortification of wheat bread through milled and fermented brewer's spent grain enrichment. *European Food Research and Technology*, v. 235, n. 5, p. 767–778, 2012.

XIROS, C; CHRISTAKOPOULOS, P. Biotechnological potential of brewers spent grain and its recent applications. *Waste and Biomass Valorization*, v. 3, n. 2, p. 213–232, 2012.

YUE, Y. *et al.* Comparative properties of cellulose nano-crystals from native and mercerized cotton fibers. *Cellulose*, v. 19, n. 4, p. 1173–1187, 2012.

ZHANG, G. *et al.* Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from cotton stalk using microwave heating. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 86, n. 4, p. 584–589, 6 abr. 2011.

ZHANG, X.; TU, M.; PAICE, M. Routes to Potential Bioproducts from Lignocellulosic Biomass Lignin and Hemicelluloses. *BioEnergy Research*, v. 4, n. 4, p. 246–257, 2011.

ZHU, Y.; LEE, Y. Y.; ELANDER, R. Optimization of dilute-acid pretreatment of corn stover using a high-solids percolation reactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 124, n. 1–3, p. 1045–1054, 2005.

2. CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

1 OBJETIVO GERAL

Aproveitar o bagaço de malte na produção de polpa celulósica e carboximetilcelulose.

2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a composição química do bagaço de malte;
- Extrair polpa celulósica do bagaço de malte por meio do tratamento alcalino aplicando diferentes condições de branqueamento com intuito de obter polpa celulósica de alta pureza, com baixos percentuais de constituintes não celulósicos, tais como lignina e hemicelulose, sem redução elevada da viscosidade da polpa devido ao processo de extração;
- Aplicação de planejamento fatorial 2^3 com ponto central e metodologia de superfície de resposta para avaliar a influência da temperatura, tempo e proporção de solução branqueadora/polpa (v/m) no processo de branqueamento e nas propriedades das polpas obtidas (teores de holocelulose, celulose, α -celulose, hemicelulose, lignina, número Kappa e viscosidade);
- Caracterizar a polpa obtida nas melhores condições de processo através de espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR), difração de raios-X (DR-X), análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTGA) para confirmar a remoção dos constituintes não celulósicos;
- Avaliar a polpa celulósica quanto a sua pureza e propriedades reológicas;
- Produção de carboximetilcelulose a partir de polpa celulósica extraída do bagaço de malte empregando reator micro-ondas;
- Aplicação de planejamento fatorial 2^3 com ponto central e metodologia de superfície de resposta para avaliar a influência da quantidade de ácido monocloracético, tempo e temperatura no grau de substituição das amostras de carboximetilcelulose obtidas;
- Avaliar a distribuição dos grupos carboximetila ao longo da cadeia polimérica da carboximetilcelulose e agrupar, empregando análise de componentes principais (PCA), as amostras com valores de grau de substituição e disposição dos grupos carboximetila semelhantes.

3. CAPÍTULO 3

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLPA CELULÓSICA DO BAGAÇO DE MALTE

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLPA CELULÓSICA DO BAGAÇO DE MALTE

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo o aproveitamento do bagaço de malte na produção de polpa celulósica. Inicialmente o bagaço de malte seco com granulometria menor ou igual a 1 mm foi submetido a tratamento alcalino com solução de NaOH 2% durante 2 h a 90 °C. A polpa resultante sofreu processo de branqueamento no qual foi avaliada, empregando planejamento fatorial 2³ com ponto central e metodologia de superfície de resposta, a influência da temperatura (70-80 °C), tempo (3-4 h) e proporção de solução branqueadora/polpa (40/1-50/1 (v/m)) nas propriedades das polpas obtidas. Os resultados mostraram que o bagaço de malte utilizado apresentou 22,36%, 20,09%, 30,48%, 23,51% de celulose, α -celulose, lignina e hemicelulose, respectivamente. A polpa resultante do tratamento alcalino apresentou 64,43%, 58,11%, 17,37%, 11,85% de celulose, α -celulose, lignina e hemicelulose, respectivamente, e viscosidade de 16,8 cP. As condições ótimas do processo de branqueamento foram obtidas empregando a relação solução branqueadora/polpa (v/m) de 50/1, temperatura e tempo reacionais de 80 °C e 3,66 h, respectivamente. Nessas condições, a polpa branqueada apresenta 93,80, 86,39, 3,40, 1,67% de celulose, α -celulose, lignina e hemicelulose, respectivamente, e viscosidade de 10,55 cP. A presença de grandes quantidades de lignina e hemicelulose no bagaço de malte limitou o rendimento de extração. O bagaço, a polpa resultante do tratamento alcalino e a polpa branqueada obtida nas melhores condições de processo foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-X e análise térmica que confirmaram a remoção de grande parte dos constituintes não celulósicos em cada etapa dos tratamentos químicos empregados. Com base nos resultados apresentados, conclui-se que o bagaço de malte apresenta grande potencial para aproveitamento como matéria-prima na produção de polpa celulósica com elevada pureza. Esta, por sua vez, pode ser aplicada na produção de derivados de celulose. No entanto, é necessária a realização de testes adicionais para verificar a possibilidade de emprego na produção de papel.

PALAVRAS-CHAVE: *Hordeum vulgare*, aproveitamento de resíduos, resíduo cervejeiro.

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF PULP FROM BREWER'S SPENT GRAIN

ABSTRACT

The present study aimed the use of brewer's spent grain in pulp production. Initially BSG dry with a particle size less than or equal to 1 mm was subjected to alkaline treatment with 2% NaOH solution for 2 h at 90 ° C. The resulting pulp was subjected to the bleaching process in which it was evaluated, employing 2³ factorial design with center point and response surface methodology, the influence of temperature (70-80 ° C), time (3-4 h) and ratio of bleach solution/pulp (40/1-50/1 (v/m)) the properties of pulps obtained. The results showed that the brewer's spent grain studied exhibited a 22.36%, 20.09%, 30.48%, 23.51% cellulose, α -cellulose, lignin and hemicellulose, respectively. The pulp resulting from alkali treatment showed 64.43%, 58.11%, 17.37%, 11.85% cellulose, α -cellulose, hemicellulose and lignin, respectively, and viscosity of 16.8 cP. The optimum bleaching conditions were obtained using the relationship bleach solution/pulp (v/m) 50/1, temperature and time of 80 ° C and 3.66 h, respectively, resulting in bleached pulp with 93.80, 86.39, 3.40, 1.67% cellulose, α -cellulose, hemicellulose and lignin, respectively, and viscosity of 10.55 cP. The presence of large quantities of lignin and hemicellulose in brewer's spent grain limited extraction yield. Brewer's spent grain, pulp resulting from alkali treatment and bleached pulp obtained in optimum conditions of process were characterized by infrared Fourier transform spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis which confirmed the removal of most non-cellulosic constituents employed at each stage of the chemical treatments. Based on the presented results, it is concluded that the brewer's spent grain shows great potential for use as feedstock in the production of pulp with high purity. This, in turn, can be used in the production of cellulose derivatives. However, additional testing is needed to verify the possibility of employment in the production of paper.

KEYWORDS: *Hordeum vulgare*, waste recovery, brewer residue.

1 INTRODUÇÃO

O bagaço de malte (BM) é o principal resíduo sólido gerado no processo de produção da cerveja. Este material é obtido no final da etapa de mosturação e consiste em uma mistura complexa de casca de grãos de cevada, frações do pericarpo e fragmentos do endosperma (FORSSELL *et al.*, 2008). O BM é constituído principalmente de celulose (16 – 21%), hemicelulose (15 – 29%), lignina (19 – 28%) e proteínas (24 - 39%) (MENESES *et al.*, 2013; MUSSATTO; ROCHA; ROBERTO, 2008; PIRES *et al.*, 2012).

Os processos atualmente empregados geram entre 15 e 20 kg de BM a cada 100 litros de cerveja produzida, o que resulta em uma produção mundial anual em torno de 34 milhões de toneladas de bagaço úmido (8,5 milhões de bagaço seco) (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006; XIROS; CHRISTAKOPOULOS, 2012). No entanto, o BM ainda é pouco aproveitado, sendo parte empregada como ração animal e o restante descartado (NIEMI *et al.*, 2013). Nesse sentido, surge a necessidade de buscar novas formas economicamente viáveis de reutilizar esse resíduo, como a produção de polpa celulósica, por exemplo.

Atualmente o grande consumo de celulose principalmente pelas indústrias têxtil, farmacêutica e de papel e embalagens, tem dificultado o suprimento desta demanda empregando apenas fontes convencionais de celulose (MANSOURI *et al.*, 2012). A utilização de fontes alternativas de celulose provenientes de resíduos agroindustriais, como a haste do milho (BEHIN; ZEYGHAMI, 2009), palha de arroz (RODRÍGUEZ *et al.*, 2010) e bagaço de cana-de-açúcar (ZHAO; WU; LIU, 2011), entre outros, têm sido amplamente estudada e é vantajosa tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, pois além de agregar valor a produtos antes descartados, previne a contaminação do meio-ambiente (IQBAL; KYAZZE; KESHAVARZ, 2013).

A fabricação de um determinado produto, bem como sua aplicação final, é definida pelas características da polpa empregada. A celulose utilizada para produção de derivados de celulose deve apresentar elevados teores de celulose e α -celulose e baixos teores de lignina e hemicelulose além de alto grau de polimerização (DA CRUZ *et al.*, 2011; DAPÍA; SANTOS; PARAJO, 2003; VISMARA *et al.*, 2009). Na produção de papel, além de elevado teor de celulose, a polpa deve apresentar baixo teor de lignina, responsável pela redução da alvura das folhas, e baixo teor de hemicelulose, cuja presença afeta negativamente as propriedades mecânicas dos materiais obtidos (BOUIRI; AMRANI, 2010).

A obtenção de celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de

celulose. Isto é realizado por meio do desmembramento do complexo lignina-celulose-hemicelulose por técnicas de pré-tratamento seguidas do processo de polpação (SILVA *et al.*, 2009). Em geral, as polpas de celulose resultantes da polpação apresentam coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir maiores níveis de alvura e pureza, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas da polpa de celulose (ZHANG, X.; TU; PAICE, 2011).

Existem vários tipos de polpação, sendo que os mais conhecidos e utilizados são: Kraft, polpação soda, soda/antraquinona e sulfito (BAJPAL, 2005; ZHANG, X.; TU; PAICE, 2011; DE LA TORRE *et al.*, 2013). Os processos convencionais de branqueamento de polpas celulósicas envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), geralmente em uma série de etapas, dependendo do grau de alvura desejado (REQUEJO *et al.*, 2012; ZHANG, X.; TU; PAICE, 2011).

Nesse contexto, a primeira etapa do presente trabalho consistiu no estudo da composição química do bagaço de malte visando o aproveitamento desse resíduo na produção de polpa celulósica. Na segunda etapa, o bagaço de malte foi submetido a tratamento alcalino e a polpa resultante sofreu processo de branqueamento no qual foi avaliada, empregando planejamento fatorial 2^3 com ponto central e metodologia de superfície de resposta, a influência da temperatura, tempo e proporção de solução branqueadora/polpa nas propriedades das polpas obtidas (teor de holocelulose, celulose, α -celulose, hemicelulose, lignina total, número Kappa e viscosidade). As melhores condições do processo de branqueamento para obtenção de polpa com elevado teor de celulose, baixos teores de lignina e hemicelulose e alta viscosidade foram definidas através da aplicação do algoritmo de otimização proposto por Derringer e Suich (1980). A polpa branqueada obtida nessas condições foi caracterizada através de espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR), difração de raios-X (DR-X), análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTGA).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A experimentação foi realizada com o apoio dos laboratórios da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás, laboratório de química de materiais da Universidade Federal de São Carlos e laboratório de físico-química orgânica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo.

2.1 Matéria-prima

O bagaço de malte (BM) foi fornecido por uma das indústrias cervejeiras do Estado de Goiás. O excesso de água foi retirado por prensagem usando uma prensa hidráulica (Marconi, MA-098, Piracicaba, Brasil) a 10.000 kgf.m⁻². O material prensado foi seco em estufa com circulação de ar forçado (Marconi, MA-035, Piracicaba, Brasil) a 105 °C até aproximadamente 5% de umidade em base seca. Este foi moído em macro moinho de rotor circular com facas móveis e fixas (Marconi, MA-580, Piracicaba, Brasil) com abertura de malha de 1 mm.

2.2 Processo de polpação

O processo de polpação foi realizado conforme metodologia proposta por Mussatto et al. (2006), com modificações. Inicialmente o BM foi seco e moído e submetido a tratamento alcalino empregando solução hidróxido de sódio 2%, mantendo uma relação líquido/sólido de 20/1 (v/g), durante 2 h a 90 °C sob agitação magnética. O licor obtido foi resfriado em banho de gelo, separado por filtração e o resíduo sólido (polpa celulósica) foi lavado com água até pH neutro e seco em estufa com recirculação de ar forçado a 50 ± 3 °C por 12 h. O rendimento do processo de polpação foi determinado pela razão entre as massas, em base seca, antes e após o tratamento alcalino. O material obtido nessa etapa recebeu a denominação de PBM.

2.3 Processo de branqueamento

A polpa celulósica obtida no tratamento alcalino foi submetida a processo de branqueamento usando solução constituída por partes iguais (v/v) de tampão de acetato (27 g NaOH e 75 mL de ácido acético glacial, diluído para 1 L com água destilada) e solução de clorito de sódio 2% (m/v). As reações foram realizadas em erlenmeyer de 1000 mL de capacidade total, mantendo uma relação líquido/sólido (v/m), temperatura e tempo de reação

conforme planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central apresentado na Tabela 3-1, totalizando 11 experimentos. Esses parâmetros foram definidos através de um levantamento bibliográfico (FLAUZINO NETO *et al.*, 2013; GARCIA DE RODRIGUEZ; THIELEMANS; DUFRESNE, 2006; MORAIS; CAMPANA FILHO, 1999) e por meio de ensaios preliminares a este trabalho.

Tabela 3-1 - Níveis das variáveis independentes codificadas e decodificadas estudadas no processo de branqueamento.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Solução/Polpa (m/v)	40	45	50
Temperatura (°C)	70	75	80
Tempo (h)	3	3,5	4

Após o término das reações, os erlenmeyers foram imediatamente resfriados em banho de gelo. Em seguida, o resíduo sólido foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada até pH neutro e seco em estufa com circulação forçada a 50 ± 3 °C por 12 h. O rendimento do processo de branqueamento foi determinado pela razão entre as massas, em base seca, antes e após o tratamento.

2.4 Caracterizações físico-químicas

O bagaço de malte, polpa e polpa branqueada foram caracterizados quanto aos teores de holocelulose (BROWING, 1963), celulose (SAAD *et al.*, 1988) e α -celulose, (BROWNING, 1963). O conteúdo de hemicelulose foi determinado pela diferença entre os teores de holocelulose e celulose em relação à massa inicial de amostra seca, levando em conta a o rendimento calculado na obtenção da holocelulose. O teor de lignina foi calculado através da soma dos teores de Lignina Klason insolúvel, determinado pela metodologia proposta pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), TAPPI T222 om-11 (TAPPI, 2011), e Lignina Klason solúvel (GOLDSCHMID, 1971). O teor de cinzas do BM e PBM foi determinado de acordo com o método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). O número kappa da PBM e polpas branqueadas foi determinado conforme metodologia T 236 om-06 (TAPPI, 2006). A determinação da viscosidade da PBM e polpas branqueadas foi realizada de acordo com metodologia TAPPI T230 om-88 (TAPPI, 2013). As metodologias citadas acima estão descritas no Anexo A. Todas as determinações foram realizadas com pelo menos três repetições para cada amostra.

2.5 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 60 °C por 12 h e pulverizadas com KBr grau espectroscópico na proporção de 1/100 (m/m). As misturas resultantes foram prensadas em formato de pastilhas e secas em estufa a vácuo a 60 °C por 24 h. A análise de todas as amostras foi realizada em espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer modelo Spectrum Frontier FT-IR/NIR (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT), na região espectral entre 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

2.6 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios-X para BM, PBM e polpa branqueada foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2θ de 5 a 40 °, velocidade de varredura de 1 °/min e resolução de 0,02 °. O aparelho utilizado foi um difratômetro Shimadzu Lab X 25 XRD-6000, operando a uma potência de 30 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu Kα (1,5406 Å). Para esta análise, todas as amostras foram secas a 50 °C durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar. O índice de cristalinidade relativo (ICr) dos materiais foram determinados pelo método de Segal (1959), como mostrado na Equação 3-1:

$$\text{ICr} = \left[\frac{(I_{002} - I_{\text{am}})}{I_{002}} \right] \times 100 \quad (3-1)$$

Nesta equação, ICr expressa o grau relativo de cristalinidade, sendo que I₀₀₂ é a intensidade de difração do plano 002 (2θ = 22,8 °, para celulose I, e 2θ = 21,7 °, para celulose II), e I_{am} é a intensidade de difração em 2θ = 18 °, para celulose I, e 2θ = 16 °, para celulose II. I₀₀₂ representa as regiões cristalinas e amorfas, enquanto I_{am} representa apenas a parte amorfa (AZUBUIKE *et al.*, 2012).

2.7 Análise Térmica

A estabilidade térmica do bagaço de malte e das polpas foi avaliada com o auxílio de um equipamento TGA-50 da Shimadzu. Aproximadamente 7 mg de amostra foi colocada em um porta-amostra de platina e aquecida de 25 até 600 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹.

2.8 Análise estatística

O modelo matemático adotado para prever resposta obtida pelo delineamento experimental está representado pela Equação 3-2 (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2010):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3-2)$$

em que: Y é a função genérica; X é a variável codificada, obtida a partir da variável original; b representa os coeficientes estimados pelos métodos dos mínimos quadrados, e ε é o erro experimental.

Foi realizada Análise de Resíduos a 95% de limite de confiança ($p < 0,05$), que consistiu: no teste de significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA), comparando-se a proporção da variação explicada, isto é, pela análise do coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{aj.}$). Os coeficientes do modelo foram estimados pelo método dos mínimos quadrados, sendo sua significância avaliada pelo teste t e valor da probabilidade (valor- p), adotando-se um valor de $p \leq 0,05$, para todos os ensaios.

Superfícies de respostas foram desenhadas por meio do modelo matemático proposto nos níveis reais das variáveis independentes, mantendo-se a resposta em função do eixo Z, com eixos X e Y representando as variáveis independentes ao mesmo tempo em que se mantêm as demais variáveis constantes no ponto central.

Uma vez obtido um modelo polinomial ajustado à resposta, as melhores condições do processo de branqueamento foram definidas através do algoritmo de otimização proposto por Derringer e Suich (1980). Este se baseia na definição de uma função de desejabilidade (D) restrita no intervalo de [0,1], para a qual se adotou como limites inferior, médio e superior nos valores de 0, 0,5 e 1,0, respectivamente. Se a resposta for aquela que se quer, $D = 1$ e se a resposta estiver fora da região aceitável, $D = 0$. Assim, as variáveis independentes são escolhidas de modo a maximizar a desejabilidade global.

A estatística e os gráficos de superfície de resposta foram obtidos por meio do programa *Statistica for Windows* versão 8.0 da StatSoft.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa da obtenção da polpa celulósica consistiu no pré-tratamento do bagaço de malte por meio da moagem em moinho de facas. Esta etapa teve por objetivo reduzir o tamanho de partícula da matéria-prima e, por consequência, aumentar a área superficial, o que facilita a difusão e impregnação dos agentes químicos utilizados nas etapas subsequentes resultando em maior remoção de constituintes não celulósicos (MORANDIM-GIANNETTI *et al.*, 2013).

O tratamento alcalino com solução de NaOH 2%, denominado polpação, foi empregado para remover hemicelulose, lignina, sais solúveis, sílica e cinzas, enquanto a etapa final consistiu no branqueamento, aplicado para remover principalmente a lignina residual (SHELTAMI *et al.*, 2012).

A composição química do bagaço de malte e da polpa obtida após o tratamento alcalino (PBM) está apresentada na Tabela 3-2. Considerando que a composição do BM varia de acordo com a variedade de cevada, o tempo da colheita, as condições de maltagem e mosturação, bem como a qualidade e tipo de adjuntos adicionados (quirera de arroz e griz de milho, por exemplo) no processo de fabricação de cerveja, os valores encontrados para os principais componente do BM estão de acordo com os reportados na literatura (MENESES *et al.*, 2013; MUSSATTO; ROCHA; ROBERTO, 2008; PIRES *et al.*, 2012).

Tabela 3-2 - Composição química do bagaço de malte e da polpa obtida após tratamento alcalino.

Componente	BM	PBM
Holocelulose* (%)	45,87 ± 1,24	81,80 ± 1,16
Celulose (%)	22,36 ± 0,41	64,43 ± 0,28
α -celulose (%)	20,09 ± 0,86	58,11 ± 1,39
Hemicelulose (%)	23,51 ± 0,86	17,37 ± 1,01
Lignina (%)	30,48 ± 0,54	11,85 ± 0,27
Cinzas (%)	2,91 ± 0,03	1,01 ± 0,05
Outros** (%)	20,74	5,35

* Holocelulose (%) = celulose (%) + Hemicelulose (%);**outros componentes incluindo proteínas e extrativos.

Como mostrado na Tabela 3-2, o tratamento alcalino empregado foi capaz de remover seletivamente as frações de hemicelulose (de 23,52 para 17,37%) e lignina (de 30,48 para 11,85%) reduzindo o percentual desses constituintes em 26,11% e 61,12%, respectivamente,

enquanto o teor de celulose foi aumentado em aproximadamente três vezes, atingindo 64,43%, obtendo-se rendimento de 22,96% de polpa. Apesar de o processo de polpação ter possibilitado a remoção de boa parte da hemicelulose e lignina, a polpa obtida ainda possui elevado percentual desses constituintes. Possivelmente isto se deve à forte interação dessas frações com a celulose além da formação de compostos decorrentes das reações entre hemicelulose-lignina e lignina-lignina que são difíceis de serem dissolvidos no licor alcalino (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012).

Mussatto e colaboradores (2006), por meio do pré-tratamento do bagaço de malte com solução diluída de ácido sulfúrico a 120 °C por 17 minutos seguido de polpação empregando solução NaOH 2% (m/v), a 120 °C por 90 minutos, obtiveram polpa contendo 72,1% de celulose, 7,8% de hemicelulose, 10,4% de lignina e rendimento de extração de 22,5%.

Vale ressaltar que apesar de no presente trabalho a remoção de hemicelulose e lignina ter sido menor e o tempo de reação mais elevado, as condições aqui empregadas podem ser mais econômicas e menos agressivas ao meio ambiente, visto que não foi necessário o pré-tratamento do bagaço de malte com solução de ácido sulfúrico e a temperatura de reação requerida no processo foi menor.

Após o tratamento alcalino, a polpa obtida foi submetida ao processo de branqueamento no qual foi avaliada a influência do tempo e temperatura e da proporção volume de solução branqueadora/polpa (v/m) empregada na composição química, número Kappa, viscosidade e rendimento de extração das polpas branqueadas. Os resultados obtidos conforme os tratamentos estabelecidos pelo delineamento experimental estão apresentados na Tabela 3-3.

Após o processo de branqueamento, os teores de holocelulose, α -celulose e celulose aumentaram, enquanto os teores de hemicelulose (de 17,37 a 1,06%) e lignina (de 11,85 a 3,23%) reduzem em até 95,49% e 89,40%, conforme verificado no ensaio 8, respectivamente, em relação ao valor contido no bagaço de malte. A soma do percentual de celulose, hemicelulose e lignina para as polpas branqueadas chega a 98,90% da matéria seca total, indicando que os tratamentos empregados não só remove hemicelulose, lignina e cinzas, mas também outros componentes, tais como proteínas e extrativos.

Tabela 3-3 - Resultados experimentais da caracterização das polpas após o branqueamento.

Ensaio	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Solução/polpa (v/m)	Holocelulose (%)	Celulose (%)	α -celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina Total (%)	Número kappa	Viscosidade (cP)	Rendimento (%)
1	3 (-1)	70 (-1)	40 (-1)	90,37	86,57	84,13	3,80	4,27	40,76	8,46	78,95
2	4 (+1)	70 (-1)	40 (-1)	91,47	89,37	85,46	2,09	4,11	34,94	10,33	75,30
3	3 (-1)	80 (+1)	40 (-1)	90,72	87,50	82,69	3,22	4,05	37,66	9,29	72,46
4	4 (+1)	80 (+1)	40 (-1)	91,10	87,54	83,99	3,56	3,87	29,66	7,42	69,83
5	3 (-1)	70 (-1)	50 (+1)	89,32	87,96	86,71	1,36	4,16	39,01	9,86	68,15
6	4 (+1)	70 (-1)	50 (+1)	92,73	90,55	86,98	2,17	3,89	28,71	10,97	70,51
7	3 (-1)	80 (+1)	50 (+1)	93,75	92,52	85,38	1,23	3,81	17,90	12,01	70,54
8	4 (+1)	80 (+1)	50 (+1)	95,68	94,62	86,99	1,06	3,23	8,75	9,18	66,96
9	3,5 (0)	75 (0)	45 (0)	93,17	89,18	85,38	3,99	3,89	25,96	11,10	77,16
10	3,5 (0)	75 (0)	45 (0)	93,79	89,69	84,99	4,10	3,75	24,45	11,45	76,29
11	3,5 (0)	75 (0)	45 (0)	93,05	89,56	85,43	3,49	3,83	24,32	11,11	76,36

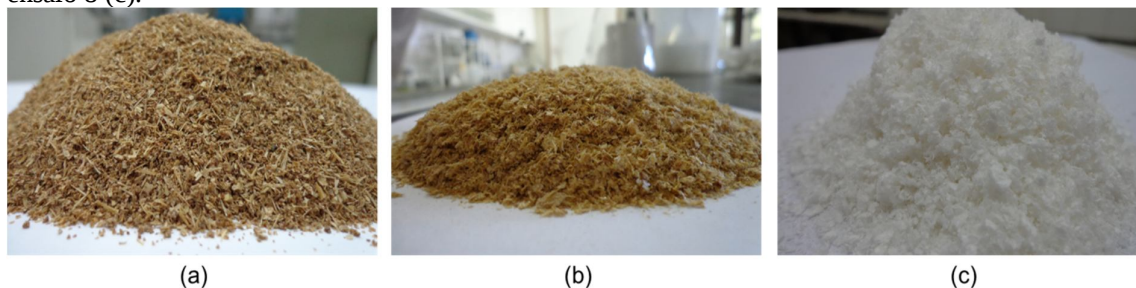
Tabela 3-4 - Análise de variância para o modelo de regressão polinomial ajustado aos dados experimentais em função do tempo e temperatura do processo e da quantidade de solução branqueadora utilizada.

