

NATHALIA RIBEIRO DE MATTOS

**EXTRAÇÃO ALCALINA E CARBOXIMETILAÇÃO DE XILANAS DA FIBRA
DE GRÃO DE MILHO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

M444e
2017

Mattos, Nathalia Ribeiro de, 1993-

Extração alcalina e carboximetilação de xilanas da fibra de
grão de milho / Nathalia Ribeiro de Mattos. – Viçosa, MG, 2017.
vii, 45f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.39-44.

1. Milho. 2. Hemicelulose. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação
em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 633.15

NATHALIA RIBEIRO DE MATTOS

**EXTRAÇÃO ALCALINA E CARBOXIMETILAÇÃO DE XILANAS DA FIBRA
DE GRÃO DE MILHO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 19 de julho de 2017.

Efraim Lázarus dos Reis

Vânia Maria Moreira Valente

Cassiano Rodrigues de Oliveira
(Coorientador)

Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Dedico esse trabalho principalmente a minha mãe, pelo amor, apoio nos momentos difíceis e por fazer o impossível para que eu alcance sempre meus objetivos.

À minha família: a minha avó Cida, madrinha Duda e meus primos, Ryan e Kerroly. Pelo apoio, incentivo e carinho.

Ao meu namorado Kaíque, pela paciência, carinho, amor, companheirismo e principalmente por nunca me deixar desistir.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica, pela oportunidade oferecida.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao professor Ph.D. Jorge Luiz Colodette pela oportunidade.

Ao professor Dr. Cassiano Rodrigues de Oliveira pelo suporte.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, que direta ou indiretamente demonstraram seu apoio.

Aos colegas da UFV por toda contribuição e auxílio, meus eternos agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - EXTRAÇÃO ALCALINA DE XILANAS DE FIBRA DE MILHO ..4	
1. INTRODUÇÃO	4
2. MATERIAL E MÉTODOS	6
2.1. Material.....	6
2.2. Composição química da casca de milho	6
2.3. Obtenção das xilanas a partir de fibra de milho.....	8
2.4. Caracterização das xilanas.....	9
2.4.1. Teor de Arabinoxilanas	9
2.4.2. Viscosidade.....	10
2.4.3. Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier	11
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
3.1. Composição Química das fibras de milho	11
3.2. Extração e caracterização das xilanas	12
3.2.1. Teor de Arabinoxilanas	15
3.2.2. Viscosidade.....	16
4. CONCLUSÕES	19
CAPÍTULO 2 - CARBOXIMETILAÇÃO DAS XILANAS EXTRAÍDAS	20
1. INTRODUÇÃO	20
2. MATERIAL E MÉTODOS	22
2.1. Carboximetilação.....	23
2.1.1. Ativação Heterogênea	23
2.1.2. Ativação Homogênea.....	24
2.2. Caracterização das carboximetilxilanas	25
2.2.1. Determinação do grau médio de substituição	25
2.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	27
2.2.3. Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier	27
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
3.1. Carboximetilação.....	27

3.2. Caracterização das carboximetilxilanas	30
3.2.1. Grau médio de substituição	30
3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	32
4. CONCLUSÕES.....	37
CONCLUSÕES GERAIS	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
APÊNDICE	45

LISTA DE ABREVIATURAS

a.s.% - Teor absolutamente seco

ATR - Dispositivo de reflectância total atenuada

AXU - Xilana anidra

CMX - Carboximetilxilana

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

FT-IR - Espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier

GAX - acetato de 4-O-metil-glicuronoarabino-xilanas

GP - Grau de polimerização

GS_m - Grau médio de substituição

HPAEC-PAD - Cromatografia de troca iônica de alta performance com detector de pulso amperométrico

SMCA - Monocloroacetato de sódio

RESUMO

MATTOS, Nathalia Ribeiro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2017. **Extração alcalina e carboximetilação de xilanas da fibra de grão de milho.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientador: Cassiano Rodrigues de Oliveira.

Esse trabalho, que está apresentado em dois capítulos, teve como objetivos extrair as hemiceluloses das fibras de milho por processo alcalino (*cold caustic extraction* = CCE) e funcionalizar as mesmas para produção de carboximetilxilanas de alto valor agregado. No Capítulo 1 foi avaliada a extração alcalina a frio de xilanas de fibras de milho, utilizando-se diferentes concentrações de NaOH a temperatura ambiente por 5 horas. As fibras de milho foram caracterizadas quantitativamente quanto aos seus conteúdos de celulose, hemiceluloses (xilanas), ligninas, extrativos, ácidos urônicos totais, grupos acetilas e cinzas. As xilanas extraídas em álcali foram caracterizadas por FT-IR, viscosidade, teor de xilanas e pureza. Os resultados indicam que foi possível extrair xilanas de fibras de milho com alta pureza e com baixa degradação, embora os rendimentos de extração tenham sido relativamente baixos (4,0-23,9%). A estrutura mais provável das xilanas de fibra de milho é de um acetato de 4-O-metil-glicuronoarabino-xilana. Elas apresentam grande potencial como fonte para aplicações comerciais de alto valor agregado e de larga escala, dando uma destinação nobre a um resíduo de baixo valor. No Capítulo 2, foi avaliada a utilização das xilanas de fibras de milho para a obtenção de derivados hemicelulósicos através de reações de modificação química. Neste estudo, as xilanas foram derivatizadas pela técnica de carboximetilação por ser a mais versátil para se obter éteres de hemiceluloses solúveis e com funções aniônicas, tendo potenciais aplicações. Foi investigada a carboximetilação de xilanas de fibra de milho com monocloroacetato de sódio em meio alcalino alcoólico de 2-propanol em diferentes proporções. As amostras de carboximetilxilanas obtidas foram caracterizadas quanto ao grau médio de substituição, por FT-IR, DSC e rendimento. Os resultados indicam que foi possível obter carboximetilxilanas a partir de xilanas extraídas de fibra de milho, com altos grau de substituição, rendimento e entalpia de fusão. Conclui-se que é possível se obter derivados hemicelulósicos que excluem a utilização de condições extremas de solventes e temperatura, sendo a fibra de milho uma excelente fonte de matéria-prima.

ABSTRACT

MATTOS, Nathalia Ribeiro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July de 2017. **Alkaline extration and carboximethylation of xylans from corn kernel fiber.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-adviser: Cassiano Rodrigues de Oliveira.

This work, which is presented in two chapters, aimed to extract the hemicelluloses of the fibers of corn by alkaline process (cold caustic extraction = CCE) and the functionalization of the same for production of carboximetilxilanas of high added value. In chapter 1, the cold alkaline extraction of xylans from corn fibers was evaluated using different concentrations of NaOH at room temperature for 5 hours. The corn fibers were characterized quantitatively as cellulose contents, hemicelluloses (xylans), lignins, extractives, total uronic acids, acetyl groups and ashes. The xylans extracted in alkali were characterized by FT-IR, viscosity, xylan content and purity. The results indicate that it was possible to extract xylans from high purity corn fibers with low degradation, although extraction yields were relatively low (4.0-23.9%). The most likely structure of the corn fiber xylans is a 4-O-methyl-glucuronoarabino-xylan acetate. They have great potential as a source for high value-added and large-scale commercial applications, giving a noble destination to a low value waste. In Chapter 2, the use of corn fiber xylans to obtain hemicellulosic derivatives through chemical modification reactions was evaluated. In this study, xylans were derivatized by the carboxymethylation technique because it is the most versatile to obtain ethers of soluble hemicelluloses and with anionic functions, having potential applications. Carboxymethylation of corn fiber xylans with sodium monochloroacetate in alcoholic alkaline medium of 2-propanol in different proportions was investigated. The carboxymethylxylan samples obtained were characterized for the average degree of substitution, FT-IR, DSC and yield. The results indicate that it was possible to obtain carboxymethylxylans from xylans extracted from corn fiber, with high degree of substitution, yield and enthalpy of fusion. It is concluded that it is possible to obtain hemicellulosic derivatives which exclude the use of extreme conditions of solvents and temperature, the corn fibers being an excellent source feedstock.

INTRODUÇÃO

Atualmente, há intensos esforços visando substituir produtos químicos derivados do petróleo. Alternativamente, tem se buscado desenvolver novas tecnologias “verdes” que utilizem matérias-primas de origem renovável e que gerem produtos de menor impacto ambiental [KONDURI E FATEHI *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2009]. Reduzindo a necessidade da utilização de combustíveis fósseis e diminuindo a emissão de gases de efeito estufa.

Dentre os recursos renováveis mais estudados estão as biomassas lignocelulósicas, tais como, madeira, palha e sabugo de milho, casca de arroz, bagaço de cana de açúcar, entre outros. Por apresentarem boa biodegradabilidade, serem abundante e renováveis, têm se mostrado bons candidatos para a produção de biocombustíveis, produtos químicos e biomateriais para substituição dos produtos à base de petróleo [PENG *et al.*, 2015].

Vários resíduos de biomassa foram recentemente investigados em relação ao seu conteúdo de xilanas, tais como palha de cevada, folha de cana, espiga e palha de milho, haste de algodão, casca e palha de arroz, bagaço de cana, *Plantago ovata*, entre outros. Nesses estudos, o conteúdo de xilanas em porcentagem de massa seca variou de 9,2-32%. As propriedades físicas das xilanas variam em função da matéria-prima utilizada, dos substituintes e do padrão de substituição dos polímeros, do material de origem e da forma de extração e purificação [DEUTSCHMANN e DEKKER, 2012].

Em busca da sustentabilidade, uma das maiores preocupações mundiais da atualidade, é a quantidade de resíduos urbanos, industriais e agrícolas gerados. As atividades industriais têm produzido uma grande quantidade de resíduos não compatível com o objetivo de produção. Ações de beneficiamento e destinação desses resíduos são dificilmente implantados devido a problemas políticos, econômicos e administrativos [DELLA *et al.*, 2005; TORRES e TARIFA, 2012].

Os resíduos agroindustriais são gerados desde o processamento dos grãos, como nas diversas fases de fabricação e beneficiamento, dando origem

a uma grande quantidade de resíduos [VIANA E CRUZ, 2016]. Esses resíduos além de criar potenciais impactos ambientais, representam perda de matéria-prima e energia, exigindo investimentos significativos em tratamentos para controle da poluição. Uma saída alternativa é transformar esses resíduos em matéria-prima para processos secundários e a conversão em produtos comerciais de alto valor agregado [TIMOFIECSYK E PAWLOWSKY, 2000].

O Brasil é um país de grande importância dentro do cenário agrícola mundial. Dentro desse cenário, o milho é um dos cereais de maior volume com uma produção de aproximadamente 82 milhões de toneladas, tendo como principal destino as indústrias de rações para animais. Uma elevada produção gera também uma elevada quantidade de resíduos e, na cultura do milho, de toda a biomassa produzida, cerca de 80% são resíduos, dentre eles uma parte permanece no campo, a outra é gerada a partir do processamento [VIANA e CRUZ, 2016].

O processamento do grão de milho para a obtenção de produtos ou derivados, é realizado através de moagem seca dos grãos, tendo como resíduo o pericarpo, que representa 5% do grão. O grão de milho contém de 5-9% de fibras lignocelulósicas, dentre elas 30% são hemiceluloses [PAES, 2006].

Derivados de xilanas aniônicos podem ser obtidos pela introdução de grupos carboximetil na sua estrutura. Para a obtenção desses derivados é necessária uma ativação da xilana para aumentar a acessibilidade dos reagentes. A ativação pode ser realizada de forma heterogênea ou homogênea. Na ativação heterogênea forma-se uma suspensão com a xilana em um meio alcoólico, e em seguida a adição de um álcali leva a ativação da xilana. Já na ativação homogênea a xilana é dissolvida em álcali seguida da adição do álcool [PETZOLD-WELCKE *et al.*, 2014].

A utilização das fibras de milho como fonte de materiais lignocelulósicos suscetíveis a modificações químicas para obtenção de biomateriais, pode ser uma alternativa para a destinação desse resíduo. Portanto, o objetivo desse estudo foram extrair as hemiceluloses das fibras de milho por processo alcalino (*cold caustic extraction* = CCE) e a funcionalizar essas hemiceluloses para produção de carboximetilxilanas de alto valor agregado.

Este estudo foi dividido em dois capítulos. O Capítulo 1 aborda a utilização de fibras de milho como fonte de hemiceluloses, com a definição do teor ótimo de hidróxido de sódio para a extração alcalina.

