



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

ELEDA MARIA PAIXÃO XAVIER NEVES

**ESTUDO DA HIDRÓLISE DA BIOMASSA DO TUCUMÃ (*Astrocaryum vulgare*
Mart.) E DO INAJÁ (*Maximiliana maripa* (Aubl) Mart) VISANDO A OBTENÇÃO
DE AÇÚCARES**

Belém-Pará

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

ELEDA MARIA PAIXÃO XAVIER NEVES

**ESTUDO DA HIDRÓLISE DA BIOMASSA DO TUCUMÃ (*Astrocaryum vulgare*
Mart.) E DO INAJÁ (*Maximiliana maripa* (Aubl) Mart) VISANDO A OBTENÇÃO
DE AÇÚCARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

ORIENTADORA: Profa. Dra. Nadia Cristina Fernandes Corrêa

Belém-Pará

2012

ELEDA MARIA PAIXÃO XAVIER NEVES

ESTUDO DA HIDRÓLISE DA BIOMASSA DO TUCUMÃ (*Astrocaryum vulgare* Mart.) E DO INAJÁ (*Maximiliana maripa* (Aubl) Mart) VISANDO A OBTENÇÃO DE AÇÚCARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Avaliada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

**Profa. Dra. Nadia Cristina Fernandes Corrêa
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Orientadora)**

**Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
(FEA/ITEC/UFPA – membro)**

**Prof. Dr. Antônio Manoel da Cruz Rodrigues
(PPGCTA/ITEC/UFPA – membro)**

**Prof. Dr. Paulo Henrique Alves da Silva
(DTA/UFV – suplente)**

Dedico este trabalho a minha amada mãe Maria Clarisse (*in memoriam*) por toda doação, apoio e amor dedicados a mim e a meus irmãos. Mulher de caráter incontestável e exemplo de amor.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, minha força suprema, que deu a oportunidade de alcançar tão esperado objetivo, apesar de tantas dificuldades.

Aos meus pais Maria Clarisse (in memoriam) e Onedino Xavier que me deram a melhor formação de um ser humano, caráter. Obrigada pelo amor.

Aos irmãos/irmãs pelo apoio, amor e carinho dedicados a mim durante os anos de estudos. Muito obrigada.

Ao meu amado esposo, Wilson Neves, pela dedicação, paciência amor e companheirismo que fizeram toda a diferença nos momentos de dificuldades.

Ao meu grande amor, meu filho Davi, que suportou a ausência da mamãe. Você é minha motivação para superar tudo.

A minha sogra, Antônia Neves, pelo incentivo e cuidados oferecidos a mim e a meu filho. Obrigada pela parceria.

A minha orientadora Profa. Dra Nadia Cristina Corrêa pela oportunidade, amizade e auxílio na execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz França pelo auxílio e conhecimento repassado.

Aos amigos do LAOS pela amizade e ajuda. Obrigada Adriano, Jack, Orquídea, Fernando, Jorge, Leiliane, Anderson, Verônica, Vagner, Larissa. O apoio de vocês foi muito importante.

Meus agradecimentos especiais à Suzele, Josilene, Valena, Stephano, pela amizade, disponibilidade e palavras de incentivo.

Aos professores de modo geral que contribuíram de forma fundamental para minha formação. Em especial a Profa. Dra Luiza Meller pelo apoio em momentos difíceis.

A CAPES que através do projeto da PROCAD “Proposta de cooperação acadêmica entre a UFPA e UFV para o fortalecimento da área de ciência e tecnologia de alimentos com enfoque em produtos de origem animal, microbiologia e biocombustíveis” disponibilizou recursos para a execução deste trabalho, bem como a concessão da bolsa. Muito obrigada!

Todos que lutam e perseveram alcançam vitória. Devemos confiar em nós mesmos, porém não podemos esquecer jamais de confiar em Deus. Este Deus maravilhoso nos dá a capacidade de produzir intensamente e para isso nos provêm recursos preciosos: sabedoria, amizade, parceiros, família. Isso tudo se chama BENÇÃO. Fé, dedicação, força são poderosos aliados na jornada de nossas vidas e como resultado teremos valiosos prêmios.

Eleda Maria Xavier

RESUMO

Com o crescente interesse por matérias-primas oleaginosas, pode-se destacar os frutos de duas palmeiras nativas amazônicas, tucumanzeiro e inajazeiro, cujos frutos se destacam por apresentar elevado teor lipídico, além de suas prováveis características nutricionais. A agroindústria produtora de óleo vegetal tem gerado grande quantidade de resíduos ainda não aproveitados como subprodutos gerados na prensagem das oleaginosas como é o caso da torta residual. Parte dessa torta é rica em polímeros de cadeia média e longa indicando o seu uso na geração de energia. Estudos que viabilizem o uso desse material na elaboração de novos produtos que potencializem a agroindústria brasileira se tornam relevante. Neste trabalho foi estudado o aproveitamento da torta de tucumã e do inajá como fonte de produção de açúcares. Para isto, foi feita uma caracterização física, química e físico-química dessas matrizes celulósicas, além da aplicação de hidrólise química na produção de açúcar. As tortas de tucumã e inajá apresentaram cerca de 45% e 58% de celulose, respectivamente. Na hidrólise química foi observado o efeito de parâmetros como temperatura (49,8 a 100,2 °C), razão sólido-líquido (1:6,6 a 1:23,4) e concentração de ácido para o inajá (0,08 a 0,92 M) e para o tucumã (0,33 a 1,17 M) na produção de açúcares redutores. Os resultados foram analisados através de tratamento estatístico que mostrou que para as duas matérias-primas houve efeito significativo da temperatura. No entanto, para o tucumã houve influência da razão sólido-líquido e para o inajá observou-se a influência da concentração do ácido. O comportamento cinético da hidrólise dentro do tempo estudado mostrou que a concentração de açúcares pode sofrer influência do meio reacional comprometendo a formação e preservação dos mesmos.

Palavras-chave: Hidrólise ácida, torta de tucumã, torta de inajá, açúcares, material lignocelulósico, *Astrocaryum vulgare* Mart., *Maximiliana maripa* (Aubl) Mart

ABSTRACT

With the growing interest in raw nuts, two fruits of native Amazonian palm trees can be highlighted, tucumanzeiro and inajazeiro, whose fruits are accentuated for having high oil, and their likely nutritional characteristics. The agribusiness producer of vegetable oil has generated large amount of waste that has not recovered yet as by-products created in the pressing of oilseeds such as the oil cake. Part of that pie is rich in polymer of medium and long chains indicating its use in power generation. Studies that allow the use of this material in the development of new products that enhance the Brazilian agribusiness become relevant. This study investigated the use of tucumã pie and inajá pie as sources of sugar production. For this, it was performed a physical, chemical and physico-chemical pulp of these matrices, besides the application of chemical hydrolysis in the production of sugar. Tucumã and inajá pies showed about 45% and 58% cellulose, respectively. Chemical hydrolysis was observed in the effect of parameters such as temperature (from 49.8 to 100.2 ° C), solid-liquid ratio (1:6,6 to 1:23,4) and concentration to inajá acid (0.08 to 0.92 M) and the tucumã (0.33 to 1.17 M) in the production of reducing sugars. The results were analyzed by statistical analysis which showed that for both raw materials there was a significant effect on temperature. However, for the tucumã there was influence of solid-liquid ratio and for the inajá it was observed the influence of the concentration of the acid. The kinetic behavior of hydrolysis within the study period showed that the sugar concentration may be influenced by the environment reaction affecting their formation and preservation.

Key-words: acid hydrolysis, tucumã pie, inajá pie, sugars, lignocellulosic material, *Astrocaryum vulgare* Mart., *Maximiliana maripa* (Aubl)

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Esquema estrutural das fibras do material lignocelulósico..... | 22 |
| Figura 2: Estrutura química da celulose..... | 23 |
| Figura 3: Componentes da fração hemicelulose..... | 24 |
| Figura 4: Precursores primários da lignina..... | 26 |
| Figura 5: Representação do pré-tratamento por hidrólise ácida..... | 28 |
| Figura 6: Mecanismo de hidrólise ácida da celulose..... | 30 |
| Figura 7: Palmeira do tucumã..... | 33 |
| Figura 8: Cacho de tucumã..... | 34 |
| Figura 9: Palmeira de inajá..... | 36 |
| Figura 10: Fruto de inajá..... | 37 |
| Figura 11: Tortas de tucumã e inajá desengorduradas..... | 39 |
| Figura 12: Curva de calibração de glicose pelo método DNS..... | 42 |
| Figura 13: Hidrólise ácida em potes autoclaváveis..... | 45 |
| Figura 14: Gráfico de Pareto para torta de tucumã..... | 54 |
| Figura 15: Gráfico de efeitos principais para torta de Tucumã..... | 55 |
| Figura 16: Gráfico de Pareto para torta de inajá..... | 58 |
| Figura 17: Gráfico de efeitos principais para torta de inajá..... | 58 |
| Figura 18: Gráfico das interações para torta de inajá..... | 59 |
| Figura 19: Gráfico da geometria do planejamento para torta de inajá..... | 60 |
| Figura 20: Gráfico de contorno do planejamento para torta de tucumã..... | 63 |
| Figura 21: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da temperatura..... | 63 |
| Figura 22: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da temperatura..... | 64 |
| Figura 23: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da temperatura..... | 64 |
| Figura 24: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da temperatura..... | 65 |

| | |
|---|----|
| Figura 25: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da razão sólido-líquido..... | 66 |
| Figura 26: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da razão sólido-líquido..... | 66 |
| Figura 27: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da razão sólido-líquido..... | 67 |
| Figura 28: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da razão sólido-líquido..... | 68 |
| Figura 29: Gráfico.de contorno do planejamento para torta de inajá..... | 71 |
| Figura 30: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da temperatura..... | 72 |
| Figura 31: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da temperatura..... | 73 |
| Figura 32: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da temperatura..... | 73 |
| Figura 33: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da temperatura..... | 74 |
| Figura 34: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da concentração do ácido..... | 74 |
| Figura 35: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da concentração do ácido..... | 75 |
| Figura 36: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da concentração do ácido..... | 75 |
| Figura 37: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da concentração do ácido..... | 76 |
| Figura 38: Micrografias da torta de tucumã in natura (a) e pós-hidrólise (b)..... | 77 |
| Figura 39: Micrografias de torta de tucumã hidrolisada..... | 78 |
| Figura 40: Micrografias da torta de inajá in natura (a) e hidrolisada (b)..... | 78 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Diferenças entre celulose e hemicelulose..... | 25 |
| Tabela 2: Rendimento da despolimerização da celulose por diferentes técnicas de hidrólise..... | 30 |
| Tabela 3: Valores de pK_a para vários ácidos..... | 31 |
| Tabela 4: Preparação das soluções diluídas..... | 41 |
| Tabela 5: Condições de hidrólise ácida para torta de tucumã e de inajá..... | 46 |
| Tabela 6: Valores reais e codificados do planejamento para torta de Tucumã..... | 47 |
| Tabela 7: Valores reais e codificados do planejamento para torta de Inajá..... | 48 |
| Tabela 8: Matriz codificada do planejamento composto central..... | 48 |
| Tabela 9: Características físico-químicas das tortas de tucumã e inajá..... | 50 |
| Tabela 10: Perfil lignocelulósico das tortas de tucumã e inajá | 51 |
| Tabela 11: Composição química parcial de alguns materiais lignocelulósicos..... | 51 |
| Tabela 12: Concentração de açúcar redutor resultante do processo de hidrólise para a torta de tucumã..... | 53 |
| Tabela 13: Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão das variáveis de resposta AR para a torta do tucumã..... | 54 |
| Tabela 14: Concentração de açúcar redutor resultante do processo de hidrólise ácida da torta de inajá..... | 56 |
| Tabela 15: Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão das variáveis de resposta AR para a torta do inajá..... | 57 |
| Tabela 16: Matriz de experimentos cinéticos da hidrólise ácida da torta de tucumã..... | 60 |
| Tabela 17: Estatísticas resultantes do planejamento fatorial composto para torta de tucumã..... | 61 |
| Tabela 18: Análise de variância para resposta açúcares redutores para torta de tucumã..... | 62 |
| Tabela 19: Matriz de experimentos cinéticos da hidrólise ácida da torta de inajá..... | 69 |
| Tabela 20: Estatísticas resultantes do planejamento fatorial composto para torta de inajá..... | 70 |
| Tabela 21: Análise de variância para resposta AR para torta de inajá..... | 71 |

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

ABREVEATURAS

AR Açúcares redutores

CA Concentração do ácido

RSL Razão sólido-líquido

T Temperatura

SILGAS

ANOVA: Análise de variância

DNS: Ácido 3,5 dinitrosalicílico

LAOS Laboratório de Operações de Separação

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

UFPA: Universidade Federal do Pará

UFV: Universidade Federal de Viçosa

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1. | BIOMASSA COMO FONTE DE BIOENERGIA | 17 |
| 2.1.1. | Uso da bioenergia no Brasil | 17 |
| 2.2. | ACÚCARES | 19 |
| 2.2.1. | Classificação dos açúcares | 19 |
| 2.3 | CONVERSÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS EM AÇÚCARES | 21 |
| 2.3.1 | Celulose | 22 |
| 2.3.2. | Hemicelulose | 24 |
| 2.3.3 | Lignina | 25 |
| 2.3.4 | Processos de hidrólise | 26 |
| 2.3.4.1 | Hidrólise ácida | 28 |
| 2.3.4.2 | Fatores que influenciam a hidrólise ácida | 31 |
| 2.4 | POTENCIALIDADES DE NATIVAS DA REGIÃO AMAZÔNICA | 33 |
| 2.4.1 | Tucumã (<i>Astrocaryum vulgare</i> Mart) | 33 |
| 2.4.1.1 | Características do fruto | 34 |
| 2.4.2. | Inajá (<i>Maxiliana maripa</i> (Aubl) Mart.) | 35 |
| 2.4.2.1 | Características do fruto | 36 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS | 38 |
| 3.1 | MATÉRIA-PRIMA | 38 |
| 3.1.1 | Obtenção das tortas | 38 |
| 3.1.1.1 | Pré-tratamento das tortas | 38 |
| 3.2 | CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA | 39 |
| 3.2.1 | Umidade | 40 |
| 3.2.2 | Lipídeos | 40 |
| 3.2.3 | Proteínas | 40 |
| 3.2.4 | Cinzas | 40 |
| 3.2.5 | Açúcares redutores | 40 |
| 3.2.5.1 | Preparo das soluções | 41 |
| 3.2.5.2 | Obtenção da curva padrão | 41 |
| 3.2.6 | Quantificação de Celulose, Hemicelulose e Lignina | 42 |
| 3.4 | REAÇÕES DE HIDRÓLISE | 44 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.1 Testes preliminares da hidrólise ácida das tortas de tucumã e de inajá..... | 44 |
| 3.4.1.1 Análise estatística..... | 46 |
| 3.4.2 Hidrólise ácida das tortas de tucumã e inajá..... | 47 |
| 3.4.2.1 Tratamento estatístico..... | 49 |
| 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV..... | 49 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 50 |
| 4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS..... | 50 |
| 4.2 REAÇÕES DE HIDRÓLISE..... | 53 |
| 4.2.1 Avaliação dos testes preliminares..... | 53 |
| 4.2.1.1 Hidrólise ácida da torta de tucumã..... | 53 |
| 4.2.1.2 Hidrólise ácida da torta de inajá..... | 56 |
| 4.2.2 Avaliação da hidrólise ácida das tortas de tucumã através do planejamento central composto..... | 60 |
| 4.2.2.1 Hidrólise ácida da torta de tucumã..... | 60 |
| 4.2.2.2 Hidrólise ácida das tortas de inajá..... | 69 |
| 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV..... | 77 |
| CONCLUSÃO..... | 79 |
| SUGESTÕES..... | 80 |
| 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 81 |
| APÊNDICES..... | 91 |

1 INTRODUÇÃO

Com o acentuado crescimento da população mundial e pela grande exploração dos recursos naturais observado nos dias atuais uma tendência de grande produção de resíduos se torna clara. A partir deste fenômeno é possível prever, para um curto prazo, a falta de elementos essenciais para a subsistência humana, especialmente alimentos e combustíveis. Neste sentido, a biomassa será num futuro muito próximo, a principal fonte de recursos para a obtenção de alimentos, produtos químicos e combustíveis. Dentro deste contexto os materiais lignocelulósicos se apresentam em lugar de destaque.