Fator	Holocelulose	Celulose	α -celulose	Hemicelulose	Lignina Total	Número Kappa	Viscosidade	Rendimento
	F	F	F	F	F	F	F	F
Curvatura	29,12*	0,34 ^{ns}	0,02 ^{ns}	49,06*	4,53 ^{ns}	49,49**	130,78*	54,89**
X ₁	37,19*	102,29**	43,94*	0,60 ^{ns}	37,36*	138,30**	9,30 ^{ns}	7,03*
X ₂	43,34*	107,30**	38,82*	0,15 ^{ns}	57,21*	305,69**	9,52 ^{ns}	21,52*
X ₃	48,74*	386,45**	207,09**	54,82*	38,87*	295,74**	135,99**	51,91**
X ₁ .X ₂	3,81 ^{ns}	19,06*	3,70 ^{ns}	1,34 ^{ns}	2,97 ^{ns}	0,13 ^{ns}	188,41**	3,02
X ₁ .X ₃	11,87 ^{ns}	6,13 ^{ns}	1,17 ^{ns}	4,72 ^{ns}	6,78 ^{ns}	3,94 ^{ns}	9,53 ^{ns}	3,2 ^{ns}
X ₂ .X ₃	43,69*	162,87*	5,51 ^{ns}	5,25 ^{ns}	8,49 ^{ns}	133,52**	18,95*	14,58*
Falta de ajuste	0,46 ^{ns}	9,30 ^{ns}	3,98 ^{ns}	10,77 ^{ns}	2,19 ^{ns}	1,38 ^{ns}	0,12 ^{ns}	6,05*
R ² _{aj.}	0,9627	0,9523	0,9349	0,6629	0,9123	0,9891	0,9861	0,8664

^aX₁ = tempo (h) ; X₂ = Temperatura (°C); X₃ = proporção solução:polpa (v:m) ; n.s. = não significativo ao nível de 5% de probabilidade; ** = significativo ao nível de 5% de probabilidade; * = significativo ao nível de 1% de probabilidade;

A coloração da PB (Figura 3-1) obtida mostra que houve remoção de boa parte dos constituintes não-celulósicos. Verifica-se que após a polpação e o branqueamento a coloração escura desaparece indicando que houve remoção de grupos cromóforos associados à lignina presente na polpa (ZHANG, X.; TU; PAICE, 2011).

Figura 3-1 - Fotografia de: bagaço de malte (a); polpa (b); polpa branqueada obtida nas condições do ensaio 8 (c).



3.1 Análise estatística

Pela ANOVA da Tabela 3-4, constata-se que a variação devido aos parâmetros tempo, temperatura e proporção volume de solução/polpa para os teores de holocelulose, celulose, α -celulose, lignina total, número Kappa e viscosidade foram estatisticamente significativas no nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), mostrando um valor de coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aj}) superior a 0,9 explicando, assim, para o modelo polinomial adotado mais de 90% da variação total da variável resposta em torno da média, sendo que menos de 10% foram atribuídos aos resíduos. Para a variável resposta teor de hemicelulose apenas a variação devido ao parâmetro proporção volume de solução/polpa foi significativo ($p < 0,05$), enquanto para o rendimento os parâmetros tempo e proporção volume de solução/polpa foram significativos ao nível de confiança de 95%, porém, os coeficientes de determinação ajustados para essas variáveis resposta foram relativamente baixos (0,6629 e 0,8664, respectivamente). Vale ressaltar ainda que, com exceção do rendimento, não foi evidenciado falta de ajuste dos modelos no nível de significância de 5% (valor- $p > 0,05$).

Os modelos polinomias completos que expressam a relação entre as variáveis dependentes e independentes decodificadas empregadas no presente estudo estão representados pelas Equações 3-3 a 3-9.

$$\text{Holocelulose(\%)} = 1,2272X_1 - 1,0982X_2 - 3,2550X_3 - 0,1093X_1X_2 + 0,1929X_1X_3 + 0,0370X_2X_3 + 189,8680 \quad (3-3)$$

$$\text{Celulose(\%)} = 9,9439X_1 - 1,3791X_2 - 3,5271X_3 - 0,1628X_1X_2 + 0,0924X_1X_3 + 0,0476X_2X_3 + 184,4575 \quad (3-4)$$

$$\alpha\text{-celulose(\%)} = 116,6270 - 2,1235X_1 - 0,6948X_2 - 0,2255X_3 + 0,0655X_1X_2 - 0,0369X_1X_3 + 0,0080X_2X_3 \quad (3-5)$$

$$\text{Hemicelulose (\%)} = 5,41053 - 8,71666X_1 + 0,28092X_2 + 0,27208X_3 + 0,05351X_1X_2 + 0,10054X_1X_3 - 0,01060X_2X_3 \quad (3-6)$$

$$\text{Lignina (\%)} = 2,10245X_1 + 0,14963X_2 + 0,27116X_3 - 0,01679X_1X_2 - 0,02535X_1X_3 - 0,00284X_2X_3 - 8,88278 \quad (3-7)$$

$$\text{Número Kappa} = -402,969 + 8,160X_1 + 6,297X_2 + 12,022X_3 - 0,051X_1X_2 - 0,281X_1X_3 - 0,163X_2X_3 \quad (3-8)$$

$$\text{Viscosidade(cP)} = 32,2400X_1 + 0,7523X_2 - 0,4479X_3 - 0,3838X_1X_2 - 0,0863X_1X_3 + 0,0122X_2X_3 - 66,1646 \quad (3-9)$$

Com exceção da variável resposta rendimento, os modelos selecionados são adequados para o processo, apresentando boa concordância entre os valores experimentais e os valores teóricos previstos pelos modelos como pode ser verificado na Figura 3-2.

Superfícies de resposta (Figuras 3-3 e 3-4) foram construídas com base nas Equações 3-3 a 3-9 mantendo-se a resposta em função do eixo Z, com eixos X e Y representando as variáveis independentes ao mesmo tempo em que a terceira variável independente foi fixada no ponto central.

Figura 3-2 - Respostas previstas pelo modelo polinomial aplicado em função dos valores observados experimentalmente para as variáveis respostas holocelulose (a), celulose (b), α -celulose (c), hemicelulose (d), Lignina (e), número Kappa (f), viscosidade (g) e rendimento (h).

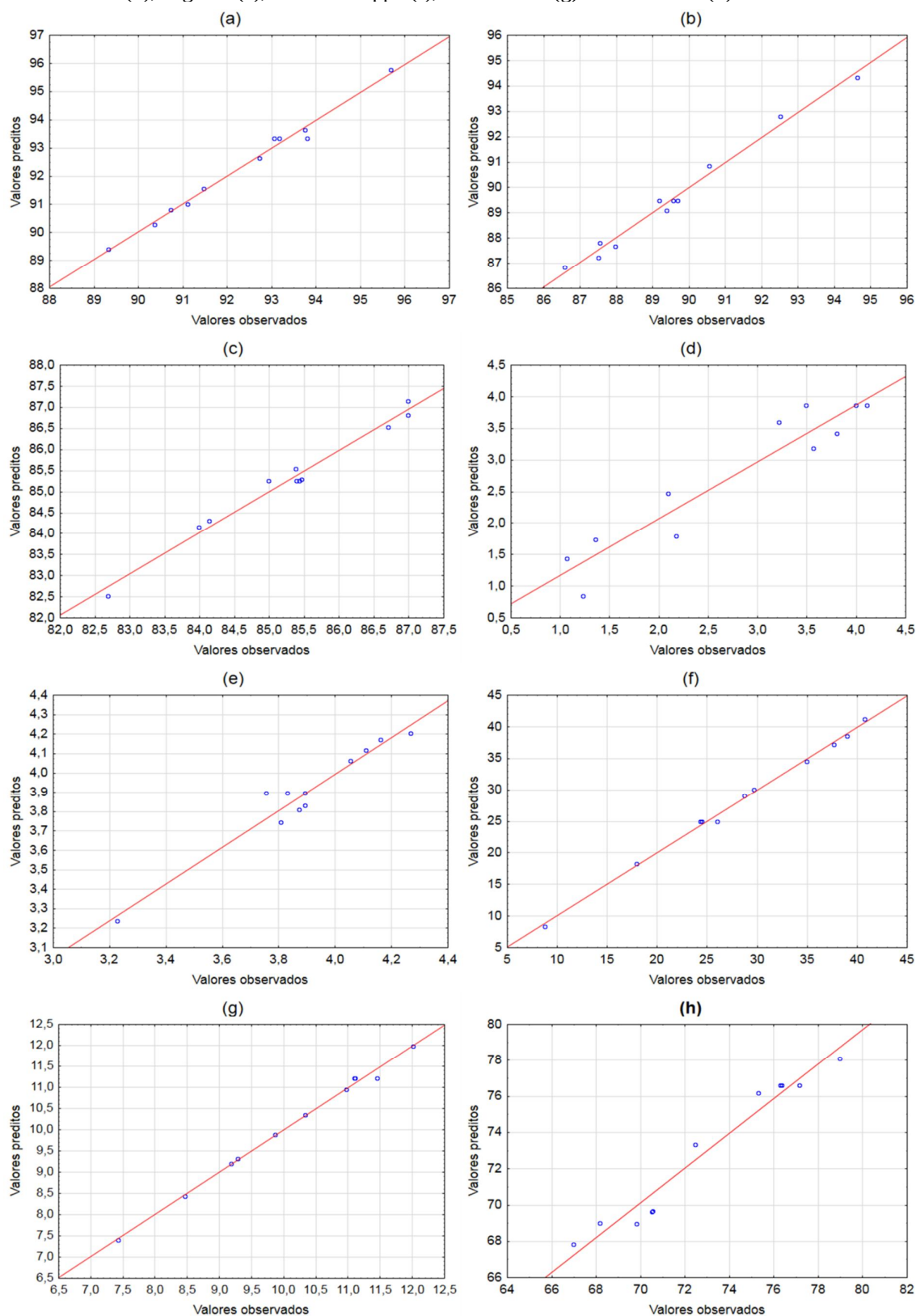


Figura 3-3 - Superfície de resposta mostrando o efeito das variáveis do processo de branqueamento sobre o teor de holocelulose (A, B, C), celulose (D, E, F), α -celulose (G, H, I) e hemicelulose (J, K, L).

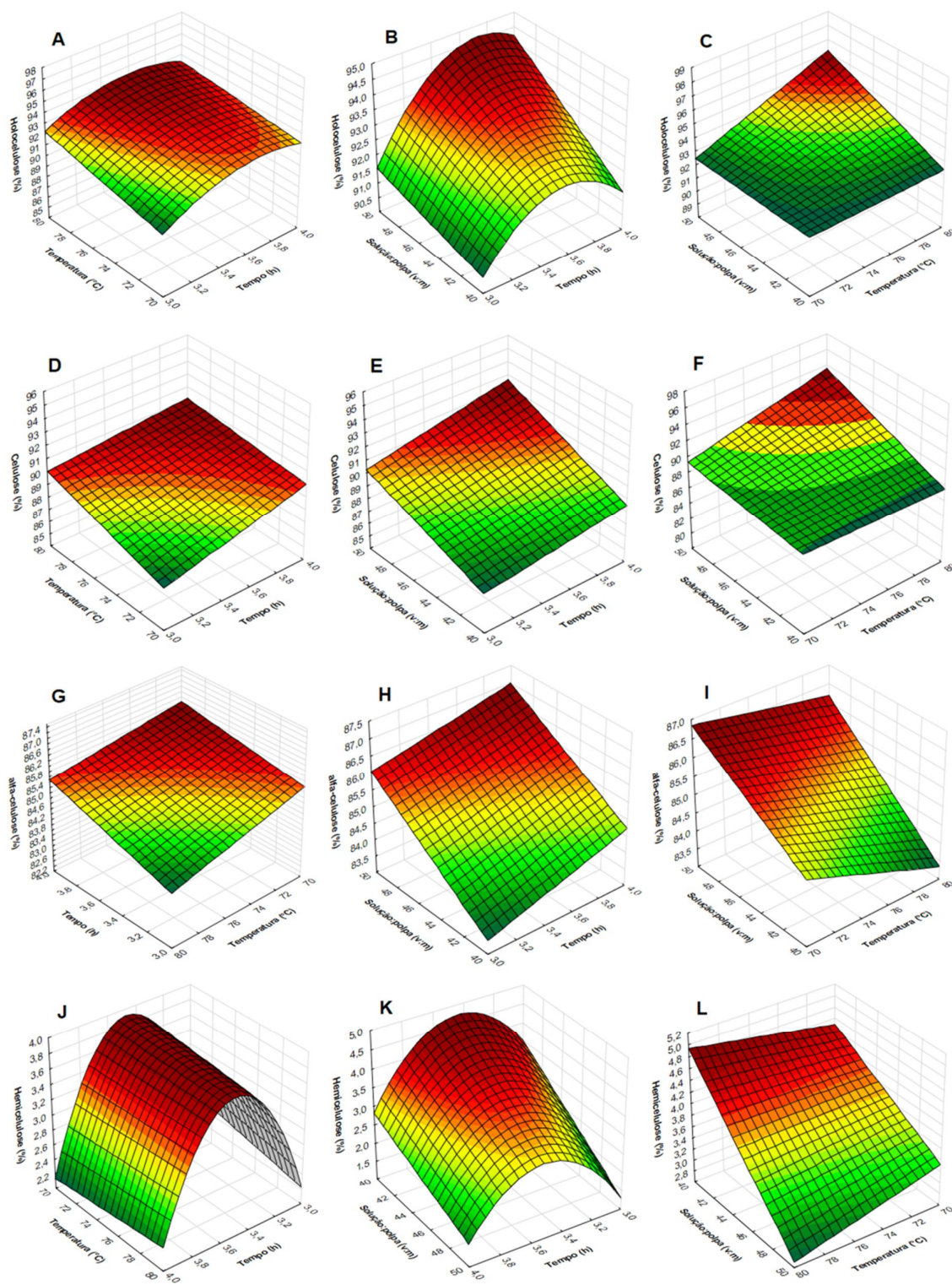
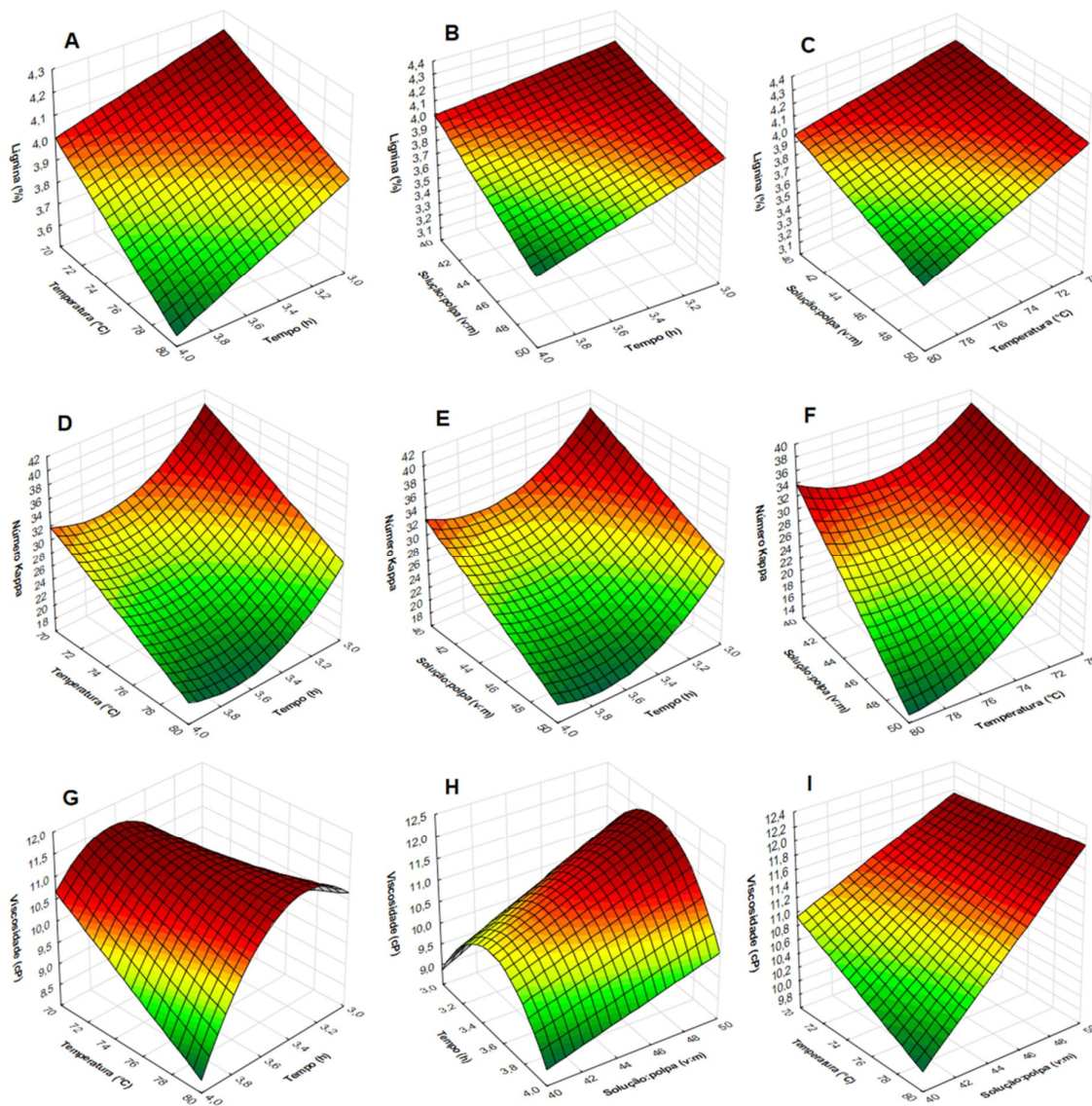


Figura 3-4 - Superfície de resposta mostrando o efeito das variáveis do processo de branqueamento sobre o teor de lignina (A, B, C); número kappa (D, E, F); viscosidade (G, H, I).



A lignina está sempre associada à celulose e hemicelulose através de ligações covalentes dando origem aos complexos lignina-carboidrato (BURANOV; MAZZA, 2008). O reagente empregado na etapa de branqueamento leva à oxidação preferencial da lignina, reduzindo seu percentual como observado nas Figuras 3-4A a 3-4C. A remoção desse constituinte também é confirmada pelo número Kappa, um parâmetro de controle comumente utilizado para estimar o conteúdo de lignina residual em polpas celulósicas (BROGDON, 2001), que foi reduzido após o branqueamento (de 45,94 para 8,75, Tabela 3), apresentando uma forte correlação Lignina-número kappa de 0,945.

A pouca seletividade do branqueamento leva também à oxidação e consequente degradação dos complexos lignocelulósicos (SVENSON *et al.*, 2002). Portanto, pode ocorrer não só a remoção da lignina, mas também da hemicelulose e degradação da celulose. De acordo com Hubbell e Ragauskas (2010), durante o processo de deslignificação empregando clorito de sódio, a degradação da celulose pode ocorrer tanto pela clivagem das ligações glicosídicas quanto pela oxidação da cadeia polimérica.

O processo de branqueamento também possibilitou a remoção da hemicelulose. Observa-se na Figura 3-3L que a quantidade desse constituinte reduziu com o aumento do volume de solução branqueadora e com a temperatura. No entanto, verifica-se que mesmo nas condições mais drásticas não houve remoção completa das frações de lignina e hemicelulose. Provavelmente a presença de extrativos na polpa afetou negativamente o processo de branqueamento. Essa fração, segundo Bouiri e Amrani (2010), é composta por resinas, ceras, gorduras, gomas, amidos, taninos, óleos essenciais entre outros constituintes e pode formar produtos de condensação com a lignina, dificultando o branqueamento das polpas.

As superfícies descritas para holocelulose e celulose confirmam a remoção de grande quantidade de lignina e hemicelulose com o incremento no valor das variáveis em estudo, ou seja, quanto maior o tempo e temperatura de reação e do volume de solução branqueadora empregada, maior o teor de holocelulose e celulose na polpa obtida. Apesar de as condições mais drásticas favorecerem a remoção dos constituintes não celulósicos, o tratamento mais severo das polpas apresentou impacto negativo no teor de α -celulose, na viscosidade e no rendimento em polpa.

As superfícies de resposta para α -celulose mostram que o incremento do tempo de reação aliado ao aumento no volume de solução branqueadora resulta em maiores percentuais desse constituinte. Porém, o aumento da temperatura levou a redução no conteúdo de α -celulose indicando que houve degradação das cadeias poliméricas da celulose. Efeito similar da temperatura no branqueamento de polpa obtida a partir de resíduos do processo de extração do óleo de palma sobre o teor de α -celulose foi relatado por Leh *et al.* (2008).

A viscosidade da polpa foi reduzida após o branqueamento (de 16,8 para 8,46 cP, correspondente ao tratamento com tempo de 4 h, temperatura de 80 °C e proporção de solução branqueadora/polpa de 50/1). As Figuras 3-4G, 3-4H e 3-4I mostram que o aumento da temperatura e do tempo de processo levam a redução da viscosidade, ao passo que a maior quantidade de solução branqueadora e um tempo de reação próximo a 3,5 h resultou em polpas com maior viscosidade. Apesar do aumento no tempo e temperatura de branqueamento resultar em maior percentual de celulose na polpa, os menores valores de viscosidade obtidos

nas condições mais drásticas de processo indicam que o grau de polimerização da celulose foi reduzido, uma vez que a perda de viscosidade está diretamente relacionada com a degradação do polímero celulósico (GULSOY; TUFEK, 2013).

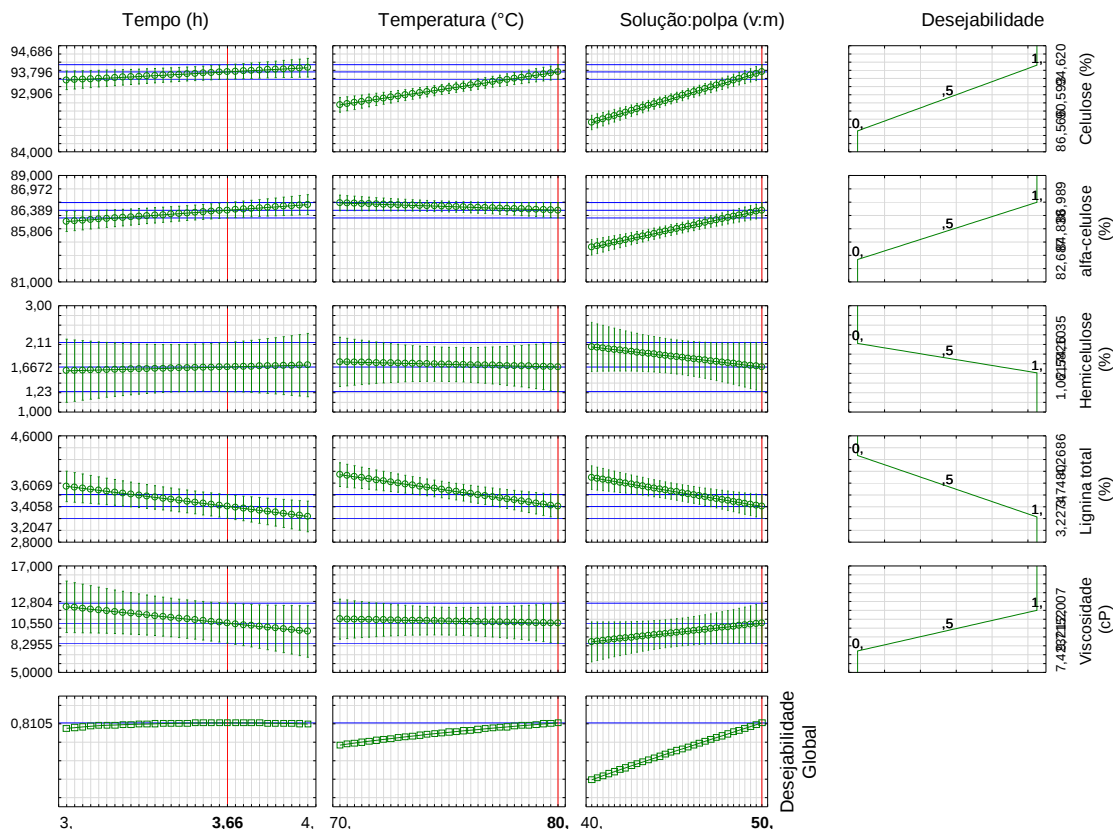
Como mencionado anteriormente, o rendimento após o tratamento alcalino foi de 22,96%. Já o rendimento na etapa de branqueamento variou entre 66,96 e 78,95%. Isto significa que para cada 100 g de bagaço de malte, foram extraídos entre 15,37 e 18,35 g de polpa branqueada. Pelos resultados apresentados na Tabela 3-3, verifica-se que as condições mais drásticas de processo resultaram em menores rendimentos. Isto pode estar relacionado à remoção dos constituintes não celulósicos e a quebra de cadeias de celulose durante o branqueamento. Khristova, Kordsachia e Khider (2005) obtiveram baixos rendimentos na extração de polpa de tamareira e consideraram que o resultado obtido estava relacionado ao baixo teor de celulose e aos elevados teores de lignina e extrativos presentes na matéria-prima. Considerando este fato, os baixos rendimentos obtidos no presente trabalho também podem estar relacionados ao baixo teor de celulose e elevado teor de lignina presente no bagaço de malte.