O Capítulo 2 aborda a utilização das xilanas obtidas das fibras de milho para a obtenção de derivados hemicelulósicos com funções aniônicas, avaliando a influência das razões molares e dos métodos de ativação na obtenção dos derivados, através de análises de grau médio de substituição, entalpia de fusão e temperatura de transição vítrea.

CAPÍTULO 1

EXTRAÇÃO ALCALINA DE XILANAS DE FIBRA DE MILHO

1. INTRODUÇÃO

O milho é a terceira espécie vegetal mais cultivada pelo homem, sendo um dos cereais de maior volume de produção do mundo, com aproximadamente 960 milhões de toneladas. Estados Unidos, China, Brasil e Argentina são os maiores produtores, representando 70% da produção mundial [PEIXOTO, 2014].

Os grãos de milho são uma biomassa amilácea com muitas aplicações alimentícias, mas seu uso industrial não se restringe à indústria alimentícia, sendo também largamente utilizado na produção de elementos espessantes e colantes e na produção de óleos e de etanol [SINDIMILHO, 2005].

Uma das principais dificuldades para a ascensão das atividades agroindustriais no Brasil, é a grande quantidade de resíduos gerados durante o processamento/beneficiamentos de suas matérias primas. Na maioria dos casos, os resíduos oriundos das agroindústrias, não são tratados e apresentam uma disposição ambientalmente inadequada, com potenciais riscos de contaminação dos solos e águas [VIANA e CRUZ, 2016].

O grão do milho é um fruto (Figura 1.1), denominado cariopse, sua composição em base seca é de 61-78% de amido, 6-12% proteínas, 5-9% fibra, 3-6% de óleo e 1-4% minerais, distribuídos de forma heterogênea nas quatro principais estruturas físicas que formam o grão: endosperma, gérmen, pericarpo (casca) e ponta. O pericarpo representa, em média, 5% do grão, sendo que as camadas de células que compõem essa fração são constituídas de polissacarídeos do tipo hemiceluloses e celulose, embora também contenham lignina. Esse pericarpo do grão de milho pode ser designado, genericamente, de fibras de milho em razão de sua natureza química lembrar a composição de outras fibras vegetais [PAES, 2007].

As fibras do grão de milho são resíduos agroindustriais gerados na produção de amido ou xarope de milho. Por ser um alimento com alto teor de materiais lignocelulósicos, possui baixo valor comercial, sendo aplicado somente para alimentação de animais [PAES, 2007].

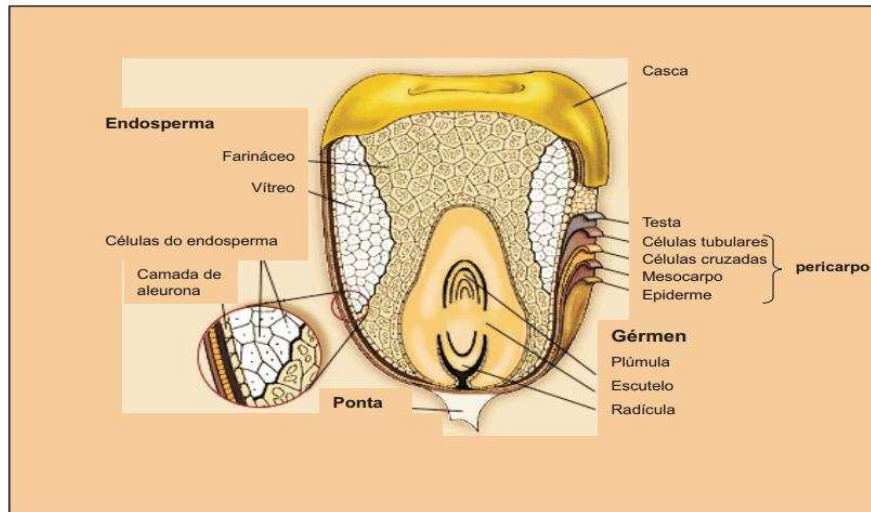


FIGURA 1.1 – Anatomia do grão de milho, adaptado de Paes (2006).

Os materiais lignocelulósicos são fibrosos e formam matrizes complexas constituídas de celulose, um rígido polímero de glicose, hemiceluloses, pectinas e outras gomas. Eles são encontrados na biomassa vegetal, termo usualmente empregado para designar matéria orgânica produzida, tanto pelas espécies vegetais, como por seus resíduos [CASTRO, 2009].

Os principais materiais lignocelulósicos que constituem a parede celular das espécies vegetais são a celulose (40-50%), hemiceluloses (25-35%) e lignina (15-25%), mas existem ainda extrativos, compostos inorgânicos e pectinas [CASTRO, 2009].

As hemiceluloses que, depois da celulose, constituem a segunda mais abundante classe de polissacarídeos encontrados na natureza, vêm ganhando importância para o desenvolvimento, por modificação química, de biopolímeros e materiais funcionais que podem ser aplicados em filmes, revestimentos e hidrogéis [CASTRO, 2009; PENG *et al.*, 2015; REN *et al.*, 2008].

Em comparação com a celulose, as hemiceluloses têm um menor grau de polimerização (GP) com cadeias sem cristalinidade, ramificadas e contendo pentoses, hexoses e ácidos urônicos, tornando suas estabilidades térmica e química menores do que as da celulose [SILVA *et al.*, 2009; HILPMANN *et al.*, 2016].

As xilanas representam a maioria das hemiceluloses presentes nas folhosas (15-30%), gramíneas e cereais (20-35%) e coníferas (7 e 12%). Em

comparação com a celulose e o amido, as aplicações industriais de xilanas isoladas são limitadas, devido à sua elevada solubilidade em água. Existem potenciais aplicações industriais deste biopolímero, desde que seja produzido na sua forma insolúvel (hidrogéis), tais como biofilmes e sistemas de administração de fármacos, aditivos para aumento da viscosidade, barreiras contra a umidade em filmes de embalagem, aditivos na fabricação de papel, agentes emulsificantes em cosméticos e em processamento de alimentos [GOMES *et al.*, 2015; ERBRINGEROVÁ, 2006; KONG *et al.*, 2015].

A natureza química desses polissacarídeos ainda não se encontra devidamente esclarecida, no entanto sabe-se que estão ligadas aos outros componentes da parede celular por ligações covalentes e de hidrogênio e por interações iônicas e hidrofóbicas [PEN *et al.*, 2012].

Este trabalho teve por objetivo estudar a extração alcalina de xilanas das fibras do grão de milho para obtenção de carboximetilxilanas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Neste trabalho serão utilizadas cascas do grão de milho cedidas pela CARGILL®, de onde foram extraídas as xilanas. Suas principais características e composição química foram avaliadas.

2.2. Composição química da casca de milho

Inicialmente as cascas de milho foram trituradas em um moinho IKA A11 basic e classificadas através de peneiras 40 e 60 mesh. A fração retida entre as telas dessas malhas foram acondicionadas em sala climatizada à 23 °C e 50% umidade, para posterior análise.

A determinação quantitativa dos principais açúcares que compõem os carboidratos das fibras de milho foi realizada, por Cromatografia de Troca Iônica de Alta Performance com Detector por Amperometria de Pulso Diferencial (HPAEC-PAD), após pré-tratamento (30 °C por 1 h) com solução aquosa de H₂SO₄ 72%, seguida por hidrólise em autoclave (120 °C por 1 h). O HPAEC-PAD foi realizado em um sistema Dionex ICS-3000 equipado com coluna analítica CarboPac PA1 (250 x 4 mm) onde os monossacarídeos foram separados isocriticamente com NaOH 0,001 mol L⁻¹ (45 min, com taxa de fluxo de 1 mL min⁻¹) [WALLIS *et al.*, 1996]. O resíduo sólido após hidrólise foi considerado como lignina Klason de acordo com a norma TAPPI T222 om-11. A lignina solúvel foi determinada medindo a absorvância a 205 nm do filtrado resultante da hidrólise [GOLDSCHIMID, 1971]. Os ácidos urônicos dos hidrolisados das cascas de milho foram medidos pelo método colorimétrico envolvendo 3,5-dimetilfenol, que é um reagente altamente seletivo para os ácidos furano carboxílicos que são formados pela hidrólise ácida das fibras, ocorrendo a formação de um éster que pode ser determinado por espectroscopia no visível a 450 nm [SCOTT, 1979]. Determinou-se também o teor de grupos acetila através da hidrólise das fibras de milho com ácido oxálico e ajuste de pH com NaOH 10%, esse procedimento leva a formação de acetato de sódio, a análise é realizada por HPLC-UV [SÓLAR *et al.*, 1987]. Os extrativos das cascas de milho foram determinados através de extrator soxhlet com uma etapa de etanol:tolueno, uma de etanol e uma de água quente de acordo com a norma TAPPI T264 cm-07. As cinzas foram determinadas por calcinação à 575 °C conforme norma TAPPI T211 om-12. Todos os valores obtidos consistem numa média de duas determinações independentes.

2.3. Obtenção das xilanas a partir de fibra de milho

Nesse tópico é apresentado o procedimento experimental de extração alcalina realizado para obtenção das xilanas, de acordo com o esquema da Figura 1.2.

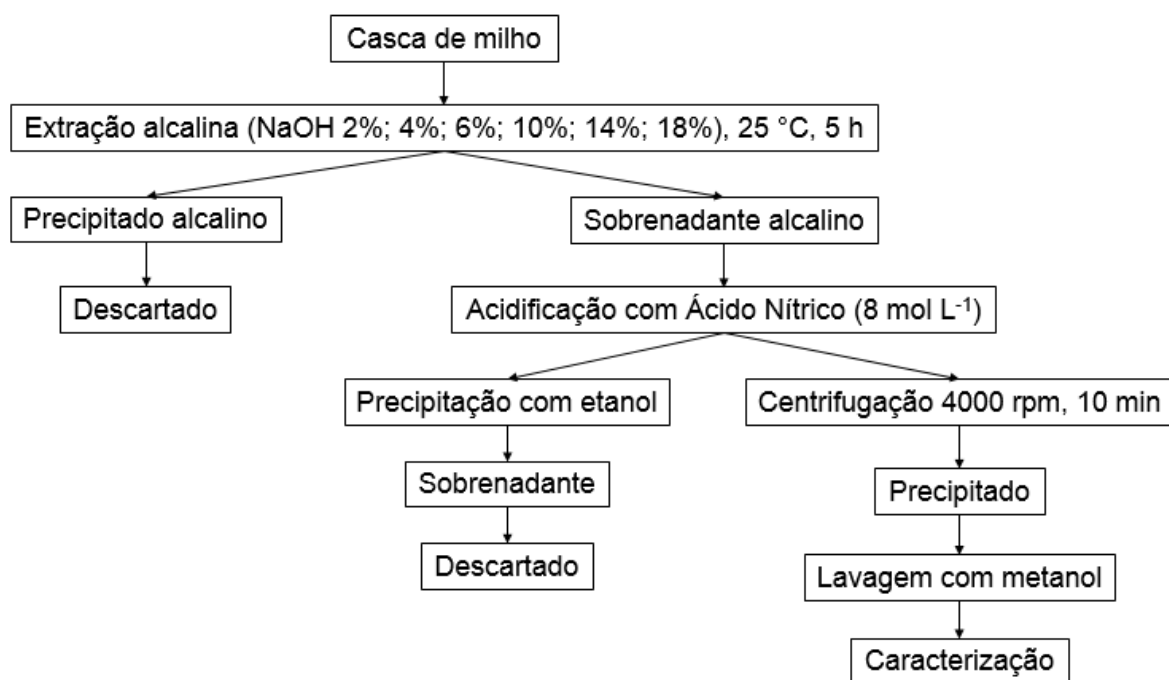


FIGURA 1.2. Esquema representativo do processo de obtenção de xilanas.

As fibras de milho foram submetidas, à extração alcalina em copo béquer de 250 mL utilizando-se uma relação massa de fibras secas/volume de NaOH de 1:10. A concentração da solução de NaOH variou de 2% a 18% (m/v), utilizando-se temperatura ambiente e agitação magnética por 5 h.

O extrato obtido foi centrifugado por 20 min a 8000 rpm, recolhendo-se o sobrenadante alcalino e descartando-se o precipitado. O sobrenadante alcalino foi acidificado com ácido nítrico 8 mol L⁻¹ até pH aproximadamente 5 e precipitado com etanol.

A suspensão obtida foi novamente centrifugada a 4.000 rpm por 10 min. O precipitado foi purificado através de três lavagens com 10 mL de metanol intercaladas com centrifugação a 4.000 rpm por 5 min. O material purificado (xilanas) foi seco a vácuo em dessecador por 48 h, moído, pesado e armazenado

em frascos hermeticamente fechados em temperatura ambiente para posterior caracterização.