O desenvolvimento de novas tecnologias para tratamentos dos materiais lignocelulósicos tem sido visto com bons olhos sob o aspecto econômico ao se considerar sua utilização como substratos em bioprocessos, transformando-os em compostos químicos e produtos de alto valor agregado como álcool, enzimas, ácidos orgânicos e açúcares. Além de alternativa racional para minimizar problema localizado de poluição (ANDRIETTA, 2006). Por serem potencialmente aproveitáveis tais materiais são denominados biomassa.

Neste sentido, biomassa pode ser considerado todo material derivado de organismos vivos com extensa variedade de compostos que podem ser disponibilizados como forma de combustíveis ou matérias-primas para diversos fins. Pode-se considerar um recurso natural renovável em curto prazo, tendo como principais vantagens o baixo custo, além de permitir o aproveitamento dos resíduos, sendo menos poluente que outras opções energéticas (SILVA et al, 2008).

O Brasil encontra-se como um dos maiores produtores agrícolas do mundo e, em consequência disto, é capaz de gerar grandes quantidades de resíduos agroindustriais aproveitáveis. Dentre suas regiões produtoras destaca-se a Amazônia como estuário de uma grande diversidade de palmeiras, nativas e cultivadas, já muito exploradas e outras ainda em potencial exploratório, dentre estas, encontra-se o tucumã (*Astrocaryum vulgare Mart.*) variedade comum no estado do Pará sendo encontrada em terrenos relativamente secos, produzindo frutos em cachos, cuja safra vai de dezembro a abril (SHANLEY, 2005). Na região é uma espécie amplamente utilizada pela população local, desde as folhas que

apresentam fibras de alta resistência até os frutos, que são ricos em vitamina A, ácidos graxos saturados (VILLACHICA et al. 1996 apud OLIVEIRA 2003). Devido a essas características, principalmente da qualidade do óleo extraído da polpa e sementes, tem sido crescente o interesse pelo fruto, o qual pode ser aplicado nas indústrias de alimentos, cosméticos e biodiesel (FIGLIUOLO *et al.*, 2004, SILVA, 2008, PANTOJA, 2006).

Outra palmeira de potencial exploratório da Amazônia é o inajá ou anajá (*Maxiliana maripa* (Aubl.) Mart) palmeira que produz um grande cacho de frutos ovóides. Estes frutos possuem uma forma cônica composto de uma semente lenhosa e dura de quebrar, de cor amarelo-pardo. É recoberto de um epicarpo fibroso, e entre o epicarpo e o caroço, encontra-se uma massa, pouco pastosa, quando o fruto está ainda verde. No interior da semente contém de 1 a 3 amêndoas, da qual é extraído um óleo de características próximas ao de babaçu, e de cor claro-transparente. O óleo da polpa e da amêndoa possuem cor, propriedade e qualidade muito diferentes (MOTA; FRANÇA, 2008).

O fato dessas palmeiras possuírem frutos com polpa e sementes com alto teor de óleo sugere que a espécie tem grande potencial para ser usada como fonte de matéria-prima para a extração comercial de óleo para uso na síntese de biodiesel em larga escala (CARVALHO et al, 2007).

Como rejeitos desses processos podem ser somados resíduos gerados no beneficiamento dos frutos, como as cascas, e a torta resultante da prensagem para obtenção de óleo.

A geração de açúcar e outros produtos a partir desses resíduos lignocelulósicos pode ser uma fonte alternativa e renovável de energia com possibilidades de agregar valor à matriz produtiva dos frutos. Para isso, um estudo preliminar dos resíduos a fim de estimar o potencial como biomassa se torna relevante de aproveitamento industrial (ANDRIETTA, 2006).

1.1 Objetivo geral

Com base nos dados expostos este trabalho tem como principal objetivo estudar das características da torta residual do tucumã e do inajá como matéria-prima para obtenção de açúcares através de hidrólise ácida

1.2 Objetivos específicos

Caracterizar fisico-quimicamente a torta desengordurada resultante da prensagem da polpa do tucumã e do inajá;

Determinar a produção de açúcares a partir da hidrólise ácida avaliando a influencia da concentração de ácido, temperatura, razão sólido-líquido sobre a produção de açúcares;

Avaliar o comportamento cinético da hidrólise ácida das tortas do tucumã e do inajá.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIOMASSA COMO FONTE DE BIOENERGIA

Biomassa pode em ser mais facilmente definida como toda a matéria orgânica natural, de caráter renovável, oriundo de plantas ou animais, a qual pode ser transformada natural ou artificialmente, para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final.

Sobre o aspecto científico pode-se afirmar que biomassa é uma forma complexa de reserva de energia química produzida pelo processo de fotossíntese, onde se armazena basicamente carbono, hidrogênio e água. Dentre os componentes da biomassa têm-se proteínas, carboidratos, extrativos, polímeros como celulose e hemicelulose, além de macromoléculas aromáticas como lignina (DEMIRBAS, 2008).

De acordo com Cortez *et al.* (2008), a biomassa é proveniente de resíduos sólidos urbanos – animais, vegetais, industriais e florestais – e, voltada para fins energéticos, abrange a utilização desses vários resíduos para a geração de fontes alternativas de energia. A energia produzida a partir de biomassa é denominada de bioenergia.

Estima-se que a produção global de biomassa se aproxime de 146 bilhões de toneladas/ano, entre produção agropecuária, lixo orgânico, regeneração de hábitat, adensamento florestal e resíduos agroindustriais (DEMIRBAS, 2009).

2.1.1 Uso da bioenergia no Brasil

O uso de biomassa tem se tornado bastante interessante para o país, especialmente na direção de usos finais com maior conteúdo tecnológico como geração de eletricidade, produção de vapor e combustíveis para transporte veicular. E mais atualmente como alternativa alimentar, através do aproveitamento integral dos produtos agroindustriais (BAJAY; FERREIRA, 2005).

O Brasil é um dos maiores produtores agrícola do mundo, conseqüentemente, gerador em potencial de resíduos. Porém boa parte desse material é inutilizada

dentro de sua cadeia geradora. No país, a quantidade de resíduos lignocelulósicos gerada anualmente é de aproximadamente 350 milhões de toneladas. Com tal quantidade de resíduo tem-se a capacidade de produção de 147 milhões de toneladas de açúcares (sacarose e glicose). Essa produção corresponde a 2,6 vezes a produção do Brasil e dos Estados Unidos juntos (PEREIRA Jr., 2008).

Como exemplo disso, há a indústria açucareira, que na safra 2005/2006, de cada 100 toneladas de cana utilizada geraram 32 toneladas de resíduos (bagaço), sendo parte utilizada para queima em caldeira, porém mais de 50% destes foram descartados. De acordo com a Associação Brasileira de Indústrias de Biomassa e Energia Renovável, a indústria açucareira produz anualmente cerca de 84,3 milhões de toneladas de resíduos (ABIBER, 2009; UNICA, 2006).

O processamento industrial do dendê, que ganhou destaque nos últimos anos, também tem gerado uma variedade muito grande de resíduos. Estima-se que para cada tonelada de óleo produzido, esta cadeia gera 2.204,5 kg de resíduos (cachos vazios, casca, fibra/torta) que, evidentemente, necessitam ser aproveitados pela indústria (FRANZ, 2000).

De acordo com Soffner (2001) a bananicultura é outra atividade produtora de resíduos. Só o estado de São Paulo, que é 2º maior produtor de banana do Brasil, produz em média 236,8 mil ton/ano de resíduos. Este excedente tem considerável poder poluente. Contudo, a utilização desses materiais, melhorados através de tratamentos físicos, químicos ou biológicos, pode levar a formação de açúcares fermentáveis, para diversas finalidades nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética, e na indústria de biocombustíveis (VÁSQUEZ *et al*, 2007).

Pesquisas utilizando outros resíduos lignocelulósicos têm sido mundialmente avaliados para obtenção de produtos de maior valor agregado, exemplo: madeira de eucalipto e resíduos de palha de trigo, resíduos de fibra de milho, resíduos de uva, resíduos de frutas e vegetais, extrato de bagaço de maçã, banana: polpa, cascas, folhas e outros (BALLESTEROS *et al.*, 2004; SCHELL *et al.*, 2007; PRAMANIK, 2005; SAEED, 2005; NOGUEIRA *et al.*, 2005; HAMMOND, 2006; BROOKS, 2007; BAIG, 2005).

2.2 AÇÚCARES

Uma grande quantidade dos alimentos consumidos diariamente contém açúcar. O termo “açúcar” é tradicionalmente usado para se referir uma série de compostos orgânicos – carboidratos ou hidratos de carbonos – de fórmula geral $C_n(H_2O)_n$, principalmente mono e dissacarídeos (FAO/WHO, 1998).

Os carboidratos são sintetizados nos vegetais, durante o processo de fotossíntese. Podendo ser encontrados, por exemplo, nos cereais, na cana-de-açúcar, na beterraba, nos frutos, mel, entre outros; bem como em alimentos de origem animal como o leite. Estes alimentos são conhecidos como fontes de energia fundamentais para os animais e o homem. Além do suprimento energético, os carboidratos atuam como elementos estruturais da parede celular (OETTERER; REGITANO-D'ARCE; STOPO, 2006).

Nos alimentos e bebidas estes compostos atuam como agentes de sabor para melhorar a aceitabilidade e a conservação dos mesmos. Também conferem certos atributos funcionais como capacidade de escurecimento, viscosidade, textura e corpo (BOWMAN, 1999; FORSHEE; STOREY, 2001).

2.2.1 Classificação dos açúcares

Os açúcares constituem um dos grupos de substâncias orgânicas encontrados nas células e são considerados em três subgrupos:

- Monossacarídeos: açúcares simples;
- Oligossacarídeos: cadeias curtas de monossacarídeos;
- Polissacarídeos: açúcares complexos.

Os monossacarídeos podem ser considerados quantitativamente como reuniões de grupos de carbono e água. Suas estruturas são configuradas por uma cadeia carbônica não ramificada, na qual um dos átomos de carbono é unido por meio de uma dupla ligação a um átomo de oxigênio, constituindo assim um grupo carbonila. O restante dos átomos de carbono possui um grupo hidroxila. Quando o grupo carbonila está na extremidade da cadeia, o monossacarídeo é uma aldose.

Caso o grupo carbonila esteja em outra posição, o monossacarídeo é uma cetose (NELSON; COX, 2002).

Os monossacarídeos recebem nomes de acordo com o número de átomos de carbono: triose (3 átomos de carbono); pentose (5 átomos de carbono); hexose (6 átomos de carbono).

Os principais monossacarídeos são as pentoses e as hexoses. Dentre as pentoses existem duas particularmente importantes, a ribose e a desoxirribose, que participam da constituição dos ácidos nucleicos. E como principais exemplos de hexoses, a glicose e a frutose (COULTATE, 2004).

Embora todas as hexoses apresentem a mesma fórmula química, elas diferem entre si devido à forma pela qual os átomos se ligam.

Dois moléculas de monossacarídeos podem reunir-se e formar um dissacarídeo. A glicose e a frutose podem unir-se e formar a sacarose, que é o açúcar da cana. Sempre que duas moléculas de monossacarídeos se unem, perdem uma molécula de água (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Os oligossacarídeos são constituídos por cadeias curtas de monossacarídeos. Os dissacarídeos são os mais comuns, dos quais se destacam a sacarose e a lactose. Estes açúcares têm em sua composição dois monossacarídeos unidos por uma ligação denominada glicosídica, as quais são hidrolisadas facilmente pelo aquecimento com ácido diluído (COULTATE, 2004).

Açúcares contendo mais de 20 unidades são denominados polissacarídeos, os quais podem possuir milhares de monossacarídeos e são a forma predominante dos carboidratos na natureza. A diferenciação é dada pela unidade monomérica, comprimento e ramificação das cadeias. Dentre os principais polissacarídeos encontram-se a celulose, a quitina, o amido e o glicogênio (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

2.3 CONVERSÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS EM AÇÚCAR

Nos últimos anos os materiais lignocelulósicos vêm ganhando destaque, devido sua alta produção e do seu caráter renovável, o que propicia um grande interesse por este tipo de material. Porém, biomassa de origem lignocelulósica caracteriza-se pelo seu baixo conteúdo de proteínas e digestibilidade, o que torna difícil a sua utilização como alimento no seu estado original. Devido tal característica, faz-se necessário o emprego de diversos tratamentos prévios, a fim de favorecer sua digestibilidade e aumentar o valor nutritivo. Entretanto, a maior dificuldade para o aproveitamento dos resíduos lignocelulósicos está na barreira física formada pela lignina, o que impede o aproveitamento da celulose (REYES, PERALTA-ZAMORA, DURÁN, 2001).

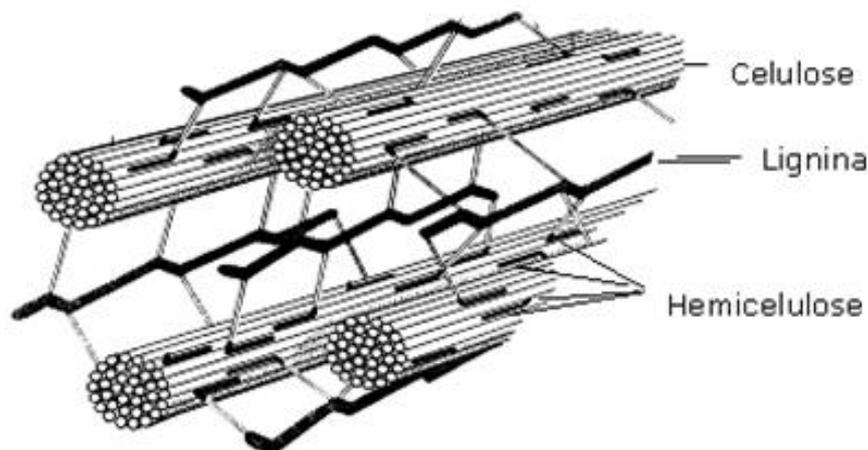
No entanto, dados da literatura mostram que bioprocessos que buscam converter materiais lignocelulósicos em açúcar é uma tecnologia viável, pois a produção desses resíduos é bastante elevada e não concorre para uso como alimento, além de produzirem açúcar de interesse para diversos fins (VÁSQUEZ *et al* 2007; MACEDO *et al.*, 2008). A população global produz milhões de toneladas de resíduos agroflorestais anualmente. O Brasil, por exemplo, produziu em 2007 aproximadamente 400 milhões de toneladas de subprodutos agroflorestais (PEREIRA Jr. *et al.*, 2008).