Um aspecto importante no uso da celulose para produção de derivados de celulose é a qualidade da matéria-prima do ponto de vista da pureza; nesse sentido, os teores de celulose e α -celulose devem ser elevados com remoção o mais eficiente possível da lignina e hemicelulose, sem redução elevada do grau de polimerização da celulose durante o processo de extração (DA CRUZ *et al.*, 2011; DAPÍA; SANTOS; PARAJO, 2003; VISMARA *et al.*, 2009). Considerando esses aspectos, foi aplicada a função desejabilidade visando estabelecer as melhores condições do processo de branqueamento para obtenção de polpa conforme as características citadas acima.

A Figura 3-5 mostra os resultados do algoritmo de otimização. As linhas tracejadas verticais sinalizam as condições de máxima desejabilidade global, que neste caso chegou a 0,8105, como mostra a última linha de gráficos, e é obtida com tempo e temperatura de reação igual a 3,67 h e 80 °C, respectivamente, e proporção de solução branqueadora/polpa de 50/1 (v/m). Nessas condições, a polpa branqueada obtida apresenta 93,80, 86,39, 3,40, 1,67% de celulose, α -celulose, lignina e hemicelulose, respectivamente, e viscosidade (η) de 10,55 cP. Convertendo o valor de viscosidade da PBM e polpa obtida nas melhores condições de processo (PB) em grau de polimerização (GP) por meio da Equação 3-10 (SIHTOLA *et al.*, 1963), o GP obtido foi de 1246,00 e 935,58, respectivamente.

$$GP = [0,75(954\text{Log}_{10}\eta - 325)]^{1,105} \quad (3-10)$$

Figura 3-5 - Perfil da otimização do branqueamento da polpa celulósica em função do tempo e temperatura do processo e da quantidade de solução branqueadora utilizada.



O GP da PBM é semelhante aos valores obtidos para polpas kraft não branqueadas extraídas da madeira que apresentam valores entre 1300 e 1500 (KHIARI *et al.*, 2010). O grau de polimerização da PB é adequado para produção de papel e corresponde a valores comumente encontrados para polpas extraídas de fontes convencionais (KHIARI *et al.*, 2010; MANSOURI *et al.*, 2012). De acordo com Heinze e Koschella (2005), os materiais típicos empregados no processo de produção de carboximetilcelulose são as polpas sulfato e sulfito, provenientes da madeira, com GP que varia entre 600 e 2000, e o línter de algodão com GP de até 2000.

Estes resultados sugerem que a polpa branqueada obtida a partir do bagaço de malte apresenta potencial para aplicação em processos industriais, podendo ser utilizada tanto na indústria de papel como para a produção de derivados de celulose, tais como a carboximetilcelulose. No entanto, vale ressaltar que é necessária a realização de alguns testes adicionais de resistência à tração, resistência ao rasgo, entre outros, para verificar a possibilidade de emprego desta polpa na produção de papéis (MUSSATTO; ROCHA; ROBERTO, 2008).

Mussatto, Rocha e Roberto (2008) realizaram o branqueamento da polpa obtida através do pré-tratamento do bagaço de malte com solução diluída de ácido sulfúrico a 120 °C por 17 minutos seguido de polpação empregando solução NaOH 2% (m/v), a 120° C por 90 minutos. A polpa foi submetida a um processo de branqueamento químico realizado a 70 °C em duas etapas de 40 minutos empregando solução 1/1 (v/v) de peróxido de hidrogênio 5%: NaOH 0,07 N e uma etapa final com NaOH 0,25 N a 70 °C por 60 minutos. As etapas foram intercaladas por 24 h de secagem a temperatura ambiente. Ao final do processo, foi obtida polpa contendo 95,7% de celulose, 3,40% de lignina, 0% de hemicelulose, viscosidade igual a 3,1 cP e rendimento de 88,9% que corresponde a obtenção de 20 g de polpa branqueada a cada 100 g de bagaço de malte.

As condições empregadas no presente trabalho podem ser uma alternativa à metodologia proposta por Mussatto, Rocha e Roberto (2008), visto que propicia a obtenção de polpa com teores de celulose e lignina similares além de viscosidade da polpa cerca 3,5 vezes maior. Vale ressaltar ainda que apesar de no presente trabalho ter sido utilizado reagente químico à base de cloro (NaClO_2) e a remoção de hemicelulose após o tratamento alcalino e o branqueamento ter sido menor, o tempo total de reação requerido no processo foi menor quando considerado os intervalos de secagem empregados. Além disso, não foi necessário o pré-tratamento do bagaço de malte com solução de ácido sulfúrico.

O bagaço de malte, PBM e a polpa branqueada obtida nas melhores condições de processo (PB) foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DR-X), termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG).

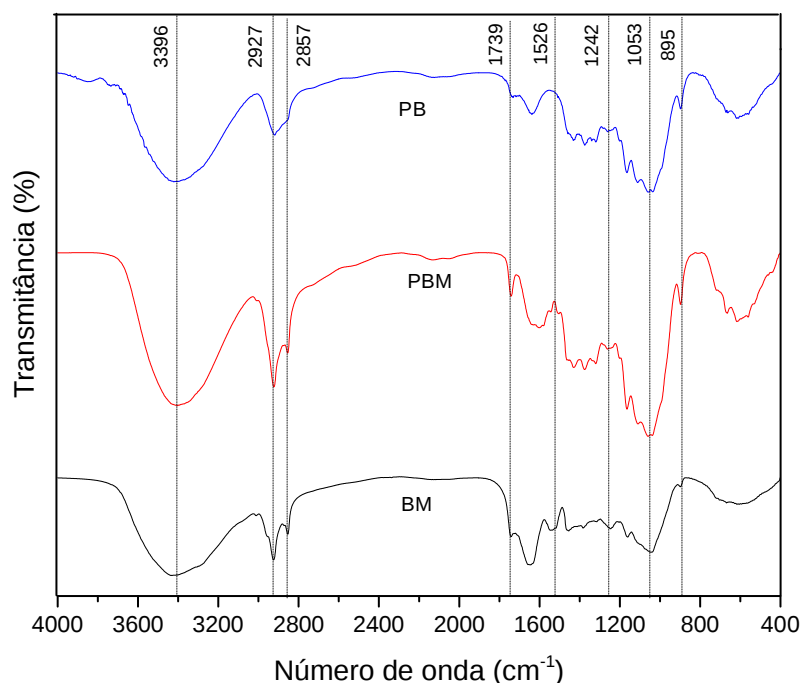
3.2 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier TIR

Os espectros na região do infravermelho, mostrados na Figura 3-6, apresentam o perfil típico esperado para materiais lignocelulósicos como o BM e confirmam os resultados apresentados nas Tabelas 3-2 e 3-3 quanto à composição química em cada etapa de purificação da celulose. O pico na região de 3396 cm^{-1} é observado nos espectros de todas as amostras, sendo os mesmos relacionados às interações intermoleculares e aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos OH. Todas as amostras apresentaram um pico de absorção próximo a 2927 cm^{-1} . Tanto o BM quanto a PBM apresentaram um duplete na região de 2927 cm^{-1} e 2857 cm^{-1} , que é atribuído à presença de hemicelulose (HOI; MARTINCIGH, 2013). Nota-se que o pico na região de 2857 cm^{-1} apresenta intensidade bastante reduzida na polpa

branqueada indicando que há remoção parcial de hemicelulose após os tratamentos químicos empregados.

O pico em 1739 cm^{-1} no espectro do BM é atribuído aos grupos éster acetil e urônicos de hemicelulose ou a ligação éster do grupo carboxílico de ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina e/ou hemiceluloses (ELANTHIKKAL *et al.*, 2010; SAIN; PANTHAPULAKKAL, 2006). Este pico aparece no espectro do BM e praticamente desaparece no espectro da polpa branqueada devido à remoção significativa de hemicelulose e lignina.

Figura 3-6 - Espectro de FTIR para bagaço de malte (BM), polpa (PBM) e polpa branqueada (PB).



O pico em 1526 cm^{-1} no espectro do BM é atribuído à vibração do grupo C=C presente no anel aromático da lignina (SHELTAMI *et al.*, 2012; SUN, X. *et al.*, 2005). Este pico desaparece no espectro obtido para a polpa branqueada, sugerindo que o processo foi eficiente na remoção de lignina. No espectro do BM o pico 1242 cm^{-1} refere-se à deformação assimétrica axial de C-O-C, que é geralmente observada quando o grupo guaiacil, uma subunidade do polímero de lignina, está presente (ZULUAGA *et al.*, 2009). Este pico praticamente desaparece no espectro da polpa branqueada, o que evidencia remoção de lignina por meio dos tratamentos químicos empregados.

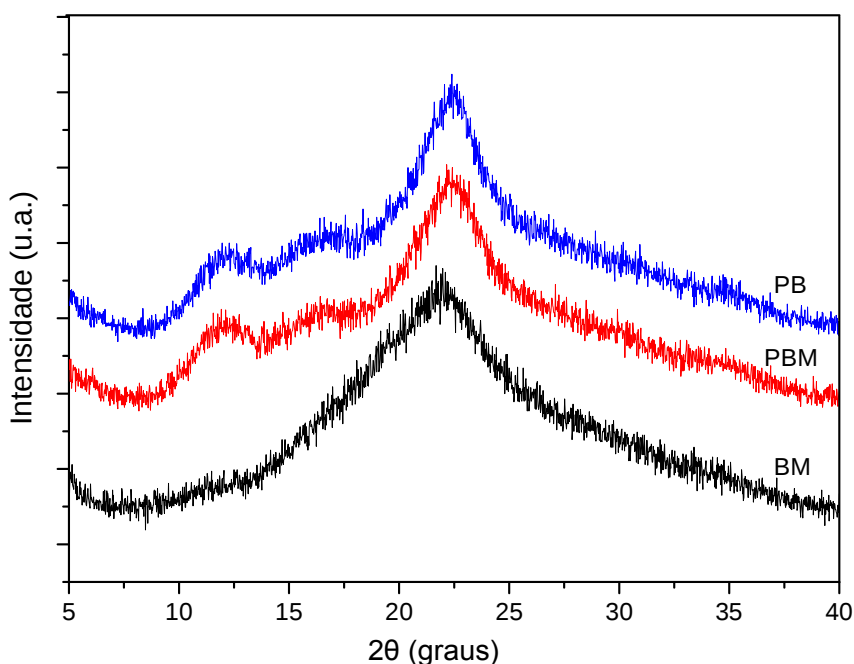
Os picos a 1053 e 895 cm^{-1} estão presentes em todos os espectros e são atribuídos aos estiramentos C-O e C-H da celulose (ALEMDAR; SAIN, 2008; JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012). Observa-se o aumento na intensidade de absorção destes picos após o

tratamento alcalino e o branqueamento indicando que houve elevação no percentual de celulose após essas etapas.

3.3 Difração de raios-X

A Figura 3-7 apresenta os difratogramas do bagaço de malte nos diferentes estágios do tratamento. O difratograma do bagaço de malte mostra que há predominância de celulose do tipo II, verificada pela presença de picos a $2\theta = 21,7^\circ$ e $2\theta = 12^\circ$ (AZUBUIKE *et al.*, 2012; FRENCH; SANTIAGO CINTRÓN, 2013). Os difratogramas da PBM e PB mostram que há uma predominância de celulose do tipo I, verificada pela presença dos picos em $2\theta = 16,6^\circ$ e $2\theta = 22,4^\circ$, apesar de exibir uma mistura de polimorfos de celulose I e II caracterizada pela presença do pico em $2\theta = 12^\circ$ (FRENCH; SANTIAGO CINTRÓN, 2013; PENG *et al.*, 2013).

Figura 3-7 - Padrão de difração de raio-X do bagaço de malte (BM); PBM e polpa branqueada(PB).



Os índices de cristalinidade (ICr) do BM, PBM, e PB encontrados foram 29,0%, 46,4% e 52,3%, respectivamente. Estes resultados demonstram claramente que a cristalinidade do material aumenta progressivamente durante a extração da celulose. Isto se

deve à remoção de constituintes não celulósicos (principalmente lignina e hemicelulose) durante o tratamento alcalino e branqueamento (ELANTHIKKAL *et al.*, 2010).

3.4 Análise térmica

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG) para BM, PBM e PB são mostradas na Figura 3-8. Nota-se que para ambas as amostras os perfis de perda de massa apresentam basicamente três estágios. Para cada estágio foram determinados os seguintes parâmetros: temperatura inicial de perda de massa (T_i), que representa o ponto no qual a curva DTG começa a desviar da linha de base; temperatura final de perda de massa (T_f), que representa o ponto em que a curva de DTG retorna para a sua linha de base; temperatura de taxa máxima de perda de massa na curva DTG (T_{DTG}); perda de massa em cada estágio (Δm), que representa o percentual de massa perdida desde a temperatura inicial até a temperatura final na curva TG; resíduo de carbonização (RC) (ADEL *et al.*, 2010). Os dados correspondentes estão listados na Tabela 3-5.

Figura 3-8 - Curvas de TG para BM, PBM e PB (a); Curvas de DTG para BM, PBM e PB (b).

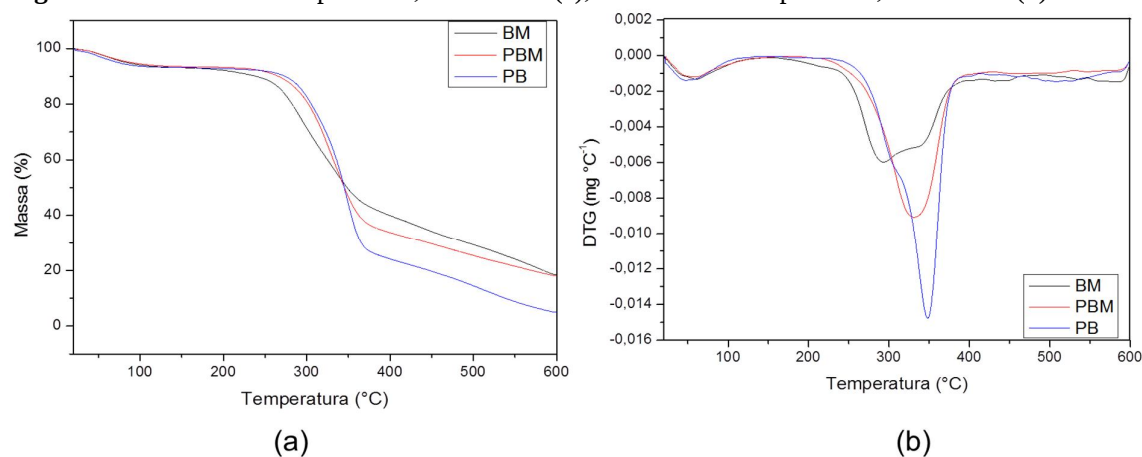


Tabela 3-5 - Valores de temperatura inicial (T_i), final (T_f), de máxima degradação (T_{DTG}), percentagem de perda de massa da amostra (Δm) e resíduo de carbonização (RC) em cada estágio da decomposição térmica do BM, PBM e PB.

Amostra	Estágio	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{DTG} (°C)	Δm (%)	RC (%)
BM	I	21	150	61	6,91	18,38
	II	170	395	293	52,27	
	III	493	545	534	5,28	
PBM	I	23	146	56	6,49	18,06
	II	190	402	331	59,74	
	III	430	527	471	8,05	
PB	I	22	130	55	6,77	4,93
	II	228	392	348	67,54	
	III	470	574	512	11,1	

O primeiro estágio está relacionado à evaporação da água adsorvida dos materiais ou de compostos de baixa massa molecular (NANDA *et al.*, 2013). Para o BM, PBM e PB, este evento ocorreu entre 21 e 150 °C, 23 e 146 °C, 22 e 130 °C, respectivamente, sendo que neste estágio houve uma pequena perda de massa (Tabela 3-5).

O segundo estágio corresponde principalmente ao processo de degradação da celulose e hemicelulose (ELANTHIKKAL *et al.*, 2010). A lignina é degradada em temperaturas mais elevadas e é a principal responsável pelas propriedades de degradação térmica dos materiais lignocelulósicos (ADEL *et al.*, 2011; YAO *et al.*, 2008).

A degradação térmica do BM, PBM e PB ocorreu nos intervalos de temperatura de 170-395 °C, 190-402 °C, 228-392 °C, respectivamente. Nesse estágio, o bagaço de malte perdeu menos massa (52,27%) em relação à PBM (59,74%) e PB (67,54%). As diferenças observadas podem ser atribuídas principalmente ao maior conteúdo de lignina do BM quando comparado à PBM e PB. Neste mesmo estágio, verifica-se que a taxa máxima de decomposição da PB ocorreu na temperatura de 348 °C, valor igual ao reportado por Morán *et al.* (2008) para o pico de decomposição da celulose comercial e próximo ao valor de 355 °C relatado por Yang *et al.* (2007), ambos determinados na mesma taxa de aquecimento empregada no presente trabalho. A curva de DTG para o BM apresenta uma pequena ampliação do lado esquerdo do pico principal que representa a pirólise de celulose (cerca de 340 °C). Essa ampliação é devido à baixa temperatura de decomposição da hemicelulose presente no bagaço de malte (MORÁN *et al.*, 2008).

O terceiro estágio está ligado à oxidação e a quebra dos resíduos carbonizados para formação de produtos gasosos de baixa massa molecular (MARKOVSKA; LYUBCHEV, 2007). Nesta etapa, observa-se uma menor quantidade de resíduo carbonizado para PB em relação à PBM e BM, pois os constituintes não celulósicos (principalmente a lignina) são

mais resistentes ao aquecimento (TSERKI *et al.*, 2005). Esses resultados confirmam os obtidos na composição química, FTIR e DR-X.

4 CONCLUSÕES

Considerando o teor de celulose do bagaço de malte, este representa uma potencial matéria-prima para produção de polpa celulósica. Através do tratamento alcalino foi possível remover grande quantidade dos constituintes não celulósicos presentes no BM. As condições ótimas do processo de branqueamento foram obtidas empregando a relação solução branqueadora/polpa (v/m) de 50/1, temperatura e tempo reacionais de 80 °C e 3,36 h, respectivamente. Nessas condições, a polpa branqueada obtida apresenta 93,80, 86,39, 3,40, 1,67% de celulose, α -celulose, lignina e hemicelulose, respectivamente, e viscosidade (η) de 10,55 cP. A presença de grandes quantidades de lignina e hemicelulose no BM limita o rendimento do processo de produção de polpa. Os resultados encontrados no presente trabalho sugerem que a polpa branqueada obtida a partir do bagaço de malte apresenta potencial para aplicação na produção de derivados de celulose. No entanto, é necessária a realização de testes adicionais para verificar a possibilidade de emprego desta polpa na produção de papéis.

REFERÊNCIAS

- ADEL, A. M. *et al.* Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 12, p. 4446–4455, jun. 2010.
- ADEL, A. M. *et al.* Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 2, p. 676–687, 10 jan. 2011.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, abr. 2008.
- AZUBUIKE, C. *et al.* Physicochemical properties of maize cob cellulose powders reconstituted from ionic liquid solution. *Cellulose*, v. 19, n. 2, p. 425–433, 2012.
- BAJPAI, P. Chapter 2 - General backgrounds BT - Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 7–21.
- BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria - 4. ed. – Porto Alegre: bookmam, 2010, 414 p.

- BEHIN, J.; ZEYGHAMI, M. Dissolving pulp from corn stalk residue and waste water of Merox unit. *Chemical Engineering Journal*, v. 152, n. 1, p. 26–35, 1 out. 2009.
- BOUIRI, B.; AMRANI, M. Elemental chlorine-free bleaching halfa pulp. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, n. 4, p. 587–592, 25 jul. 2010.
- BROGDON, B. N. Influence of oxidized lignin structures from chlorine dioxide delignified pulps on the kappa number test. *Journal of Pulp and Paper Science*, v. 27, n. 11, p. 364–369, 2001.
- BROWNING, B.L. *The Chemistry of Wood*. New York, Interscience Publisher, p.574, 1963.
- BURANOV, A. U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products*, v. 28, n. 3, p. 237–259, nov. 2008.
- DA CRUZ, A. C. *et al.* Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 385–389, 2011.
- DAPÍA, S.; SANTOS, V.; PARAJO, J. C. Carboxymethylcellulose from totally chlorine-free-bleached milox pulps. *Bioresource Technology*, v. 89, n. 3, p. 289–296, set. 2003.
- ELANTHIKKAL, S. *et al.* Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, v. 80, n. 3, p. 852–859, 5 maio 2010.
- FLAUZINO NETO, W. P. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, v. 42, n. 0, p. 480–488, mar. 2013.
- FORSSELL, P. *et al.* Hydrolysis of Brewers' Spent Grain by Carbohydrate Degrading Enzymes. *Journal of the Institute of Brewing*, v. 114, n. 4, p. 306–314, 2008.
- FRENCH, A.; SANTIAGO CINTRÓN, M. Cellulose polymorphism, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. *Cellulose*, v. 20, n. 1, p. 583–588, 2013.
- GARCIA DE RODRIGUEZ, N. L.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*, v. 13, n. 3, p. 261–270, 2006.
- GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. New York: John Wiley Interprice, 1971. p. 241-298
- GULSOY, S. K.; TUFEK, S. Effect of Chip Mixing Ratio of Pinus pinaster and Populus tremula on Kraft Pulp and Paper Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 6, p. 2304–2308, 21 jan. 2013.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 1ª ed. Digital. ZENEBON, O.; PASCUET, N.S.; TIGLEA, P. (Coord.). São Paulo: INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008. 1020 p.

IQBAL, H. M. N.; KYAZZE, G.; KESHAVARZ, T. Advances in the valorization of lignocellulosic materials by biotechnology: An overview. *BioResources*, v. 8, n. 2, p. 3157–3176, 2013.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, v. 37, n. 1, p. 93–99, maio 2012.

KHIARI, R. *et al.* Chemical composition and pulping of date palm rachis and *Posidonia oceanica* – A comparison with other wood and non-wood fibre sources. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 2, p. 775–780, jan. 2010.

MANSOURI, S. *et al.* Chemical composition and pulp characterization of Tunisian vine stems. *Industrial Crops and Products*, v. 36, n. 1, p. 22–27, mar. 2012.

MARKOVSKA, I. G.; LYUBCHEV, L. A. A Study on the thermal destruction of rice husk in air and nitrogen atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 89, n. 3, p. 809–814, 2007.

MENESES, N. G. T. *et al.* Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. *Separation and Purification Technology*, v. 108, p. 152–158, 2013.

MORAIS, L. C.; CAMPANA FILHO, S. P. Carboximetilação de polpas de bagaço de cana-de-açúcar e caracterização dos materiais absorventes obtidos. *Polímeros*, v. 9, n. 4, p. 46–51, 1999.

MORÁN, J. *et al.* Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.

MORANDIM-GIANNETTI, A. *et al.* Study of “napier grass” delignification for production of cellulosic derivatives. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 1, p. 849–855, 30 jan. 2013.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, v. 43, n. 1, p. 1–14, jan. 2006.

MUSSATTO, S. I.; ROCHA, G. J. M.; ROBERTO, I. C. Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. *Cellulose*, v. 15, n. 4, p. 641–649, 2008.

NANDA, S. *et al.* Characterization of North American Lignocellulosic Biomass and Biochars in Terms of their Candidacy for Alternate Renewable Fuels. *Bioenergy Research*, v. 6, n. 2, p. 663–677, 2013.

NIEMI, PIRITTA *et al.* Pre-hydrolysis with carbohydrases facilitates the release of protein from brewer's spent grain. *Bioresource Technology*, v. 136, n. 0, p. 529–534, maio 2013.

PENG, Y. *et al.* Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. *Cellulose*, v. 20, n. 5, p. 2379–2392, 2013.

- PIRES, E. J. *et al.* A new approach on brewer's spent grains treatment and potential use as lignocellulosic yeast cells carriers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 23, p. 5994–5999, 2012.
- REQUEJO, A. *et al.* TCF bleaching sequence in kraft pulping of olive tree pruning residues. *Bioresource Technology*, v. 117, n. 0, p. 117–123, ago. 2012.
- RODRÍGUEZ, A. *et al.* Feasibility of rice straw as a raw material for the production of soda cellulose pulp. *Journal of Cleaner Production*, v. 18, n. 10–11, p. 1084–1091, jul. 2010.
- SAAD, S.M.; NADA, A.M.A.; IBRAHIN, A.A.; TAWFIK, H. Soda Anthraquinone Pulping Bagasse. *Holzforschung*. Volume 42, n.1, p. 67–69, 1988.
- SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. *Industrial Crops and Products*, v. 23, n. 1, p. 1–8, 2006.
- SEGAL L; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E. JR.; CONRAD, C.M. (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Text Res J* 29:786–794.
- SHELTAMI, R. M. *et al.* Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 2, p. 772–779, 2012.
- SIHTOLA, H., KYRKLUND, B., LAAMANEN, L., PALENIUS, I. Comparison and conversion of viscosity and DP-values determined by different methods, special number 4a. *Paperi ja Puu* 225, 232, 1963.
- SILVA, R. *et al.* Applications of Lignocellulosic Fibers in Polymer Chemistry and in Composites. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.
- SUN, X. F. *et al.* Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, n. 1, p. 15–26, 7 abr. 2005.
- SVENSON, D. R. *et al.* Effect of pH on the inorganic species involved in a chlorine dioxide reaction system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 24, p. 5927–5933, 2002.
- TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Standard Methods.T 236 om-06 - Tappi Test Methods, 2006.
- TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method T 222 om-11 – Tappi Test Methods, 2011.
- TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Standard Method T 230 om-08. – Tappi Test Methods, 2013.
- TSERKI, V. *et al.* Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 36, n. 7, p. 965–974, jul. 2005.