O ácido é adicionado ao sobrenadante alcalino, sob agitação constante até atingir o pH desejado, alguns autores utilizam pH aproximadamente 5, outros já citam somente uma neutralização do filtrado. A adição do ácido faz com que a solução libere calor, é necessário que a temperatura se mantenha constante, sendo recomendado o uso de um banho de água fria nessa etapa.

Nesse estudo optou-se por uma precipitação com etanol 99,5% após a acidificação, conforme encontrado na literatura [SILVA *et al.*, 1998; SAMANTA *et al.*, 2015; MARQUES, 2014], pois a acidificação leva a precipitação de xilanas com maior peso molecular. A adição subsequente do álcool gera a precipitação de xilanas com menor peso molecular, gerando um rendimento de extração maior.

2.4. Caracterização das xilanas

Foram realizadas análises de teor de arabinoxilanas, viscosidade e FT-IR para todas as amostras de xilana obtidas.

2.4.1. Teor de Arabinoxilanas

As hemiceluloses são constituídas tanto por hexosanas como por pentosanas. As pentosanas produzem xilose por hidrólise.

Para a determinação quantitativa de arabinoxilanas utilizou-se a metodologia citada anteriormente para determinação de carboidratos (capítulo 1 – item 2.2.).

Através dos resultados obtidos foi possível calcular a pureza e o rendimento das amostras de xilanas extraídas através das equações 1.1 e 1.2.

$$Pureza(\%) = \frac{m_{mo} \times TP(\%)}{m_{es}} \quad (1.1)$$

Onde:

m_{mo} é a massa de matéria orgânica extraída (g);

TP(%) é o teor de arabinoxilanas obtido;

m_{es} é a massa total extraída seca (g).

$$Rend.(\%) = \frac{m_p}{m_i} \times 100 \quad (1.2)$$

Onde:

m_p é a massa referente a arabinoxilana contida na massa seca de xilanas extraída

m_i é a massa referente a arabinoxilana que poderia ter sido extraída de acordo com o teor de arabinoxilana na fibra de milho

2.4.2. Viscosidade

A viscosidade foi determinada de acordo com a norma TAPPI T230 om-94. Para o procedimento, pesou-se 0,15 g de xilanas absolutamente seca, adicionou-se 25 mL de água destilada e agitou-se em mesa agitadora por 5 mim. Em seguida adicionou-se 25 mL de etilenodiamina cúprica e agitou-se por mais 15 min. Após o tempo de agitação obteve-se os valores de viscosidade através do viscosímetro VISCOMAT II.

2.4.3. Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de FT-IR das amostras foram conduzidas em um espectrômetro Jasco FT-IT 4100, com dispositivo de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e com a média de 256 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Composição Química das fibras de milho

As fibras de milho foram quantificadas e analisadas quanto à composição química de monossacarídeos, extrativos, lignina, grupos acetil, ácidos urônicos e cinzas conforme apresentado na Tabela 1.1.

TABELA 1.1. Composição química das fibras de milho

Componente	Resultado médio (%)
Glicose	33,5
Xilose	17,4
Arabinose	11,7
Galactose	3,3
Manose	0,8
Lignina ^a	8,4
Grupos Acetil	1,74
Ácidos Urônicos	0,89
Cinzas	0,7
Extrativos	20,8

^a Teor de lignina total, medido como a soma dos teores de lignina insolúvel e solúvel em ácido

As fibras de milho apresentam teores de açúcares total de 66,7%, valor este menor do que se observa para o sabugo de milho (82,9%) [SILVA *et al.*, 2015], por exemplo, mas superior aos teores encontrados em *Eucalyptus globulus* (63,5%) [GARROTE *et al.*, 2007] e palha de arroz (51,7%) [VEGAS *et*

al., 2008]. A grande diferença das fibras de milho em relação a outras fibras comerciais, são os seus altos e não usuais teores de xilanas e de arabinanas. O maior teor de arabinanas das fibras de milho em relação a outras biomassas [SILVA *et al.*, 2015; GARROTE *et al.*, 2007; VEGAS *et al.*, 2008; LAINE *et al.*, 2015], e a presença de ácidos urônicos e acetilas sugere que as hemiceluloses das fibras de milho são do tipo acetato de 4-O-metil-glicuronoarabino-xilanas (GAX) (Figura 1.3), assim como no sabugo de milho [SILVA *et al.*, 1998]. Outra característica *sui generis* das fibras de milho é o teor elevado de extrativos que elas apresentam, alcançando 20,8%, o que é explicado pela sua contaminação com amido, o qual é removido pela água quente durante o procedimento de quantificação dos seus extrativos totais.

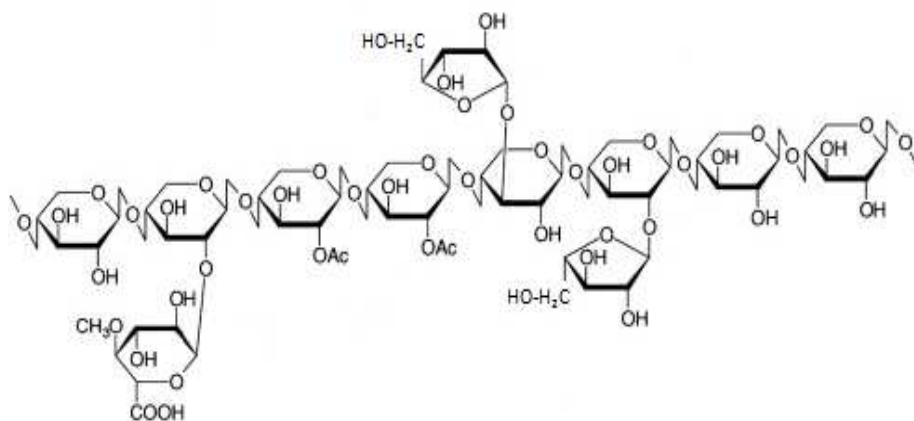


FIGURA 1.3. Características estruturais idealizadas das acetato de 4-O-metil-glicuronoarabino-xilanas, adaptada de Erbringerová (2006).

3.2. Extração e caracterização das xilanas

Para a extração das xilanas foram testados seis teores de NaOH, sendo eles 2%, 4%, 6%, 10%, 14%, 18% (m/v). Esses tratamentos foram denominados X2, X4, X6, X10, X14, X18, respectivamente.

O isolamento das xilanas utilizando ácidos diluídos é o método mais comum encontrado na literatura [PENG *et al.*, 2015; ALEKHINA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 1998; SAMANTA *et al.*, 2015; JAYAPAL *et al.*, 2013; CANTU-JUNGLES *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2013], sendo o ácido acético o mais

citado. Nesse trabalho optou-se pelo ácido nítrico devido a formação de nitrato de sódio na etapa de acidificação. O nitrato de sódio é um sal altamente solúvel em água, o que faz com que grande parte permaneça em solução, gerando uma diminuição da impureza nas amostras. Por ser um sal que também apresenta boa solubilidade em álcoois, as lavagens com metanol removem algumas impurezas restantes e o excesso de água.

Na tabela 1.2 são apresentados os resultados obtidos para cada extração de teor absolutamente seco, massa extraída seca, teor de cinzas, massa de matéria orgânica, teor de pureza, teor de arabinosilanas e rendimento.

A fibra de milho pura inicial apresentou um teor de cinzas de 0,7%, valor bem inferior ao observado para as amostras de GAX, que incluem não só a matéria inorgânica proveniente do material de partida, como também nitrato de sódio e vestígios de HNO_3 provenientes do processo acidificação. Apesar de não ter sido realizada etapa de lavagem com água para purificação das GAX, pode-se observar que os valores de pureza das mesmas aumentaram com a diminuição da concentração de NaOH para as amostras X6 a X18, com valores de até 38,0%. Este comportamento é explicado por, pelo menos, três fatores: o teor de cinzas diminui devido ao menor consumo de agentes inorgânicos, para extração e para neutralização; o grau de degradação das arabinosilanas aumenta com o aumento do teor de NaOH na extração e; com o aumento do teor de NaOH há uma maior extração de glicanas do que arabinosilanas.

Para as amostras X2 e X4 observa-se uma diminuição da pureza, fato esse que pode ser explicado por uma menor extração de arabinosilanas nessas concentrações de NaOH.

TABELA 1.2. Teor absolutamente seco, massa extraída, teor de cinzas, massa de matéria orgânica, pureza, teor de xilanas e rendimento das xilanas extraídas.

Amostra	Teor a.s. (%)	Massa extraída seca (g)	Teor de cinzas (%)	Massa de matéria orgânica (g)	Pureza (%)	Teor de Arabinoxilanas (%)	Rendimento (%)
X2	91,9	1,3	4,0	1,3	31,2	32,5	13,9
X4	92,9	1,2	5,2	1,2	34,7	36,6	14,3
X6	93,1	1,6	8,4	1,4	38,0	41,5	23,9
X10	93,1	1,7	11,1	1,5	26,4	29,7	16,1
X14	93,7	1,9	12,3	1,7	19,3	22,0	13,8
X18	93,2	2,8	13,6	2,5	4,9	5,7	4,0

3.2.1. Teor de Arabinoxilanas

O teor ótimo de NaOH para extração foi definido mediante a correlação dos melhores resultados obtidos para o rendimento das extrações, viscosidade e teor de arabinoxilanas, evidenciado no gráfico da figura 1.4.

O teor ótimo de xilanas foi obtido na extração em NaOH a 6%. Este resultado pode ser explicado pelas condições de extração alcalina que oferecem uma relação estequiométrica ideal entre fibras de milho/NaOH na proporção de 10:6 (m/m). Em termos do teor de arabinoxilanas das fibras de milho (29,1%), a relação ótima xilanas/NaOH para extração foi de aproximadamente 1:2 (m/m).

Os rendimentos obtidos, através da equação 1.2, para as extrações foram relativamente baixos. Esses valores podem estar associados a perda durante o processo de centrifugação, e à não deslignificação prévia do material, fazendo com que uma parte das hemiceluloses permaneçam associadas a lignina, impedindo sua extração. As hemiceluloses formam ligações covalentes com a lignina e ligações do tipo éster com grupos acetil e com o ácido *p*-hidroxicinâmico, o que restringe sua liberação da matriz durante o processo de extração. Entretanto, ainda não se conhece um método adequado para a liberação seletiva de toda as hemiceluloses com alta pureza e alto rendimento sem significativa degradação [PEN *et al.*, 2012]. O melhor valor de rendimento foi observado na extração em NaOH 6%, o que também está relacionado ao teor ótimo de arabinoxilanas.

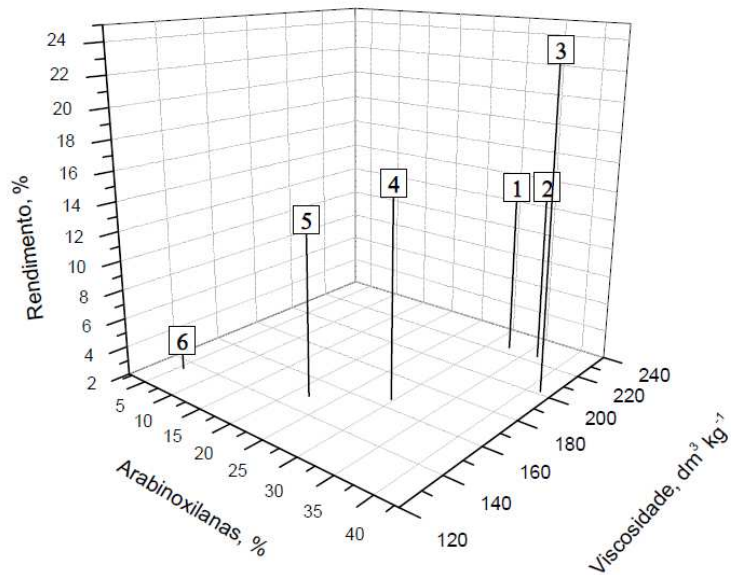


FIGURA 1.4. Relação entre o teor de arabinoxilanas, viscosidade e rendimento obtidos para as amostras de xilanas extraídas

3.2.2. Viscosidade

Na Tabela 1.3 são apresentados os valores de viscosidade obtidos para as amostras de GAX extraídas.