Os materiais lignocelulósicos são formados por estruturas duras e fibrosas, compostas em sua maioria pelos polissacarídeos celulose e hemicelulose (cerca de 70% da massa seca), intercalados por lignina, uma estrutura formada a partir de alcoóis aromáticos. Além desses componentes, ainda são encontrados, dependendo da origem vegetal, componentes minoritários como resinas, ácidos graxos, fenóis, taninos, compostos nitrogenados e sais minerais. A Figura 1 mostra um esquema simplificado da estrutura dos materiais lignocelulósicos (LEE, 1997; NEUREITER *et al.*, 2002).

Os processos tecnológicos, atualmente estudados, para a obtenção de açúcar e outros produtos a partir de materiais lignocelulósicos envolvem a hidrólise da celulose e hemicelulose utilizando técnicas que se baseiam no uso de rotas ácidas

e/ou enzimáticas para a formação dos açúcares e remoção da barreira estrutural – a lignina (PEREIRA Jr. *et al.*, 2008).

Figura 1: Esquema estrutural das fibras do material lignocelulósico



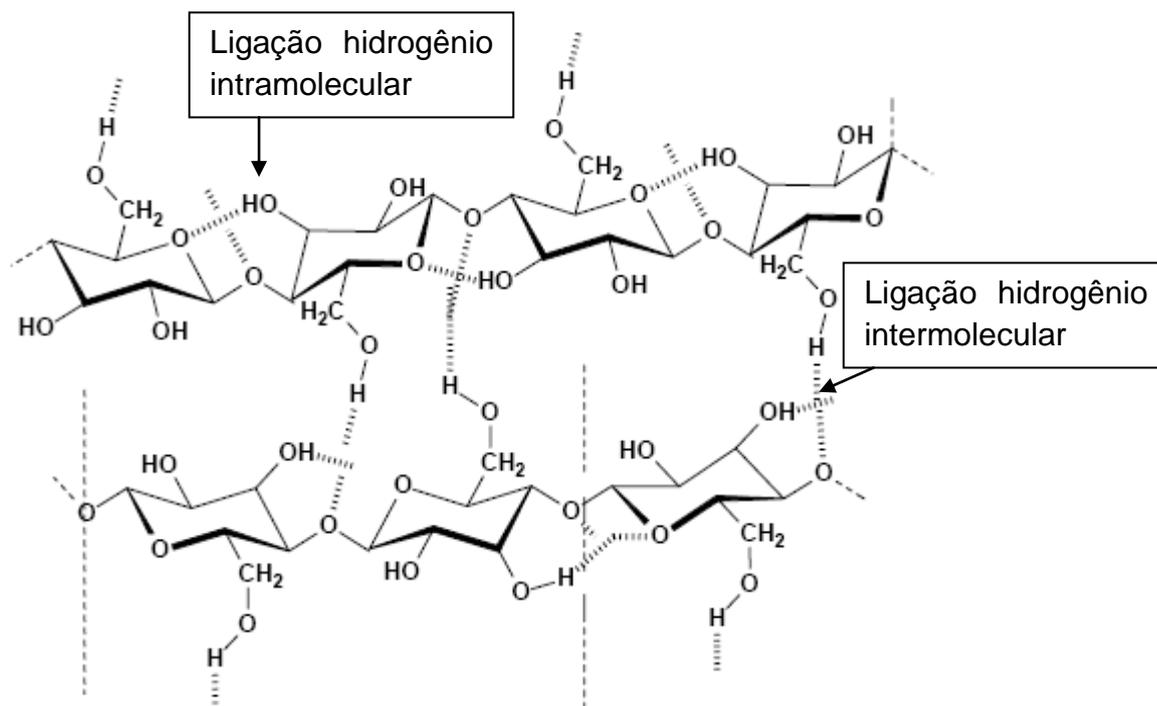
Fonte: Lee (1997)

A composição e a estrutura da biomassa exercem significativa influência no tipo e no rendimento dos processos de hidrólise. Por isso, conhecer a estrutura e as características dos principais componentes da biomassa lignocelulósica como a celulose, hemicelulose e lignina, se torna fator determinante para nortear os bioprocessos de conversão, devido suas diferentes características e resposta ao ataque de agentes químicos.

2.3.1 Celulose

A celulose, principal constituinte estrutural das plantas, é um polímero linear composto por até 15.000 unidades de β -D-glicoses unidas por ligações glicosídicas β -1,4 e por ligações de hidrogênio intramoleculares - ligações entre unidades de glicose da mesma molécula e intermoleculares - entre unidades de glicose de moléculas adjacentes (Figura 2). Este polímero corresponde entre 23% - 50% dos materiais lignocelulósicos (LIND, 2002; ARANTES; SADDLER, 2010).

Figura 2: Estrutura química da celulose



Fonte: Morais et al (2005)

As ligações intermoleculares são responsáveis pela característica rígida comum aos materiais lignocelulósicos e as ligações intramoleculares são responsáveis pela formação de fibrilas, estruturas altamente ordenadas que associam-se formando as fibras de celulose (KLEMM et al., 2005)

As fibrilas apresentam desde regiões com alto grau de cristalinidade, com cadeias firmemente ligadas, até regiões com menor grau de ordenação, chamadas de regiões amorfas. A região cristalina, constituída por fibras ordenadas e compactas, apresenta maior rigidez conferindo as mesmas resistência à quebra e ao acesso de solvente, quando comparada com as fibras da região amorfa, que possuem maior flexibilidade devido a distância entre uma fibra e outra (VÁSQUEZ *et al.*, 2007; D'ALMEIDA, 1988).

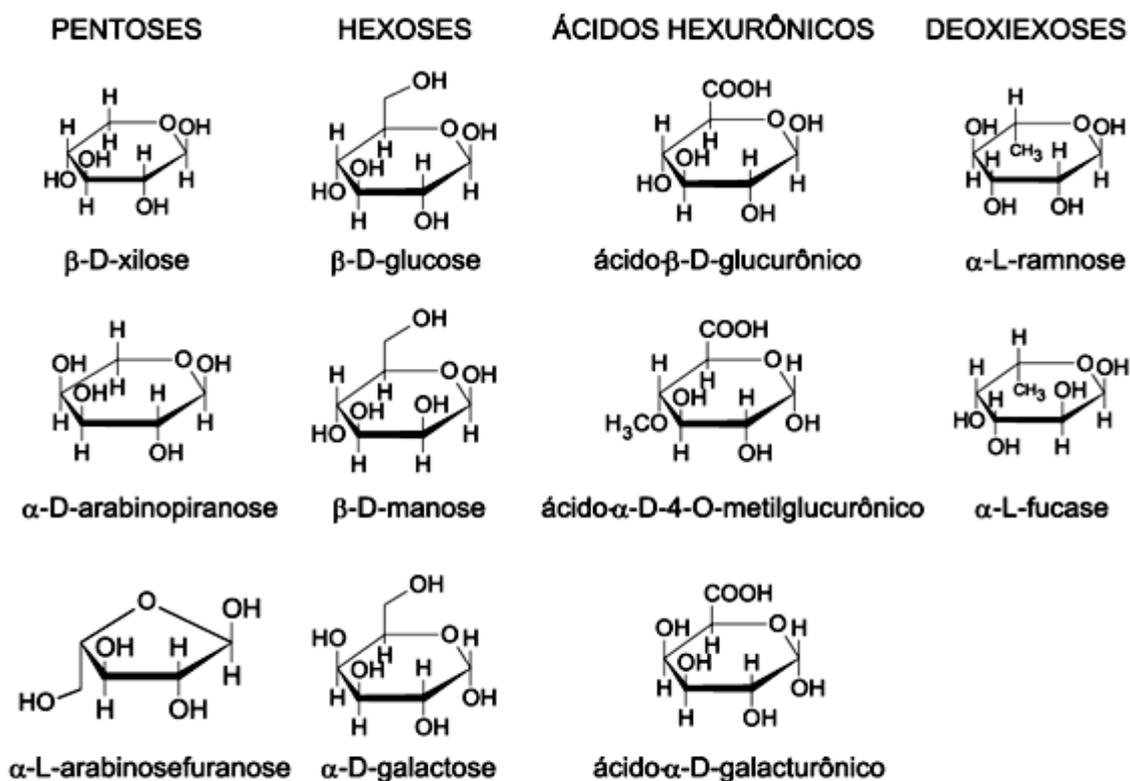
O índice de cristalinidade (IC) e o grau de polimerização (GP), que é a frequência relativa de ligações glicosídicas internas e terminais, disponíveis para atuação do ácido, juntamente com o envoltório de lignina, conferem à celulose

grande resistência à hidrólise, o que representa um grande desafio para a utilização dos materiais lignocelulósicos em aplicações biotecnológicas (ARANTES; SADDLER, 2010). Porém, segundo Zhang e Lynd (2004) quando um polímero natural sofre tratamento com ácido ocorre uma redução nos valores de IC e GP.

2.3.2 Hemicelulose

Formada por cadeias ramificadas de açúcares, principalmente aldopentoses, como xilose e arabinose, e aldohexoses, como glicose, manose e galactose, a hemicelulose representa entre 15% - 45% do material lignocelulósico seco. A fração hemicelulósica contém ainda, ácidos hexurônicos, como os ácidos β -D-glucurônico, D-4-O-metilglucurônico e β -D-galacturônico, e deoxiexoses (Figura 3). O tipo de ligações e de ramificações, assim como a presença de diferentes unidades monoméricas, contribui para a complexidade da estrutura hemicelulósica e suas diferentes conformações (KOOTSTRA *et al.*, 2009; SHALLOM ; SHOHAM, 2003).

Figura 3: Componentes da fração hemicelulose



Fonte: Moraes (2005)

Ao contrário da celulose, a hemicelulose apresenta baixa massa molecular (100 - 200 unidades glicosídicas) e ausência de regiões cristalinas, sendo, portanto, mais suscetível à hidrólise química sob condições mais brandas (SUN; CHENG, 2005).

A Tabela 1 resume as principais características da celulose e hemicelulose. Como mencionado anteriormente, o entendimento destas características é de fundamental importância para a definição das estratégias de aproveitamento das biomassas como matérias-primas para a produção de açúcar e de outras substâncias químicas.

| Tabela 1: Diferenças entre celulose e hemicelulose | |
|--|---|
| Celulose | Hemicelulose |
| Unidades de glicose unidas entre si | Unidades de diferentes pentoses e hexoses ligadas entre si |
| Alto grau de polimerização (1000 a 15000 de unidades de glicose) | Baixo grau de polimerização (60 a 300 unidades de açúcares) |
| Forma arranjo fibroso | Não forma arranjo fibroso |
| Apresenta regiões amorfas e cristalinas | Apresenta somente regiões amorfas |
| É atacada lentamente por ácido inorgânico diluído a quente | É atacada rapidamente por ácido inorgânico diluído a quente |
| É insolúvel em álcalis | É insolúvel em álcalis |

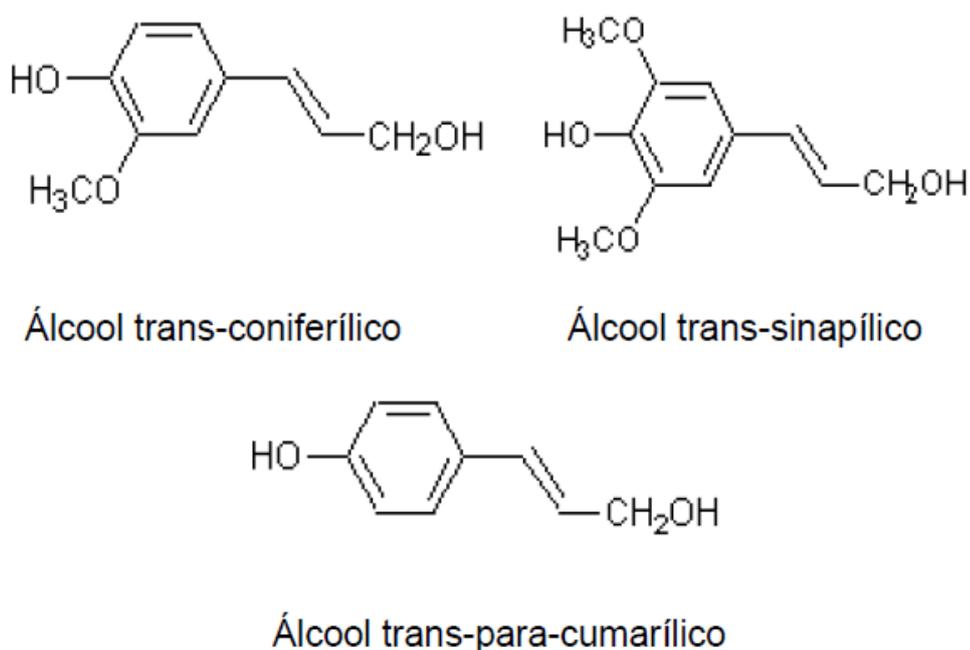
Fonte: Pereira Jr et al. (2008)

2.3.3 Lignina

A lignina representa uma fração de 10% - 30% dos materiais lignocelulósicos. A sua estrutura bioquímica não está relacionada a moléculas simples de açúcar, no entanto, desempenha um papel fundamental para o sucesso da tecnologia de hidrólise, uma vez que a mesma dificulta o acesso à celulose, para conversão desta em açúcar. A estrutura da lignina (Figura 4) é formada principalmente por unidades de fenil-propano unidas por ligações do tipo éter e que estabelecem ligações

cruzadas entre si. Esta macromolécula é formada pela polimerização de três diferentes monômeros: álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (LEMOS, 2001; ARISTIDOU; PENTTILÃ, 2000).

Figura 4: Precursores primários da lignina



Fonte: D'Almeida (1988)

De acordo com Pereira Jr. et al. (2008) a lignina representa um dos maiores estoques de carbono/energia da natureza e é o maior depósito de estruturas químicas aromáticas, constituindo-se em uma fonte potencial de valiosos insumos para a indústria química.

2.3.4 Processos de hidrólise

Para conversão de materiais celulósicos em açúcar, estes são submetidos a processos de hidrólise que podem ser por via química ou biológica, sendo usadas individualmente ou em sinergismo. A hidrólise química utiliza como catalisadores ácidos ou bases para catalise do material, e a biológica faz uso de enzimas (MOREIRA, 2005).

Dentro da hidrólise química a mais comumente utilizada é a hidrólise ácida. Este processo consiste no uso de ácidos (sulfúrico, fosfórico, clorídrico e outros) em meio diluído ou concentrado, sendo o primeiro a altas temperaturas e pressões, com reação muito rápida, não ultrapassando 5 minutos, o que facilita o uso de processos contínuos. Já os processos com ácido concentrado são conduzidos em condições mais brandas, com tempos de reação tipicamente mais longos (RAHMAN, 2007; GÁMES, 2006).

Por sua vez a hidrólise enzimática é uma reação heterogênea catalisada por enzimas como as celulases, que hidrolisam a cadeia de celulose em glicose; a celulose é usada no meio como substrato insolúvel. Para que haja completa hidrólise da celulose é necessária ação combinada de diversas enzimas (celulases/pectinases) (KOVÁCS; SZAKACS; ZACCHI, 2009; SUN; CHENG, 2002).