VISMARA, E. *et al.* Alpha cellulose from industrial and agricultural renewable sources like short flax fibres, ears of corn and wheat-straw and its transformation into cellulose acetates. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 45, p. 8678–8686, 2009.

WONG SAK HOI, L.; MARTINCIGH, B. S. Sugar cane plant fibres: Separation and characterisation. *Industrial Crops and Products*, v. 47, n. 0, p. 1–12, maio 2013.

XIROS, C; CHRISTAKOPOULOS, P. Biotechnological potential of brewers spent grain and its recent applications. *Waste and Biomass Valorization*, v. 3, n. 2, p. 213–232, 2012.

YAO, F. *et al.* Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 1, p. 90–98, 2008.

ZHANG, X.; TU, M.; PAICE, M. Routes to Potential Bioproducts from Lignocellulosic Biomass Lignin and Hemicelluloses. *BioEnergy Research*, v. 4, n. 4, p. 246–257, 2011.

ZHAO, X.; WU, R.; LIU, D. Production of pulp, ethanol and lignin from sugarcane bagasse by alkali-peracetic acid delignification. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 7, p. 2874–2882, jul. 2011.

ZULUAGA, R. *et al.* Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, n. 1, p. 51–59, 2 mar. 2009.

4. CAPÍTULO 4

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE A PARTIR DO BAGAÇO DE MALTE EM REATOR MICRO-ONDAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE A PARTIR DO BAGAÇO DE MALTE EM REATOR MICRO-ONDAS

RESUMO

Polpa celulósica extraída do bagaço de malte foi utilizada na síntese de carboximetilcelulose empregando reator micro-ondas. Inicialmente o bagaço de malte seco com granulometria menor ou igual a 1 mm foi submetido a tratamento alcalino seguido de branqueamento, sendo a polpa resultante caracterizada quanto aos teores de holocelulose, celulose, α -celulose, lignina e hemicelulose, além de número Kappa e viscosidade. A síntese da carboximetilcelulose foi realizada sob condições heterogêneas em duas etapas: a alcalinização e a eterificação. Na etapa de alcalinização, foi utilizado isopropanol e solução de NaOH 40% na proporção de 1,6 g de NaOH por grama de polpa celulósica durante 15 minutos. A etapa de eterificação foi realizada em reator micro-ondas na qual foi avaliado, por meio de planejamento fatorial 2^3 com ponto central e metodologia de superfície de resposta, o efeito da proporção de ácido monocloracético/polpa (g/g) (2,5-5), temperatura (70-90 °C) e tempo de reação (2,5-7,5 min) no conteúdo médio de grupo carboximetila por unidade anidroglicosídica (grau de substituição). O grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila nas amostras de CMC foi determinado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H). Análise de componentes principais foi aplicada para agrupar amostras de CMC com grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila semelhantes. As modificações químicas que ocorreram após a carboximetilação da polpa celulósica foram verificadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostraram que a polpa celulósica obtida é adequada para produção de derivados de celulose apresentando 95,68%, 94,62, 86,99, 3,23, 1,06% de holocelulose, celulose, α -celulose, lignina e hemicelulose, respectivamente, número Kappa igual 8,75 e viscosidade de 9,18 cP. A síntese de carboximetilcelulose foi confirmada pela espectroscopia de RMN ^1H e infravermelho. As condições ótimas de eterificação foram tempo de 7,5 min, proporção de 5g de ácido monocloracético por grama de polpa e temperatura de 70 °C, possibilitando a obtenção de carboximetilcelulose com GS igual a 1,44. Através do emprego da análise de componentes principais foi definido três grupos de amostras em função do grau de substituição e padrão de distribuição dos grupos carboximetila.

PALAVRAS-CHAVE: aproveitamento de resíduos, carboximetilação da celulose, irradiação por micro-ondas, quimiometria.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE FROM BREWER'S SPENT GRAIN IN REACTOR MICROWAVE

ABSTRACT

Pulp extracted from brewer's spent grain was used in the synthesis of carboxymethyl employing microwave reactor. Initially brewer's spent grain dry with a particle size less than or equal to 1 mm was subjected to alkaline treatment followed by bleaching and the resulting pulp characterized for the levels of holocellulose, cellulose, α -cellulose, lignin and hemicellulose, and the Kappa number and viscosity. The synthesis of carboxymethylcellulose was performed under heterogeneous conditions in two stages: the alkalization and etherification. In the alkalization step, isopropanol was used and 40% NaOH solution at a ratio of 1.6 g of NaOH per g of pulp for 15 minutes. The etherification step was performed in a microwave reactor which it was evaluated, employing 2^3 factorial design with center point and response surface methodology, the effect of the ratio of monochloroacetic acid/pulp (g/g) (2.5-5), temperature (70-90 °C) and time (2.5-7.5 min) in the average content of carboxymethyl group per anhydrous glucoside unit (degree of substitution). The degree of substitution and the distribution of carboxymethyl groups in carboxymethylcellulose samples were determined by proton nuclear magnetic resonance (RMN ^1H). Principal component analysis was applied to group samples of carboxymethylcellulose with degree of substitution and distribution of carboxymethyl groups similar. The chemical modifications that occurred after the carboxymethylation of cellulose pulp were verified by Infrared Spectroscopy Fourier transform (FTIR). The results showed that the pulp obtained is suitable for production of cellulose derivatives. presenting 95.68%, 94.62, 86.99, 3.23, 1.06% holocellulose, cellulose, α -cellulose, lignin and hemicellulose, respectively, Kappa number equal to 8.75 and viscosity of 9.18 cP. Synthesis of carboxymethylcellulose was confirmed by spectroscopy of RMN ^1H and infrared. The optimum conditions for etherification were obtained with time 7.5 min., ratio of 5 g of monochloroacetic acid per gram of pulp and temperature of 70 °C, allowing the obtaining of carboxymethylcellulose with degree of substitution equal to 1.44. By employing principal component analysis of the three groups of samples was defined according to the degree of substitution and distribution pattern of carboxymethyl groups.

KEYWORDS: waste recovery, carboxymethylation of cellulose, degree of substitution, chemometrics.

1 INTRODUÇÃO

Dentre os principais derivados obtidos através de modificações químicas de celulose, a carboximetilcelulose (CMC) é um dos que mais se destaca em função da sua importância econômica, apresentando maior aplicação nas indústrias alimentícias, farmacêutica, têxtil e de papel (KHIARI *et al.*, 2010). De acordo com suas propriedades físico-químicas, a CMC é empregada como agente espessante, estabilizante de fluidos, emulsificante, agente adesivo, agente de suspensão, entre outros (AMBJÖRNSSON; SCHENZEL; GERMGÅRD, 2013; SINGH, R. K.; KHATRI, 2012).

A síntese da CMC é realizada pelo tratamento da celulose com hidróxido de sódio na presença de um solvente inerte (isopropanol ou etanol) seguida pela reação com ácido monocloroacético ou seu sal de sódio na qual ocorre eterificação do álcali de celulose (BHANDARI; JONES; HANNA, 2012). As propriedades e aplicações da carboximetilcelulose dependem da massa molecular do polímero, conteúdo médio de grupo carboximetila por unidade anidroglicosídica (grau de substituição) e disposição dos grupos carboximetila ao longo da cadeia polimérica (RUZENE *et al.*, 2007). Os produtos industrialmente importantes apresentam grau médio de substituição na faixa de 0,4 a 1,8, sendo que as três posições possíveis para a derivatização na celulose são os grupos hidroxilas nos carbonos 2, 3 e 6 que geralmente apresentam a seguinte ordem decrescente de reatividade: C2-OH > C6-OH > C3-OH (HEINZE, THOMAS; KOSCHELLA, 2005; SINGH, R.; KHATRI, 2012).

Diversos fatores afetam a carboximetilação da celulose, tais como a quantidade de ácido monocloroacético (HEDLUND; GERMGÅRD, 2007), concentração de NaOH (ADINUGRAHA; MARSENIO; HARYADI, 2005; AMBJÖRNSSON; SCHENZEL; GERMGÅRD, 2013), tempo e temperatura das reações de alcalinização e eterificação (HEINZE, THOMAS; KOSCHELLA, 2005).

Atualmente a produção em escala industrial de carboximetilcelulose é realizada principalmente a partir da reação em suspensão (*slurry process*) de celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético (AMBJÖRNSSON; SCHENZEL; GERMGÅRD, 2013; HEINZE, THOMAS; KOSCHELLA, 2005). Métodos alternativos de processo de produção de CMC têm sido estudados no intuito de obter materiais com elevado grau de substituição e pureza com menor tempo e consumo de reagentes, podendo-se citar o uso da extrusão termoplástica (BHANDARI; JONES; HANNA, 2012) e de reator micro-ondas (ZHANG, G. *et al.*, 2011).

A irradiação por micro-ondas (IMO) tem sido muito empregada em sínteses orgânicas, principalmente devido a vantagens como simplicidade, menor tempo reacional e bom rendimento de processo (CADDICK; FITZMAURICE, 2009; NUCHTER *et al.*, 2004). O aquecimento por irradiação de micro-ondas ocorre basicamente por polarização dipolar e condução iônica, em que os dipolos ou íons presentes na mistura reacional alinham-se ao campo elétrico aplicado. Como o campo elétrico oscila, os dipolos ou íons tendem a se realinhar ao campo elétrico oscilante e neste processo perdem energia sob a forma de calor, devido aos choques moleculares e perdas dielétricas (DE LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005). Apesar das vantagens, o emprego de irradiação por micro-ondas na síntese de CMC ainda é pouco relatado na literatura.

A maior parte da celulose empregada para produção de CMC é proveniente de madeira e do algodão (SINGH, R.; SINGH, 2013). No entanto, nos últimos anos, diversos trabalhos empregando fontes alternativas de celulose como o sabugo de milho (SINGH, R.; SINGH, 2013), palha de arroz (RAGHEB *et al.*, 2012), casca da semente de algodão (CHENG; BISWAS, 2011), entre outras, foram relatadas, não sendo descrito o uso do bagaço de malte como matéria-prima.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo a extração e caracterização de polpa celulósica do bagaço de malte e o aproveitamento da polpa obtida na produção de carboximetilcelulose. A síntese de CMC foi realizada em reator micro-ondas na qual foi avaliado, por meio de planejamento fatorial 2^3 com ponto central e metodologia de superfície de resposta, o efeito da proporção de ácido monocloracético/polpa (g/g), temperatura e tempo de reação no grau de substituição (GS) das amostras de carboximetilcelulose. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) foi utilizada na determinação do grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila nas amostras de CMC. Visando agrupar as amostras de carboximetilcelulose com grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila semelhantes, foi aplicada a análise de componentes principais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A experimentação foi realizada com o apoio dos laboratórios da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás e laboratório de ressonância magnética nuclear do Instituto de química (IQ) da Universidade Federal de Goiás.

2.1 Matéria-prima

O bagaço de malte (BM) foi fornecido por uma das indústrias cervejeiras do Estado de Goiás. O excesso de água foi retirado por prensagem usando uma prensa hidráulica (Marconi, MA-098, Piracicaba, Brasil) a $10.000 \text{ kgf.m}^{-2}$. O material prensado foi seco em estufa com recirculação de ar forçado (Marconi, MA-035, Piracicaba, Brasil) a 105°C até aproximadamente 5% de umidade em base seca. Este foi moído em macro moinho de rotor circular com facas móveis e fixas (Marconi, MA-580, Piracicaba, Brasil) com abertura de malha de 1 mm.

2.2 Extração da polpa celulósica do bagaço de malte

O processo de polpação foi realizado conforme metodologia proposta por Mussatto et al. (2006), com modificações. Inicialmente o bagaço de malte seco (BM) com granulometria menor ou igual a 1mm foi submetido a processo de polpação com solução 2% (m/m) de hidróxido de sódio, mantendo uma relação líquido/sólido de 20/1 (v/g), por 2 h a 90°C sob agitação magnética e em seguida filtrado e lavado diversas vezes com água destilada até pH neutro, sendo seco a 50°C por 12 h em estufa de circulação forçada de ar. A polpa celulósica obtida na etapa de polpação (PBM) foi submetida ao processo de branqueamento empregando solução constituída por partes iguais (v/v) de tampão de acetato (27 g NaOH e 75 mL de ácido acético glacial, diluído para 1 L com água destilada) e solução de clorito de sódio 2 % (m/v).

As reações foram realizadas em erlenmeyer de 1000 mL de capacidade, mantendo uma relação líquido/sólido (v/g), temperatura e tempo de reação de 50/1, 80°C e 4 h, respectivamente. Após o término da reação, o resíduo sólido foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada até pH neutro e seco em estufa com circulação forçada a $50 \pm 3^\circ\text{C}$ por 12 h. O material obtido nessa etapa recebeu a denominação de PB. O rendimento do processo de polpação foi determinado pela razão entre as massas, em base seca, antes e após o tratamento alcalino. O rendimento do processo de branqueamento foi determinado pela razão entre as massas, em base seca, antes e após o tratamento.

2.3 Caracterização química do bagaço de malte e das polpas obtidas

O BM, PBM e PB foram caracterizados quanto aos teores de holocelulose (BROWING, 1963), celulose (SAAD *et al.*, 1988) e α -celulose (BROWNING, 1963). O conteúdo de hemicelulose foi determinado pela diferença entre os teores de holocelulose e celulose em relação à massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose. O teor de lignina foi calculado através da soma dos teores de Lignina Klason insolúvel, determinado pela metodologia proposta pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), TAPPI T222 om-11 (TAPPI, 2011), e Lignina Klason solúvel (GOLDSCHMID, 1971). A determinação da viscosidade da PBM e PB foi realizada de acordo com metodologia TAPPI T230 om-08 (TAPPI, 2013). O número kappa da PBM e PB foi determinado conforme metodologia T 236 om-06 (TAPPI, 2006). As metodologias citadas acima estão descritas no Anexo A. Todas as determinações foram realizadas com pelo menos três repetições para cada amostra.

2.4 Síntese e purificação da Carboximetilcelulose (CMC)

A síntese da carboximetilcelulose foi realizada sob condições heterogêneas em duas etapas: alcalinização e eterificação. A alcalinização foi conduzida a temperatura ambiente em frasco com capacidade de 35 mL, onde 2 mL de solução de NaOH 40 % (m/v) foi adicionado à suspensão de 0,5 g de PB em 2 mL de isopropanol e mantida sob agitação magnética vigorosa por 15 minutos.

A etapa de eterificação foi realizada empregando diferentes proporções de ácido monocloracético (AMC)/polpa branqueada (m/m), temperaturas e tempos de reação, conforme planejamento fatorial 2^3 com ponto central apresentado na Tabela 4-1, totalizando 12 experimentos. O ácido monocloroacético foi dissolvido em 2 mL de isopropanol e transferido para a mistura. O frasco contendo a mistura reacional foi vedado com septo de silicone e transferido para reator micro-ondas Discover® SP DC-7196, marca CEM Corporation, no qual, sob agitação magnética, foi aquecido, mantendo-se a potência fixa em 200 W, pelo tempo estabelecido no delineamento experimental. A seleção dos fatores e faixa de variação dos mesmos no processo de carboximetilação foi definida através de levantamento bibliográfico (ADINUGRAHA; MARSENIO; HARYADI, 2005; BARAI; SINGHAL; KULKARNI, 1997; HEINZE, THOMAS; KOSCHELLA, 2005; ZHANG, G. *et al.*, 2011) e por meio de ensaios preliminares a este trabalho.

Tabela 4-1 - Níveis das variáveis independentes estudadas no processo de carboximetilação.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Tempo (min.)	2,5	5	7,5
AMC/polpa (g/g)	2	3,5	5
Temperatura (°C)	70	80	90

Após a reação, o excesso alcalino foi neutralizado com ácido acético glacial e as amostras filtradas e lavadas com etanol 80% seguida por lavagem com etanol absoluto. Os precipitados obtidos foram secos em estufa a 60 °C. A purificação da CMC foi realizada através da dissolução da amostra em meio aquoso contendo excesso de NaCl, filtração da solução resultante e adição de etanol absoluto até precipitação, seguida de lavagens com misturas etanol/água para eliminação de excesso de sal. O rendimento de síntese foi dado pela razão entre a massa de carboximetilcelulose purificada obtida e a massa de polpa celulósica utilizada no processo de carboximetilação.

2.5 Caracterização da Carboximetilcelulose

2.5.1 Determinação do GS e distribuição dos grupos carboximetila

O grau de substituição da CMC foi determinado conforme metodologia proposta por Ho e Klosiewicz (1980), com modificações. Amostra de 50 mg de CMC previamente seca em estufa a vácuo a 60 °C por 12 h foi dissolvida em 334 µL de água deuterada (D₂O – 99,99% D – Sigma Aldrich) e mantida sob agitação magnética. Posteriormente, 334 µL de solução 1/1 (v/v) de água deuterada/ácido sulfúrico deuterado (D₂SO₄ - 99,5% D - Sigma Aldrich) foi adicionada à mistura e a mesma submetida a aquecimento em banho termostatizado a 90 °C por 0,5–2 h, mantendo agitação, até completa solubilização.

Após solubilização, a solução obtida foi filtrada e 0,5 mL do filtrado transferido para o tubo de ressonância magnética. Os espectros de RMN de ¹H foram adquiridos em espectrômetro Bruker operando a 500 MHz a 25 °C. Os deslocamentos químicos foram expressos em valores adimensionais (ppm) em relação a um padrão interno de ácido acético. A visualização dos espectros foi realizada por meio do programa ACD LABS 12.0.

O grau de substituição (GS) das amostras foi calculado empregando a equação 4-1:

$$GS = \frac{(a/2)}{\left[\left(\frac{b}{c}\right) + c\right]/2} \quad (4-1)$$

onde: a = integral referente aos prótons metilênicos da carboximetila (4 ppm < δ < 4,5ppm); b = integral referente aos 6 prótons ligados ao anel da unidade β -D-glicopiranosil (3 < δ < 4 ppm); c = integral referente ao próton do carbono C-1, no intervalo de 4,5 a 5,5 ppm.

A distribuição dos grupos carboximetila nos carbonos C(2), C(3) e C(6) foi determinada empregando as equações 4-2 a 4-4:

$$C(2) = GS \left(\frac{A_{C(2)\alpha} + A_{C(2)\beta}}{A_{C(2)\alpha} + A_{C(2)\beta} + A_{C(3)} + A_{C(6)}} \right) \quad (4-2)$$

$$C(3) = GS \left(\frac{A_{C(3)}}{A_{C(2)\alpha} + A_{C(2)\beta} + A_{C(3)} + A_{C(6)}} \right) \quad (4-3)$$

$$C(6) = GS \left(\frac{A_{C(6)}}{A_{C(2)\alpha} + A_{C(2)\beta} + A_{C(3)} + A_{C(6)}} \right) \quad (4-4)$$

onde $A_{C(2)\alpha}$, $A_{C(2)\beta}$, $A_{C(3)}$ e $A_{C(6)}$ são os valores das integrais dos picos de C(2) α , C(2) β , C(3) e C(6), respectivamente (GU *et al.*, 2012; HEINZE, THOMAS; KOSCHELLA, 2005).

2.6 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 60 °C por 12 h e pulverizadas com KBr grau espectroscópico na proporção de 1/100 (m/m). As misturas resultantes foram prensadas em formato de pastilhas e secas em estufa a vácuo a 60 °C por 24 h. A análise de todas as amostras foi realizada em espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer modelo Spectrum Frontier FT-IR/NIR (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT), na região espectral entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

2.7 Análise estatística

O modelo matemático adotado para prever a resposta obtida pelo delineamento experimental está representado pela Equação 4-5 (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2010):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (4-5)$$

em que: Y é a função genérica; X é a variável codificada, obtida a partir da variável original; b representa os coeficientes estimados pelos métodos dos mínimos quadrados, e ε é o erro experimental.

Foi realizada Análise de Resíduos a 95% de limite de confiança ($p < 0,05$), que consistiu: no teste de significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA), comparando-se a proporção da variação explicada, isto é, pela análise do coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{aj.}$). Os coeficientes do modelo foram estimados pelo método dos mínimos quadrados, sendo sua significância avaliada pelo teste t e valor da probabilidade (valor- p), adotando-se um valor de $p \leq 0,05$, para todos os ensaios.

Curvas de contorno e superfícies de respostas foram desenhadas por meio do modelo matemático proposto nos níveis reais das variáveis independentes, mantendo-se a resposta em função do eixo Z, com eixos X e Y representando as variáveis independentes ao mesmo tempo em que se mantêm as demais variáveis constantes no ponto central.

Uma vez obtido o modelo polinomial ajustado à resposta, as melhores condições do processo de eterificação foram definidas através do algoritmo de otimização proposto por Derringer e Suich (1980). Este se baseia na definição de uma função de desejabilidade (D) restrita no intervalo de [0,1], para a qual se adotou como limites inferior, médio e superior nos valores de 0, 0,5 e 1,0, respectivamente. Se a resposta for aquela que se quer, $D = 1$ e se a resposta estiver fora da região aceitável, $D = 0$. Assim, as variáveis independentes são escolhidas de modo a maximizar a desejabilidade global.

Como forma de comparação de resultados e agrupar as amostras de CMC com grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila semelhantes, foi utilizada a Análise de Componentes Principais (PCA). Autoescalamamento foi o pré-processamento utilizado no tratamento dos dados em função das diferentes ordens de grandeza das variáveis estudadas.

A estatística e os gráficos de superfície de resposta foram obtidos por meio do programa *Statistica for Windows* versão 8.0 da *StatSoft*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Extração da polpa celulósica do bagaço de malte

A primeira etapa da obtenção da polpa celulósica consistiu no pré-tratamento do bagaço de malte por meio da moagem em moinho de facas. Esta etapa teve por objetivo reduzir o tamanho de partícula da matéria-prima e, por consequência, aumentar a área superficial, o que facilita a difusão e impregnação dos agentes químicos utilizados nas etapas

subsequentes resultando em maior remoção de constituintes não celulósicos (MORANDIM-GIANNETTI *et al.*, 2013).

O tratamento alcalino com solução de NaOH 2%, denominado polpação, foi empregado para remover hemicelulose, lignina, sais solúveis, sílica e cinzas, enquanto a etapa final consistiu no branqueamento, aplicado para remover principalmente a lignina residual (SHELTAMI *et al.*, 2012). A composição química do bagaço de malte e da polpa obtida em cada etapa do tratamento químico empregado está apresentada na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 - Composição química do bagaço de malte, polpa e polpa branqueada e propriedades das polpas obtidas.

Características	BM	PBM	PB
Holocelulose (%)*	45,87 ± 1,24	81,80 ± 1,16	95,68 ± 0,29
Celulose (%)	22,36 ± 0,41	64,43 ± 0,28	94,62 ± 0,68
α -celulose (%)	20,09 ± 0,86	58,11 ± 1,39	86,99 ± 2,55
Hemicelulose (%)	23,51 ± 0,82	17,37 ± 1,01	1,06 ± 0,53
Lignina (%)	30,48 ± 0,54	11,85 ± 0,27	3,23 ± 0,03
Outros (%)**	23,65 ± 0,94	5,35 ± 0,75	1,09 ± 0,81
Número Kappa	n.d.	45,94 ± 2,12	8,75 ± 0,60
Viscosidade (cP)	n.d.	16,8 ± 0,19	9,18 ± 0,06
Rendimento (%)	-	22,96 ± 0,34	66,96 ± 0,99

*Holocelulose (%) = celulose (%) + Hemicelulose (%); **outros componentes incluindo proteínas, extrativos e cinzas; n.d. = não determinado.

Considerando que a composição do BM varia de acordo com a variedade de cevada, o tempo da colheita, as condições de maltagem e mosturação, bem como a qualidade e tipo de adjuntos adicionados (quirera de arroz e gritz de milho, por exemplo) no processo de fabricação de cerveja, os valores encontrados para os principais componentes do BM estão de acordo com os reportados na literatura (MENESES *et al.*, 2013; MUSSATTO; ROCHA; ROBERTO, 2008; PIRES *et al.*, 2012).

A soma do percentual de celulose, hemicelulose, lignina para o BM corresponde a 76,35% da matéria seca total, indicando que existem outros componentes como proteína, cinzas e extrativos. Como mostrado na Tabela 4-2, após os tratamentos químicos empregados, o teor de celulose e holocelulose aumentaram, enquanto os teores de hemicelulose e lignina reduziram 95,49% e 89,40%, respectivamente, em relação ao valor contido no bagaço de malte. A remoção da lignina também foi confirmada pelo número Kappa, um parâmetro de controle comumente utilizado para estimar o conteúdo de lignina residual em polpas celulósicas (BROGDON, 2001), que foi reduzido de 45,94 para 8,75 após o branqueamento. A soma do percentual de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas para a polpa branqueada

corresponde a 98,90% da matéria seca total, indicando que a purificação não só removeu hemiceluloses e lignina, mas também outros componentes, tais como proteínas, extrativos e cinzas.

O rendimento após o tratamento alcalino foi de 22,96%. Já o rendimento na etapa de branqueamento foi de 66,96%. Isto significa que para cada 100 g de bagaço de malte, foram extraídos 15,37 g de polpa branqueada. A viscosidade da polpa (η) foi reduzida após o branqueamento (de 16,8 para 8,46 cP). Convertendo o valor de viscosidade em grau de polimerização (GP) por meio da Equação 4-6 (SIHTOLA *et al.*, 1963), o GP obtido foi de 791,48. De acordo com Heinze e Koschella (2005), os materiais típicos empregados no processo de produção de carboximetilcelulose são as polpas sulfato e sulfito, provenientes da madeira, com GP que varia entre 600 e 2000, e o línter de algodão com GP de até 2000.