TABELA 1.3. Viscosidade das amostras de xilanas obtidas

Amostra	Viscosidade (dm ³ .kg ⁻¹)	Redução da viscosidade (%)
X2	225	0,0
X4	225	0,0
X6	202	10,20
X10	165	26,70
X14	149	33,80
X18	135	40,00

A viscosidade é um parâmetro que está diretamente relacionado ao grau de polimerização da cadeia de xilanas extraída. Pelos resultados da Tabela 1.3, observa-se que o aumento da concentração de NaOH reduz a viscosidade das GAX, em concentrações de NaOH acima de 6%, fenômeno este provavelmente associado à degradação química das hemiceluloses durante a extração alcalina. Considerando os resultados da Tabela 1.3, é preferível que a extração alcalina das GAX das fibras de milho seja realizada com solução de hidróxido de sódio na concentração de 4%.

3.2.3. Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier

A aquisição de espectros de absorção na região do infravermelho permite caracterizar estruturalmente os componentes químicos das amostras, através da identificação das vibrações características dos principais grupos funcionais, gerando assim a impressão digital da molécula [MAGATON *et al.*, 2008; MARQUES, 2014; JAYAPAL *et al.*, 2013; SAMANTA *et al.*, 2012]. Assim, o presente estudo teve como objetivo estudar os espectros FT-IR das xilanas extraídas, delineado o padrão espectral das mesmas.

Na análise dos espectros de FT-IR das xilanas (Figura 1.5) observou-se a banda mais característica em 1030 cm^{-1} , típica para a distinção de xilanas, referentes às vibrações das ligações glicosídicas C-O-C e aos estiramentos das ligações C-O e C-C das unidades de xilose [MAGATON *et al.*, 2008; MARQUES, 2014; EDUARDO DA SILVA *et al.*, 2012]. Na região característica de deformação de C-H de hidrogênios anoméricos ($950\text{-}700\text{ cm}^{-1}$), uma banda pouco intensa em 886 cm^{-1} indica a presença de β -anômeros, revelando o domínio de ligações β -glicosídicas entre as unidades de xilose nas hemiceluloses, [MARQUES, 2014; JAYAPAL *et al.*, 2013; SAMANTA *et al.*, 2012; EDUARDO DA SILVA *et al.*, 2012]. A banda que aparece a cerca de 1643 cm^{-1} , se deve principalmente a absorção de água [MAGATON *et al.*, 2008; MARQUES, 2014; JAYAPAL *et al.*, 2013]. As bandas em 2859 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} correspondem aos estiramentos das ligações C-H alifáticas molécula [MAGATON *et al.*, 2008; MARQUES, 2014; JAYAPAL *et al.*, 2013; EDUARDO DA SILVA *et al.*, 2012]. As vibrações das

ligações O-H são evidenciadas pela absorção em 3334 cm^{-1} correspondendo às moléculas de água existentes na amostra, pois as xilanas são higroscópicas, molécula [MARQUES, 2014; JAYAPAL *et al.*, 2013; SAMANTA *et al.*, 2012; EDUARDO DA SILVA *et al.*, 2012]. A ausência da absorção ao redor 1720 cm^{-1} , devido à oxidação de grupos hidroxílicos hemicelulósicos, permite inferir que não ocorreu oxidação das hemiceluloses durante o procedimento de isolamento sob as condições empregadas. A banda em 1738 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos da ligação C=O, está ausente, devido à hidrólise dos grupos acetilas durante o procedimento de extração das hemiceluloses com NaOH [MAGATON *et al.*, 2008; EDUARDO DA SILVA *et al.*, 2012]. Como as amostras foram neutralizadas com ácido nítrico é possível notar a presença de uma banda a 1363 cm^{-1} característica do nitrato de sódio.

Estes resultados confirmaram a presença de xilanas nas amostras obtidas a partir das fibras de milho.

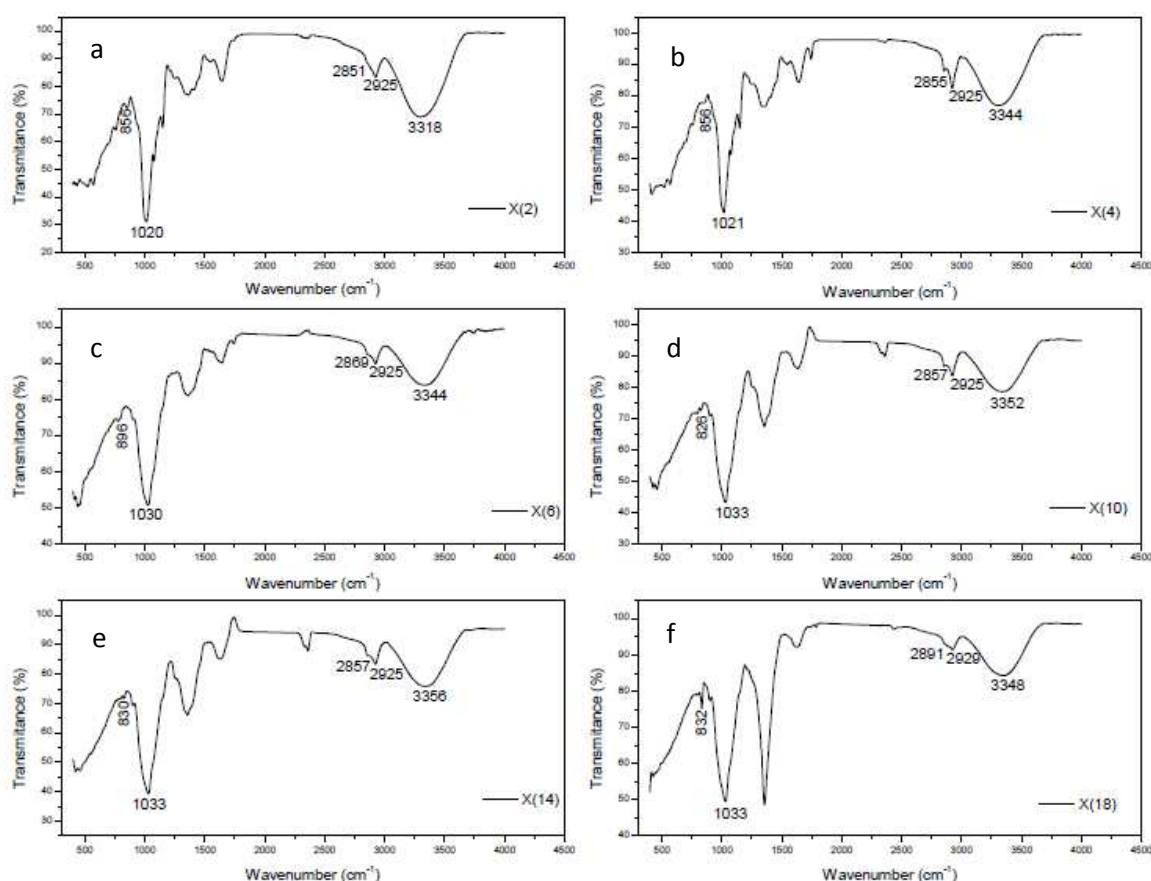


FIGURA 1.5. Espectros de FT-IR das xilanas obtidas a partir de casca de milho depois do tratamento com NaOH a) 2%; b) 4%; c) 6%; d) 10%; e) 14%; f) 18%.

4. CONCLUSÕES

As hemiceluloses de fibras de milho são compostas predominantemente por xilose e arabinose e contêm grupos acetil e ácidos urônicos. A composição química das fibras de milho se aproxima das encontradas para o sabugo de milho.

A concentração de 6% hidróxido de sódio foi considerada ótima para extrair xilanas de fibras de milho, com alto teor de arabinoxilanas, nesta condição ocorre ligeiro decréscimo da viscosidade da xilana.

A fibra de milho apresenta grande potencial como fonte de hemiceluloses, podendo se tornar uma excelente fonte para o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, além de dar destinação nobre a um resíduo agroindustrial de baixo valor.

CAPÍTULO 2

CARBOXIMETILAÇÃO DAS XILANAS EXTRAÍDAS

1. INTRODUÇÃO

Hemiceluloses são o segundo polímero natural mais abundante depois da celulose, compreendendo cerca de 25-35% da maioria dos materiais vegetais, resíduos florestais e agrícolas. As xilanas são as hemiceluloses mais comuns na madeira de folhosas, bem como nas plantas anuais, como gramíneas, cereais e ervas. Este polissacarídeo é formado por monômeros de D-xilopiranoses unidas por ligações β -(1-4), podendo ter substituições nas posições C-2 e/ou C-3 de grupos de ácidos urônicos, grupos O-acetil ou outros açúcares [SOUZA *et al.* 2016].

As xilanas vem recentemente, ganhando importância como base para novos materiais biopoliméricos e polímeros funcionais acessíveis através de reações de modificação química, tais como reações de adição, substituição e degradação [PETZOLD *et al.*, 2006; PEN *et al.*, 2012].

Dentre as modificações químicas, a carboximetilação é a modificação mais versátil para produzir produtos de alto valor agregado e para a obtenção de materiais de base biológica. Isto ocorre porque a carboximetilação exclui a utilização de condições extremas de temperatura e de solventes, o que o torna industrialmente atrativo [KONDURI E FATEHI, 2016]. A carboximetilação de hemiceluloses aplicando procedimentos diferentes e vários meios de suspensão representa uma maneira útil de se obter derivados de hemiceluloses solúveis com funções aniônicas.

A carboximetilxilana é um éter derivado de xilana, polimérico, aniônico, onde os grupos hidroxila da estrutura da xilana estão parcialmente substituídos por grupos carboximetil, devido as possíveis ramificações nas posições C2 e/ou C3 das unidades de D-xilopiranosose, os graus de substituição são variáveis, podendo haver monômeros não substituídos, monômeros monossustituídos ou dissubstituídos.

Alguns estudos propõem a utilização de xilanas modificadas em várias aplicações como emulsificante ou agente de ligação na indústria farmacêutica,

ligação de metais, fabricação de papel, medicina, película de embalagem e dispersante, mas ainda não há relatos de utilização industrial desses produtos [ALEKINA *et al.*, 2014; ERBRINGEROVÁ, 2006; KONDURI E FATEHI, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2013; PENG *et al.*, 2015; VELKOVA *et al.*, 2015].

Foi observado por Alekhina *et al.*(2014) que uma das vantagens de se fazer a carboximetilação de xilanas é a melhoria de suas propriedades formadoras de filme. Em muitas aplicações de filmes o aspecto mais importante são as interações de superfície sólido-líquido, que dependem principalmente das propriedades físicas e químicas da superfície da fase sólida (xilanas).

A carboximetilação é realizada principalmente através de duas reações: alcalinização e eterificação da xilana. Essas reações podem ser processadas de duas maneiras: ativação homogênea ou ativação heterogênea [MACHADO, 2000].

Na ativação heterogênea o carboidrato inicialmente é misturado à um meio alcóolico (etanol, 2-propanol, entre outros), seguida da adição de um álcali. Na ativação homogênea o carboidrato é dissolvido em álcali, seguido da adição da mistura alcoólica. E ambas as ativações, o processo de eterificação é realizado pela adição de monocloroacetato de sódio ou ácido monocloroacético [PETZOLD – WELCKE *et al.*, 2014; LENGOWSKI, 2012].

A utilização de um álcool como solvente na reação de carboximetilação visa proporcionar miscibilidade e acessibilidade do reagente de eterificação ao centro de reação da cadeia de xilana em vez da formação de glicolato de sódio [PUSHPAMALAR *et al.*, 2006]. A eficiência da reação de carboximetilação é maior quando se utiliza um solvente de alta polaridade, como por exemplo o 2-propanol.

Este trabalho teve por objetivo utilizar xilanas de fibra de milho para a obtenção de derivados hemicelulósicos solúveis com funções aniônicas através de reações de carboximetilação homogênea e heterogênea, com vistas à sua aplicação em produtos de alto valor agregado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As xilanas obtidas através do processo descrito no Capítulo 1, passaram por uma reação de carboximetilação de acordo com o procedimento descrito por HEINZE e PFEIFFER (1999), HEINZE *et al.* (2004) e otimizado por PETZOLD *et al.* (2006). Foi realizada a carboximetilação por ativação homogênea e por ativação heterogênea, que são descritas nos próximos tópicos.

O álcali é utilizado para promover a ativação das hidroxilas da xilana para a substituição nucleofílica pelos grupos do agente eterificante, sendo esse o principal processo físico que ocorre nessa etapa de ativação da xilana [MACHADO, 2000].