Dependo do que se pretenda os métodos acima podem ser utilizados de forma combinada, sendo a hidrólise ácida um pré-tratamento, para uma posterior hidrólise enzimática da hemicelulose em hexoses (tendo, como principal monômero a glicose, seguida de manose e galactose) e pentoses (entre estes xilose e alguma arabinose) e celulose em unidades de glicose (GAN, ALLEN, TAYLOR, 2003).

A hidrólise ácida como pré-tratamento também promove a remoção da lignina, reduz a cristalinidade da celulose e aumenta a porosidade do material. Este processo também deve melhorar a formação de açúcares ou habilidade de formação futura da mesma por hidrólise, evitar degradação ou perda de carboidratos, a formação de co-produtos que sejam possíveis inibitórios para a hidrólise subsequente, aliado a viabilidade econômica (SAHA *et al.*, 2005; HENDRIKS, ZEEMAN, 2009; MARGEOT *et al.*, 2009).

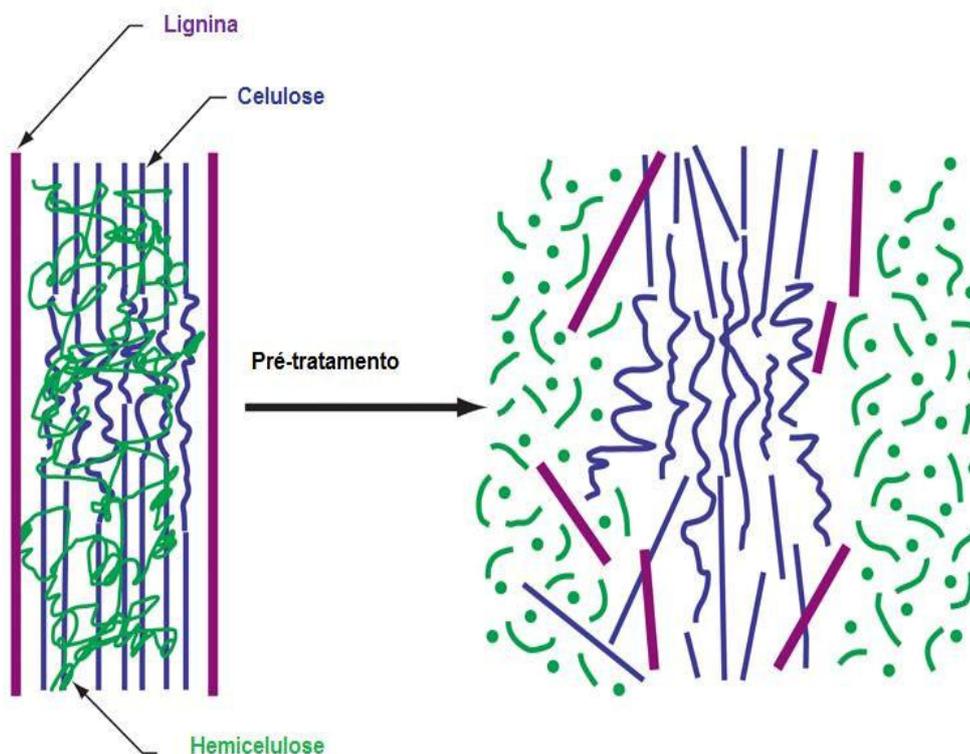
Geralmente, o rendimento da hidrólise enzimática, sem a fase de pré-tratamento é baixo, aproximadamente 20%, enquanto com a utilização de pré-tratamento o rendimento alcança valor superior a 90%. Estudos comprovaram que a limitação dos processos enzimáticos atualmente utilizados para hidrolisar celulose se deve à dificuldade de realizar o pré-tratamento e criar o caminho para que enzima atue sobre o polímero (ARON; PAKULA; PENTTILA, 2005).

2.3.4.1 Hidrólise ácida

Diferentemente do que se pensa, investigações utilizando hidrólise ácida para converter biomassa celulósica em açúcar/etanol têm uma longa história. Esse processo foi iniciado na Alemanha na década de 1940 (FAITH, 1945). Logo após a Segunda Guerra Mundial os Estados Unidos realizaram estudos, em escala piloto, para obtenção de diversos produtos como açúcar, etanol, furfural e leveduras, usando madeira. Anos mais tarde a União Soviética aprimorou a técnica para um grande número de plantas e resíduos agroflorestais e colocou-a em operação em escala comercial (GILBERT; HOBBS; LEVINE, 1952).

No entanto, nas últimas décadas, a hidrólise ácida foi usada primeiramente como meio de pré-tratamento para hidrólise enzimática de biomassa, agindo como agente de quebra e separação de celulose, lignina e hemicelulose como pode ser visto na Figura 5. A justificativa para esse uso são problemas inerentes a decomposição dos açúcares sob condições severas de temperatura e pH baixo, necessárias para hidrólise de celulose (XIANG, 2003).

Figura 5: Representação do pré-tratamento por hidrólise ácida



Fonte: Moreira (2005)

Porém, mesmo com os inconvenientes do processo, pesquisas baseadas nesta tecnologia continuaram. Novos trabalhos têm sido realizados explorando uma larga faixa de condições de reação em termos de temperatura e concentração de ácido (TORGET et al, 1996; SÖDERSTRÖM *et al.*, 2003; IRANMAHBOOB *et al.*, 2002; XIANG, 2003).

Atualmente os processos de hidrólise ácida são classificados em duas categorias: ácido diluído (concentração do ácido inferior a 5% m/v) ou concentrado (concentração do ácido superior a 5% m/v) (PERES DE PAULA, 2009).

A literatura têm demonstrado pesquisas baseadas, principalmente, em hidrólise ácida diluída utilizando os ácidos sulfúrico e clorídrico (XIANG, 2003; GURGEL, 2010). O interesse crescente pela hidrólise ácida diluída é devido suas vantagens econômicas, pois esse processo consiste em baixo consumo de ácido e apresenta menor corrosividade, não necessitando de equipamentos sofisticados, além da pequena quantidade de ácido utilizado tornando desnecessária a recuperação (BADGER, 2002).

Ao se aplicar a hidrólise ácida diluída, há a necessidade do uso de alta temperatura e pressão, a fim de alcançar taxas consideráveis de conversão à glicose. A necessidade de condições drásticas ocorre devido à inacessibilidade aos cristalinios de celulose. No entanto, a natureza da reação limita o rendimento em glicose, não excedendo mais que 60% (XIANG, 2003).

Os processos com ácido concentrado são conduzidos em condições amenas de temperatura e pressão, mas com tempos de reação mais longos (NOGUEIRA, 2008 *apud* GRAF e KOEHLER, 2000). Saeman (1981) observou alto rendimento em glicose empregando ácido concentrado. Isso ocorre porque há intumescimento da celulose causando sua solubilização. Porém, em contraste ao processo com ácido diluído, o processo com ácido concentrado, o custo é relativamente alto devido à quantidade de ácido utilizado e a necessidade de equipamento resistente à corrosão ácida. Além de necessitar de técnicas de recuperação do ácido ou grande quantidade de outras soluções para neutralizar a solução contendo os açúcares (BADGER, 2002).

A Tabela 2 apresenta porcentagens de despolimerização para as hidrólises ácidas diluída, concentrada, e enzimática.

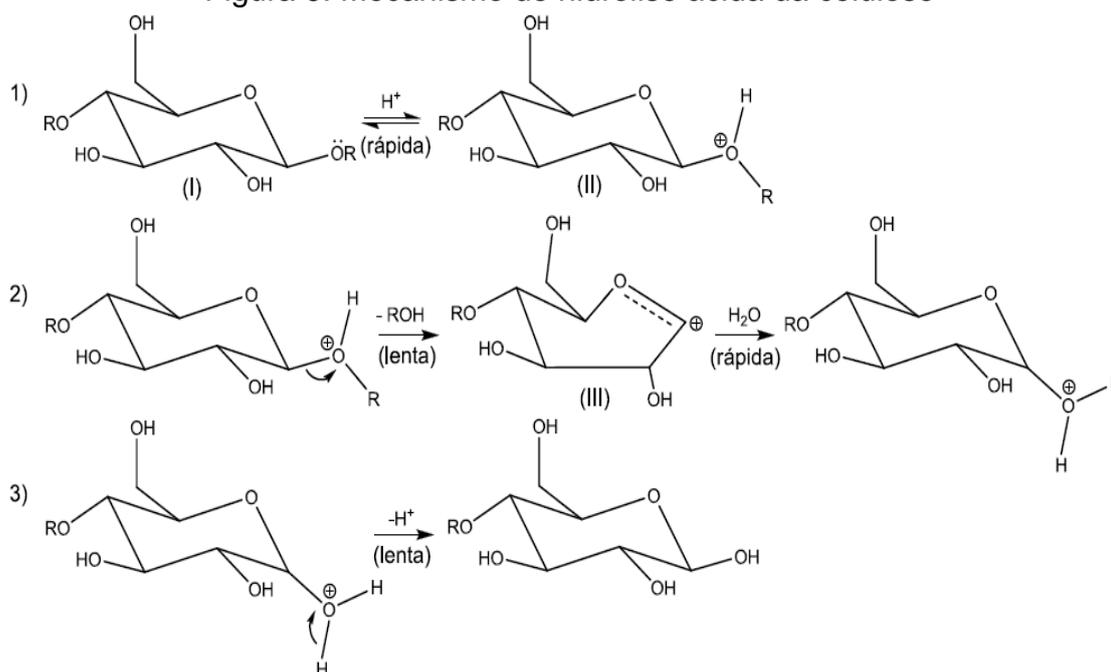
Tabela 2: Rendimento da despolimerização da celulose por diferentes técnicas de hidrólise

| Processo | Insumo | T°C | Tempo | Despolimerização |
|-------------------|--|-------|----------|------------------|
| Ácido diluído | < 1% H ₂ SO ₄ | 215°C | 3 min. | 50 – 70% |
| Ácido concentrado | 30%-70% H ₂ SO ₄ | 40°C | 2-6 min. | 90% |
| Enzimático | Celulase | 50 °C | 1,5 dia | 75 – 95% |

Fonte: Nogueira et al (2008)

Em 1984, investigando o mecanismo de quebra das ligações glicosídicas da celulose através da hidrólise ácida, Fengel e Wegener, sugeriram um mecanismo que ocorre basicamente em três etapas. Como mostra a Figura 6 a primeira etapa começa com próton do catalisador ácido que interage rapidamente com o oxigênio glicosídico que une as unidades de β-D-anidroglicose (I), formando ácido conjugado (II). Na segunda etapa ocorre a quebra da ligação C-O do ácido conjugado com a formação do íon carbônico cíclico que adota uma conformação de meia cadeira (III). Na terceira etapa, uma unidade de β-D-anidroglicose e um próton são liberados após uma rápida adição de água.

Figura 6: Mecanismo de hidrólise ácida da celulose



Fonte: Fengel; Wegener (1984)

2.3.4.2 Fatores que influenciam a hidrólise ácida

Alguns estudos foram realizados com o intuito de esclarecer os princípios de clivagem de ligações glicosídicas catalisada pela rota ácida, os dados cinéticos e o curso geral da conversão em açúcar, chegando-se a conclusão que a reação é influenciada principalmente pelo meio hidrolisante e pelas características do material lignocelulósico (FENGEL; WEGENER, 1984; XIANG, 2003).

O meio hidrolisante pode ser caracterizado pelo tipo de ácido, concentração do ácido, força do ácido, temperatura e pressão.

Os ácidos apresentam características distintas no que diz respeito aos seus valores de força ácida (pK_a) como mostra a Tabela 3. A força hidrolítica, expressa pelo valor de pH e força ácida, exercem grande influencia na quebra das ligações glicosídicas. A temperatura e pressão favorecem a reação, pois aumenta a velocidade de hidrólise em alguma extensão, dependendo do ácido em questão (XIANG, 2003).

Tabela 3: Valores de pK_a para vários ácidos

| Tipo de ácido | pK_a |
|--------------------------------|--------|
| HCl | -6 |
| H ₂ SO ₄ | -3 |
| HNO ₃ | -1,32 |
| H ₃ PO ₄ | 1,96 |
| HCOOH | 3,7 |

Fonte: Fengel; Wegener (1984)

Estudos mostram que a concentração de ácido pode ser o principal fator para formação de açúcares, enquanto que a temperatura apresenta maior impacto sobre a degradação dos mesmos (SAHA *et al.*, 2005; CAMPO *et al.*, 2005).

Para o material lignocelulósico, os fatores importantes são a acessibilidade do ácido, devido à presença de lignina e características da celulose (regiões amorfas e cristalinas).

As reações de hidrólise são bastante complexas, porém o fator limitante no processo não é a cinética da reação, mas sim o acesso das moléculas de

catalisador e de água ao local de reação. Devido associação de celulose com a hemicelulose e a lignina este acesso torna-se difícil. Outro fator é a presença de pontes de hidrogênio entre grupos hidroxílicos de diferentes unidades de glicose na estrutura macromolecular da celulose tornando estas regiões resistentes ao ataque ácido. A hemicelulose é mais suscetível ao ataque químico e pode ser despolimerizada mais facilmente que a celulose. A lignina restringe o acesso à celulose e precisa ser removida anteriormente (ROSSEL *et al.*,2005).

No entanto, altas taxas de reação e altos rendimentos em glicose não são simplesmente alcançados pela remoção de lignina e hemicelulose da matéria-prima lignocelulósica. Esta dificuldade de hidrólise ocorre devido à celulose ser constituída de regiões amorfas (facilmente hidrolisadas) e cristalinas (regiões altamente ordenadas que conferem resistência a quebra). Por isso, processos de hidrólise ácida que rompam a celulose em ambas as regiões são necessários para que ocorra a reação (MILLET; BAKER; SATTER, 1976).

As condições requeridas são relativamente brandas para converter as regiões amorfas, mas condições drásticas são necessárias para afetar as regiões cristalinas que são mais rijas. Isso consiste no maior problema para hidrólise ácida, pois a celulose amorfa é rapidamente hidrolisada a glicose e esta rapidamente degradada, enquanto que a celulose cristalina leva maior tempo para alcançar forma hidrolisada. Portanto, combinações de processos são necessários a fim de aumentar o rendimento de glicose (COWLING; KIRK, 1976; ROSSEL *et al.*,2005).

Outro problema observado pela literatura no processo de hidrólise é que subprodutos da degradação de açúcares e lignina são tóxicos para os microrganismos, quanto se pretende realizar fermentação posterior, inibindo seu metabolismo. Sendo que a matéria-prima e as condições operacionais empregadas na hidrólise formarão tipos diferentes de compostos tóxicos e alterarão sua concentração no caldo hidrolisado (MUSSATTO; ROBERTO, 2004). Por isso, há a necessidade de aperfeiçoar o processo de hidrólise a fim de minimizar a formação de inibidores e potencializar os processos subsequentes.

2.4 POTENCIALIDADES DE NATIVAS DA REGIÃO AMAZÔNICA

2.4.1 Tucumã (*Astrocaryum Vulgare* Mart.)

O tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) também conhecido como tucumã-do-Pará, é uma palmeira amplamente distribuída por toda América do Sul. Podendo ser encontrada na Venezuela, Trinidad, Guianas, Bolívia e na Amazônia brasileira. No Brasil a palmeira é encontrada nos estados do Amazonas, Rondônia, Mato Grosso, Acre e Pará (LIMA et al., 1986; LORENZI *et al.*, 2004).