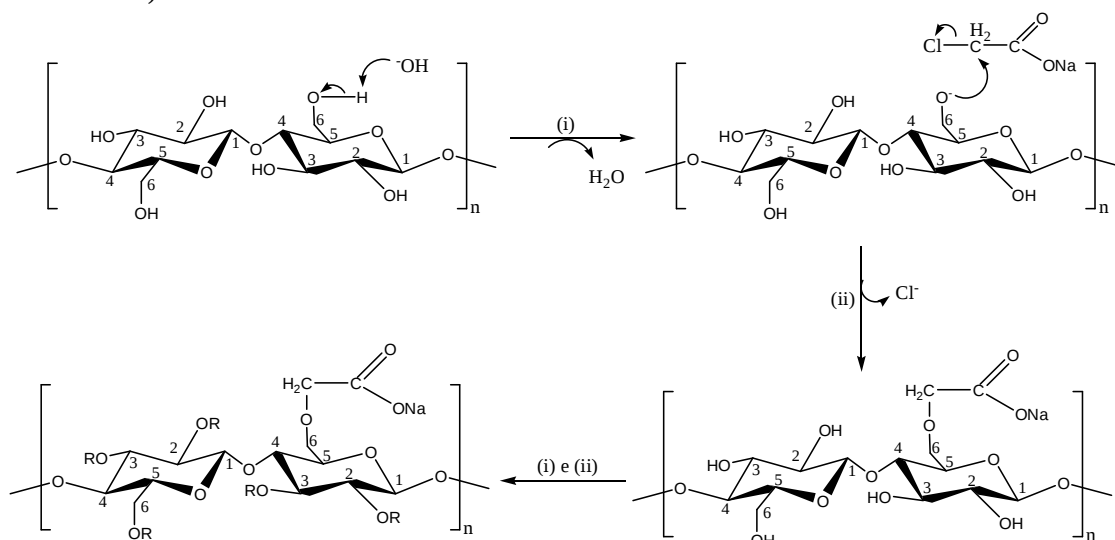
$$GP = [0,75(954 \log_{10} \eta - 325)]^{1,105} \quad (4-6)$$

Um aspecto importante no uso da celulose para produção de derivados de celulose é a qualidade da matéria-prima do ponto de vista da pureza; nesse sentido, os teores de celulose e α -celulose devem ser elevados com remoção o mais eficiente possível da lignina e hemicelulose, sem redução elevada do grau de polimerização da celulose durante o processo de extração (DA CRUZ *et al.*, 2011; DAPÍA; SANTOS; PARAJO, 2003; VISMARA *et al.*, 2009). Considerando esses aspectos, os resultados obtidos no presente trabalho indicam que a polpa branqueada obtida a partir do bagaço de malte apresenta potencial para produção de derivados de celulose como a carboximetilcelulose.

3.2 Carboximetilação da celulose

A síntese da CMC foi realizada em duas etapas: a alcalinização e a eterificação. Na etapa de alcalinização, a celulose foi tratada com hidróxido de sódio na presença de isopropanol que atua simultaneamente como agente intumescedor e diluente facilitando a penetração do NaOH na estrutura da celulose (SINGH, R.; KHATRI, 2012). Na segunda etapa, ácido monocloroacético foi adicionado ao meio reacional promovendo a eterificação do álcali de celulose (GU *et al.*, 2012). O mecanismo da reação de carboximetilação da celulose está apresentado na Figura 4-1.

Figura 4-1 - Mecanismo da reação de carboximetilação: (i) alcalinização e (ii) eterificação (R=H ou CH₂COONa).



Fonte: Adaptado de Gu et al. (2012).

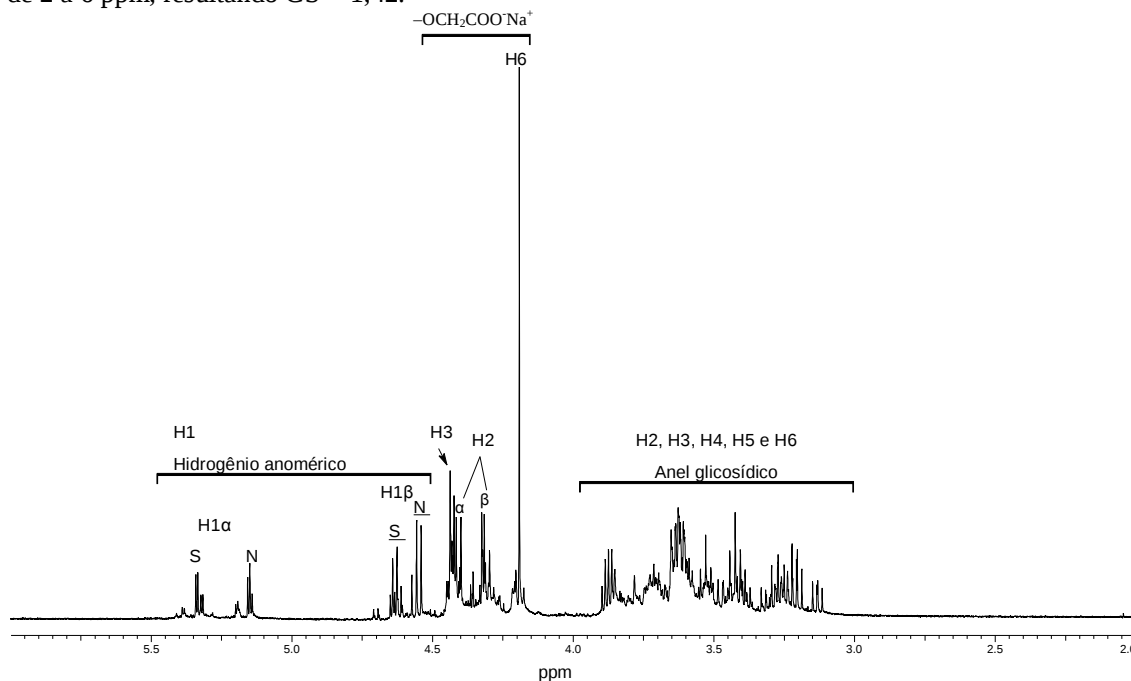
Durante a reação de carboximetilação pode ocorrer paralelamente formação de glicolato de sódio pela reação entre o ácido monocloroacético e o hidróxido de sódio, conforme representado pela equação 4-6 (BHANDARI; JONES; HANNA, 2012). O glicolato é eliminado na etapa de purificação através da lavagem com misturas etanol/água dos derivados carboximetilados.



As propriedades e aplicações da carboximetilcelulose dependem principalmente do grau de substituição (conteúdo médio de grupo carboximetila por unidade anidroglicosídica) (RUZENE *et al.*, 2007) e, por este motivo, este parâmetro foi escolhido para denotar a qualidade da CMC sintetizada.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foi utilizada para estudar as amostras de CMC despolimerizadas. Por meio desta técnica foi possível determinar o grau médio de substituição além da disposição dos grupos carboximetila ao longo da cadeia polimérica da CMC. A Figura 4-2 representa um dos espectros que foram utilizados no estudo.

Figura 4-2 – Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 8 (7,5 min.; 5AMC/polpa (g/g); 90 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm, resultando GS = 1,42.



O grupo de sinais na região resultante da clivagem da ligação glicosídica durante a despolimerização é observado como o conjunto de dois dupletos na região espectral de 4,5 a 5,5 ppm. A separação do duplete é devido ao acoplamento com um único próton no C2, sendo o conjunto de dupletos na região espectral entre 5 e 5,5 ppm atribuído ao próton C1 no anomêro α , enquanto o duplete na região entre 4,5 e 5 ppm é atribuído ao próton C1 no anomêro β . Os símbolos S e N referem-se aos grupos hidroxila substituídos e não substituídos no carbono C2. Os picos na região entre 4 e 4,5 ppm estão relacionados aos prótons metilênicos da carboximetila, enquanto os picos na região espectral entre 3 e 4 ppm estão relacionados aos 6 prótons ligados ao anel da unidade β -D-glicopiranosil (HO; KLOSIEWICZ, 1980).

Os resultados obtidos conforme os tratamentos estabelecidos pelo delineamento experimental para o grau de substituição, disposição dos grupos carboximetila e rendimento de reação estão apresentados na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 - Resultados experimentais da determinação do GS, distribuição dos grupos carboximetila em C(2), C(3) e C(6) e rendimento reacional.

Ensaio	Tempo (min.)	AMC/Polpa (g/g)	Temperatura (°C)	GS	Distribuição dos grupos carboximetila			C(2):C(3):C(6)			Rendimento (%)
					C2	C3	C6				
1	2,50 (-1)	2,00 (-1)	70,00 (-1)	0,62	0,316	0,096	0,208	0,51	0,15	0,34	136,18
2	2,50 (-1)	2,00 (-1)	90,00 (+1)	0,58	0,281	0,122	0,177	0,48	0,21	0,31	118,75
3	2,50 (-1)	5,00 (+1)	70,00 (-1)	1,23	0,508	0,341	0,381	0,41	0,28	0,31	210,81
4	2,50 (-1)	5,00 (+1)	90,00 (+1)	1,22	0,501	0,332	0,387	0,41	0,27	0,32	194,56
5	7,50 (+1)	2,00 (-1)	70,00 (-1)	0,54	0,257	0,094	0,188	0,48	0,17	0,35	126,8
6	7,50 (+1)	2,00 (-1)	90,00 (+1)	0,64	0,252	0,19	0,199	0,39	0,30	0,31	131,97
7	7,50 (+1)	5,00 (+1)	70,00 (-1)	1,46	0,613	0,348	0,500	0,42	0,24	0,34	220,57
8	7,50 (+1)	5,00 (+1)	90,00 (+1)	1,42	0,649	0,333	0,437	0,46	0,23	0,31	251,42
9	5,00 (0)	3,50 (0)	80,00 (0)	0,93	0,481	0,169	0,28	0,52	0,18	0,30	170,55
10	5,00 (0)	3,50 (0)	80,00 (0)	0,84	0,445	0,153	0,242	0,53	0,18	0,29	171,59
11	5,00 (0)	3,50 (0)	80,00 (0)	0,91	0,46	0,183	0,267	0,51	0,20	0,29	172,97
12	5,00 (0)	3,50 (0)	80,00 (0)	0,91	0,482	0,159	0,269	0,53	0,18	0,30	173,63

Pela ANOVA da Tabela 4-4, constata-se que a variação devido aos parâmetros tempo (X_1), proporção AMC/polpa (X_2) e a interação entre eles ($X_1.X_2$) foi estatisticamente significativa no nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), mostrando um valor de coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aj}) igual a 0,980 explicando, assim, para o modelo polinomial adotado 98,0% da variação total da variável resposta em torno da média, sendo que apenas 2% foram atribuídos aos resíduos. Além disso, não foi evidenciada falta de ajuste do modelo no nível de significância de 5% (valor- $p > 0,05$).

Tabela 4-4 - Análise de variância para o modelo de regressão polinomial ajustado aos dados experimentais em função do tempo, proporção AMC/polpa e temperatura reacional.

Fator ^a	F	Valor- p
Curvatura	7,511 ^{ns}	0,0713
X_1	13,484*	0,0350
X_2	698,061**	0,0001
X_3	0,008 ^{ns}	0,9343
$X_1.X_2$	16,243*	0,0275
$X_1.X_3$	0,971 ^{ns}	0,3972
$X_2.X_3$	0,971 ^{ns}	0,3972
Falta de ajuste	2,318 ^{ns}	0,2252
R^2_{aj}		0,980

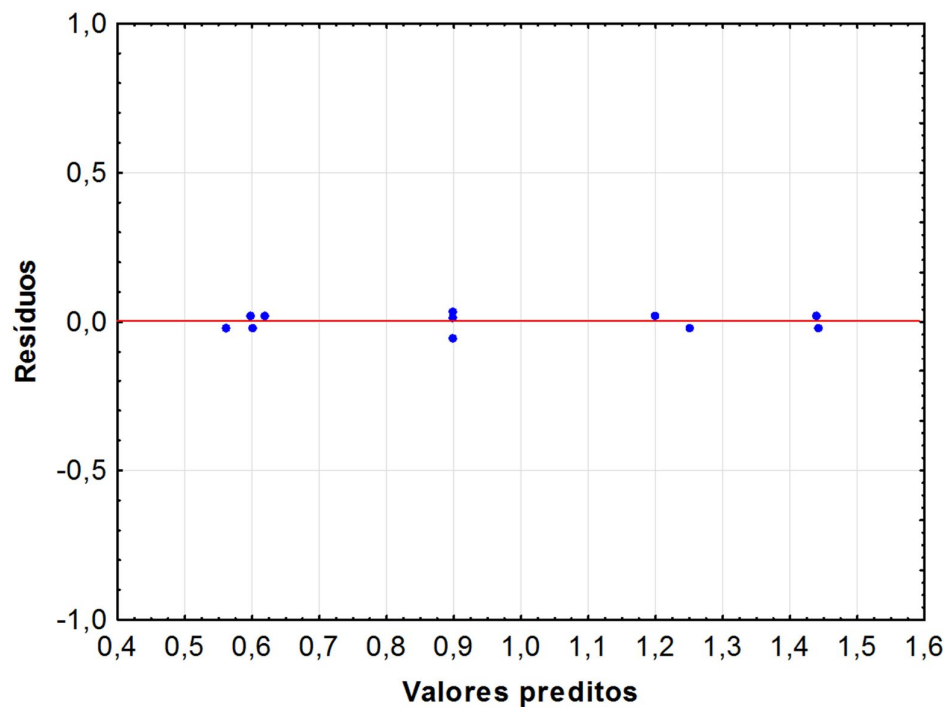
^a X_1 = tempo (min) ; X_2 = proporção AMC/polpa (g/gm); X_3 = Temperatura (°C); n.s. = não significativo ao nível de 5% de probabilidade; ** = significativo ao nível de 1% de probabilidade; * = significativo ao nível de 5% de probabilidade.

O modelo polinomial ajustado que expressa a relação entre o GS e as variáveis independentes decodificadas empregadas no presente estudo está representado pela Equação 4-7.

$$GS = 0,263333 - 0,032000X_1 + 0,170833X_2 + 0,015000X_1X_2 \quad (4-7)$$

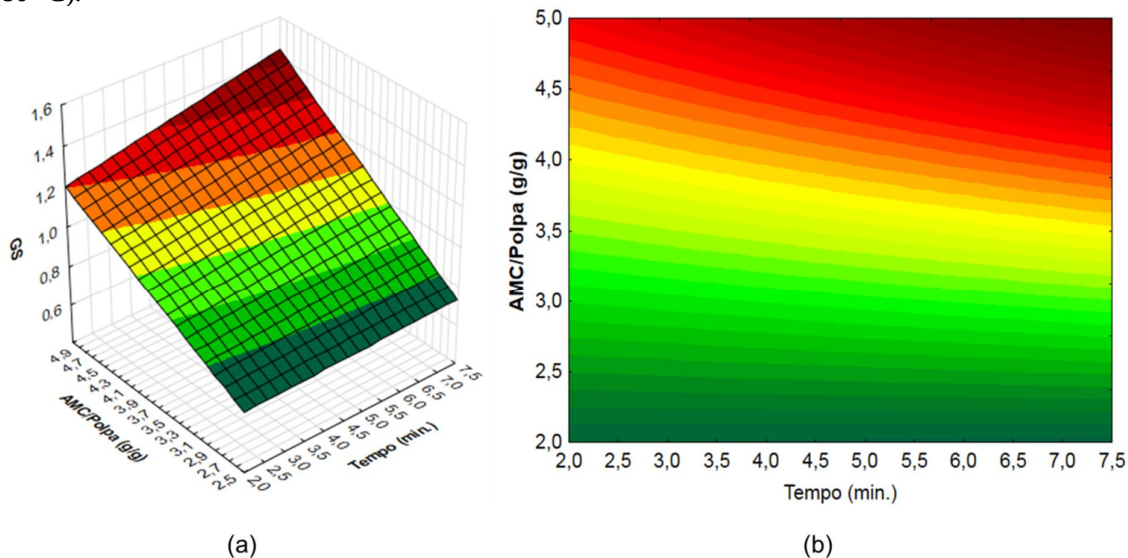
O modelo selecionado é adequado para o processo, apresentando boa concordância entre os valores experimentais e os valores teóricos previstos pelos modelos como pode ser verificado na Figura 4-3, em que os resíduos (calculado pela diferença entre o valor observado experimentalmente e o valor predito pelo modelo) apresentam valores próximos a zero e estão distribuídos de forma aleatória.

Figura 4-3 - Gráfico de resíduos em função dos valores preditos pelo modelo polinomial ajustado.



Superfícies de resposta e contorno (Figura 4-4) foram construídas mantendo-se a resposta em função do eixo Z, com eixos X e Y representando as variáveis independentes ao mesmo tempo em que a terceira variável independente foi fixada no ponto central.

Figura 4-4 - Superfície de resposta (a) e contorno (b) mostrando o efeito das variáveis tempo e proporção de AMC/polpa (g/g) sobre o grau de substituição (GS), para a temperatura no ponto central (80 °C).

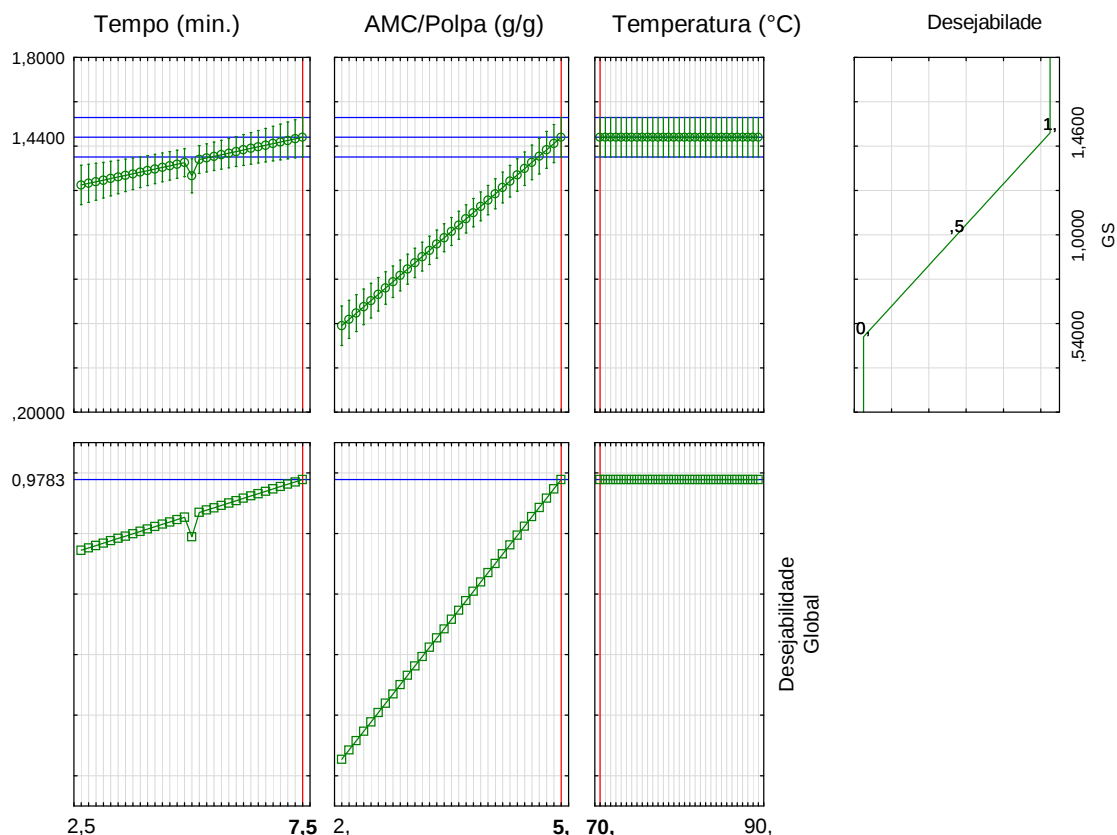


As superfícies de resposta e contorno descritas pela equação do modelo para o grau de substituição (Figura 4-4) mostram claramente que o aumento no valor do tempo de reação

aliado a maior proporção de AMC/polpa favoreceu linearmente o aumento no GS. O incremento do GS com a proporção de AMC/polpa se deve a maior disponibilidade das moléculas de ácido em concentrações mais elevadas (BARAI; SINGHAL; KULKARNI, 1997). Já o aumento no tempo reacional leva a maior difusão e absorção dos reagentes o que resulta em maior contato entre as moléculas de AMC e o álcali de celulose e, conseqüentemente, maior GS (SINGH, R.; SINGH, 2013).

Foi aplicada a função desejabilidade visando estabelecer as melhores condições do processo de carboximetilação. A Figura 4-5 mostra como as respostas variam com cada fator, mantidos fixos os níveis dos fatores nos valores especificados. Observa-se no primeiro gráfico da terceira coluna que o grau de substituição praticamente não é afetado pela variação da temperatura, como foi verificado anteriormente no quadro ANOVA, e que os fatores cruciais para a determinação do ponto ótimo são a proporção AMC/polpa, apresentando a inclinação mais pronunciada, seguido pelo tempo reacional. As linhas tracejadas verticais sinalizam as condições de máxima desejabilidade global, que neste caso chegou a 0,9783, como mostra a última linha de gráficos, e é obtida com tempo e temperatura de reação igual a 7,5 min e 70 °C, respectivamente, e proporção de 5g de AMC por grama de polpa. Nessas condições, a carboximetilcelulose sintetizada apresenta grau de substituição igual a 1,44.

Figura 4-5 - Perfil da otimização da carboximetilação da polpa celulósica em função do tempo, proporção AMC/polpa (g/g) e temperatura do processo.



Os rendimentos após a purificação variaram entre 118,75 e 251,42% apresentando forte correlação linear positiva com o GS de 0,969, indicando que maiores rendimentos foram obtidos pelas amostras com maiores GS. Resultados similares da relação rendimento-GS foram obtidos por Hutomo et al. (2012), estudando o processo de carboximetilação de polpas celulósicas extraídas da casca da vagem de cacau.

Diversos trabalhos tem sido realizados visando à otimização da carboximetilação de polpas celulósicas provenientes de resíduos agroindustriais. Pushpamalar et al. (2006) otimizaram o processo de carboximetilação de polpa celulósica extraída do resíduo de sagu. Na etapa de alcalinização foi utilizado isopropanol e solução de NaOH 30% na proporção de 0,6 g de NaOH por g de celulose durante 1h, sendo que as condições ótimas da etapa de eterificação foram obtidas com tempo e temperatura de reação igual a 3 h e 45 °C, respectivamente, e proporção de 6 g de AMC por grama de celulose, resultando em um material com GS igual a 0,82.

Singh, R. e Singh (2013) estudaram o processo de carboximetilação de polpa celulósica extraída do sabugo de milho. Na etapa de alcalinização foi utilizado isopropanol e

solução de NaOH 25% na proporção de 3,25 g de NaOH por g de polpa celulósica durante 30 minutos, sendo que as condições ótimas da etapa de eterificação foram obtidas com tempo e temperatura de reação igual a 3 h e 60 °C, respectivamente, e proporção de 2,4 g de AMC por g de polpa, resultando em um material com GS igual a 1,18.

Zhang, G. et al. (2011) empregando reator micro-ondas, obtiveram CMC com grau de substituição de 0,76 a partir de polpa celulósica extraída de resíduo da planta de algodão. A etapa de alcalinização foi executada no reator, empregando etanol e NaOH 50% na proporção de 1,2 g de NaOH por g de polpa, não sendo relatado o tempo de realização dessa etapa. As melhores condições da etapa de eterificação foram obtidas empregando tempo e potência de irradiação igual a 1,97 minutos e 195,5 W, respectivamente, e proporção de 1,1 g de AMC por g de polpa.

A utilização da irradiação de micro-ondas em lugar do aquecimento convencional nas reações orgânicas leva, na maioria dos casos, a uma diminuição dos tempos de reação e redução de produtos indesejáveis (DE SOUZA; MIRANDA, 2011). Estes efeitos podem ser explicados com base nos efeitos térmicos; efeitos específicos de micro-ondas e efeitos não térmicos de micro-ondas (PERREUX; LOUPY, 2001).

Os efeitos térmicos podem ser entendidos como consequência direta das altas temperaturas reacionais, que podem ser obtidas quando reagentes e solventes polares são irradiados com micro-ondas. A diminuição dos tempos de reação em temperaturas elevadas pode ser evidenciada pela aplicação da Lei de Arrhenius [$k=A \exp(-Ea/RT)$] (DE LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005).

Dentre os efeitos específicos de micro-ondas encontram-se o super aquecimento de solventes à pressão atmosférica, o aquecimento seletivo de reagentes e a formação de *hot spots* que são pontos isolados de alta temperatura no meio reacional (RAZZAQ; KREMSNER; KAPPE, 2008). Vale ressaltar que apesar destes efeitos serem produzidos exclusivamente na presença da irradiação de micro-ondas, os resultados observados estão relacionados ao aumento da temperatura reacional (DE SOUZA; MIRANDA, 2011).

Os efeitos não térmicos de micro-ondas correspondem aos efeitos que não são enquadrados como térmicos ou específicos de micro-ondas (PERREUX; LOUPY, 2001). A racionalização destes efeitos não térmicos é feita através de duas abordagens: pelo aumento do fator pré-exponencial A da equação de Arrhenius e pela diminuição do ΔG de ativação do estado de transição. O primeiro baseia-se no aumento da probabilidade de choques intermoleculares devido às sucessivas mudanças de orientação das moléculas polares, em função da oscilação do campo elétrico. O segundo sugere que mecanismos polares com

formação de espécies carregadas no estado de transição deverão ser favorecidos pela irradiação de micro-ondas, devido à interação com o campo elétrico gerado (DE LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005; DE SOUZA; MIRANDA, 2011; PERREUX; LOUPY, 2001).