A etapa de eterificação é realizada utilizando monocloroacetato de sódio como doador de grupos carboximetil. Sob condições alcalinas, o NaOH reage com os grupos hidroxílicos da xilana gerando um nucleófilo forte. Os íons alcoóxidos formados atacam o monocloroacetato de sódio através de uma reação S_N2 , resultando na carboximetilação da xilana (Figura 2.1) [KONDURI e FATEHI, 2016].

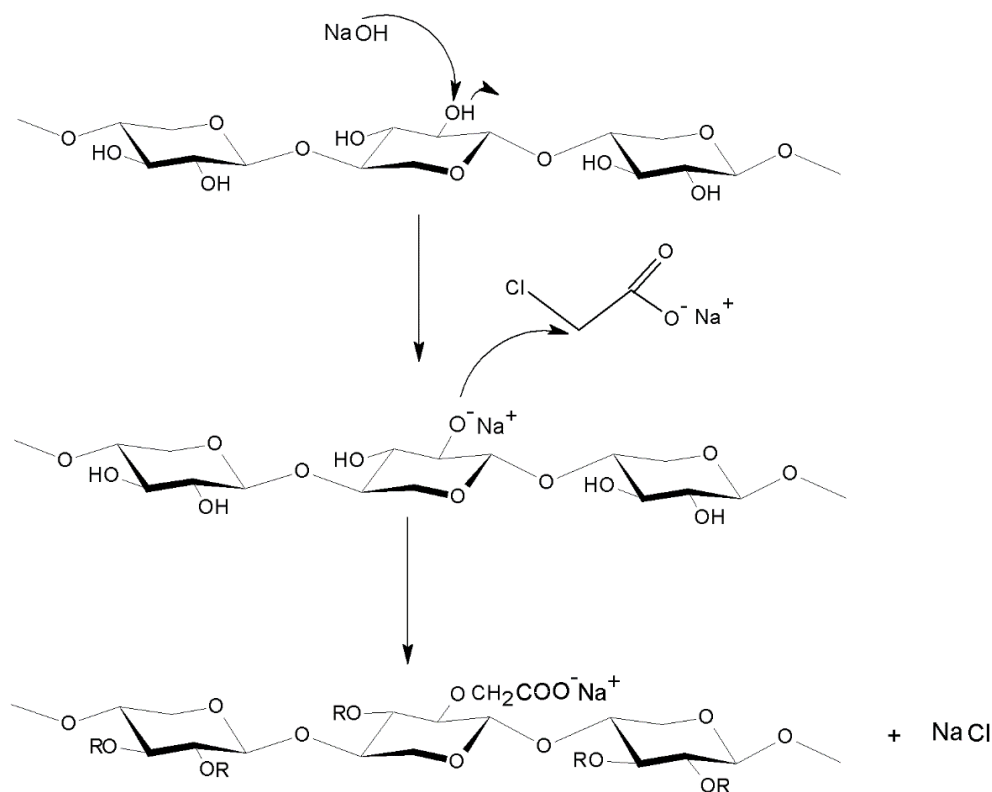


FIGURA 2.1. Representação esquemática da carboximetilação de uma estrutura idealizada de xilana, onde R=H; $\text{CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$; Arabinose, Ácido urônico

2.1. Carboximetilação

2.1.1. Ativação Heterogênea

Para síntese de carboximetilxilanas (CMX) por ativação heterogênea (amostra 1 – tabela 2.1), 5 g (37,8 mmol) de xilana anidra (AXU) foi suspensa em 150 mL de 2-propanol, seguida da adição de 10 mL de NaOH 15% (1,51 g, 37,8 mmol). A mistura foi vigorosamente agitada em agitador mecânico, à temperatura ambiente durante 1h. Após o tempo de reação, adicionou-se 4,39 g (37,8 mmol) de monocloroacetato de sódio (SMCA), aumentando-se a temperatura para 55 °C e o tempo de reação foi de 5 h. O produto obtido foi filtrado, suspenso em metanol 80% (V/V), neutralizado com ácido acético diluído e lavado seis vezes com 20 mL de etanol intercaladas com centrifugação a 4.000 rpm por 5 min. Em seguida o corpo de fundo foi seco em dessecador.

Foram utilizadas várias relações de AXU:SMCA:NaOH para observação da influência estequiométrica nos graus de substituição, conforme apresentado na tabela 2.1.

TABELA 2.1. Razões molares utilizadas para realização da carboximetilação das xilanas por ativação heterogênea

AXU:SMCA:NaOH	NaOH (%)	Meio de Suspensão	Amostra
1,0:1,0:1,0	15	2-propanol	1
1,0:1,0:2,0	15	2-propanol	2
1,0:1,0:3,0	15	2-propanol	3
1,0:2,0:2,0	15	2-propanol	4
1,0:3,0:3,0	15	2-propanol	5
1,0:10,0:10,0	15	2-propanol	6

2.1.2. Ativação Homogênea

Para síntese de CMX por ativação homogênea (amostra 7 – Tabela 2.2), 5 g (37,8 mmol) de AXU foi dissolvida em 25 mL de NaOH 25% (6,25 g; 156,2 mmol), em seguida adicionou-se 35 mL de 2-propanol. A mistura foi mantida a agitação vigorosa por 3 h à 30 °C. Após o tempo de agitação, adicionou-se 4,39 g (37,8 mmol) de SMCA e a temperatura foi elevada a 75 °C por 70 min. Em seguida, a mistura foi neutralizada com ácido acético diluído, com precipitação do polímero com etanol, o precipitado foi lavado duas vezes com 50 mL de etanol 65% (V/V) e seis vezes com 20 mL de etanol intercaladas com centrifugação a 4.000 rpm por 5 min. Em seguida o corpo de fundo foi seco em dessecador.

Para as amostras de 12 a 16 utilizou-se o mesmo procedimento acima citado, porém sem a presença de um meio de suspensão. As razões molares utilizadas são apresentadas na tabela 2.2.

TABELA 2.2. Razões molares utilizadas para realização da carboximetilação das xilanas por ativação homogênea

AXU:SMCA:NaOH	NaOH (%)	Meio de Suspensão	Amostra
1,0:1,0:4,1	25	2-propanol	7
1,0:1,5:4,1	25	2-propanol	8
1,0:2,0:4,1	25	2-propanol	9
1,0:3,0:4,1	25	2-propanol	10
1,0:4,0:4,1	25	2-propanol	11
1,0:1,0:4,1	25	-	12
1,0:1,5:4,1	25	-	13
1,0:2,0:4,1	25	-	14
1,0:3,0:4,1	25	-	15
1,0:4,0:4,1	25	-	16

2.2. Caracterização das carboximetilxilanas

As CMX foram caracterizadas quanto a grau de substituição, por calorimetria exploratória diferencial e por FT-IR. Depois de obtidas as CMX foram trituradas em um moinho IKA A11 basic, colocadas em dessecador por 24h e armazenadas em frascos hermeticamente fechados para posterior caracterização.

O rendimento de CMX foi determinado com base no peso seco de xilana, conforme equação 2.1.

$$\text{Rend.}(\%) = \frac{m_{CMX}}{m_X} \times 100 \quad (2.1)$$

Onde:

m_{CMX} é a massa de carboximetilxilana seca;

m_X é a massa de xilana utilizada.

2.2.1. Determinação do grau médio de substituição

O grau médio de substituição pode ser definido como o número médio de grupos hidroxila substituídos por unidade D-xilose da cadeia polimérica.

Para a determinação do grau de substituição das amostras de CMX utilizou-se o método ASTM CK-G06 (2005) com adaptações.

Para o preparo da amostra pesou-se 4 g de amostra, adicionou-se 75 mL de álcool etílico 99,5% e agitou-se por 5 min. Em seguida, foram adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado e a solução foi aquecida até a fervura. A solução foi retirada da chapa de aquecimento e agitada por 10 min, adicionou-se 150 mL de etanol 80% a 60 °C seguida da centrifugação a 300 rpm por 5 min. Realizou-se lavagens com etanol 80% (60 °C) intercaladas por centrifugações a 3000 rpm por 5 min até a remoção total de ácido da amostra. A amostra foi então lavada com uma pequena quantidade de metanol, e seca em estufa a 105 °C por 3 h.

Para a determinação do GS pesou-se 1 g de amostra seca, adicionou-se 100 mL de água destilada e 25 mL de solução padronizada de hidróxido de sódio 0,3 mol L⁻¹. Aqueceu-se a solução até a ebulição mantendo por 15 min.

A solução foi titulada com uma solução padronizada de ácido clorídrico 0,3 mol L⁻¹ à 60 °C, e utilizando fenolftaleína como indicador.

O GS foi calculado de acordo com as equações 2.2 e 2.3.

$$A = \frac{BC - DE}{F} \quad (2.2)$$

Onde:

A é o número de miliequivalentes de ácido por grama de amostra;

B é o volume de hidróxido de sódio adicionado (L);

C é a normalidade do hidróxido de sódio;

D é o volume de ácido clorídrico consumido na titulação (L);

E é a normalidade do ácido clorídrico;

F é a massa da amostra utilizada (g).

$$GS = \frac{0,132 \times A}{1 - (0,058 \times A)} \quad (2.3)$$

Onde:

0,132 é a massa molecular de uma anidroxilose;

0,058 é o aumento da massa molecular da unidade de anidroxilose para cada grupo carboximetil substituído.

Todas as análises foram realizadas em duplicata.

2.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises foram realizadas utilizando um DSC-60 da Shimadzu, com temperatura inicial de 25 °C e temperatura final de 400°C, variando 5 °C min⁻¹ em cadinho de alumínio hermético e atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL min⁻¹.

2.2.3. Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de FT-IR das amostras foram conduzidas em um espectrômetro Jasco FT-IT 4100, com dispositivo de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ e com a média de 256 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Carboximetilação

A reação foi realizada em diferentes proporções NaOH:SMCA a fim de monitorar a influência da diferença do grau médio de substituição nas propriedades do material. Na Tabela 2.3 são apresentados os resultados de teor absolutamente seco, massa de CMX seca e rendimento.

TABELA 2.3. Massa de CMX, teor a.s. (%) e rendimento das amostras obtidas por ativação heterogênea

Amostra	Massa de xilana (g)	Massa de CMX (g)	Teor a.s. (%)	Massa de CMX seca (g)	Rendimento (%)
1	5,0	6,5	83,3	5,4	107,5
2	5,0	7,3	85,4	6,2	124,3
3	5,0	5,8	86,7	5,1	101,0
4	5,0	7,0	82,6	5,8	115,7
5	5,0	7,5	81,6	6,1	122,2
6	5,0	7,5	85,5	6,4	128,6

Através dos resultados apresentados na tabela 2.3 foi possível observar que o rendimento de CMX aumenta com o aumento da proporção NaOH:SMCA para todas as amostras obtidas por ativação heterogênea, com exceção da amostra 3. Essa diminuição pode ser explicada por reações paralelas de formação de glicolato de sódio como subproduto.

As tabelas 2.4 e 2.5 apresentam os resultados de rendimento para as amostras obtidas por ativação homogênea.

TABELA 2.4. Massa de CMX, teor a.s. (%) e rendimento das amostras obtidas por ativação homogênea com meio de 2-propanol

Amostra	Massa de xilana (g)	Massa de CMX (g)	Teor a.s. (%)	Massa de CMX seca (g)	Rendimento (%)
7	5,0	8,5	79,4	6,7	134,4
8	5,0	8,9	81,1	7,2	144,4
9	5,0	8,6	86,9	7,5	149,8
10	5,0	11,4	86,8	9,9	196,9
11	5,0	17,2	89,2	15,4	307,4

Comparando-se os rendimentos apresentados nas tabelas 2.3 e 2.4 foi observado que as amostras obtidas por ativação homogênea em meio de 2-propanol apresentaram maiores rendimentos. A ativação homogênea utiliza

NaOH em maior concentração e a reação se processa a uma maior temperatura, essas duas variáveis influenciam na velocidade de reação, aumentando assim o rendimento das amostras de 7 a 11.

TABELA 2.5. Massa de CMX, teor a.s. (%) e rendimento das amostras obtidas por ativação homogênea sem meio de suspensão

Amostra	Massa de xilana (g)	Massa de CMX (g)	Teor a.s. (%)	Massa de CMX seca (g)	Rendimento (%)
12	5,0	6,6	85,1	5,6	112,1
13	5,0	8,3	79,8	6,6	131,8
14	5,0	8,2	86,7	7,1	142,6
15	5,0	11,1	86,8	9,6	191,8
16	5,0	11,9	86,9	10,4	207,9

Através dos dados apresentados na tabela 2.5 pode-se observar que as amostras obtidas por ativação homogênea sem meio de suspensão apresentaram rendimentos superiores aos obtidos por ativação heterogênea, e inferiores aos obtidos por ativação homogênea em meio de 2-propanol. A presença do meio orgânico gera o aumento do número de colisões entre o NaOH e a xilana, aumentando a velocidade de reação e conseqüentemente o rendimento.