Essa palmeira é do tipo multicaule, apresentando touceira com 2 a 18 estipes, mas podendo ocorrer em estipe solitário. Um estipe alcançar de 10 a 15 m de altura e com diâmetro variando de 15 a 20 cm e pode produzir até 13 cachos (Figura 7). O caule do tucumanzeiro é coberto por espinhos rígidos e pretos (SHANLEY; MEDINA, 2005).

Figura 7: Palmeira do tucumã



Fonte: Autor

Por ser uma espécie pouco exigente, no diz respeito a solo e água, ocorre em florestas primárias e secundárias, sendo totalmente adaptável a pastagens cultivadas, solos pobres e degradados. Na Região Amazônica é uma espécie amplamente utilizada pela população local, desde as folhas que apresentam fibras de alta resistência, caule, até os frutos (OLIVEIRA, 1998; LORENZI et al. 2004).

De acordo com alguns estudos o tucumazeiro começa a produzir entre 4 e 8 anos, frutificando durante o ano todo, mas apresenta alta produção de dezembro a abril (CALZAVARA, 1968; SHANLEY; MEDINA, 2005).

2.4.1.1 Características do fruto

O tucumazeiro apresenta frutos de forma ovalada ou esférica de coloração amarelo-laranjado (Figura 8). É um fruto de consistência mucilaginosa, oleaginosa, sabor adocicado e aroma característico com semente arredondada (FERRÃO, 1999; LIMA; TRASSATO; COELHO, 1986).

Figura 8: Cacho de tucumã



Fonte: Guedes (2006)

Pesquisas têm demonstrado que o fruto de tucumã apresenta polpa com apreciável valor biológico contendo de 33 a 47,5% de óleo, valores consideráveis em carboidratos (33,16 - 71,03%), proteínas (4,35 – 8,81%) e sais minerais (1,78 – 3,32%) (PESCE, 1941; GUEDES, 2005; BORA et al, 2001; FERNADES et al, 2007). Além de apresentar um grande potencial vitamínico. Seus valores em vitamina A atingem 52000 UI por 100 g, três vezes maior do que a cenoura (LIMA; TRASSATO; COELHO, 1986).

No Pará a exploração da polpa de tucumã e de seus derivados representa uma atividade econômica significativa e crescente no âmbito regional. Atualmente, além do uso da polpa *in natura* para elaboração de suco, licor, doces, picolé, sorvete, geleia, dentre outros; do caroço pode ser produzido de forma artesanal pulseiras e anéis. Ainda se confecciona das folhas, que são muito resistentes,

coberturas de casas, redes de pesca, sacolas, cordas, chapéus e peças de artesanato (OLIVEIRA, 1998; SHANLEY; MEDINA, 2005; SILVA, 1993).

Com pesquisas voltadas para obtenção de biodiesel, tem havido um crescente interesse pelo fruto do tucumã por este apresentar considerável fração lipídica. Há algum tempo somente a polpa era utilizada como fonte lipídica, no entanto, mais recentemente da amêndoa do tucumã vem sendo extraído, com solvente, um óleo cujos ácidos graxos são 90% saturados e de cadeias carbônicas médias e curtas (PANTOJA, 2006).

Portanto, as boas características do óleo, seu alto rendimento, tem favorecido a utilização da polpa e da amêndoa do tucumã para a obtenção do óleo e, posteriormente, a produção do biodiesel (FIGLIUOLO *et al.*, 2004; SILVA, 2008).

A extração do óleo de frutos e sementes pode ser realizada, dentre outras formas, por prensagem mecânica e com solventes derivados de petróleo. Como resíduo do processo de extração por prensagem mecânica, tem-se uma torta ainda com concentrações de óleo que variam entre 5% e 15% (ORDÓÑEZ *et al.*, 2005).

Da extração por prensagem mecânica do óleo contido na polpa do tucumã, é obtida uma torta, sobre a qual poucas informações estão disponíveis. De acordo com Vasconcelos (2009) este resíduo sólido, mesmo após prensagem, ainda apresenta certa quantidade de óleo, dor e cor característicos.

2.4.2 Inajá (*Maximiliana maripa* (Aubl) Mart)

Maximiliana maripa (Aubl.) Mart. é vulgarmente conhecida no Brasil como anajá e inajá; na Venezuela é chamada de cucurito e anajá; cusu, huacava na Bolívia; guichire na Colômbia; inayio no Equador; maripa na Guiana Francesa e Suriname; incham, inaynga no Peru; kokerit-palm na Guiana e aritá pelos Ameríndios (HENDERSON *et al.*, 1995 e LORENZI, 1996).

Esta palmeira apresenta ampla distribuição na floresta tropical no norte da América do Sul, adapta-se em ambientes muito distintos desde áreas abertas, como pastagens e capoeiras, até matas de terra firme; também ocorre à margem de rios, lagos e pântanos herbáceos. Tolerante periodicamente inundados; porém, cresce

melhor em solos bem drenados e com boa iluminação (KAHN, 1992; HENDERSON *et al.*, 1995; MIRANDA *et al.*, 2008).

Segundo Ribeiro *et al.* (1999) a palmeira de inajá apresenta dossel, com estipe solitário e anelado, chegando a 20 metros de altura, folhas inseridas em cinco filas verticais (Figura 9). A floração ocorre entre agosto-dezembro e frutifica de janeiro-julho.

Figura 9: Palmeira de inajá



Fonte: Autor

2.4.2.1 Características do fruto

Os frutos de inajá possuem uma forma cônica composto de uma semente lenhosa e dura de quebrar, de cor amarelo-pardo, de 3 a 4 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro (Figura 10). É recoberto de um epicarpo fibroso, e entre o epicarpo e o caroço, encontra-se uma massa, pouco pastosa, quando o fruto está ainda verde. Nas sementes têm-se amêndoas que variam de 1 a 3 (MOTA; FRANÇA, 2008).

Figura 10: Fruto de inajá



Fonte: Carvalho (2007)

Estes frutos podem ser integralmente aproveitados, pois da polpa obtém-se óleo (37,16%), proteína (14,25%) e água (5,80%), enquanto as amêndoas produzem 59,28% de óleo, 19,25% de proteínas e 5,8% de água, além de outros materiais (Pesce, 1941).

Os frutos são consumidos quase sempre no estado natural ou acompanhados de farinha de mandioca. São utilizados no preparo de mingau com farinha ou amido para pessoas em estado de fraqueza. Ainda da polpa pode ser extraído óleo comestível semelhante ao azeite de dendê, com vantagem para o inajá por apresentar maior rendimento em óleo e menor acidez. As amêndoas também podem fornecer cerca de 60% de óleo (LORENZI et al., 1996; SERRUYA, 1979).

Estudos recentes demonstraram que o óleo da semente de inajá possui potencial alimentício e para a produção de biodiesel (CORRÊA et al. 2005).

Nos altos seringais os frutos são queimados para defumação da borracha. As folhas são empregadas nas coberturas de casas e em paredes de barracos. A espata, rígido-lenhosa, quando seca torna-se fortemente encurvada sendo, assim, aproveitada como acento individual em certas malocas indígenas e fabricação de diversas peças de artesanato. Um excelente palmito pode ser obtido do inajazeiro, no entanto, é muito difícil de ser tirado (DUARTE, 2008).

O fruto de inajá ainda apresenta potencial para servir de matéria-prima para a indústria de cosméticos, de saboarias, alimentícia, ração animal e produção de biodiesel (MIRANDA; RABELO, 2008).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

As tortas do tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart) e inajá (*Maximiliana maripa* (Aubl.) Mart.) foram as matérias-primas base deste estudo, devido estes serem frutos regionais e apresentarem quantidade significativa de resíduos durante o seu beneficiamento.

Os frutos utilizados neste trabalho são oriundos das localidades de Bragança e Cametá, estado do Pará, os quais foram adquiridos no mês de abril do ano de 2011.

3.1.1 Obtenção das tortas

Os frutos do tucumã e do inajá foram levados para o Laboratório de Operações de Separação – LAOS, da Universidade Federal do Pará (UFPA), onde foram lavados, descascados e despolidos, obtendo-se de cada matriz um material constituído de polpa e casca (torta).

Para extração do óleo presente nos frutos os mesmos foram prensados em prensa mecânica tipo “Expeller” (ECIRTEC) de operação manual e em prensa hidráulica (SIWA). Após o processo de extração obteve-se a torta (polpa e casca, e óleo residual).

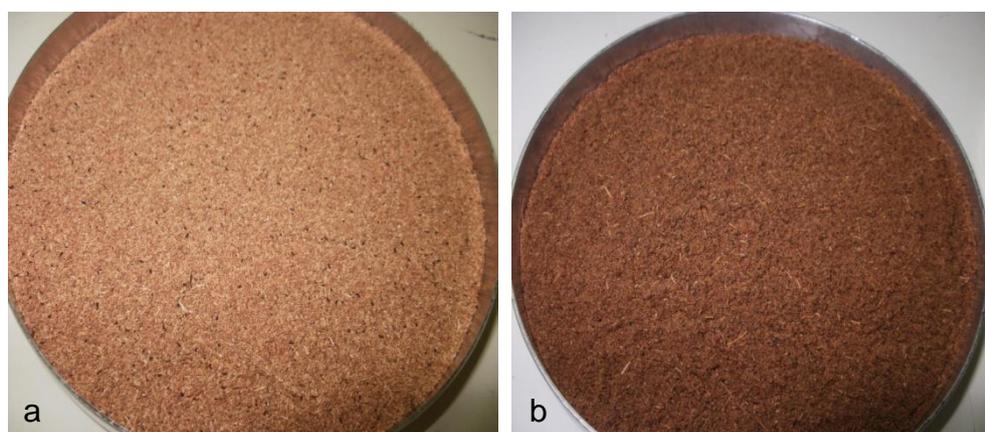
3.1.1.1 Pré-tratamento das tortas

A torta resultante da prensagem foram submetidos aos seguintes procedimentos:

- Moagem: As tortas foram trituradas em um moinho (WILLYE - TE-650) com o intuito de diminuir o tamanho das partículas para facilitar a extração total do óleo que permaneceu nas tortas após prensagem.

- Extração exaustiva do óleo em soxhlet: As tortas trituradas foram submetidas a uma extração exaustiva em soxhlet, utilizando como solvente éter de petróleo (PA), a fim de deixá-la isenta da fração lipídica.
- Trituração: As tortas desengorduradas foram submetidas a uma nova moagem visando uma nova redução do tamanho das partículas, para isto foi utilizado um liquidificador doméstico da marca Eletrolux (Cuisine black). Cada batelada consistia na moagem de 200g de material durante 45 segundos.
- Determinação granulométrica: O material triturado foi submetido à agitação mecânica durante 15 minutos em equipamento de agitador de peneiras do tipo magnético (BERTEL, série 0701) utilizando peneiras série Tyler de 28 a 100 mesh. Aleatoriamente foi selecionado o tamanho do material de trabalho, sendo as partículas que ficaram retidas na peneira de 48 mesh (0,297 mm) como mostra a Figura 11. Em seguida, retirou-se uma alíquota das matérias-primas processadas para caracteriza-las físico-quimicamente e, então, efetuou-se o armazenamento do material em sacos de polietileno de uso comum à temperatura ambiente.

Figura 11: Tortas de tucumã (a) e inajá (b) desengorduradas e trituradas



Fonte: Autor

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Após o pré-tratamento as tortas de tucumã e inajá foram submetidas às análises de umidade, lipídeos, proteínas, cinzas, açúcares e fibras, conforme descrito a seguir:

3.2.1 Umidade

O método determina umidade e materiais (substâncias) voláteis, expressos em porcentagem a partir da perda de massa da amostra. Para a determinação da umidade foi utilizado o método AOAC 931.04 (AOAC, 1997). A amostra foi seca em estufa de recirculação de ar (QUIMIS[®] modelo Q – 314M22) à 105°C até peso constante.

3.2.2 Lipídeos

Os lipídeos foram extraídos e quantificados de acordo com o método AOCS Ba 3-38 (AOCS, 2002), utilizando-se o equipamento soxhlet. Este método determina as substâncias lipídicas extraídas com éter de petróleo. O resultado foi expresso em porcentagem de matéria lipídica em base seca.

3.2.3 Proteínas

O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método Kjeldahl, AOAC 920.152 (AOAC, 1997), utilizando-se fator de multiplicação de 6,25 para a transformação deste em proteína.

3.2.4 Cinzas

A determinação das cinzas foi realizada em mufla à 550°C, segundo metodologia oficial AOAC 940.26 (AOAC, 1997).

3.2.5 Açúcares redutores

A análise dos açúcares redutores presentes nas biomassas foi feita através do método DNS - (ácido 3,5 dinitrosalicílico). Onde as unidades de hexose resultantes (α -D-glucose e β -D-frutose), em meio fortemente alcalino e a quente, formam enedióis que cedem elétrons para reduzir o reagente 3,5-di-nitrosalicílico (de cor amarelo forte) a 3-amino-5-nitro-salicílico (de cor laranja-marrom forte). Cada mol de açúcar redutor presente na solução formará 1 mol de 3-amino-5-nitro salicilato. Portanto, pela determinação da luz absorvida a 540nm pelo 3-amino-5-nitrosalicilato, pode-se determinar a concentração de açúcar redutor presente na solução. O

método foi escolhido devido à sensibilidade da técnica de determinação de açúcar redutor pelo DNS ser de 1-20 μmol de glucose (ZANCAN, 1999).

3.3.5.1 Preparo das soluções

No preparo do reagente DNS, pesaram-se 2,0 g de ácido 3,5 – dinitrosalicílico e dissolveu-se em 50 mL de água destilada (ocorreu dissolução parcial do ácido). Aos poucos foram adicionados 40 mL de solução 2N de NaOH, agitando continuamente, até a dissolução completa do ácido. Em seguida adicionou-se 60 g de sal de Rochelle (Tartarato duplo de sódio e potássio). Dissolveu-se e completou-se o volume até 200 mL. O reagente foi armazenado em vidro âmbar envolvido com papel alumínio (MILLER, 1959 adaptado).

3.3.5.2 Obtenção da curva padrão

Quanto à curva de calibração, os padrões de glicose foram preparados tendo como base solução padrão de 20 g/L de glicose, para obtenção da curva de calibração. A partir da solução padrão, foram preparadas soluções diluídas com concentrações conhecidas, conforme Tabela 4.