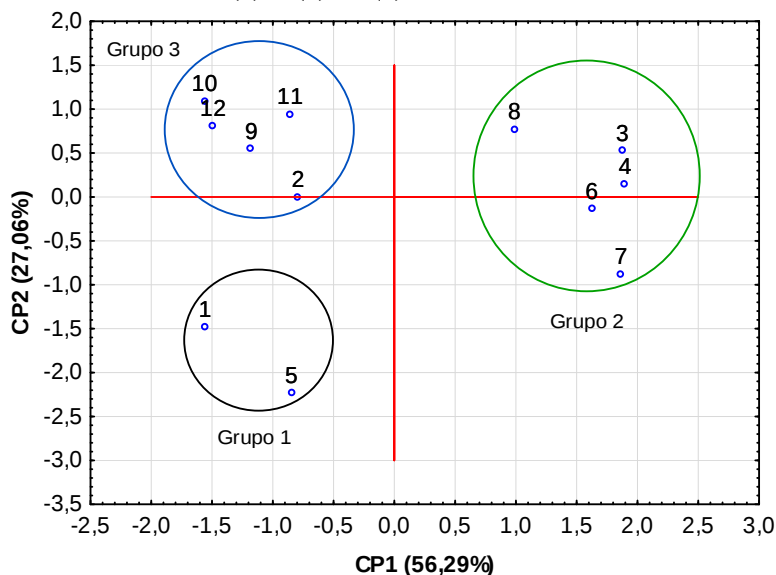
As condições empregadas no presente trabalho podem ser uma alternativa à metodologia convencional de produção de carboximetilcelulose, visto que é possível a obtenção de CMC com elevado grau de substituição em tempo reacional bastante reduzido empregando quantidades semelhantes de reagentes. Vale ressaltar ainda que apesar de no presente trabalho ter sido utilizada maior proporção de AMC/polpa e maior tempo reacional quando comparado ao método proposto por Zhang, G. et al. (2011), as condições ótimas aqui obtidas resultaram em CMC com maior grau de substituição.

3.3 Distribuição dos grupos carboximetila nos carbonos C(2), C(3) e C(6)

Nas reações de síntese de CMC as três posições possíveis para a derivatização na celulose são os grupos hidroxilas nos carbonos 2, 3 e 6, sendo observado na Tabela 4-4 que em todas as amostras de CMC obtidas no presente trabalho a reatividade desses grupos variou conforme a seguinte ordem decrescente: C2-OH>C6-OH>C3-OH. Os resultados aqui encontrados estão de acordo com os reportados pela literatura (HEINZE, THOMAS; KOSCHELLA, 2005; HO; KLOSIEWICZ, 1980).

Visando agrupar as amostras com grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila semelhantes, foi utilizada a análise de componentes principais (PCA) que consiste em uma ferramenta estatística usada para analisar um pequeno número de combinações lineares, os componentes principais (CP), de um conjunto de variáveis que detém o máximo de informações das variáveis originais quanto possível (MUTIHAC; MUTIHAC, 2008). Na representação gráfica da ACP, Figura 4-6, cada eixo explica uma porcentagem da variação total que existe entre as amostras. O primeiro eixo explica a maior parte da variabilidade entre as amostras (CP1=56,29%), seguido pelo segundo eixo (CP2=27,06%), que juntos representam 83,35% da variação dos resultados. O restante da variação (16,65%) foi devido a outros componentes principais, que não foram apresentados pelo fato de os dois primeiros componentes explicarem mais de 80% da variação dos resultados (YASUMURA; D'ALMEIDA; PARK, 2012).

Figura 4-6 - Análise de Componentes Principais (CP1 e CP2) do grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila nos carbonos C(2), C(3) e C(6).



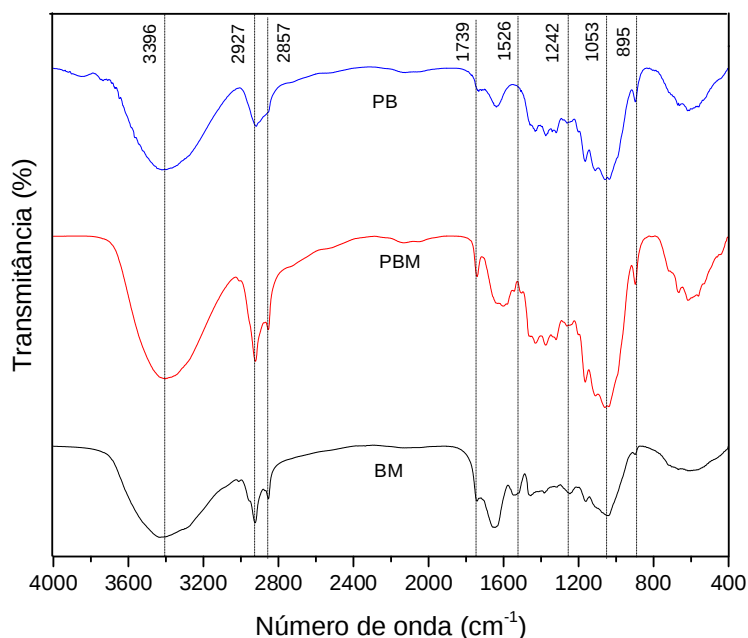
A Figura 4-6 mostra o gráfico dos escores para as duas primeiras componentes principais. Os escores são as projeções dos objetos originais no espaço das componentes principais, ou seja, são as novas coordenadas dos objetos nas novas variáveis que são as CPs. Quando os escores estão próximos entre si, significa que são similares em relação aos atributos julgados, já quando distantes uns dos outros, apresentam grandes diferenças. Considerando esses aspectos, nota-se que há três grupos com padrões de GS e distribuição dos grupos carboximetila distintos. O primeiro grupo é formado pelas amostras nas condições dos tratamentos 1 e 5 que apresentam grau de substituição de 0,64 e 0,52, respectivamente. O segundo grupo é formado pelas que apresentaram maior grau de substituição (3, 4, 7 e 8) mais a amostra obtida nas condições do tratamento 6 que, apesar de apresentar grau de substituição inferior as outras amostras do grupo, possui padrão semelhante de distribuição dos grupos carboximetila. Já o terceiro grupo é formado pelas amostras obtidas nas condições do ponto central (9, 10, 11, 12) mais a amostra 2 que possui menor grau de substituição, porém apresenta distribuição dos grupos carboximetila semelhante as outras amostras do grupo. De maneira geral, observa-se na Tabela 4-3 que as amostras com maiores GS apresentaram distribuição mais uniforme dos substituintes carboximetila, ou seja, a proporção de substituição em C3 e C6 aumenta enquanto a proporção de C2 decresce com o incremento do GS.

3.4 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho, mostrados na Figura 4-7, apresentam o perfil típico esperado para materiais lignocelulósicos e confirmam os resultados apresentados na Tabela 4-2 quanto ao teor de lignina e hemicelulose em cada etapa do tratamento químico empregado na obtenção da polpa celulósica, uma vez que alguns picos atribuídos à presença desses constituintes não aparecem ou têm sua intensidade muito reduzida, como o pico em 1739 cm^{-1} , atribuído aos grupos éster acetil e urônicos de hemicelulose ou a ligação éster do grupo carboxílico de ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina e/ou hemiceluloses (ELANTHIKKAL *et al.*, 2010; SAIN; PANTHAPULAKKAL, 2006), o pico em 1526 cm^{-1} , atribuído à vibração do grupo C=C presente no anel aromático da lignina (SHELTAMI *et al.*, 2012; SUN, X. F. *et al.*, 2005), e o pico em 1242 cm^{-1} , atribuído ao estiramento C-O de anéis guaiacílicos (subunidade do polímero de lignina) (ZULUAGA *et al.*, 2009).

Além disso, verifica-se a presença de picos a 1053 e 895 cm^{-1} em todos os espectros, atribuídos aos estiramentos C-O e C-H da celulose, que aumentam de intensidade após o tratamento alcalino e o branqueamento indicando que houve elevação no percentual de celulose após essas etapas (ALEMDAR; SAIN, 2008; JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012).

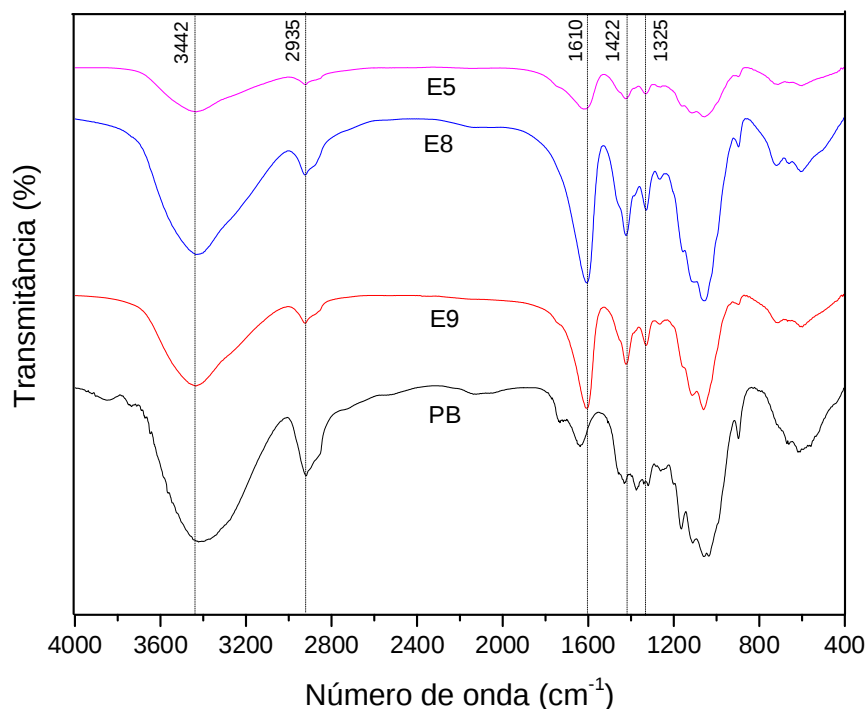
Figura 4-7 - Espectro de FTIR para bagaço de malte (BM), polpa (PBM) e polpa branqueada (PB).



A análise comparativa dos espectros do material de partida (polpa branqueada) e de seus derivados carboximetilados (Figura 4-8) permite avaliar as modificações químicas que ocorreram após a carboximetilação. A Figura 4-8 mostra os espectros de infravermelho de

amostras de CMC com diferentes GS que foram escolhidas com base nos três grupos distintos avaliados na análise de componentes principais. Observa-se a presença de pico na região de 3442 cm^{-1} , relacionado às interações intermoleculares e ao estiramento do grupo OH, e pico na região de 2935 cm^{-1} , relativo ao estiramento do grupo $-\text{CH}$ (SINGH, R. K.; KHATRI, 2012). O pico mais intenso em 1610 cm^{-1} é atribuído ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ do grupo COO^- , o que confirma a presença do substituinte carboximetila (ADINUGRAHA; MARSENO; HARYADI, 2005). O aumento da intensidade desse pico confirma o maior GS da amostra obtida nas condições do ensaio 8. Os picos em 1422 e 1325 cm^{-1} correspondem à deformação angular do grupo $-\text{CH}_2$ e $-\text{OH}$, respectivamente (SINGH; KHATRI, 2012).

Figura 4-8 - Espectro de FTIR para polpa branqueada (PB) e de CMC sintetizada nas condições dos ensaios 5, 8 e 9.



4 CONCLUSÕES

Por meio dos tratamentos químicos empregados foi possível obter polpa celulósica com elevado teor de celulose e baixa quantidade de constituintes não celulósicos sem redução elevada da viscosidade e, portanto, adequada para produção de derivados celulósicos, como a carboximetilcelulose. A polpa obtida foi utilizada com matéria prima na síntese de CMC

empregando reator micro-ondas, em que os fatores proporção AMC/polpa e tempo reacional foram os que mais influenciaram no grau de substituição, não havendo influência significativa da temperatura. As condições ótimas de eterificação foram tempo de 7,5 min, proporção de 5 g de ácido monocloracético por grama de polpa e temperatura de 70 °C, possibilitando a obtenção de carboximetilcelulose com GS igual a 1,44. Através do emprego da análise de componentes principais foi definido três grupos de amostras em função do grau de substituição e padrão de distribuição dos grupos carboximetila.

REFERÊNCIAS

- ADINUGRAHA, M. P.; MARSENO, D. W.; HARYADI. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT). *Carbohydrate Polymers*, v. 62, n. 2, p. 164–169, 10 nov. 2005.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, abr. 2008.
- AMBJÖRNSSON, H. A.; SCHENZEL, K.; GERMGÅRD, U. Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by nir ft raman spectroscopy in combination with multivariate analytical methods. *BioResources*, v. 8, n. 2, p. 1918–1932, 2013.
- BARAI, B. K.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Optimization of a process for preparing carboxymethyl cellulose from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Carbohydrate Polymers*, v. 32, n. 3–4, p. 229–231, mar. 1997.
- BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria - 4. ed. – Porto Alegre: bookmam, 2010, 414 p.
- BHANDARI, P. N.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Carboxymethylation of cellulose using reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 3, p. 2246–2254, 14 fev. 2012.
- BROGDON, B. N. Influence of oxidized lignin structures from chlorine dioxide delignified pulps on the kappa number test. *Journal of Pulp and Paper Science*, v. 27, n. 11, p. 364–369, 2001.
- BROWNING, B.L. *The Chemistry of Wood*. New York, Interscience Publisher, p.574, 1963.
- CADDICK, S.; FITZMAURICE, R. Microwave enhanced synthesis. *Tetrahedron*, v. 65, n. 17, p. 3325–3355, 25 abr. 2009.

CHENG, H. N.; BISWAS, A. Chemical modification of cotton-based natural materials: Products from carboxymethylation. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, n. 3, p. 1004–1010, 17 mar. 2011.

DA CRUZ, A. C. *et al.* Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 385–389, 2011.

DAPÍA, S.; SANTOS, V.; PARAJO, J. C. Carboxymethylcellulose from totally chlorine-free-bleached milox pulps. *Bioresource Technology*, v. 89, n. 3, p. 289–296, set. 2003.

DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, Á.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*, v. 34, n. 2, p. 164–178, 2005.

DERRINGER, G.; SUICH, R. SIMULTANEOUS-OPTIMIZATION OF SEVERAL RESPONSE VARIABLES. *Journal of Quality Technology*, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DE SOUZA, R. O. M. A.; DE M., L. S.; MIRANDA. Microwave assisted organic synthesis: A history of success in Brazil. *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 497–506, 2011.

ELANTHIKKAL, S. *et al.* Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, v. 80, n. 3, p. 852–859, 5 maio 2010.

FORSSELL, P. *et al.* Hydrolysis of Brewers' Spent Grain by Carbohydrate Degrading Enzymes. *Journal of the Institute of Brewing*, v. 114, n. 4, p. 306–314, 2008.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. New York: John Wiley Interprice, 1971. p. 241–298

GU, H. *et al.* Water soluble carboxymethylcellulose fibers derived from alkalization-etherification of viscose fibers. *Fibers and Polymers*, v. 13, n. 6, p. 748–753, 2012.

HEDLUND, A.; GERMGÅRD, U. Some aspects on the kinetics of etherification in the preparation of CMC. *Cellulose*, v. 14, n. 2, p. 161–169, 2007.

HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Carboxymethyl Ethers of Cellulose and Starch – A Review. *Macromolecular Symposia*, v. 223, n. 1, p. 13–40, 2005.

HO, F. F. L.; KLOSIEWICZ, D. W. Proton nuclear magnetic resonance spectrometry for determination of substituents and their distribution in carboxymethylcellulose. *Analytical Chemistry*, doi: 10.1021/ac50056a032, v. 52, n. 6, p. 913–916, 1 maio 1980.

HUTOMO, G. S.; MARSENO, D. W.; ANGGRAHINI, S. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from pod husk of Cacao (*Theobroma cacao* L.). *African Journal of Food Science*, v. 6, n. 6, p. 180–185, 31 mar. 2012.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 1^a ed. Digital. ZENEBON, O.; PASCUET, N.S.; TIGLEA, P. (Coord.). São Paulo: INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008. 1020 p.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, v. 37, n. 1, p. 93–99, maio 2012.

KHIARI, R. *et al.* Chemical composition and pulping of date palm rachis and *Posidonia oceanica* – A comparison with other wood and non-wood fibre sources. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 2, p. 775–780, jan. 2010.

MENESES, N. G. T. *et al.* Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. *Separation and Purification Technology*, v. 108, p. 152–158, 2013.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, v. 43, n. 1, p. 1–14, jan. 2006.

MUSSATTO, S. I.; ROCHA, G. J. M.; ROBERTO, I. C. Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. *Cellulose*, v. 15, n. 4, p. 641–649, 2008.

MUTIHAC, L.; MUTIHAC, R. Mining in chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, v. 612, n. 1, p. 1–18, 31 mar. 2008.

NIEMI, PIRITTA *et al.* Pre-hydrolysis with carbohydrases facilitates the release of protein from brewer's spent grain. *Bioresource Technology*, v. 136, n. 0, p. 529–534, maio 2013.

NUCHTER, M. *et al.* Microwave assisted synthesis - a critical technology overview. *Green Chemistry*, v. 6, n. 3, p. 128–141, 2004.

PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*, v. 57, n. 45, p. 9199–9223, 5 nov. 2001.

PIRES, E. J. *et al.* A new approach on brewer's spent grains treatment and potential use as lignocellulosic yeast cells carriers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 23, p. 5994–5999, 2012.

PUSHPAMALAR, V. *et al.* Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste. *Carbohydrate Polymers*, v. 64, n. 2, p. 312–318, 11 maio 2006.

RAGHEB, A. A. *et al.* Preparation, characterization and technological evaluation of CMC derived from rice-straw as thickening agents in discharge, discharge-resist and burn-out printing. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, n. 4, p. 1044–1049, 1 ago. 2012.

RAZZAQ, T.; KREMSNER, J. M.; KAPPE, C. O. Investigating the Existence of Nonthermal/Specific Microwave Effects Using Silicon Carbide Heating Elements as Power Modulators. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 73, n. 16, p. 6321–6329, 10 jul. 2008.

RUZENE, D. *et al.* Carboxymethylcellulose Obtained by Ethanol/Water Organosolv Process Under Acid Conditions. In: MIELENZ, J. *et al.* (Org.). *Applied Biochemistry and Biotechnology SE* - 47. [S.l.]: Humana Press, 2007. p. 573–582.

SAAD, S.M.; NADA, A.M.A.; IBRAHIN, A.A.; TAWFIK, H. Soda Anthraquinone Pulping Bagasse. *Holzforschung*. Volume 42, n.1, p. 67–69, 1988.

SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. *Industrial Crops and Products*, v. 23, n. 1, p. 1–8, 2006.

SHELTAMI, R. M. *et al.* Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 2, p. 772–779, 2012.

SIHTOLA, H., KYRKLUND, B., LAAMANEN, L., PALENIUS, I. Comparison and conversion of viscosity and DP-values determined by different methods, special number 4a. *Paperi ja Puu* 225, 232, 1963.

SINGH, R. K.; KHATRI, O. P. A scanning electron microscope based new method for determining degree of substitution of sodium carboxymethyl cellulose. *Journal of Microscopy*, v. 246, n. 1, p. 43–52, 2012.

SINGH, R.; SINGH, A. Optimization of Reaction Conditions for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Corn Cob Agricultural Waste. *Waste and Biomass Valorization*, v. 4, n. 1, p. 129–137, 2013.

SUN, X. F. *et al.* Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, n. 1, p. 15–26, 7 abr. 2005.

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Standard Methods. T 236 om-06 - Tappi Test Methods, 2006.

TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method T 222 om-11 – Tappi Test Methods, 2011.

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Standard Method T 230 om-08. – Tappi Test Methods, 2013.

VISMARA, E. *et al.* Alpha cellulose from industrial and agricultural renewable sources like short flax fibres, ears of corn and wheat-straw and its transformation into cellulose acetates. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 45, p. 8678–8686, 2009.

XIROS, CHARILAOS; CHRISTAKOPOULOS, P. Biotechnological Potential of Brewers Spent Grain and its Recent Applications. *Waste and Biomass Valorization*, v. 3, n. 2, p. 213–232, 25 fev. 2012.

YASUMURA, P. K.; D'ALMEIDA, M. L. O.; PARK, S. W. Multivariate statistical evaluation of physical properties of pulps refined in a PFI mill. *O Papel*, v. 73, n. 3, p. 59–65, 2012.

ZHANG, G. *et al.* Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from cotton stalk using microwave heating. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 86, n. 4, p. 584–589, 2011.

ZULUAGA, R. *et al.* Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, n. 1, p. 51–59, 2 mar. 2009.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES GERAIS

De acordo com as condições do presente trabalho, conclui-se que:

- O bagaço de malte apresenta potencial para ser empregado como matéria-prima para a produção de polpa celulósica;
- Por meio dos tratamentos químicos empregados obtém-se polpa celulósica com elevado teor de celulose e α -celulose com baixa quantidade de constituintes não celulósicos sem redução elevada da viscosidade e, portanto, adequada para produção de derivados celulósicos, como a carboximetilcelulose;
- O aumento no tempo, temperatura e quantidade de solução empregada no processo de branqueamento resulta em aumento nos teores de celulose e a remoção de lignina e hemicelulose;
- As condições ótimas do processo de branqueamento foram obtidas empregando a relação solução branqueadora/polpa (v/m) de 50/1, temperatura e tempo reacionais de 80 °C e 3,66 h, respectivamente. Nessas condições, a polpa branqueada apresenta 93,80, 86,39, 3,40, 1,67% de celulose, α -celulose, lignina e hemicelulose, respectivamente, e viscosidade de 10,55 cP;
- Foi desenvolvida metodologia alternativa para produção de carboximetilcelulose empregando reator micro-ondas tendo como matéria-prima a polpa celulósica extraída do bagaço de malte;
- Os fatores que mais influenciaram nas propriedades das CMC obtidas foram a quantidade de ácido monocloracético e o tempo reacional, sendo que a temperatura exerceu pouca influência;
- As condições ótimas do processo de eterificação (7,5 min; proporção de 5 g de AMC por grama de celulose; 70 °C) possibilitaram a obtenção de CMC com elevado grau de substituição (1,44) empregando quantidade de reagentes semelhantes às utilizadas nas metodologias convencionais em tempo de processo bem inferior.

ANEXO A – PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

1 UMIDADE

O teor de umidade foi determinado pelo método da estufa de acordo com a norma do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Uma massa de aproximadamente $2 \pm 0,01$ g de amostra foi colocada em cadinho previamente seco e tarado. Este conjunto foi condicionado em estufa a 105 ± 3 °C por 3 horas e, em seguida, resfriado em dessecador até a temperatura ambiente. Posteriormente, o conjunto foi pesado. As operações de aquecimento e resfriamento foram realizadas até obtenção de massa constante. O teor de umidade foi calculado como a diferença percentual entre a massa de amostra inicial e a massa de amostra depois do processo de secagem.

2 CINZAS

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com o método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz, com modificações (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Em um cadinho de porcelana previamente seco e tarado, foi colocada uma massa de aproximadamente 2 g de amostra e esta foi inicialmente incinerada em bico de Bunsen e posteriormente condicionada à temperatura de 550 °C em mufla até o resíduo apresentar coloração branca ou ligeiramente acinzentada. Em seguida o sistema (cadinho + amostra calcinada) foi resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. O conteúdo de cinzas foi determinado considerando a percentagem de massa do resíduo (amostra após a calcinação) com relação à massa inicial de amostra seca.

3 HOLOCELULOSE

O teor de holocelulose foi determinado conforme metodologia proposta por Browning (1963). Inicialmente 3 g do material previamente seco a 105 °C foi colocado em um Erlenmeyer de 250 mL juntamente com 120 mL de água destilada, 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. O Erlenmeyer foi colocado em um banho termostatzado tipo Dubnoff (Marconi, MA-035, Piracicaba, Brasil), a 70 ± 2 °C sob agitação constante. A cada 60 minutos repetiu-se a adição de clorito de sódio e ácido acético, totalizando 3 vezes. A mistura foi resfriada até 5 °C e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. O material resultante foi lavado exaustivamente com água destilada até que o filtrado estivesse incolor e com pH neutro. O resíduo foi lavado com metanol e, em seguida, seco em

estufa a 105 ± 5 °C , até peso constante. O teor de holocelulose foi determinad utilizando-se a Equação A-1:

$$\text{Holocelulose (\%)} = \left(\frac{\text{massa de holocelulose (g)}}{\text{massa de amostra inicial (g)}} \right) .100 \quad (\text{A-1})$$

4 CELULOSE

O teor de celulose foi determinado conforme metodologia proposta por Saad et al. (1988). A um erlenmeyer de 100 mL foram adicionados cerca de 4 g de holocelulose seca obtida no item 2.2.2 e 60 mL de solução de KOH 24% (m/v). A mistura foi mantida sob agitação magnética por 15 horas à temperatura ambiente e, em seguida, filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. O resíduo sólido resultante foi lavado com duas porções de ácido acético 1% e água destilada até a neutralidade do filtrado e, por último, com etanol. A celulose foi seca em estufa a 105 °C, até peso constante. O teor de celulose foi calculado através da Equação A-2:

$$\text{Celulose (\%)} = \left(\frac{\text{massa de celulose (g)}}{\text{massa de amostra inicial (g)}} \right) .100 \quad (\text{A-2})$$

5 A-CELULOSE

O teor de α -celulose foi determinado conforme metodologia proposta por Browning (1963). A 1,0000 g de holocelulose (previamente seca em estufa a 100 °C) adicionou-se 10 mL de solução de hidróxido de sódio 212 g L⁻¹. O sistema foi deixado em repouso por 2 minutos e, em seguida, triturado por 8 min. Após, adicionou-se mais 10,0 mL de solução de hidróxido de sódio 212 g L⁻¹ e misturou com um bastão de plástico. Posteriormente, a solução foi mantida em repouso por 20 min. Após esse tempo, foram adicionados 40,0 mL de água a amostra e esta foi filtrada em filtro sinterizado nº 2. Depois de filtrado, o resíduo foi lavado com 200 mL de água e 20 mL de ácido acético 20%. O filtro foi transferido para estufa com recirculação de ar forçado (Marconi, MA-035, Piracicaba, Brasil) a 105 ± 3 °C até massa constante. O teor de α -celulose foi calculado pela Equação A-3.

$$\% \alpha\text{-celulose} = \left(\frac{m_r}{m_a} \right) .100 \quad (\text{A-3})$$

Em que: m_r = massa de resíduo (g), base seca; m_a = massa da amostra (g), base seca.