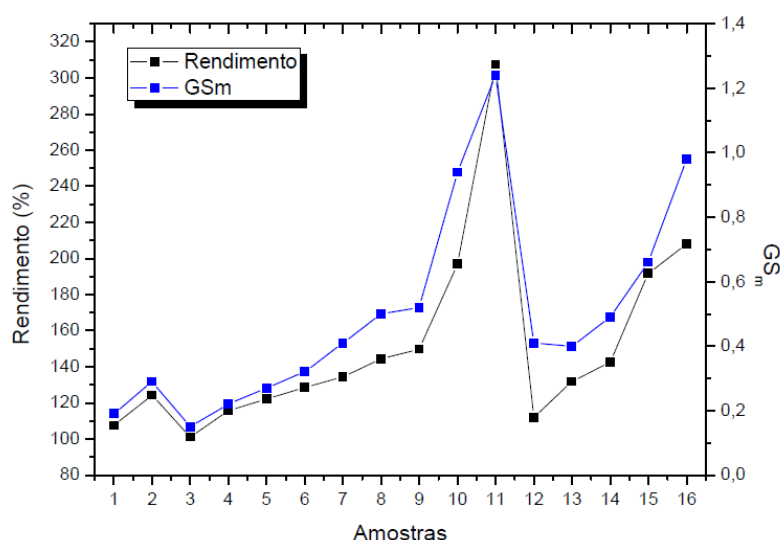


FIGURA 2.2. Relação entre rendimento e grau médio de substituição para as amostras de 1 a 16

Conforme pode ser observado na figura 2.2, os rendimentos aumentam com o aumento dos graus médios de substituição, uma vez que quanto mais substituída estiver a xilana, maior a contribuição do peso molecular de cada grupo carboximetil substituído.

3.2. Caracterização das carboximetilxilanas

3.2.1. Grau médio de substituição

Na Tabela 2.6 são apresentados os valores de grau médio de substituição determinados para as amostras de CMX obtidas por ativação heterogênea (amostras 1 a 6).

TABELA 2.6. GS_m obtido para as amostras 1 a 6 por ativação heterogênea

Amostra	Meio de Suspensão	NaOH (%)	GS _m
1	2-propanol	15	0,19
2	2-propanol	15	0,29
3	2-propanol	15	0,15
4	2-propanol	15	0,22
5	2-propanol	15	0,27
6	2-propanol	15	0,32

Um aumento da proporção NaOH:SMCA leva a um aumento do GS_m, exceto para a amostra 3 (GS=0,15). Essa diminuição de GS pode ser explicada pela rápida hidrólise do SMCA em comparação com a reação de carboximetilação, uma vez que uma maior proporção de NaOH aquoso na mesma concentração, produz uma maior quantidade de água no sistema. O maior GS_m obtido por ativação heterogênea foi de 0,32 (amostra 6), quando teve uma razão molar de 1,0:10,0:10,0 (AXU:SMCA:NaOH). Os valores obtidos deixam claro que é necessária uma certa quantidade de NaOH aquoso em relação ao SMCA. Os valores de GS_m encontrados para as amostras obtidas por

ativação heterogênea, são inferiores aos encontrados por Petzold *et al.* (2006) para xilanas de madeira de bétula e por Konduri e Fatehi (2016) para xilana de madeira de faia.

TABELA 2.7. GS_m obtido para as amostras 7 a 16 por ativação homogênea

Amostra	Meio de Suspensão	NaOH (%)	GS _m
7	2-propanol	25	0,41
8	2-propanol	25	0,50
9	2-propanol	25	0,52
10	2-propanol	25	0,94
11	2-propanol	25	1,24
12	-	25	0,41
13	-	25	0,40
14	-	25	0,49
15	-	25	0,66
16	-	25	0,98

Para as amostras obtidas por ativação homogênea (Tabela 2.7) observa-se também um aumento de GS_m com o aumento da proporção NaOH:SMCA em meio de 2-propanol e sem meio de suspensão.

Neste procedimento, as reações realizadas em meio de 2-propanol levam a maiores GS_m quando comparadas as amostras sem meio de suspensão. Em tal sistema, o meio orgânico desempenha o papel de distribuir uniformemente o NaOH com água dentro da estrutura do carboidrato e assim formar uma solução aquosa de NaOH na fase do carboidrato. A natureza e a composição dos solventes orgânicos utilizados como meios de suspensão desempenham um papel importante na transformação estrutural dos carboidratos durante a alcalinização. O 2-propanol com baixa constante dielétrica é um solvente que desfavorece a mobilidade do hidróxido de sódio acarretando uma maior concentração de NaOH na proximidade da xilana [PUSHPAMALAR *et al.*, 2006; BHATTACHARYYA *et al.*, 1995].

As amostras 11 (GS=1,24) e 16 (GS=0,98), que possuem a mesma razão molar AXU:SMCA, atingiram valores de GS_m mais altos que os descritos na literatura para reações de carboximetilação de apenas um passo [PETZOLD *et al.*, 2006; KONDURI e FATEHI, 2016].

Comparando-se o métodos de ativação heterogênea e homogênea temos que o método homogêneo é mais eficiente, pois gera um uma estrutura mais reativa, com maior acessibilidade dos grupos hidroxila das cadeias do polímero.

3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica termoanalítica na qual as variações de entalpia de fusão da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. O ΔH é medido pela integração da área do pico endotérmico que se refere à energia na forma de calor latente de fusão do material, ou seja, se refere a energia necessária para elevar o estado de agitação molecular e levar o composto do estado sólido para o estado líquido [LIMA, 2016].

Através da DSC é possível obter também a temperatura de transição vítrea (T_g) do material analisado. A T_g é o valor médio da faixa de temperatura, durante o aquecimento de um material polimérico, que permite que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade. O polímero passa de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado no qual as cadeias poliméricas possuem maior mobilidade [LIMA, 2016].

As figuras 2.3, 2.4 e 2.5 apresentam as curvas de DSC para a xilana, amostras 1 a 6 (ativação heterogênea), amostras 7 a 11 (ativação homogênea em meio de 2-propanol) e amostras 12 a 16 (ativação homogênea sem meio de suspensão), respectivamente.

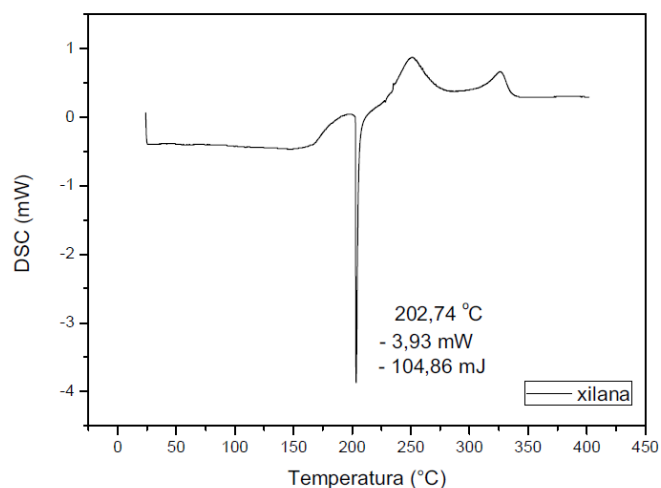


FIGURA 2.3. Curva de DSC da xilana

Na curva de DSC obtida para a xilana é possível observar uma $T_g=202,74^\circ\text{C}$ e um $\Delta H_{\text{fusão}} = -104,86 \text{ mJ}$.

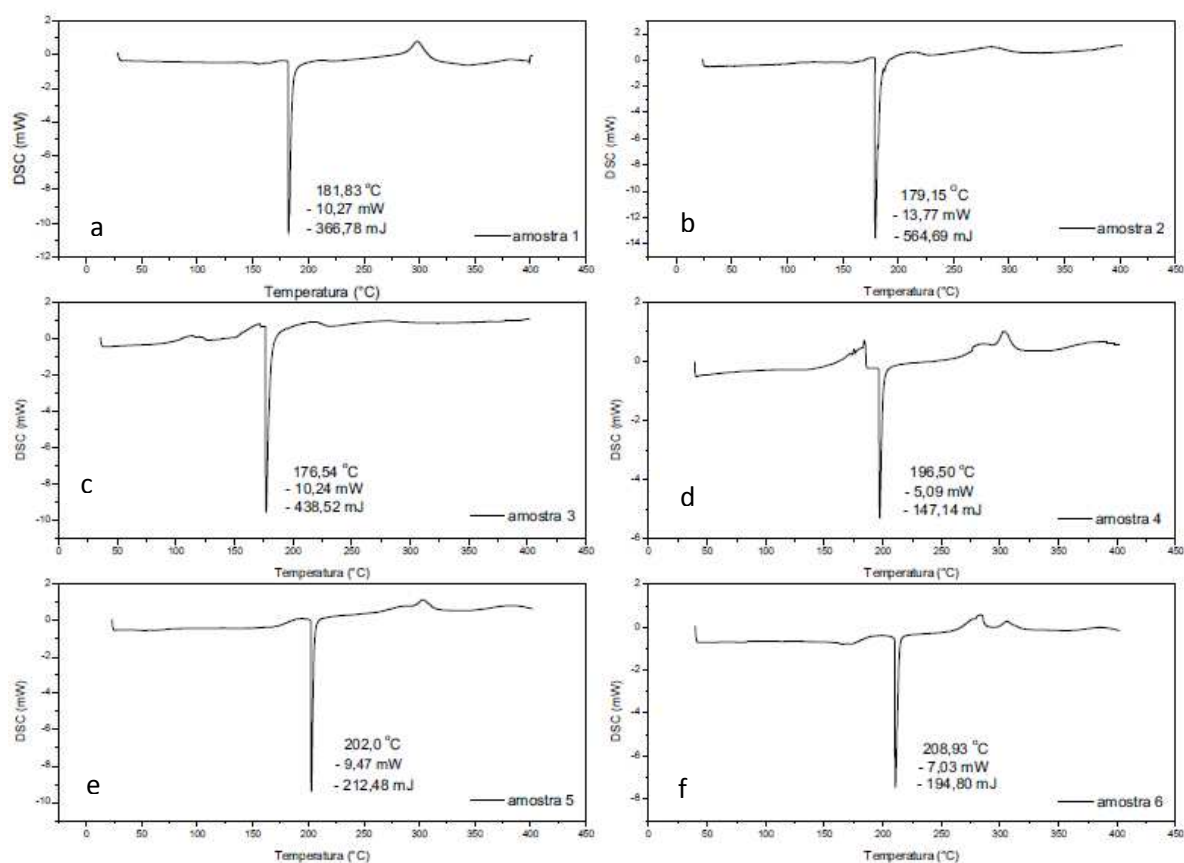


FIGURA 2.4. Curvas de DSC das amostras de CMX obtidas a); b); c); d); e); f) por ativação heterogênea