Tabela 4: Condições das soluções diluídas

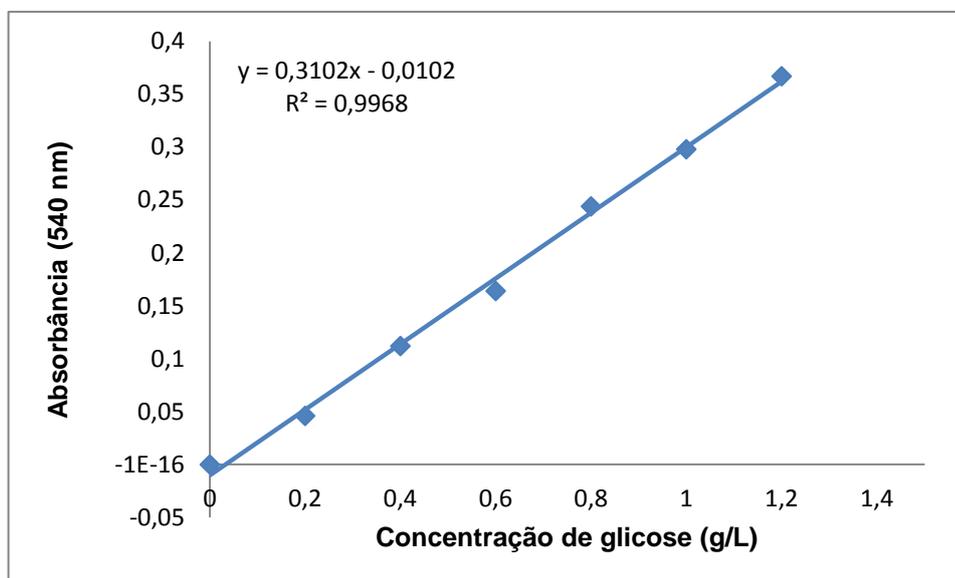
| Solução N ^o | Concentração da solução (g/L) | Fator de diluição |
|------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 1 | 0,2 | 100x |
| 2 | 0,4 | 50x |
| 3 | 0,6 | 33,33x |
| 4 | 0,8 | 25x |
| 5 | 1,0 | 20x |
| 6 | 1,2 | 16,67x |
| 7 | 1,4 | 13,33x |

Fonte: Miller (1959) adaptado com a adição da solução 6 e 7

Em tubos de ensaio com tampa, foram homogeneizados 2,0 mL do reagente DNS e 1,0 mL das amostras-padrão de glicose, levando-se a mistura ao aquecimento a 100°C por 5 minutos, tempo necessário para o desenvolvimento da cor. Na sequência, resfriaram-se as amostras e acrescido 20 mL de água destilada,

e em seguida, analisadas a 540 nm por meio de espectrofotômetro (Genesys 10 S) Montou-se o gráfico da concentração *versus* absorvância para encontrar a equação da curva de calibração de glicose pelo método DNS (Figura 12).

Figura 12: Curva de calibração de glicose pelo método de DNS



3.2.6 Quantificação de Celulose, Hemicelulose e Lignina

As estimativas dos componentes da parede celular foram obtidas pela análise de fibra em detergente neutro (FDN = celulose + lignina + hemicelulose), fibra em detergente ácido (FDA = celulose + lignina) e lignina em detergente ácido conforme metodologias descritas por Van Soeste e Wine (1963).

a) Determinação de Fibra Detergente Neutro

A determinação de fibra em detergente neutro foi realizada pesando-se 1g de amostra seca em cadinho previamente limpo e seco. Após a pesagem das amostras, os cadinhos foram colocados no aparelho Digestor de Fibras (MARCONI® modelo: MA-444CI). Em seguida adicionou-se 100 mL da solução de detergente neutro (SDN) e 50 µL da solução de α -amilase termoestável, aquecendo-se até ebulição em 5-10 minutos, reduzindo a temperatura e adicionando-se três gotas de ácido octanóico para evitar a formação de espuma durante a ebulição. Após 1h de extração, as amostras foram filtradas aplicando-se o vácuo do próprio aparelho. O resíduo desta etapa foi lavado com água quente (90-100°C), deixando as amostras

de submersas em água por dois minutos após agitação. Em seguida, o vácuo foi aplicado para remover a água, sendo a operação repetida quatro vezes. Após a lavagem com água, foram adicionados 40 mL de acetona deixando as amostras embebidas por dois minutos, removendo a acetona com a filtração a vácuo e realizando-se a lavagem com acetona mais uma vez. Após lavagem com acetona, o resíduo foi seco em estufa (105°C) durante uma noite para posterior pesagem. O resíduo obtido foi, então, encaminhado para a etapa de extração de fibra em detergente ácido.

b) Determinação de Fibra Detergente Ácido

O resíduo obtido do item 3.3.2.1 foi submerso em água destilada (por duas horas) sendo a água adicionada em cada cadinho. Em seguida os cadinhos foram novamente colocados no aparelho digestor e a água foi removida pela aplicação de vácuo. À temperatura ambiente, 100 mL da solução de detergente ácido (SDA) foram adicionados, aquecendo-se até ebulição por 5-10 minutos, em seguida a foi temperatura reduzida e adicionadas três gotas de ácido octanóico, para evitar a formação de espuma. As amostras, em ebulição, continuaram com a extração por 60 minutos. Após a extração, a solução de detergente ácido foi removida pela aplicação de vácuo e repetidas as etapas de lavagem do resíduo com água aquecida (90-100°C) e com acetona, levando-se o resíduo para secagem em estufa (105°C) e posterior pesagem. O resíduo obtido desta etapa foi encaminhado para subsequente extração de lignina por detergente ácido.

c) Determinação de Lignina em Detergente Ácido

O resíduo obtido do item 3.3.2.2 foi colocado em contato direto com ácido sulfúrico (72%) durante 1 hora, em um volume necessário para que o resíduo ficasse completamente submerso. O processo foi repetido a cada 1 hora até completar 3 horas com a posterior remoção do ácido pela aplicação de vácuo. Para neutralizar a acidez, foram realizadas lavagens com água destilada quente (cerca de oito vezes), com posterior checagem do pH. Após remoção da água pela aplicação de vácuo, o resíduo obtido foi seco em estufa (105°C) e pesado para ser encaminhado para etapa de mineralização, em mufla (500°C/3h).

Para determinar o teor de fibras detergente neutro, fibras detergente ácido, lignina, celulose e hemicelulose, foram utilizadas as equações 1, 2, 3, 4 e 5.

$$\text{FDN} = \frac{(M_1 - M_4)}{M \frac{\% \text{MS}}{100}} 100 \quad (1)$$

$$\text{FDA} = \frac{(M_2 - M_4)}{M \frac{\% \text{MS}}{100}} 100 \quad (2)$$

$$\text{LDA} = \frac{(M_3 - M_4)}{M \frac{\% \text{MS}}{100}} 100 \quad (3)$$

$$\text{Hemicelulose (\%)} = \text{FDN (\%)} - \text{FDA (\%)} \quad (4)$$

$$\text{Celulose (\%)} = \text{FDA (\%)} - \text{LDA (\%)} \quad (5)$$

Onde:

M_1 : peso do cadinho;

M_1 : peso do cadinho após extração FDN;

M_2 : peso do cadinho após extração FDA;

M_3 : peso do cadinho após extração LDA;

M_4 : peso do cadinho após mineralização;

MS: teor de matéria seca da amostra.

3.4 REACÇÕES DE HIDRÓLISE

3.4.1 Testes preliminares de hidrólise ácida das tortas de tucumã e de inajá

A hidrólise das tortas do tucumã e do inajá foi realizada em recipientes de vidro com capacidade de 175 mL com tampa de metal, como mostra a Figura 13. O catalisador utilizado foi o ácido sulfúrico. Os ensaios realizados obedeceram as seguintes condições: concentração ácido (CA) de 0,25 M e 1,00 M; razão sólido-líquido (RSL) de 1:10 e 1:30 (m/v); temperatura (T) de 100 e 120 °C, e tempo de duração da reação (2:00 h). Os ensaios foram realizados em uma autoclave (PRISMATEC – CS), com capacidade de 80 L.

Figura 13: Hidrólise ácida em potes autoclaváveis



Os estudos da hidrólise ácida das tortas de tucumã e inajá, empregando ácido sulfúrico como catalisador, foram realizados primeiramente em função da temperatura. A concentração do ácido sulfúrico foi mantida em 0,25 M, enquanto foram usadas temperaturas de 100 e 120°C. A razão sólido-líquido também foi inicialmente mantida em 1:10 (m/v). Aproximadamente 5 g de cada torta foram colocados nos vidros juntamente com 50 mL de ácido sulfúrico.

Posteriormente estudos em função da concentração do ácido sulfúrico também foram realizados. Nesses ensaios a concentrações do ácido empregadas foram de 0,25 M e 1,00 M. Sendo mantidos os valores iniciais de T e RSL. Novamente, 5 g de cada torta foram colocados nos vidros juntamente com 50 mL de ácido sulfúrico.

Por último um estudo variando a RSL foi realizado. As razões sólido-líquido empregadas foram de 1:10 e 1:30 (m/v). Sendo utilizadas concentrações de ácido sulfúrico a 0,25 M e 1,00 M. Mantendo-se os valores de temperatura. Aproximadamente 5 g de cada torta foram colocadas nos vidros juntamente com 150 mL de ácido sulfúrico. A Tabela 5 apresenta de formas mais clara as condições de hidrólise para as tortas de tucumã e de inajá tendo como resposta a concentração de açúcares redutores (AR).

Tabela 5: Condições de hidrólise ácida para torta de tucumã e de inajá

| Ensaio | T (°C) | RSL (g/mL) | CA (mol/L) | AR(g/L) |
|--------|--------|------------|------------|-----------------|
| 1 | 100 | 1:10 | 0,25 | AR ₁ |
| 2 | 100 | 1:30 | 0,5 | AR ₂ |
| 3 | 100 | 1:10 | 1,00 | AR ₃ |
| 4 | 100 | 1:30 | 1,00 | AR ₄ |
| 5 | 120 | 1:10 | 0,25 | AR ₅ |
| 6 | 120 | 1:30 | 0,25 | AR ₆ |
| 7 | 120 | 1:10 | 1,00 | AR ₇ |
| 8 | 120 | 1:30 | 1,00 | AR ₈ |

Ao final de cada ensaio o recipiente era resfriado em um banho de água fria e em seguida a solução, que se encontrava no interior do recipiente, era neutralizada utilizando NaOH a 2 N. Os dois procedimentos descritos eram realizados de maneira rápida a fim de cessar o processo de hidrólise. Em seguida as concentrações de açúcares redutores (AR) eram quantificados pelo método DNS de acordo com a equação:

(6)

$$AR = AR_f - AR_0$$

Sendo:

AR_f: Concentração de açúcares redutores final

AR₀: Concentração de açúcares redutores inicial

3.4.1.1 Análise estatística

Para avaliar o efeito da temperatura (T), concentração do ácido (CA) e razão sólido-líquido (RSL) sobre o rendimento em açúcar, os experimentos de hidrólise ácida das tortas de tucumã e de inajá foram realizados de acordo com o planejamento fatorial completo 2³, em duplicata, totalizando 16 corridas experimentais, em ordem aleatória, para cada matéria-prima. A avaliação dos dados experimentais foi feita através da análise de variância (ANOVA) e a estimativa dos efeitos das variáveis independentes.

Para realizar tratamento estatístico foi utilizado o aplicativo Minitab 14 licenciado pelo Laboratório de Sistemas de Informação e Georreferenciamento (LASIG) da UFPA.

3.4.2 Hidrólise ácida das tortas do tucumã e do inajá

A partir dos resultados obtidos do item 3.4.1, onde foram testados valores de temperatura 100 e 120 °C, razão sólido-líquido 1:10 e 1:30 e concentração 0,25 M e 1,00 M para a hidrólise das tortas do tucumã e do inajá, foi aplicada a rotina de planejamento Composto Central buscando ampliar a faixa dos valores das variáveis estudadas, porém mantendo as melhores condições obtidas nos ensaios da hidrólise ácida preliminar.

Devido à impossibilidade de realizar o estudo do comportamento cinético da hidrólise das tortas de tucumã e do inajá em autoclave, devido as constantes retiradas de amostras, o que implica em repetidas e rápidas aberturas do equipamento, os experimentos foram realizados em estufa com circulação de ar (QUIMIS® modelo Q – 314M22) em temperatura de 100 °C, embora os resultados dos ensaios preliminares indicarem que maiores concentrações em açúcar sejam obtidas em temperatura acima de 100 °C.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os valores reais e codificados do Planejamento Composto Central das variáveis para as tortas de tucumã e inajá, respectivamente.

Tabela 6: Valores reais e codificados das variáveis usados na hidrólise ácida da torta de tucumã

| Variáveis | - α | -1 | 0 | 1 | α |
|------------|------------|------|------|------|----------|
| CA (mol/L) | 0,33 | 0,5 | 0,75 | 1,00 | 1,17 |
| T (°C) | 49,8 | 60 | 75 | 90 | 100,2 |
| RSL (g/mL) | 1:6,6 | 1:10 | 1:15 | 1:20 | 1:23,4 |

Tabela 7: Valores reais e codificados das variáveis usados na hidrólise ácida da torta de inajá

| Variáveis | - α | -1 | 0 | 1 | α |
|------------|------------|------|------|------|----------|
| CA (mol/L) | 0,08 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 0,92 |
| T (°C) | 49,8 | 60 | 75 | 90 | 100,2 |
| RSL (g/mL) | 1:6,6 | 1:10 | 1:15 | 1:20 | 1:23,4 |

A Tabela 8 apresenta a matriz do planejamento composto central com valores codificados para ambas as matérias-primas de acordo com os valores reais do planejamento identificados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 8: Matriz codificada do planejamento composto central

| Ensaio | CA (mol/L) | T (°C) | RSL (g/mL) | AR (g/L) |
|--------|------------|--------|------------|------------------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | AR ₁ |
| 2 | 1 | -1 | -1 | AR ₂ |
| 3 | -1 | 1 | -1 | AR ₃ |
| 4 | 1 | 1 | -1 | AR ₄ |
| 5 | -1 | -1 | 1 | AR ₅ |
| 6 | 1 | -1 | 1 | AR ₆ |
| 7 | -1 | 1 | 1 | AR ₇ |
| 8 | 1 | 1 | 1 | AR ₈ |
| 9 | -1,68 | 0 | 0 | AR ₉ |
| 10 | 1,68 | 0 | 0 | AR ₁₀ |
| 11 | 0 | -1,68 | 0 | AR ₁₁ |
| 12 | 0 | 1,68 | 0 | AR ₁₂ |
| 13 | 0 | 0 | -1,68 | AR ₁₃ |
| 14 | 0 | 0 | 1,68 | AR ₁₄ |
| 15 | 0 | 0 | 0 | AR ₁₅ |
| 16 | 0 | 0 | 0 | AR ₁₆ |

O procedimento experimental de hidrólise ocorreu em recipientes de vidro com tampa de rosca o catalisador (H₂SO₄) foi submetido ao aquecimento até alcançar a temperatura de reação, onde em seguida a amostra era adicionada ao meio respeitando as proporções de cada ensaio de acordo com as Tabelas 6 e 7.

Com auxílio de uma pipeta graduada eram retirados 3 mL do meio a cada 10 minutos de reação em um tempo total de 120 minutos. Posteriormente, o material coletado era resfriado em banho de gelo, neutralizado com NaOH 2N e centrifugado a 3.000 rpm durante 20 min. Em seguida os valores de AR eram quantificados pelo

método DNS medidos em g/L e subtraídos dos valores iniciais de AR de cada matéria-prima.

A variável dependente AR representa a média entre os 12 pontos analisados durante a cinética da hidrólise, sendo que cada valor foi calculado de acordo com a equação 6.

3.4.2.1 Tratamento estatístico

A análise estatística foi feita usando novamente o aplicativo Minitab 14. Foi verificada a influência das variáveis estudadas (T, CA, RSL) sobre os valores da variável resposta (AR) do processo, buscando definir as faixas ótimas de operação, ou seja, faixas que maximizem a resposta.

Os resultados foram avaliados através da análise de variância (ANOVA) e os efeitos e coeficientes de regressão foram estimados.