6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA

O teor de lignina foi calculado através da soma dos teores de Lignina Klason insolúvel (TAPPI T222 om-11) e Lignina Klason solúvel (GOLDSCHMID, 1971).

6.1 Lignina Klason insolúvel

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado conforme procedimento da Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI T222 om-11 (TAPPI, 2011). Inicialmente 1 g de amostra foi transferido para erlenmeyer de 50 mL e adicionou-se 15 mL de ácido sulfúrico 72% (v/v) deixando o material sob agitação magnética por duas horas. Após esse tempo a amostra foi transferida para balão de 1 L de fundo chato e adicionou-se 550 mL de água destilada mantendo a mistura em refluxo por 4 horas. Posteriormente, a mistura foi filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. O material sólido foi lavado com água destilada até que o volume final do filtrado fosse próximo a 1 L. Em seguida, o cadinho com resíduo foi seco em estufa a 105 °C, até peso constante. O conteúdo de lignina insolúvel foi determinado pela Equação A-3.

$$\%L_i = \left(\frac{m_r}{m_a} \right) \cdot 100 \quad (A-4)$$

Em que: %L_i= lignina insolúvel na amostra (%); m_r= massa de resíduo (g), base seca; m_a= massa da amostra (g), base seca.

6.2 Lignina Klason solúvel

A lignina solúvel é aquela que permanece no filtrado obtido no procedimento para a determinação da lignina Klason insolúvel. Inicialmente o filtrado obtido na determinação do teor de lignina Klason insolúvel foi coletado e colocado em um balão volumétrico de 1L e o volume ajustado com água destilada. Posteriormente, o filtrado foi analisado por espectroscopia na região do ultravioleta, conforme o método descrito por Goldschimid (1971), empregando espectrofotômetro UV/visível de arranjo dispersivo Cary 50. A concentração de lignina solúvel foi calculada pela Equação A-5.

$$C_{LS} = \frac{4,53A_{215} - A_{280}}{300} \quad (A-5)$$

Em que: C_{LS} = concentração em g L^{-1} de lignina na amostra; A_{215} = absorvância da solução a 215 nm; e A_{280} = absorvância da solução a 280 nm.

7 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DAS POLPAS

O número kappa foi determinado pela oxidação por permanganato de potássio e titulação iodométrica com tiossulfato de sódio, seguindo-se metodologia padrão (TAPPI, 2006). Amostras de polpas, com massas entre 0,30 e 0,35 g foram pesadas com precisão de 0,1 mg em béqueres e suspensas em 10 mL de água destilada. Cada suspensão de polpa foi transferida com 140 mL de água para um erlenmeyer de 500 mL que foi mantido a 25 °C sob agitação magnética.

Uma solução foi preparada misturando 25 mL de uma solução padrão de KMnO_4 0,1 N (recém-preparada) com 25 mL de H_2SO_4 4 N, em um erlenmeyer de 250 mL que foi mantido a 25 °C sob agitação magnética (solução A). Essa solução foi adicionada quantitativamente a cada erlenmeyer contendo a suspensão de polpa, utilizando-se 50 mL de água destilada para lavar as paredes do frasco. Após exatos 10 min (medidos com um cronômetro) foram adicionados 5,0 mL de uma solução de KI 0,1 N. Essa mistura foi titulada com uma solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N até próximo ao ponto de viragem (desaparecimento da cor castanha). Em seguida, foram adicionados 2,5 mL de uma solução de amido 2% e a titulação prosseguiu até a viragem de azul a incolor.

Em um experimento paralelo foi quantificado o consumo de KMnO_4 sem a adição de polpa (branco), substituindo-se a suspensão de polpa por 150 mL de água destilada e seguindo-se o mesmo procedimento descrito acima. O número kappa foi determinado pelas equações A-6 a A-8 a seguir, baseados no volume de KMnO_4 e nos ajustes para o volume consumido e para a temperatura.

$$P = \frac{(b-a) \cdot N}{0,1} \quad (\text{A-6})$$

$$f = 0,0084 \cdot P + 0,895 \quad (\text{A-7})$$

$$K = \frac{P \cdot f \cdot (1 + 0,013 \cdot (25 - T))}{m} \quad (\text{A-8})$$

onde: P = volume de KMnO_4 que reagiu (mL); a = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido pela amostra (mL); b = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido pelo branco (mL); f = fator de correção

determinado para cada P; N = normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; T = temperatura da análise ($^{\circ}\text{C}$); m = massa da polpa seca (g); K = número kappa.

8 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS POLPAS

Para a determinação da viscosidade das polpas foi utilizado um viscosímetro em U (Ostwald – Fensk) imerso em banho termostatizado a $25 \pm 0,02$ $^{\circ}\text{C}$. A determinação da constante do viscosímetro (C) foi feita com H_2SO_4 98%. O líquido foi aspirado até ultrapassar as duas marcas de calibração e deixado escoar, sendo então determinado o tempo necessário para que o menisco do líquido ultrapassasse as 2 marcas. Através dos valores de densidade e viscosidade do H_2SO_4 98%, na temperatura de trabalho, foi calculada a constante do viscosímetro pela Equação

$$C = \frac{V}{(t.d)} \quad (9)$$

onde: C = constante do viscosímetro ($\text{cP} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$); V = viscosidade do H_2SO_4 a 25 $^{\circ}\text{C}$ = 19,25 cP; d = densidade do H_2SO_4 a 25 $^{\circ}\text{C}$ = $1,84 \text{ g cm}^{-3}$; t = tempo de escoamento (s).

A determinação da viscosidade das polpas foi realizada no método TAPPI T230 om-08, com modificações (TAPPI, 2013). Em um erlenmyer de 100 mL foram adicionados 0,15 g de polpa e 15 mL de água destilada. A suspensão foi agitada até o completo desfibramento. Em seguida, foram adicionados 15 mL de solução de cuproetilenodiamina (CED) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, permanecendo a solução sob agitação por mais quinze minutos sob vácuo. Após a dissolução completa das fibras, a solução foi transferida para o viscosímetro de Ostwald. O tempo de escoamento da solução foi medido mantendo o tudo capilar imerso em banho termostatizado a $25 \pm 0,02$ $^{\circ}\text{C}$. O cálculo da viscosidade foi feito de acordo com a Equação A-10:

$$\eta = C.t.d \quad (\text{A-10})$$

onde:

η = viscosidade da solução (cP);

C = constante do viscosímetro ($\text{cP cm}^3 \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$);

t = tempo de escoamento (s);

d = densidade da solução de celulose ($1,052 \text{ g cm}^{-3}$ – TAPPI, 1982).

REFERÊNCIAS

- BROWNING, B.L. *The Chemistry of Wood*. New York, Interscience Publisher, p.574, 1963.
- GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. New York: John Wiley Interprice, 1971. p. 241-298
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 1^a ed. Digital. ZENEBON, O.; PASCUET, N.S.; TIGLEA, P. (Coord.). São Paulo: INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008. 1020 p.
- SAAD, S.M.; NADA, A.M.A.; IBRAHIN, A.A.; TAWFIK, H. Soda Anthraquinone Pulping Bagasse. *Holzforschung*. Volume 42, n.1, p. 67–69, 1988. Disponível em:
- TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Standard Methods.T 236 om-06 - Tappi Test Methods, 2006.
- TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method T 222 om-11 – Tappi Test Methods, 2011.
- TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Standard Method T 230 om-08. – Tappi Test Methods, 2013.

B. ANEXO B – ESPECTROS DE RMN H^1

Figura B-1 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 1 (2,5 min.; 2AMC/polpa (g/g); 70 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

T1 (2,50 min.; 2 AMC/polpa; 70 °).
GS = 0,62

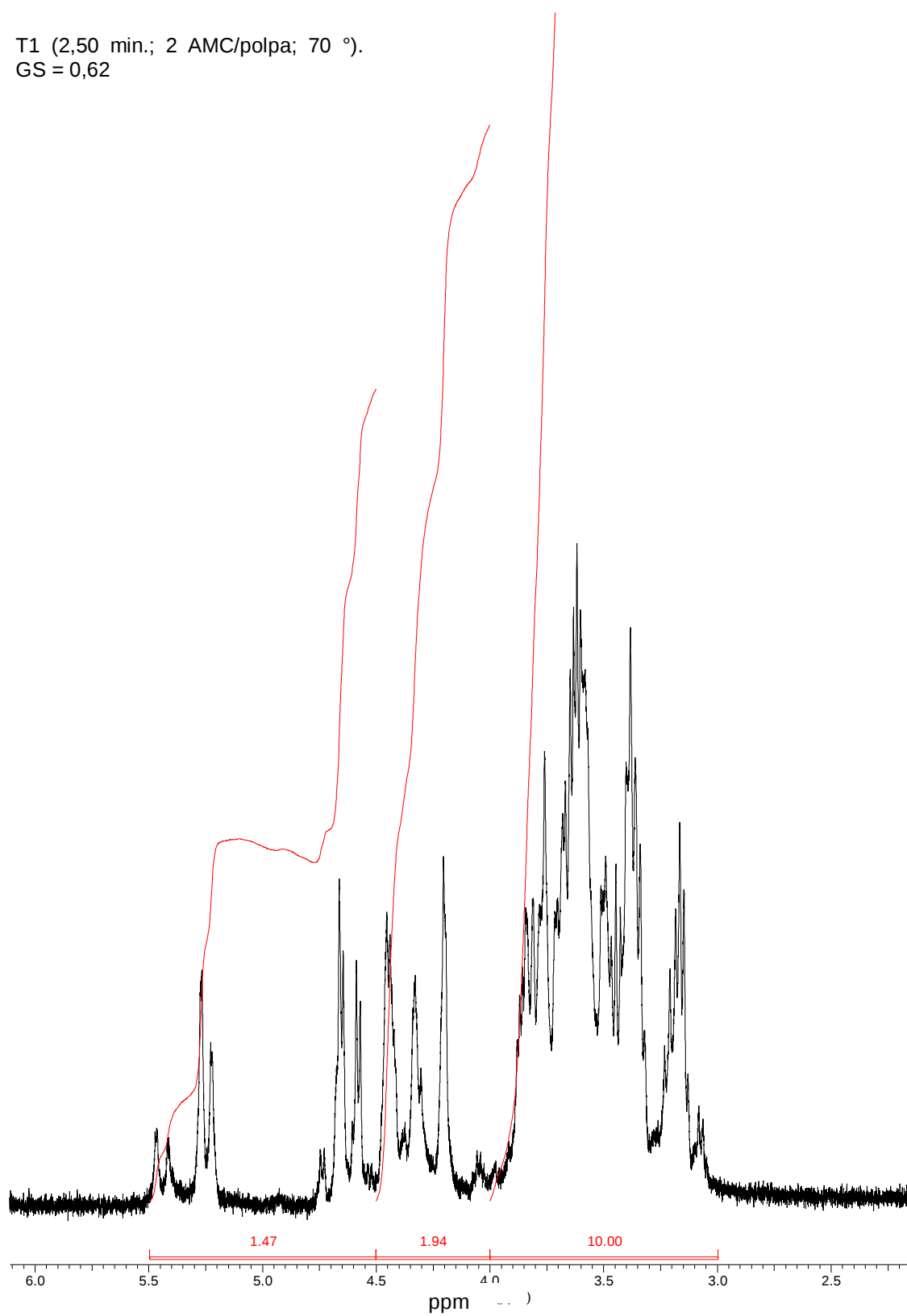


Figura B-2 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 2 (2,5 min.; 2 AMC/polpa (g/g); 90 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

T2 (2,50 min.; 2 AMC/polpa; 90 °).

GS = 0,62

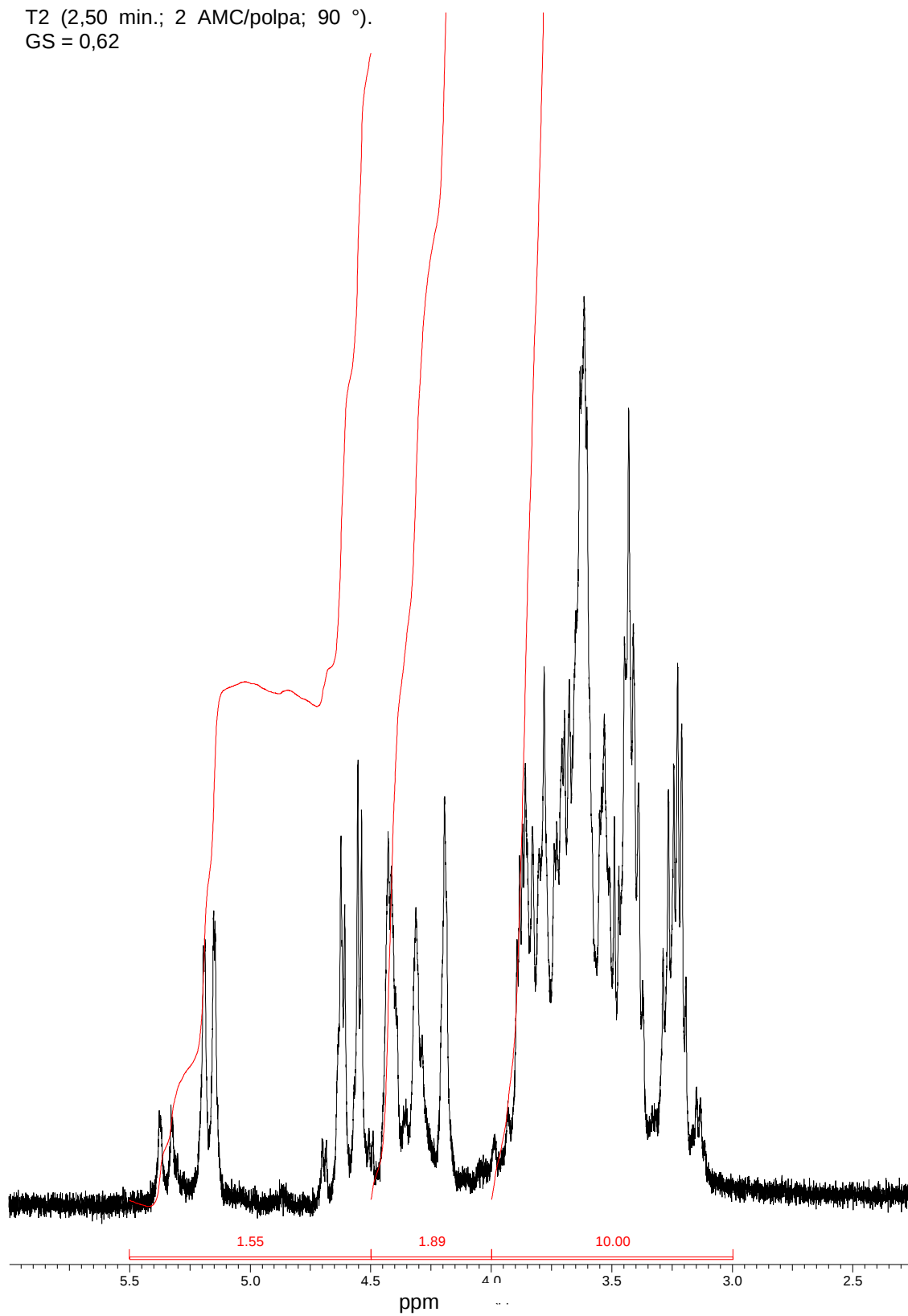


Figura B-3 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 3 (2,5 min.; 5 AMC/polpa (g/g); 70 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

T3 (2,50 min.; 5 AMC/Polpa; 70 °C).

GS=1,23

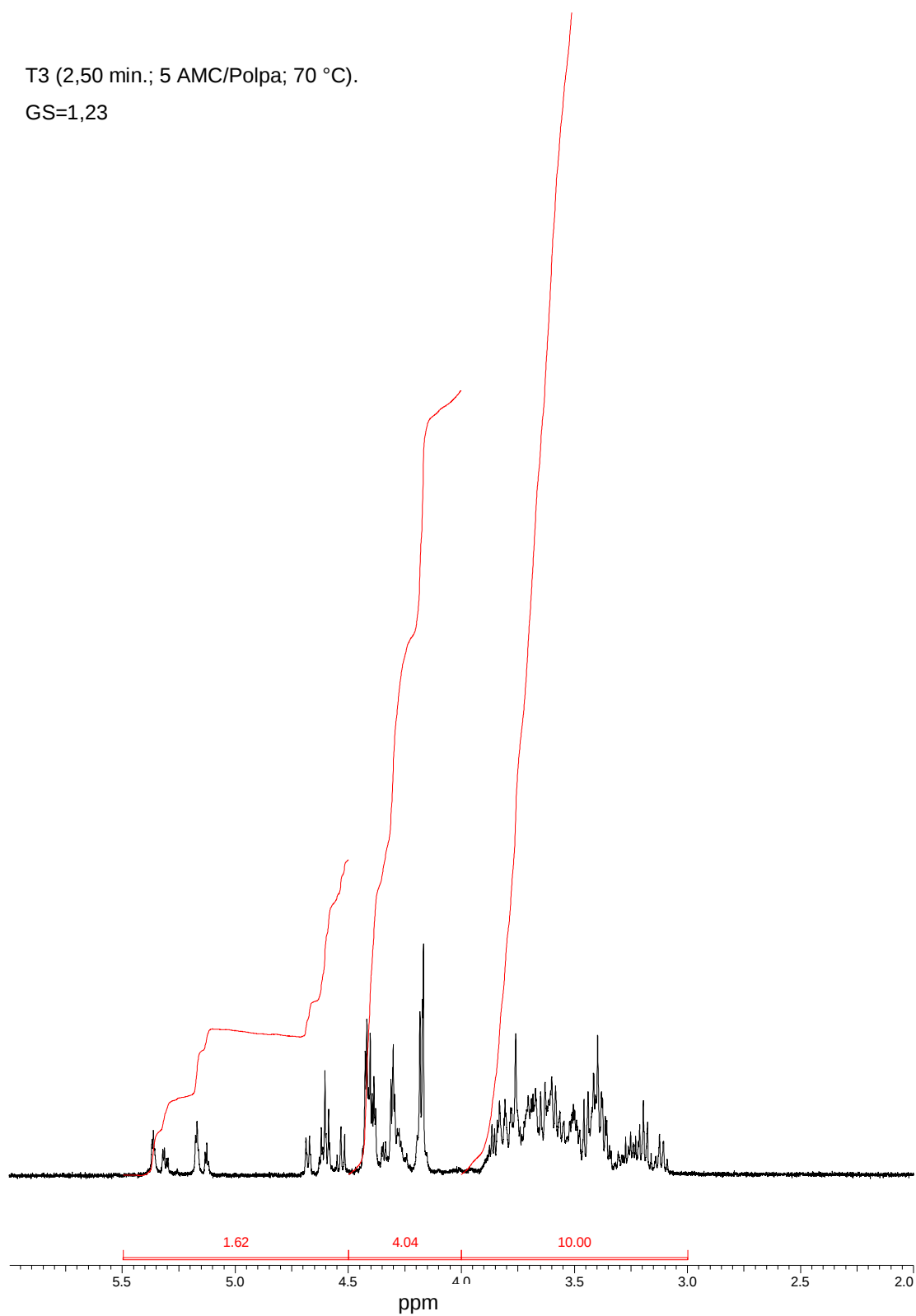


Figura B-4 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 4 (2,5 min.; 5 AMC/polpa (g/g); 90 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

T4 (2,50 min.; 5 AMC/polpa; 90 °C).

GS=1,22

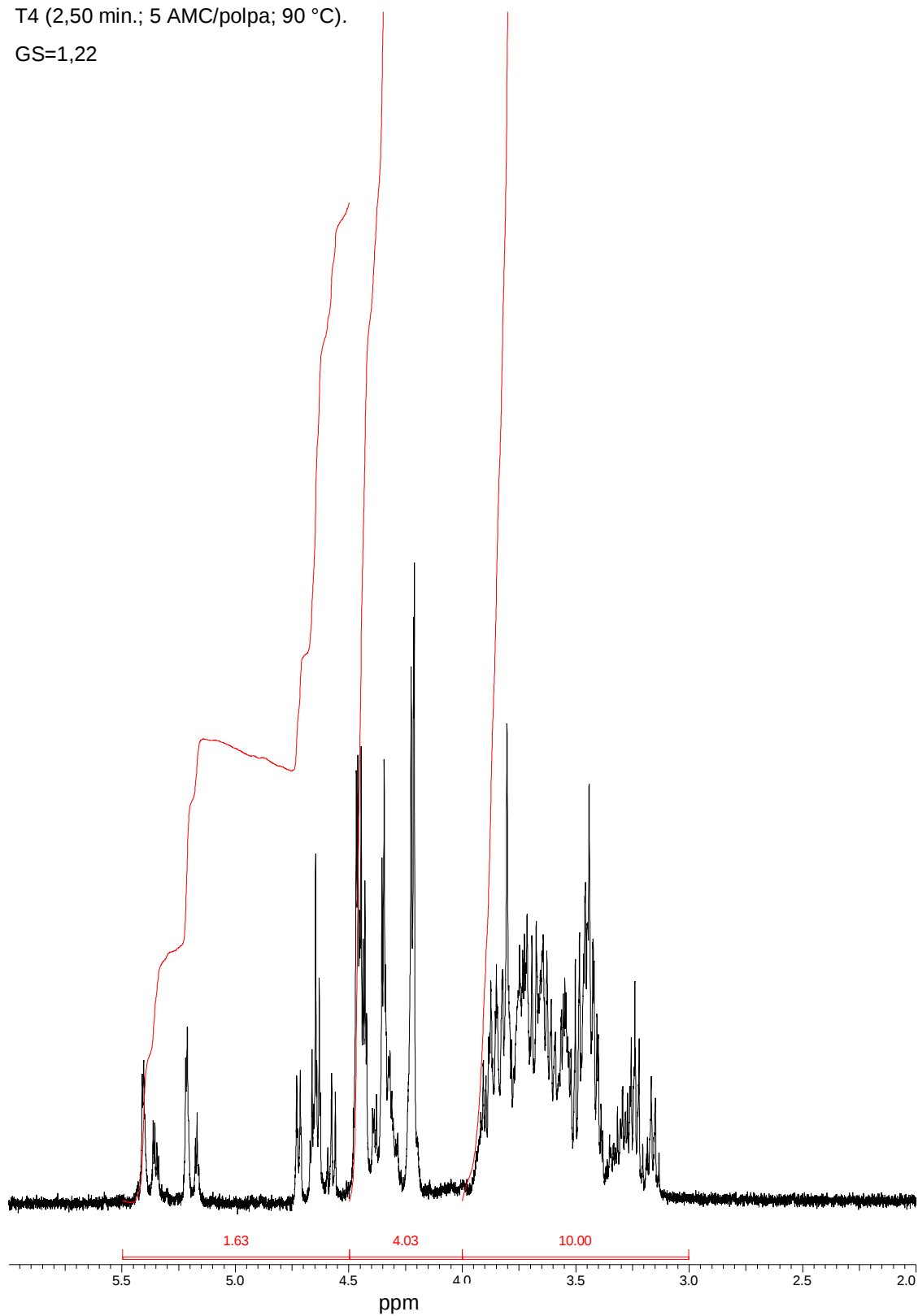


Figura B-5 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 1 (7,5 min.; 2 AMC/polpa (g/g); 70 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

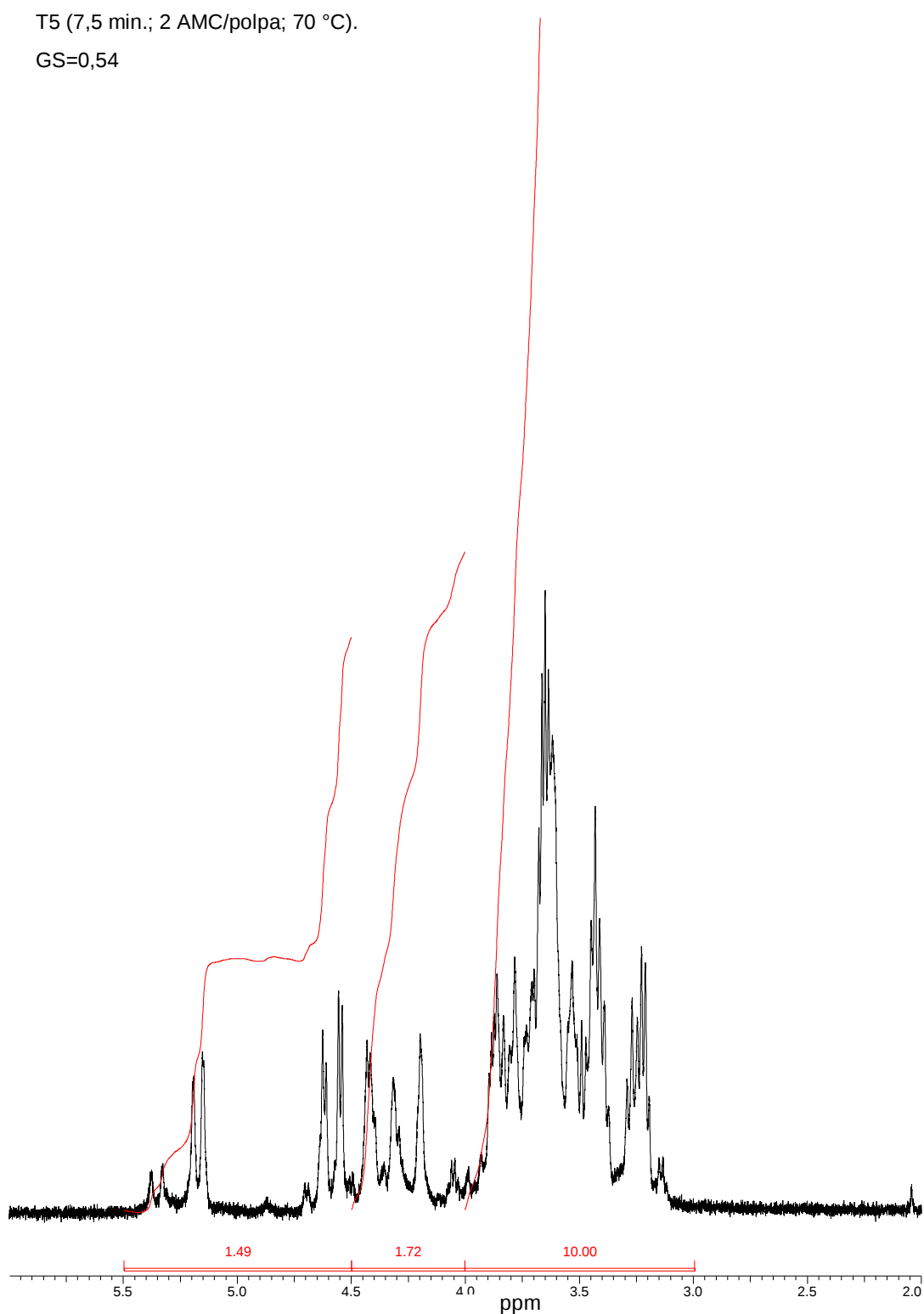


Figura B-6 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 6 (7,5 min.; 2 AMC/polpa (g/g); 90 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

T6 (7,5 min.; 2 AMC/polpa; 90 °C).