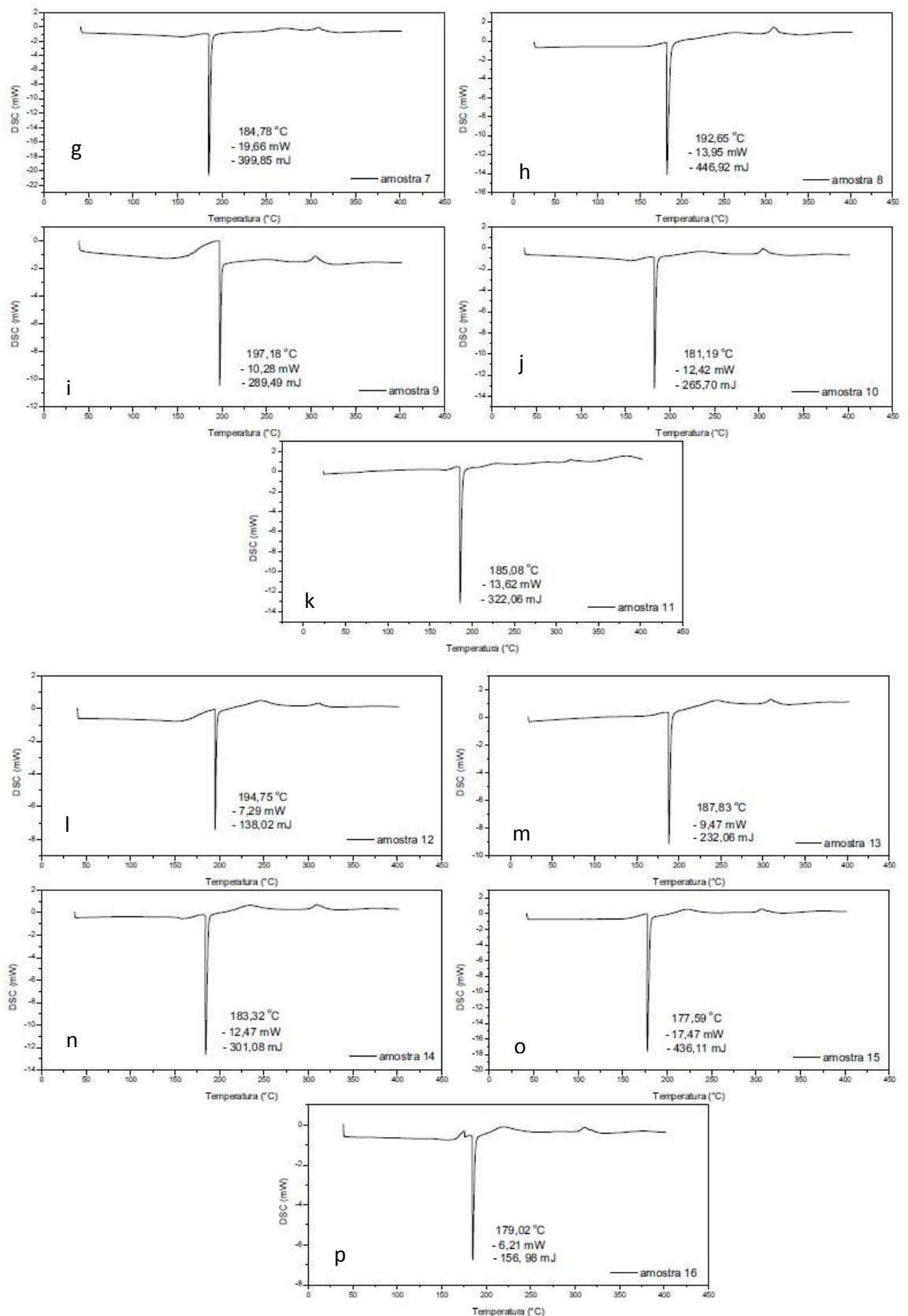


FIGURA 2.5. Curvas de DSC das amostras de CMX g); h); i); j); k) por ativação homogênea em meio de 2-propanol e l); m); n); o); p) por ativação homogênea sem meio de suspensão

Para todas as amostras de CMX obtidas, observa-se que houve uma pequena variação na temperatura de transição vítrea em relação a amostra referência. A amostra 3 apresentou a menor Tg (176,54°C) e a amostra 6 a maior Tg (208,93°C). A amostra 2 apresentou um valor ótimo de GS e de ΔH . Este resultado pode ser explicado pela devida intercalação de íons sódio entre cadeias de xilanas, possibilitando a substituição em maior grau dos grupos carboximetil. Como as xilanas isoladas possuíam ramificações devido à sua composição composta por arabinose e xilose, a intercalação não afetou a organização das cadeias originais. Desta forma, a adição de grupos carboximetil gerou novas interações inter-cadeias, elevando o ΔH . Em contrapartida, a redução de ΔH na amostra 3 em comparação com a amostra 2 já evidencia uma possibilidade de redução do grau de polimerização das xilanas substituídas, quando comparadas com o material de partida.

Pela análise dos valores de ΔH obtidos para as amostras 12 a 15 foi possível observar um aumento progressivo dos mesmos. Considerando que para as reações de carboximetilação a concentração de SCMA foi variada, uma maior concentração implicou em uma incorporação mais efetiva de grupos carboximetil na estrutura do polímero. Esses grupos inseridos podem possibilitar a formação de ligações de hidrogênio devido à sua porção carboxílica, aumentando assim a interação intermolecular entre as cadeias poliméricas, tornando-se necessário fornecer uma maior quantidade de energia para romper essas interações intercadeias. Por isso foi observado que nessas amostras o ΔH aumentou com o aumento do grau médio de substituição. Era esperado que a amostra 16 também apresentasse esse comportamento, porém como pode ser observado a mesma apresentou uma diminuição do valor de ΔH . Uma possível explicação para esse fato é que uma maior quantidade de grupos carboximetil pode criar um maior impedimento estérico, causando torções nas cadeias poliméricas e tornando a superposição destas cadeias menos efetiva, diminuindo assim a energia necessária para o rompimento das interações.

3.2.3. Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier

A aquisição de espectros de absorção na região do infravermelho permite caracterizar estruturalmente os componentes químicos das amostras, através da identificação das vibrações características dos principais grupos funcionais, gerando assim a impressão digital da molécula [MAGATON *et al.*, 2008; MARQUES, 2014; JAYAPAL *et al.*, 2013; SAMANTA *et al.*, 2012]. Assim, o presente estudo teve como objetivo estudar os espectros FT-IR das CMX, delineado o padrão espectral das mesmas.

Na análise dos espectros de FT-IR da xilana e da carboximetilxilana (Figura 2.6) observou-se uma banda em 1030 cm^{-1} , típica para a distinção de xilanas, referentes às vibrações das ligações glicosídicas C-O-C e aos estiramentos das ligações C-O e C-C das unidades de xilose [MAGATON *et al.*, 2008; MARQUES, 2014; EDUARDO DA SILVA *et al.*, 2012]. As bandas em 2859 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} correspondem aos estiramentos das ligações C-H alifáticas das moléculas de xilose [MAGATON *et al.*, 2008; MARQUES, 2014; JAYAPAL *et al.*, 2013; EDUARDO DA SILVA *et al.*, 2012]. Observa-se o surgimento de novas bandas nos espectros de CMX em comparação ao da xilana, uma banda forte em 1584 cm^{-1} é atribuída a vibração de alongamento dos grupos COO^- , o que confirma a carboximetilação da xilana [PENG *et al.*, 2015; MONDAL *et al.*, 2015; REN *et al.*, 2008; VELKOVA *et al.*, 2015]. A banda em 2914 cm^{-1} é atribuída a dobramentos e alongamento das ligações C-H dos grupos metílenos [KONDURI e FATEHI, 2016]. As bandas em 1308 cm^{-1} e 1411 cm^{-1} são referentes ao alongamento C=O dos grupos carboxílicos e dos grupos CH_2 metilênicos [PENG *et al.*, 2015; MONDAL *et al.*, 2015; KONDURI e FATEHI, 2016; REN *et al.*, 2008; VELKOVA *et al.*, 2015].

Estes resultados confirmaram o que se pretendia, identificando-se a presença de carboximetilxilanas nas amostras obtidas a partir de xilanas de fibras de milho.

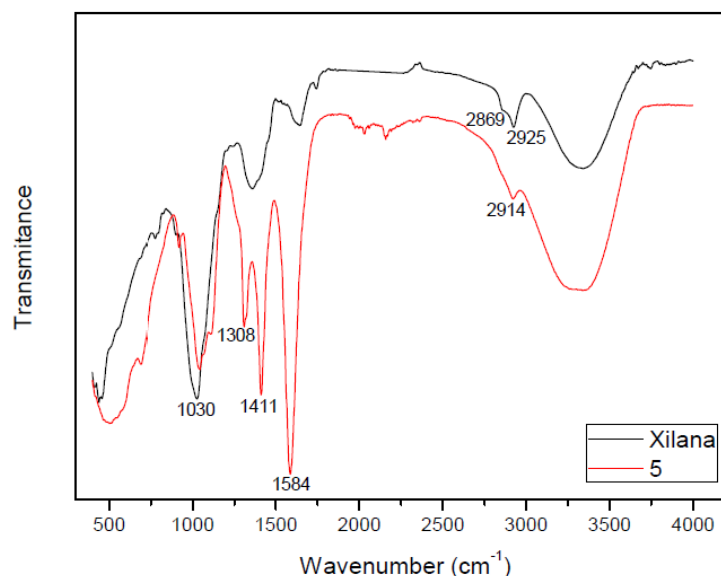


FIGURA 2.6. Espectros de FT-IR da amostra 5 e da xilana utilizada como material de partida

Os espectros de FT-IR para as amostras de 1 a 16 de CMX estão apresentados no apêndice.

4. CONCLUSÕES

As xilanas de milho apresentaram grande potencial para produção de carboximetilxilanas como derivados hemicelulósicos com funções aniônicas.

O procedimento de ativação homogênea em meio de 2-propanol se mostrou mais eficiente que o procedimento heterogêneo, na obtenção de derivados com maiores graus médios de substituição, que foram determinados por titulação ácido-base.

Pelo procedimento heterogêneo o maior grau médio de substituição obtido foi de 0,32 (amostra 6). Para o procedimento homogêneo o maior grau médio de substituição foi de 1,24 (amostra 11) em 2-propanol e de 0,98 (amostra 16) sem meio de suspensão.

As CMX produzidas a partir das xilanas de milho tem potencial para aplicações em produtos de alto valor agregado, em razão dos altos graus médio de substituição obtidos.

CONCLUSÕES GERAIS

A fibra de grão de milho apresenta grande potencial como fonte de hemiceluloses, podendo se tornar uma excelente fonte para o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, além de dar destinação nobre a um resíduo agroindustrial de baixo valor.

As carboximetilxilanas, obtidas das xilanas de milho, se mostraram fáceis de sintetizar, uma vez que não foram necessárias condições extremas de temperatura e solventes. Apesar das possíveis aplicações, este material ainda é pouco explorado industrialmente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEKHINA, M.; MIKKONEN, K. S.; ALÉN, R.; TENKANEN, M.; SIXTA, H. - Carboxymethylation of alkali extracted xylan for preparation of bio-based packaging films - *Carbohydrate Polymers*, 100, 89-96, 2014.

ASTM - Analytic Method For Determining Degree Of Substitution In The Product, CK-G06, 5, 2005.

BHATTACHARYYA, D.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. - A comparative account of conditions for synthesis of sodium carboxymethyl starch from corn and amaranth starch - *Carbohydrate Polymers*, 27 (4), 247-253, 1995.

CANTU-JUNGLES, T. M.; LACOMINI, M.; CIPRIANI, T. R.; CORDEIRO, L. M. C. - Isolation and characterization of a xylan with industrial and biomedical applications from edible açai berries (*Euterpe oleraceae*) - *Food Chemistry*, 221, 1595-1597, 2017.

CASTRO, H. F. – Apostila 4: Processos químicos industriais II – USP – 2009. Disponível em: sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf. – Acessado em: 02/03/2016 às 19h.

DELLA, V. P.; KUNH, I.; HOTZA, D. - Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica – *Cerâmica Industrial*, 10 (2), 2005.

DEUTSCHMANN, R.; DEKKER, R. F. H. - From plant biomass to bio-based chemicals: latest developments in xylan research - *Biotechnology Advances*, 30 (6), 1627-1640, 2012.

EDUARDO DA SILVA, A.; MARCELINO, H. R.; GOMES, M. C. S.; OLIVEIRA, E. E.; NAGASHIMA, T. J.; EGITO, E. S. T. - Xylan, a Promising Hemicellulose for Pharmaceutical Use - Dr. Johan Verbeek, Eds, *InTech*, 61-84, 2012. <http://www.intechopen.com/books/products-and-applications-ofbiopolymers> (Consultado em: 16/Fev/2017).

ERBRINGEROVÁ, A. – Structural Diversity and Application Potential of Hemicelluloses – *Macromol. Symp.*, 232, 1-12, 2006.

GARROTE, G.; KABEL, M.A.; SCHOLS, H. A.; FALQUÉ, E.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. – Effects of *Eucalyptus globulus* Autohydrolysis Conditions on the Reaction Products – J. Agric. Food Chem., 55, 9006-9013, 2007.

GOLDSCHIMID, O. – Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions – Wiley Interscience, USA, 1971.

GOMES, K. R.; CHIMPHANGO, A. F. A.; GORGENST, J. F. – Modifying solubility of polymeric xylan extracted from *Eucalyptus grandis* and sugarcane bagasse by suitable side chain removing enzymes – Carbohydrate Polymers, 131 (20), 177-185, 2015.