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

Para a análise MEV foram selecionadas quatro amostras sendo torta de tucumã e torta de inajá antes e após a hidrólise. Para o material hidrolisado, foram selecionadas as matrizes resultantes dos experimentos que proporcionaram os melhores rendimentos em açúcar. Os materiais hidrolisados foram secos em estufa a 105 °C por 6 horas e em seguida submetidos à MEV a fim de observar a ação do ácido sobre as fibras de tucumã e inajá.

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV do Instituto de Geociências da UFPA e o equipamento utilizado foi um MEV modelo LEO-1430. As amostras foram metalizadas com platina e o tempo de recobrimento foi de 2,0 minutos. As condições de análises para as imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons = 90 μ A, voltagem de aceleração constante = 10 kv, distância de trabalho = 15 mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Os resultados da caracterização físico-química das tortas de tucumã e inajá são representados na Tabela 9.

Tabela 9: Características físico-químicas das tortas de tucumã e inajá

| | Tucumã | Inajá |
|------------------------|--------------|--------------|
| Umidade | 8,92 ± 0,05 | 11,56 ± 0,03 |
| Lipídeos | 0,45 ± 0,01 | 2,78 ± 0,13 |
| Proteínas | 6,52 ± 0,11 | 5,14 ± 0,10 |
| Cinzas | 4,57 ± 0,01 | 4,37 ± 0,03 |
| Fibras insolúveis | 41,35 ± 0,46 | 43,66 ± 0,91 |
| Teor de açúcar inicial | 5,89 ± 0,01 | 2,31 ± 0,01 |

* as características foram medidas em percentagem da matéria-prima calculadas em base seca

Os dados apresentados como resultado das análises de umidade mostram materiais com pouca umidade o que pode representar uma boa estabilidade frente às degradações impostas pelo meio. Quanto aos valores de lipídeos residuais as matérias-primas apresentaram teores mínimos de 0,45% para a torta de tucumã e 2,78% para a torta inajá.

A composição mostrada na Tabela 9 para os valores de proteína apresenta a média de 6,52% e 5,14% para as tortas em análise. Este resultado pode ser considerado relevante se considerarmos a importância desse macronutriente para constituição e reconstituição humana. Em paralelo têm-se relevantes resultados mostrados para os resíduos minerais fixos com médias de 4,57% e 4,37% respectivamente para tucumã e inajá.

As análises mostraram que os teores de açúcares iniciais nas tortas de tucumã e inajá foram em média de 5,89% e 2,31%, respectivamente. O conhecimento desses dados é de grande relevância para verificar os valores de fato produzidos pela hidrólise, além de avaliar possibilidade de aplicar o processo de hidrólise, haja vista que materiais que apresentam valores consideráveis em açúcares tornam-se inviáveis para o emprego de tal procedimento.

Os resultados apresentados pela caracterização físico-química das tortas de tucumã e inajá mostram que esses materiais são ricos em fibras insolúveis, com teores médios de 41,31% e 43,66%, respectivamente. Esses elementos indicam que as matérias-primas estudadas podem ser aplicadas a bioprocessos, pois contêm uma das características comum aos materiais lignocelulósicos que é ser fonte de fibras insolúveis (LEE, 1997).

Os materiais lignocelulósicos são compostos basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, em diferentes concentrações, dependendo do material analisado. A Tabela 10 apresenta o perfil lignocelulósico das tortas de tucumã e inajá calculados a partir do valor médio de fibras insolúveis totais.

Tabela 10: Perfil lignocelulósico das tortas de tucumã e inajá

| Componente (%) | Tucumã | Inajá |
|----------------|--------|-------|
| Celulose | 45,22 | 58,63 |
| Hemicelulose | 31,78 | 15,35 |
| Lignina | 23,00 | 26,02 |

A partir dos dados da Tabela 10 pode-se afirmar que as tortas do tucumã e do inajá apresentam considerável potencial lignocelulósico, haja vista possuírem em sua composição teores expressivos de celulose e hemicelulose, pois são estas frações que contêm açúcares fermentescíveis (GAN; ALLEN; TAYLOR, 2003). Ambas as tortas apresentam valores superiores de celulose quando comparados com outros materiais lignocelulósicos muito analisados e estudados (Tabela 11).

Tabela 11: Composição química parcial de alguns materiais lignocelulósicos

| Material lignocelulósico | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) | Referências |
|--------------------------|--------------|------------------|-------------|-------------------------|
| Sabugo de milho | 31,7 | 34,7 | 20,3 | Cruz et al (2000) |
| Bagaço de cana | 46,86 | 26,4 | 25,2 | Canilha et al (2007) |
| Palha de arroz | 43,5 | 27,50 | 26,27 | Mussato; Roberto (2002) |
| Palha de trigo | 33,8 | 31,8 | 20,1 | Tamanini; Haully (2004) |
| Palha de sorgo | 34,0 | 44,0 | 20,0 | Herrera et al (2004) |
| Casca de aveia | 30,5 | 28,6 | 23,1 | Felipe et al (2003) |

Os teores de celulose nas tortas do tucumã e inajá são, respectivamente, similares e superiores aos encontrados por Canilha et al (2007) ao analisar bagaço de cana *in natura*, material este já estudado em bioprocessos. Quando comparados ao sabugo de milho, palha de trigo e casca de aveia vê-se a superioridade de celulose presente em ambas às tortas.

Para hemicelulose o valor encontrado na torta do tucumã é próximo aos dados da literatura para materiais lignocelulósicos como palha de trigo e sabugo de milho. Diferentemente, da torta do inajá que apresentou valor inferior aos observados na literatura para diversos materiais como mostrados na Tabela 11 (PIETROBON, 2008; CANILHA et al, 2007; ROSSEL, 2006). Esta fração sofre hidrólise mais facilmente devido a sua natureza amorfa e ramificada (HAMELINCK; HOOIJDONK; FAAIJ, 2005).

Quanto à lignina os valores de ambos os materiais estão dentro dos padrões encontrados na literatura para cana-de-açúcar, que variam entre 20-30% (CANILHA et al, 2007; RABELO, 2007; ROSSEL, 2006). Resaltando que a torta de tucumã teve uma pequena diferença, de aproximadamente, 3% a menos que a torta de inajá. Outros resíduos que vem sendo empregado com sucesso em processos de hidrólise como bagaço de malte, palha de arroz e palha de trigo possuem em torno de 27%, 26,27% e 20,1% de lignina, respectivamente (MUSSATO; ROBERTO, 2005; SUN et al, 2005).

Um possível problema gerado por teores elevados de lignina em um resíduo lignocelulósico esta relacionada à barreira imposta pelo envoltório da macromolécula dificultando o acesso do ácido a celulose e hemicelulose. Além da formação de compostos fenólicos, oriundos da degradação da mesma, os quais agem como inibidores da reação (LEMOS, 2001; CANILHA et al, 2010).

Por esses resultados, pode-se verificar que ambos os materiais estudados são fontes atrativas de material lignocelulósico. Apresentando um alto valor de celulose, e valores consideráveis de hemicelulose e lignina, tornando-os promissores para a exploração dessas macromoléculas. Há necessidade, agora, de serem exploradas rotas tecnológicas que levem à separação e aproveitamento máximo desses materiais.

O perfil lignocelulósico das tortas de tucumã e de inajá foi comparado com os materiais como bagaço de cana, palha de arroz e outros devido a literatura não apresentar matrizes similares aos materiais utilizados neste trabalho (torta).

4.2 REAÇÕES DE HIDRÓLISE

4.2.1 Avaliação dos testes preliminares

4.2.1.1 Avaliação da hidrólise ácida preliminar da torta de tucumã

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados dos experimentos de hidrólise ácida da torta de tucumã com relação à concentração de açúcares redutores calculados a partir da equação 6.

Tabela 12: Concentração de açúcar redutor resultante do processo de hidrólise para a torta de tucumã

| Ensaios | T (°C) | RSL (g/mL) | CA (mol/L) | AR (g/L) |
|---------|--------|------------|------------|----------|
| 1 | 100 | 1:10 | 0,25 | -0,13 |
| 2 | 100 | 1:30 | 0,25 | -2,82 |
| 3 | 100 | 1:10 | 1,00 | 1,64 |
| 4 | 100 | 1:30 | 1,00 | -3,45 |
| 5 | 120 | 1:10 | 0,25 | -0,13 |
| 6 | 120 | 1:30 | 0,25 | -1,83 |
| 7 | 120 | 1:10 | 1,00 | 3,41 |
| 8 | 120 | 1:30 | 1,00 | -3,59 |

Os resultados dos testes preliminares analisá-los estatisticamente a fim de avaliar os efeitos de cada variável sobre a reação de hidrólise (Tabela 13). Considerando que $\alpha = 0,05$ (5%) (que é o nível de significância adotado) observa-se que somente a variável RSL possui efeito significativo e, portanto, sendo necessário somente incluir este termo no modelo para determinar os açúcares redutores (AR), isto é:

$$AR = -0,585 \times RSL \quad (7)$$

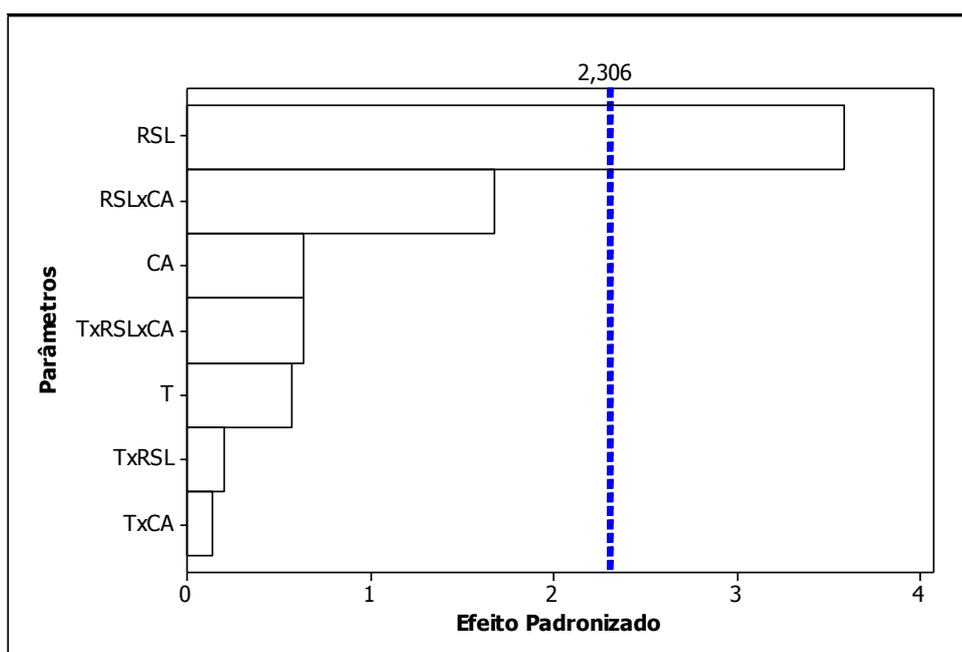
Tabela 13: Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão das variáveis de resposta AR para a torta do tucumã

| Parâmetros | Efeitos | Coeficiente | t_{st} | p |
|------------|---------|-------------|----------|-------|
| Constante | | 8,078 | -1,500 | 0,171 |
| T | 0,655 | -0,079 | 0,570 | 0,584 |
| RSL | -4,118 | -0,585 | -3,580 | 0,007 |
| CA | 0,730 | -17,530 | 0,640 | 0,543 |
| T*RSL | -0,230 | 0,005 | -0,200 | 0,846 |
| T*CA | 0,157 | 0,215 | 0,140 | 0,894 |
| RSL*CA | -1,930 | 0,810 | -1,680 | 0,132 |
| T*RSL*CA | -0,728 | -0,010 | -0,630 | 0,544 |

Nota: DP= 2,29790 R-Sq = 67,81%

Na Figura 14 têm-se o gráfico de Pareto que ilustra em ordem de significância as variáveis que apresentam efeito significativo no intervalo estudado, sendo confirmado pelo gráfico de probabilidade Apêndice A. As variáveis cujas barras estiverem acima da linha azul pontilhada são os termos significantes, para o valor α definido.

Figura 14: Gráfico de Pareto para torta de Tucumã

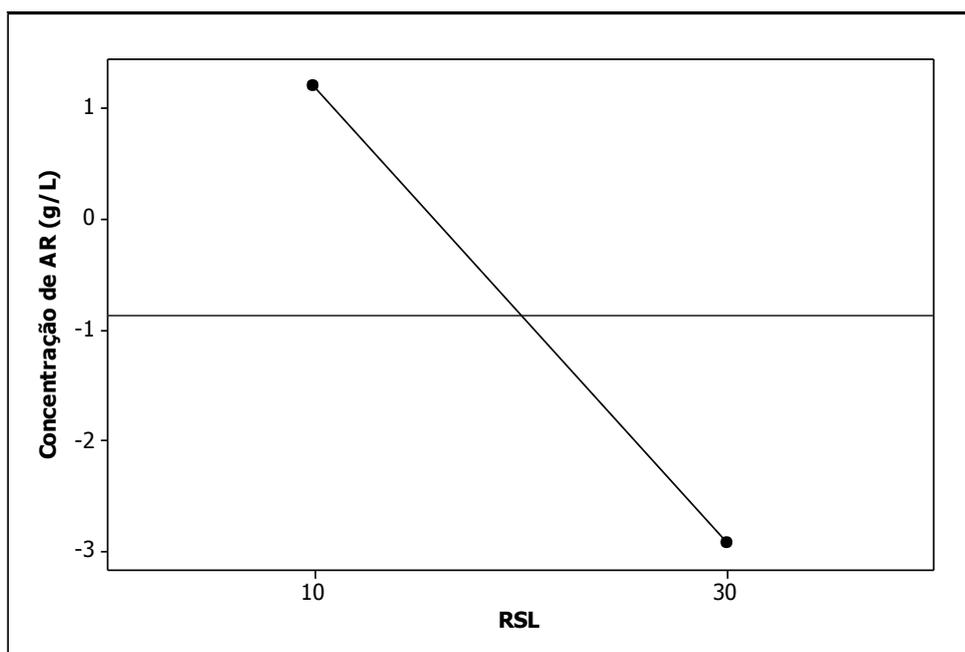


Aqui se observa claramente que a RSL é o principal fator (para as condições estudadas) que influencia significativamente na conversão do material lignocelulósico em açúcares. Além disso, as interações duplas e triplas entre as variáveis testadas não influenciam significativamente na resposta em açúcares.

Alguns estudos apontaram que a RSL influencia diretamente na reação de hidrólise, pois proporciona em determinados casos o favorecimento da reação, quando atua como forma de equilibrar o meio reacional pelo contato do ácido e amostra de forma proporcional, ou a degradação dos açúcares, quando a proporção permite saturar o meio com ácido e este degrada os açúcares já formados (XIANG et al, 2003; QUEIROGA, 2008). Ao realizar hidrólise de bagaço de cana-de-açúcar, utilizando razões sólido-líquido 1:10, 1:15, 1:20 e 1:30, Gurgel (2010) constatou que a utilização de RSL menores favorecem o processo de hidrólise e preservação da glicose formada.

Na Figura 15 tem-se o gráfico de efeitos que demonstra em que nível da variável estudada se obtém os melhores resultados. Neste caso é observado que as maiores concentrações de açúcares são produzidas quando RSL está no seu nível baixo, isto é, 1:10, confirmando o comportamento proposto pela literatura.