GS=0,64

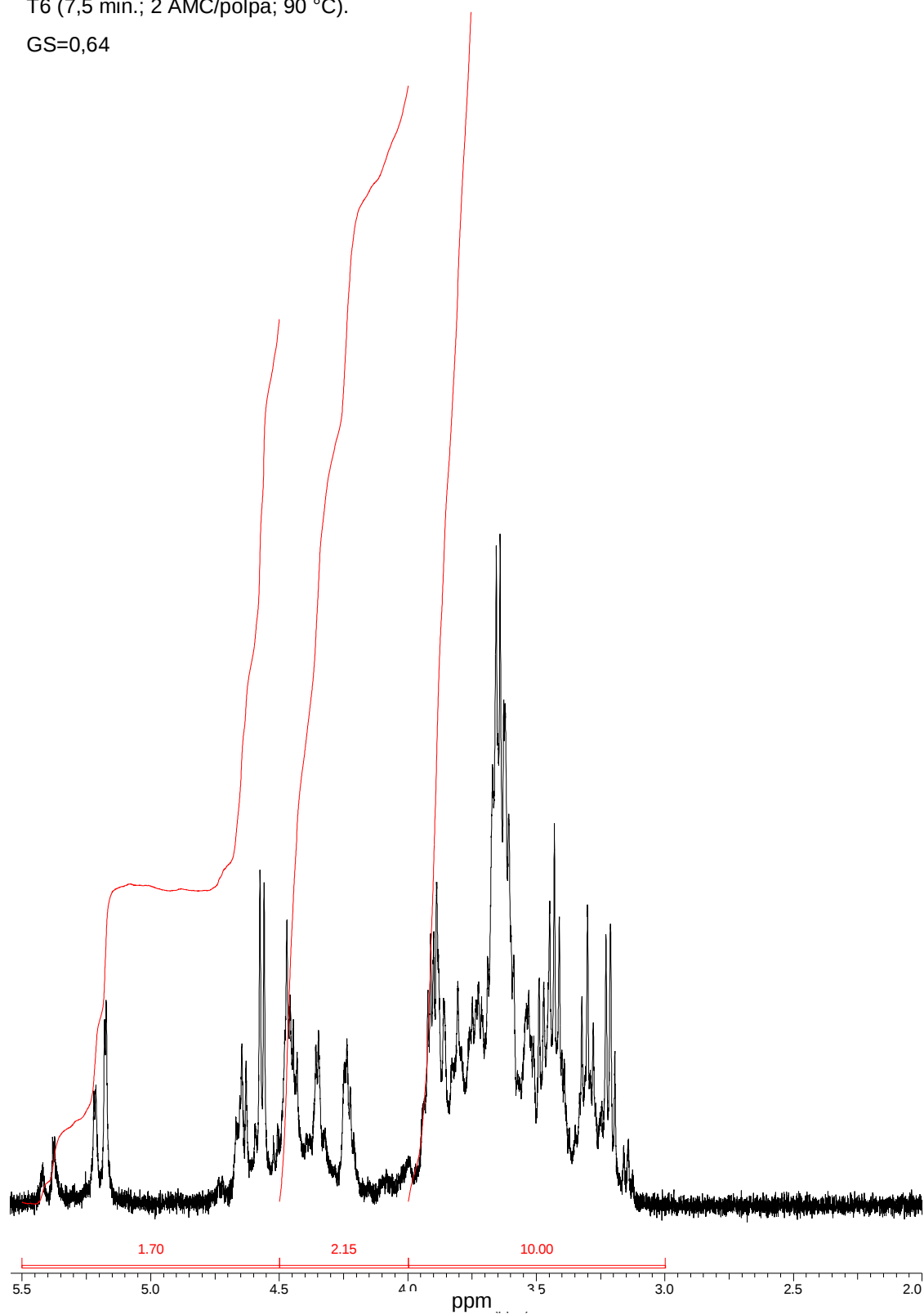


Figura B-7 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 7 (7,5 min.; 5 AMC/polpa (g/g); 70 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

T7 (7,5 min.; 5 AMC/polpa; 70 °C).

GS=1,46

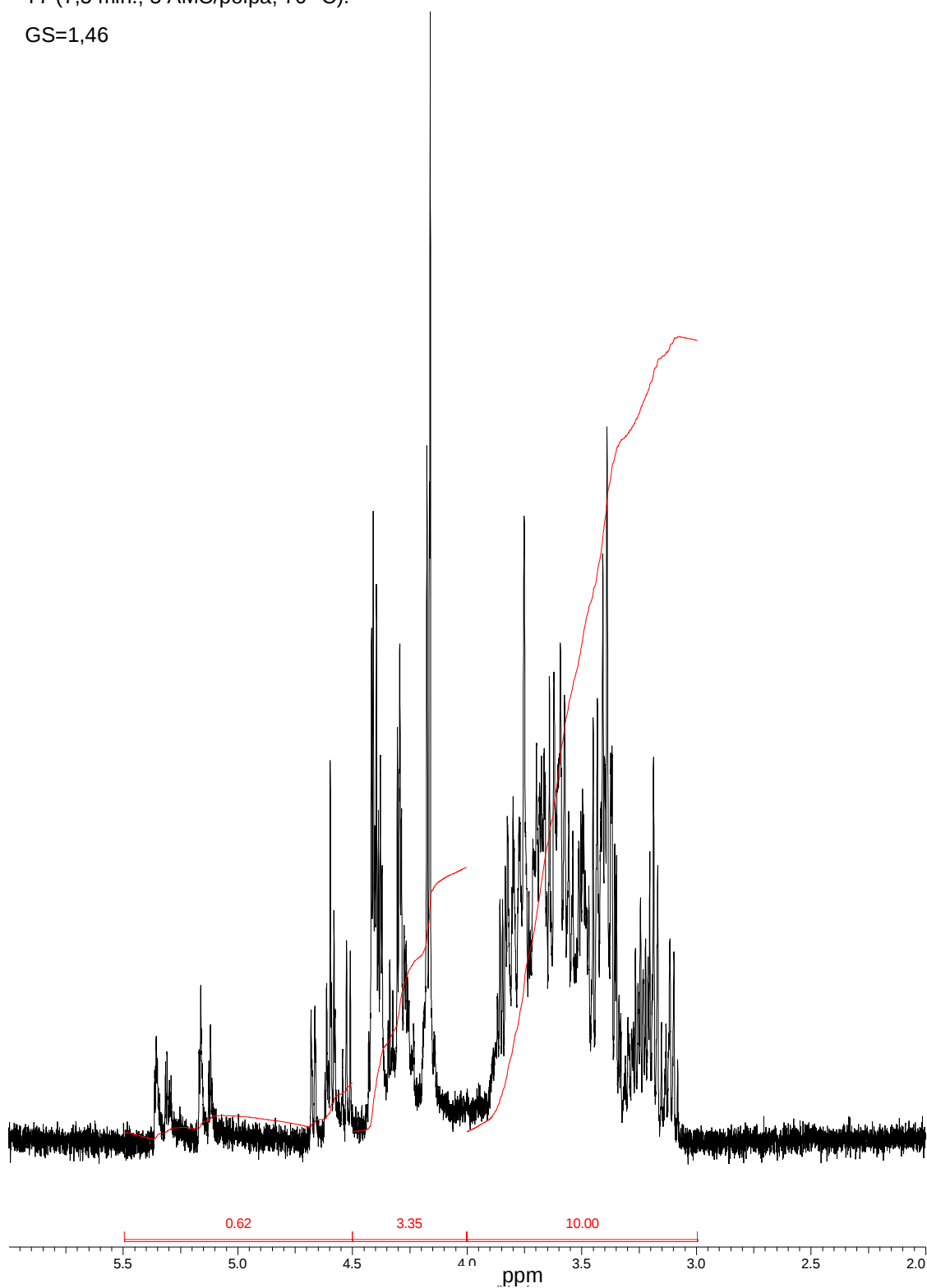


Figura B-8 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 8 (7,5 min.; 5 AMC/polpa (g/g); 90 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

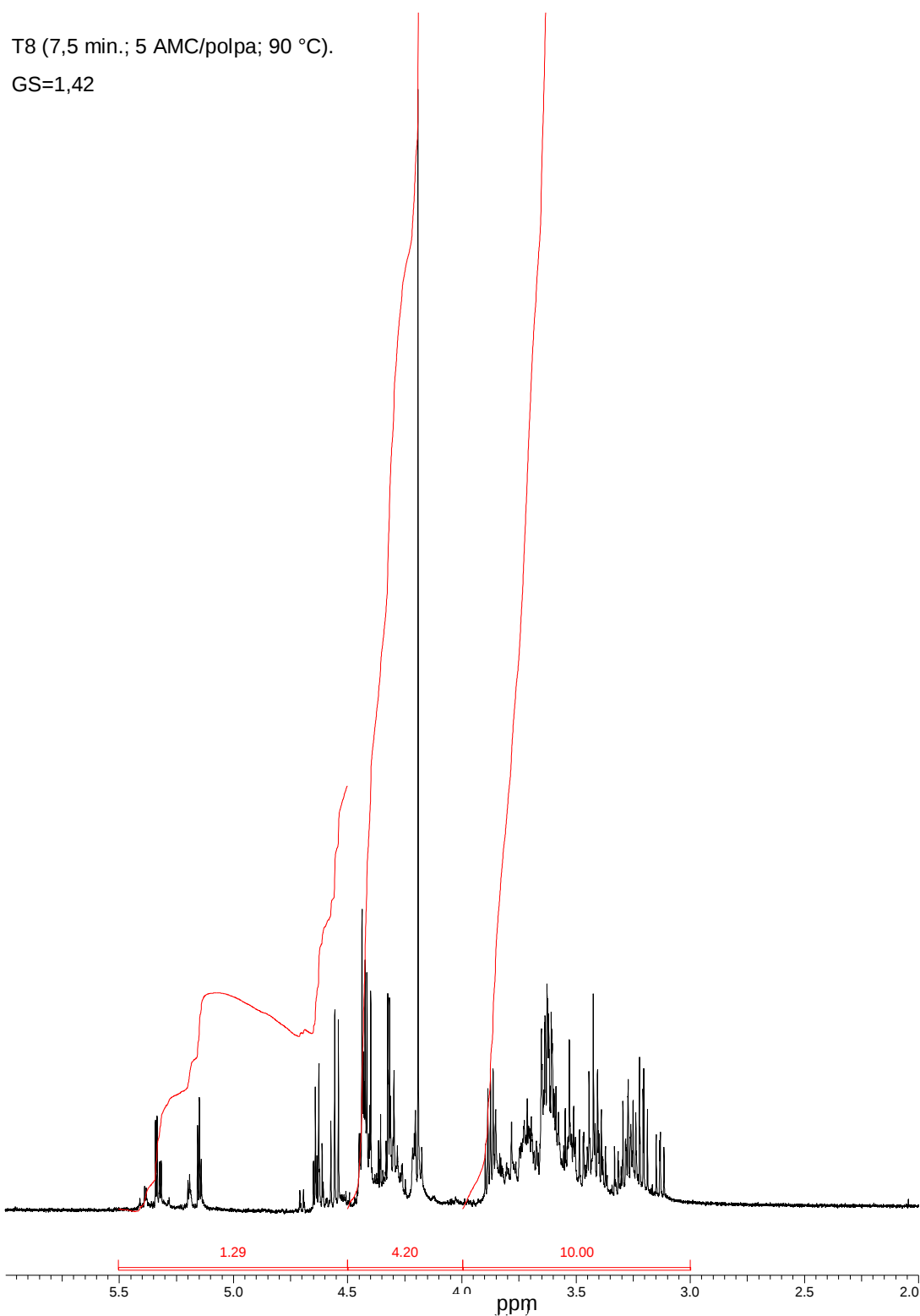


Figura B-9 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 9 (5,00 min.; 3,5 AMC/polpa (g/g); 80 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

T9 (5,00 min.; 3,50 AMC/polpa; 80 °C).

GS=0,93

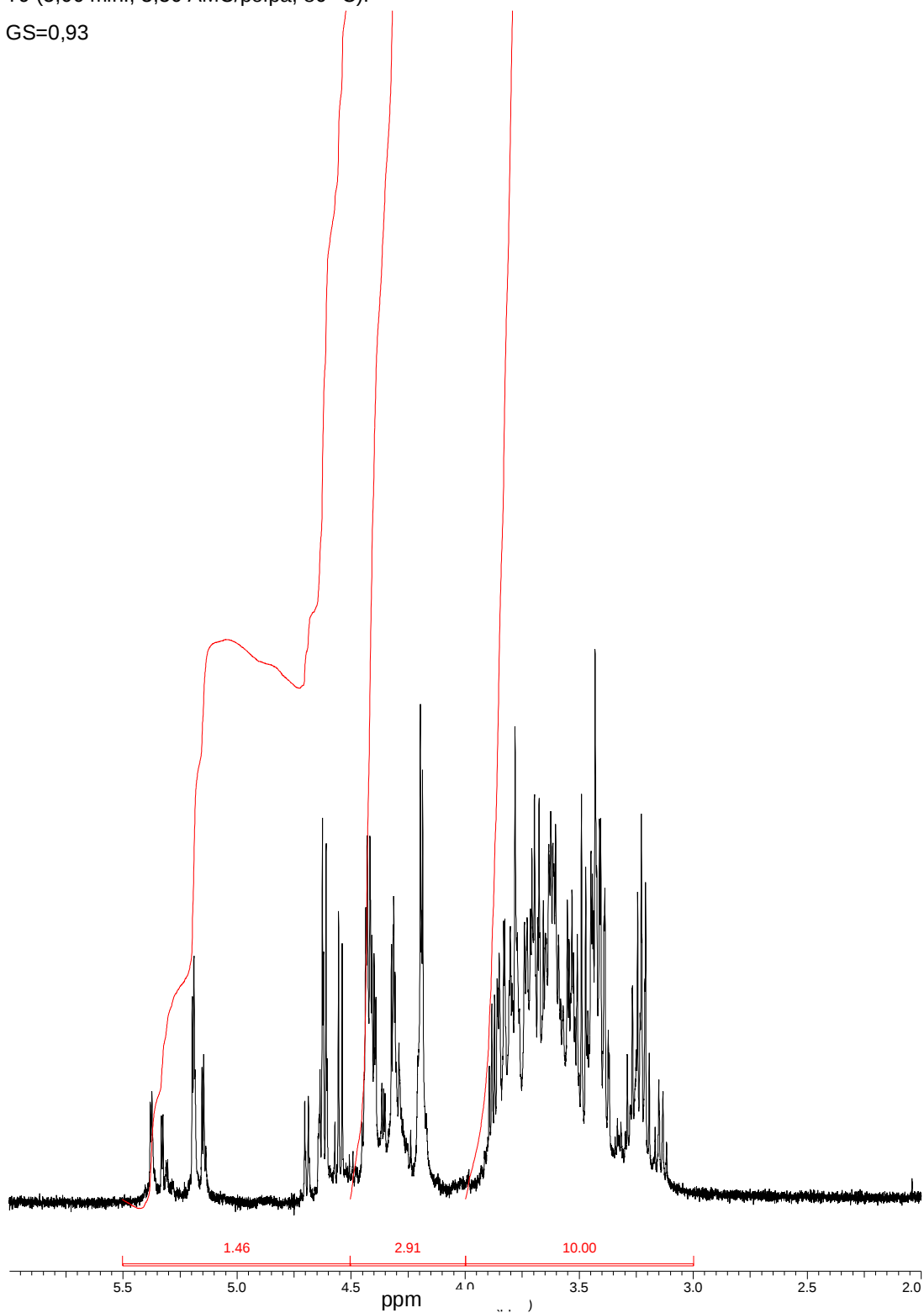


Figura B-10 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 9 (5,00 min.; 3,5 AMC/polpa (g/g); 80 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

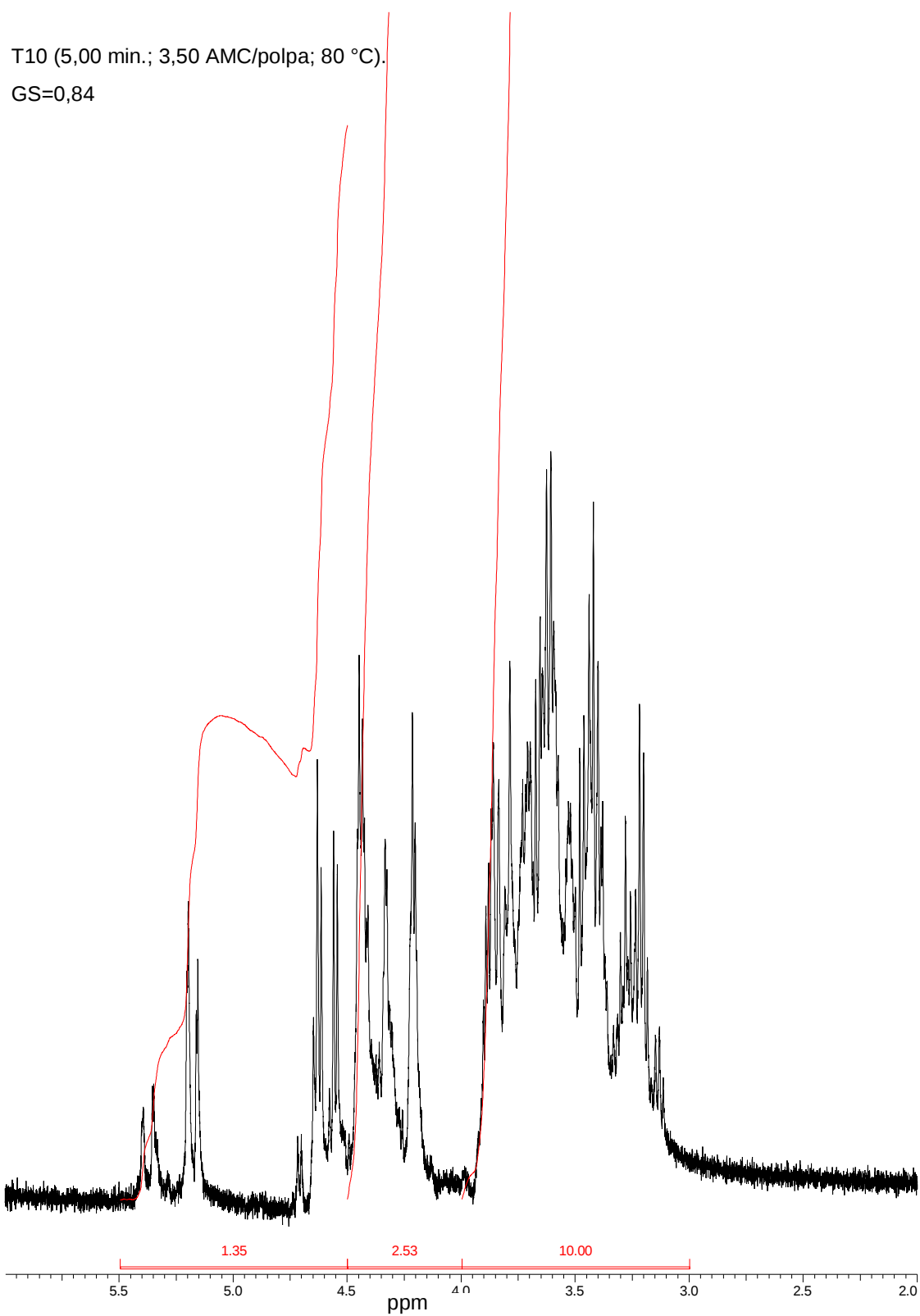


Figura B-11 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 10 (5,00 min.; 3,5 AMC/polpa (g/g); 80 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

T11 (5,00 min.; 3,50 AMC/polpa; 80 °C).

GS=0,91

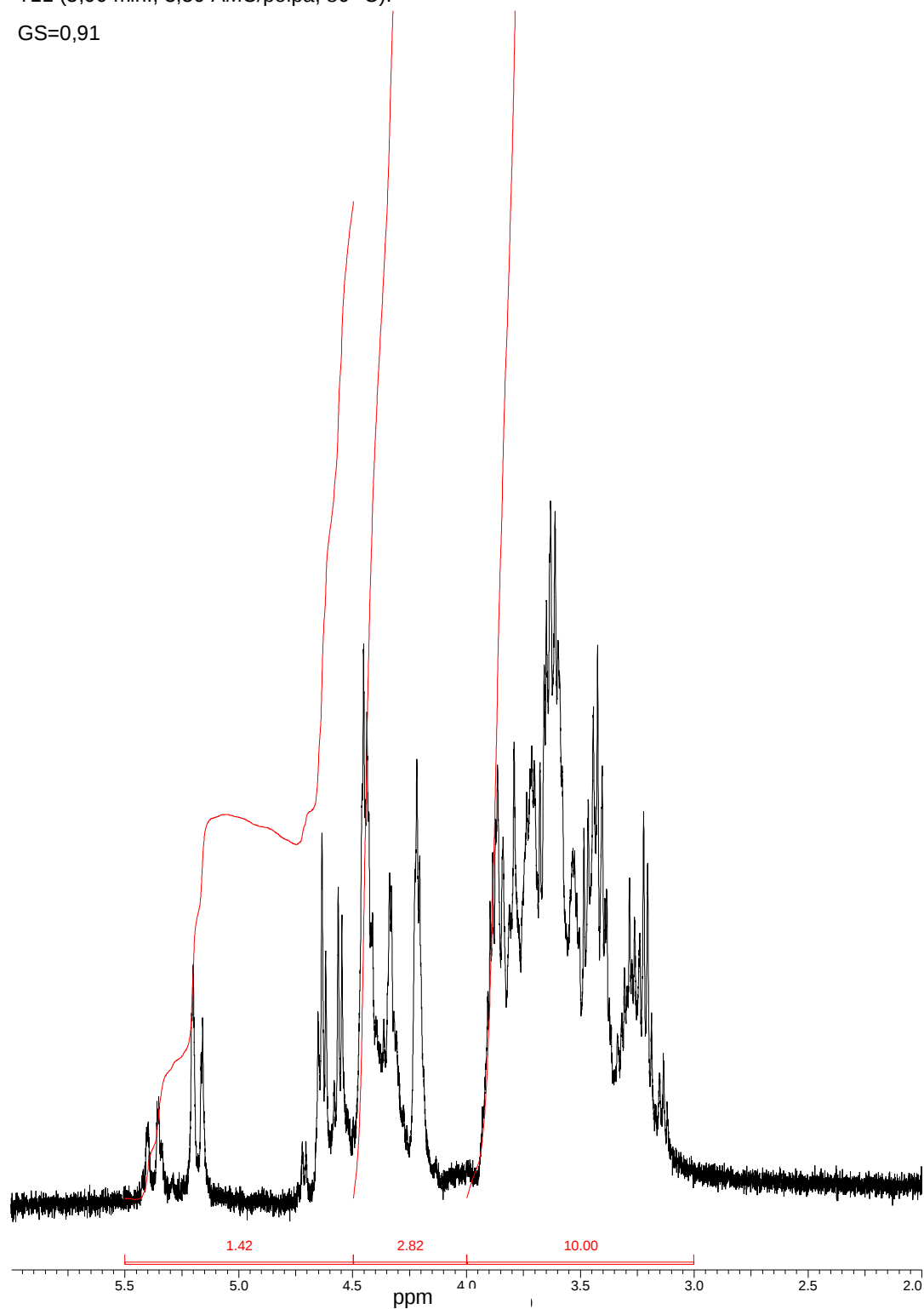


Figura B-12 - Visão ampliada do Espectro de RMN ^1H da carboximetilcelulose sódica obtida nas condições do Ensaio 12 (5,00 min.; 3,5 AMC/polpa (g/g); 80 °C) após hidrólise em $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ na região de 2 a 6 ppm.

T12 (5,00 min.; 3,50 AMC/polpa; 80 °C).

GS=0,91