HEINZE, T.; PFEIFFER, K. - Studies on the synthesis and characterization of Carboxymethylcellulose - Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 266, 37-45, 1999.

HEINZE, T.; LIEBERT, T.; HEINZE, U.; SCHWIKAL, K. - Starch derivatives of high degree of functionalization 9: carboxymethyl starches - Cellulose 11, 239-245, 2004.

HILPMANN, G.; BECHER, N.; PAHNER, F. A.; KUSEMA, B.; MÄKI-ARVELA, P.; LANGE, R.; MURZIN, D. Y.; SALMI, T. - Acid hydrolysis of xylan - Catalysis Today, 259 (2), 376-380, 2016.

JAYAPAL, N.; SAMANTA, A. K.; KOLTE, A. P.; SEMANI, S.; SURESH, K. P.; SAMPATH, K. T. - Value addition to sugarcane bagasse: Xylan extraction and its process optimization for xylooligosaccharides production - Industrial Crops and Products, 42, 2013.

KONDURI, M. K. R.; FATEHI, P. - Synthesis and characterization of carboxymethylated xylan and its application as a dispersant - Carbohydrate Polymers, 146, 26-35, 2016.

KONG, W.; DAI, Q.; REN, J.; MA, N. – Homogeneous acylation of xylan with 3,5-dinitrobenzoyl in ionic liquid and the adsorption property – Carbohydrate Polymers, 128, 105-111, 2015.

LAINÉ, C.; KEMPPAINEN, K.; KUUTTI, L.; VARHIMO, A.; ASIKAINEN, S.; GRÖNROOS, A.; MÄÄTHÄNEN, M.; BUCHERT, J.; HARLIN, A. - Extraction of

xylan from wood pulp and brewer's spent grain - *Industrial Crops and Products*, 70, 231-237, 2015.

LENGOWSKI, E. C.; Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada. – Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Florestal – UFPR – Curitiba – 109 p – 2012.

LIMA, R. R. S. - Síntese e Aplicação de Aditivos Provenientes de Material Lignocelulósico Residual em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo – Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UFRN – Natal – 68 p – 2016.

MACHADO, G. O.; - Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada – Dissertação de mestrado, Instituto de Química – USP – 2000.

MAGATON, A. S; VELOSO, D. P.; COLODETTE, J. L. - Caracterização das O-acetil-(4-O-metilglucurono)xilanas isoladas da madeira de *Eucalyptus urograndis* – *Química Nova*, 31 (5), 2008.

MARQUES, A. I. F. – Isolamento de xilanas por precipitação com antisolventes – Dissertação de Mestrado – Técnico Lisboa, pág. 141, 2014.

MONDAL, I. H.; YEASMIN, S.; RAHMAN, S. – Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste - *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 144-150, 2015.

NASCIMENTO, G. E.; HAMM, L. A.; BAGGIO, C. H.; WERNER, M. F. P.; LACOMINI, M.; CORDEIRO, L. M. C. - Structure of a galactoarabinoglucuronoxylan from tamarillo (*Solanum betaceum*), a tropical exotic fruit, and its biological activity - *Food Chemistry*, 141, 510-516, 2013.

PAES, M. C. D. – Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho – Circular Técnica, Embrapa, 75, 2006.

PAES, M. C. D. – Manipulação da composição química do milho: impacto na indústria e na saúde humana – IX Seminário Nacional de Milho Safrinha – Dourados, MS, 2007.

PEIXOTO, C. M. – O milho no Brasil, sua importância e evolução, 2014 – Disponível em: www.pioneersementes.com.br/media-center - Acessado em: 28/02/2016 às 15:30h.

PEN, F.; PENG, P.; XU, F.; SUN, R. C. – Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses – *Biotechnology Advances*, 30 (4), 879-903, 2012.

PENG, P.; MEIZHI, Z.; DIAO, E.; YUEFANG, G. - Synthesis and characterization of carboxymethyl xylan-g-poly(propylene oxide) and its application in films - *Carbohydrate Polymers*, 133, 117-125, 2015.

PETZOLD, K.; SCHWIKAL, K.; HEINZE, T - Carboxymethyl xylan—synthesis and detailed structure characterization. - *Carbohydrate Polymers*, 64 (2), 292 - 298, 2006.

PETZOLD-WELCKE, K.; SCHWIKAL, K.; DAUS, S.; HEINZE, T. – Xylan derivatives and their application potential – Mini-review of own results. - *Carbohydrate Polymers*, 100, 80-88, 2014.

PUSHPAMALAR, V., S. J. LANGFORD, M. AHMAD, Y. Y. LIM, - Optimization of reactions conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste - *Carbohydrate Polymers*, 64: 312-318, 2006.

REN, J. L.; SUN, R. C.; PENG, F. - Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse - *Polymer Degradation and Stability*, 93 (4), 786-793, 2008.

SAMANTA, A. K.; SENANI, S.; KOLTE, A. P.; SRIDHAR, M.; SAMPATH, K. T.; JAYAPAL, N.; DEVI, A. - Production and in vitro evaluation of xylooligosaccharides generated from corn cobs - *Food and Bioproducts Processing*, 90 (3), 2012.

SAMANTA, A. K.; JAYAPAL, N.; SENANI, S.; SRIDHAR, M.; DHALI, A.; SURESH, K. P.; JAYARAM, C.; PRASAD, C. S. - Process for Enzymatic Production of Xylooligosaccharides from the Xylan of Corn Cobs – *Journal of Food Processing and Preservation*, 39 (6), 729-736, 2015.

SCOTT, R. W. – Colometric Determination of Hexuronic Acids in Plant Materials. *Analytical Chemistry*, 7, 1979.

SILVA, S. S.; CARVALHO, R. R.; FONSECA, J. L. C.; GARCIA, R. B. - Extração e Caracterização de Xilanas de Sabugos de Milho – *Química Nova*, 8 (2), 1998.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. – Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos – Química Nova, 32 (3), 2009.

SILVA, J. C.; OLIVEIRA, R.C.; NETO, A. S.; PIMENTEL, V. C.; SANTOS, A. A. - Extraction, Addition and Characterization of Hemicelluloses from Corn Cobs to Development of Paper Properties - Procedia Materials Science, 8, 793 – 801, 2015.

SINDMILHO – Sindicato da Industria de Milho, Soja e seus derivados no Estado de São Paulo; Milho e suas riquezas, História, 2005. – Disponível em: www.fiesp.com.br/sindmilho/curiosidades - Acessado em: 28/02/2016 às 18h.

SÓLAR, R.; KACIK, F.; MELCER, I. – Simple Method for Determination of O-acetyl groups in Wood and Related Materials – Nordic Pulp and Paper Research Journal, 4, 1987.

SOUZA, S.; PEDROSA, J.; RAMOS, A.; FERREIRA, P. J.; GAMELAS, J. A. F. - Surface properties of xylan and xylan derivatives measured by inverse gas chromatography - Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 506, 600-606, 2016.

TAPPI. Technical Association of the Pulps and Paper Industry – TAPPI standard T230 om-94, Viscosity of pulp (capillary viscometer method)– Atlanta, 1994.

TAPPI. Technical Association of the Pulps and Paper Industry – TAPPI standard T264 cm-07, Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp – Atlanta, 2007.

TAPPI. Technical Association of the Pulps and Paper Industry – TAPPI standard T222 om-11, Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp – Atlanta, 2011.

TAPPI. Technical Association of the Pulps and Paper Industry – TAPPI standard T211 om-12, Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C – Atlanta, 2012.

TIMOFIECSYK, F.R.; PAWLOWSKY, U. – Minimização de resíduos na indústria de alimentos: Revisão – B. Ceppa, 18 (2), 221-236, 2000.

TORRES, G. A.; TARIFA, L. R. M. – Aproveitamento de Resíduos Agrícolas – Dossiê técnico, Universidade de São Paulo, 2012.

VEGAS, R.; KABEL, M.; SCHOLS, H. A.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. - Hydrothermal processing of rice husks: effects of severity on product distribution - *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 965–972 2008.

VELKOVA, N.; DOLISKA, A.; ZEMLJIC, L. F.; VESEL, A.; SAAKE, B.; STRNAD, S. - Influence of carboxymethylation on the surface physical–chemical properties of glucuronoxylan and arabinoxylan films – *Polymer Engineering e Science*, 55 (12), 2706-2713, 2015.

VIANA, L. G.; CRUZ, P. S. – Reaproveitamento de resíduos agroindustriais - IV Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Cruz das Almas, Bahia – 13 a 16 de julho de 2016.

WALLIS, A.; WEARNE, R.; WRIGTH, P. – Chemical Analysis of Polysaccharides in Plantation Eucalyptus wood and Pulps – *Appita Journal*, 49, 1996.

APÊNDICE

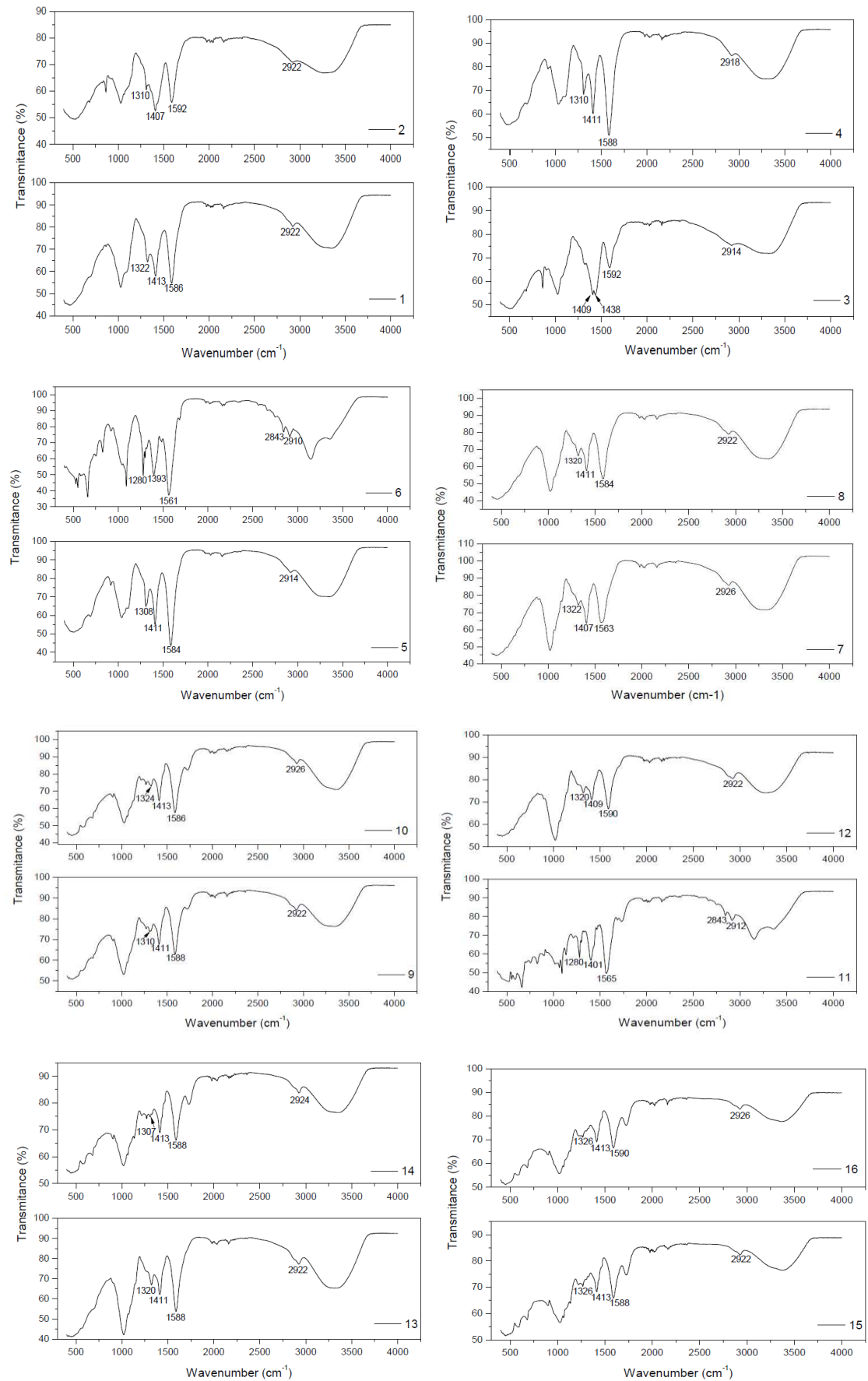


FIGURA. Espectros de FT-IR das amostras de 1 a 16 de CMX