Figura 15: Gráfico de efeitos principais para torta de tucumã



4.2.1.2 Avaliação hidrólise ácida preliminar da torta de inajá

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados obtidos da hidrólise ácida da torta de inajá, onde se observa o a concentração média de AR produzido em cada ensaio. Na torta de inajá foram utilizadas as mesmas condições de T, RSL e CA usadas para hidrolisar a torta do tucumã.

Tabela 14: Concentração de açúcar redutor resultante do processo de hidrólise ácida da torta de inajá

| Ensaio | T (°C) | RSL (g/mL) | CA (mol/L) | AR (g/L) |
|--------|--------|------------|------------|--------------|
| 1 | 100 | 1:10 | 0,25 | 6,27 ± 1,13 |
| 2 | 100 | 1:30 | 0,25 | 1,83 ± 0,56 |
| 3 | 100 | 1:10 | 1,00 | 4,17 ± 2,58 |
| 4 | 100 | 1:30 | 1,00 | -0,27 ± 1,70 |
| 5 | 120 | 1:10 | 0,25 | 7,64 ± 0,89 |
| 6 | 120 | 1:30 | 0,25 | 3,11 ± 0,07 |
| 7 | 120 | 1:10 | 1,00 | 2,35 ± 2,05 |
| 8 | 120 | 1:30 | 1,00 | 3,45 ± 1,69 |

Os resultados analisados estatisticamente a fim avaliar os efeitos de cada variável sobre a reação de hidrólise. Considerando que $\alpha = 0.06$ (6%) – que é o nível de significância adotado – observa-se na Tabela 15 que além da variável RSL a CA também se mostrou com efeito significativo e, portanto, sendo necessário incluir estas duas variáveis no modelo para determinar os açúcares redutores (AR) conforme a equação:

$$AR = -16,288 + 0,522 \times RSL + 45,150 \times CA \quad (7)$$

Tabela 15: Estimativa dos efeitos e coeficiente de regressão das variáveis de resposta AR para a torta do inajá

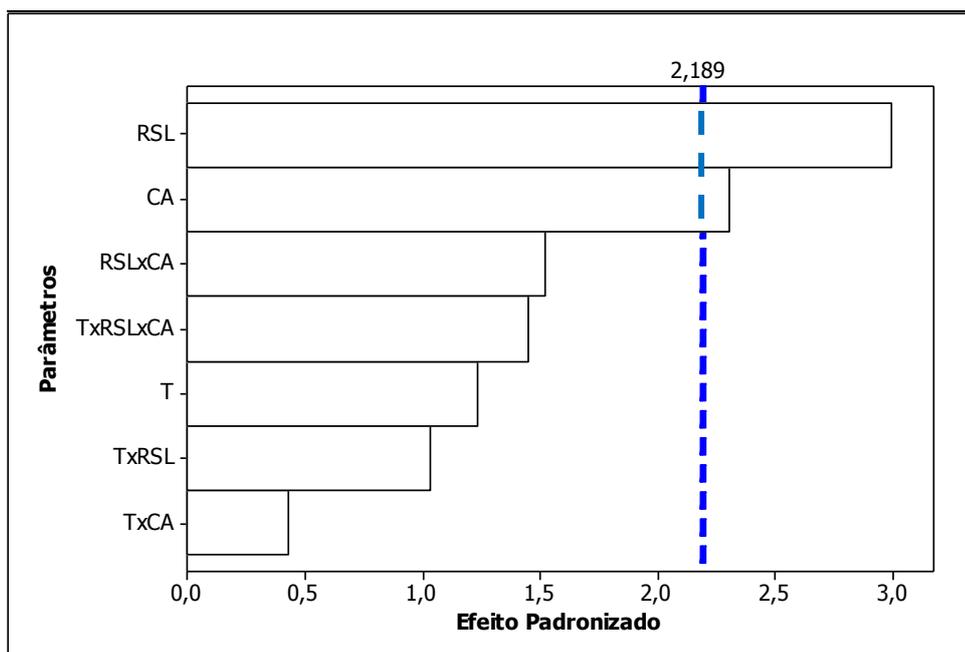
| Parâmetro | Efeitos | Coeficiente | t _{st} | p |
|-------------|---------|-------------|-----------------|-------|
| Coeficiente | | -16,288 | 6,85 | 0,000 |
| T | 1,336 | 0,255 | 1,23 | 0,252 |
| RSL | -3,239 | 0,522 | -2,99 | 0,017 |
| CA | -2,491 | 45,150 | -2,30 | 0,050 |
| T*RSL | 1,121 | -0,007 | 1,04 | 0,330 |
| T*CA | -0,466 | -0,481 | -0,43 | 0,678 |
| RSL*CA | 1,644 | -2,082 | 1,52 | 0,167 |
| T*RSL*CA | 1,569 | 0,021 | 1,45 | 0,185 |

Xiang et al (2003a; 2003b) ao empregarem as RSL 1:10 e 1:20 nos seus experimentos de hidrólise com H₂SO₄ a 0,07% em bagaço de cana, observaram que quando se dobrava o valores da RSL de 1:10 para 1:20 a reação ocorria mais rapidamente, porém a taxa de degradação da glicose liberada na solução também aumentava.

Dados da literatura apontam que a partir de determinadas concentrações de ácido no meio reacional, esta variável passa a ser o principal termo de influência na formação e degradação de açúcares. Isso porque a força do ácido quebra as ligações de H da celulose liberando a glicose para o meio, no entanto, também degrada a mesma no decorrer da reação (XIANG, 2002; SAHA et al , 2005; CAMPOS et al 2005; GURGEL, 2010). Por isso técnicas recentes vêm sendo utilizadas como a hidrolise ácida extra-diluídas (ELA) que faz uso de temperaturas elevadas com intuito de preservar a glicose produzida (GURGEL, 2010).

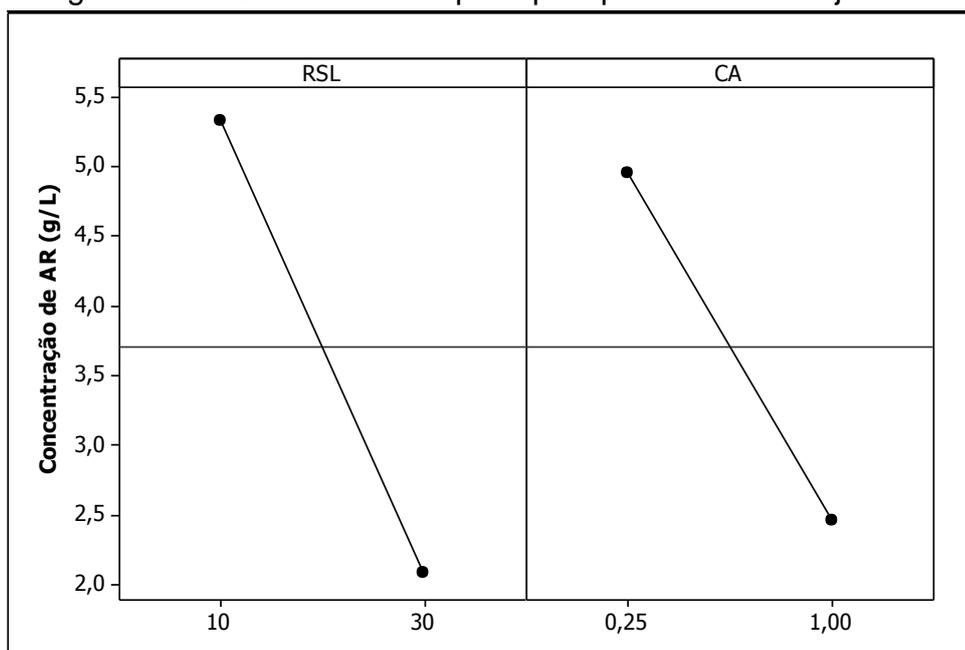
Na Figura 16, gráfico de Pareto, é observado em ordem de significância as variáveis que apresentaram efeito na reação de hidrólise ácida da torta de inajá, sendo confirmado pelo gráfico de probabilidade normal no Apêndice B. As variáveis cujas barras estiverem acima da linha azul pontilhada são significativas para o valor α definido (0,06%).

Figura 16: Gráfico de Pareto para torta de inajá



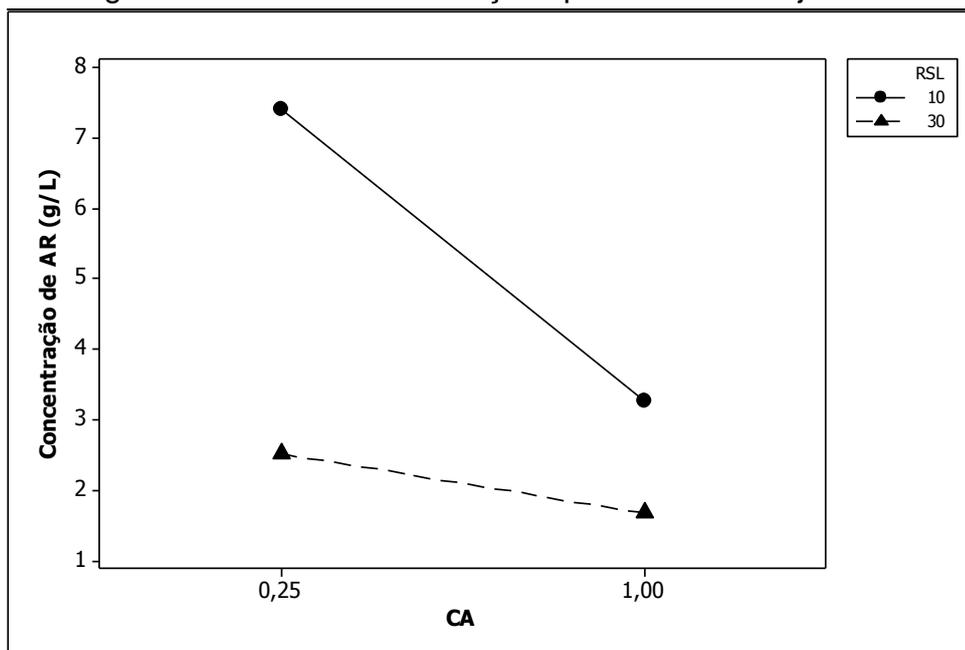
Na Figura 17, gráfico dos efeitos principais, vê-se que ambos os fatores (RSL e CA) melhoram os resultados de AR quando estão no seu nível baixo, isto é, 1:10 e 0.25 M, respectivamente. Resultados semelhante aos da literatura (BARACHO et al, 2009).

Figura 17: Gráfico de efeitos principais para torta de inajá



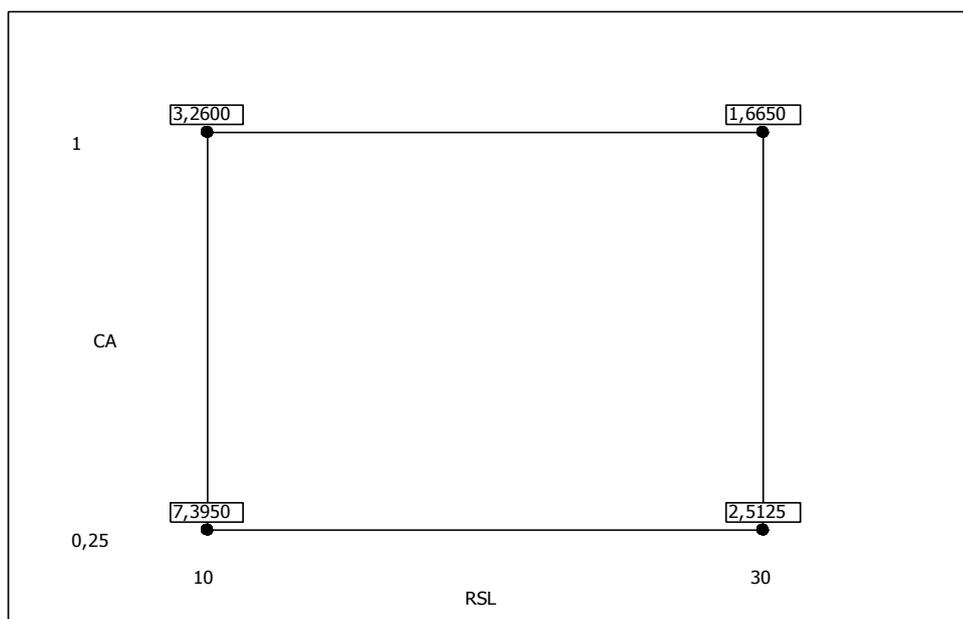
Foram testadas as interações duplas e triplas para verificar se o efeito de uma variável interfere no comportamento de outra variável. Através da Figura 18, vê-se que existe interação entre as duas variáveis que apresentaram efeito significativo na reação (RSL e CA), já que as linhas não são paralelas, ou seja, o efeito de RSL muda, dependendo do nível escolhido para CA e vice-versa.

Figura 18: Gráfico das Interações para torta de inajá



A representação geométrica do planejamento, mostrada na Figura 19, é um quadrado, já que o planejamento possui dois fatores significativos. Neste gráfico, confirma-se que a RSL e CA devem estar nos seus níveis baixos para aumentar a concentração de AR, já que o vértice do quadrado é o maior valor (7,3950 g/L) é aquele cujo valor de RSL é 1:10 e 0.25 M de CA.

Figura 19: Gráfico da geometria do planejamento para torta de inajá



4.2.2 Avaliação da hidrólise ácida das tortas de tucumã através do planejamento central composto

4.2.2.1 Hidrólise ácida das tortas de tucumã

Os resultados do estudo cinético da hidrólise ácida da torta do tucumã, realizados para definição da melhor concentração média de açúcares redutores (AR) para cada ensaio do processo, são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Matriz de experimentos cinéticos da hidrólise ácida da torta de tucumã

| Ensaio | CA (mol/L) | T (°C) | RSL (g/mL) | AR (g/L) |
|--------|------------|--------|------------|----------|
| 1 | 0,5 | 60 | 1:10 | 2,78 |
| 2 | 1,0 | 60 | 1:10 | 0,77 |
| 3 | 0,5 | 90 | 1:10 | 8,17 |
| 4 | 1,0 | 90 | 1:10 | 6,47 |
| 5 | 0,5 | 60 | 1:20 | -1,22 |
| 6 | 1,0 | 60 | 1:20 | -1,77 |
| 7 | 0,5 | 90 | 1:20 | 3,79 |
| 8 | 1,0 | 90 | 1:20 | 2,60 |
| 9 | 0,33 | 75 | 1:15 | 2,80 |
| 10 | 1,17 | 75 | 1:15 | 2,44 |
| 11 | 0,75 | 49,8 | 1:15 | -0,59 |
| 12 | 0,75 | 100,2 | 1:15 | 6,39 |
| 13 | 0,75 | 75 | 1:6,6 | 9,45 |
| 14 | 0,75 | 75 | 1:23,4 | -0,77 |
| 15 | 0,75 | 75 | 1:15 | 2,71 |
| 16 | 0,75 | 75 | 1:15 | 3,16 |

Os valores absolutos de todos os ensaios estão no gráfico apresentado no Apêndice C.

Com os resultados obtidos a partir da matriz de experimentos (Tabela 16), foi realizada uma análise estatística utilizando o aplicativo Minitab 14 para estimar os coeficientes de cada parâmetro como pode ser visto na Tabela 17. Nesta tabela a última coluna apresenta o valor do nível descritivo (p) para cada variável, o qual é calculado através do Teste de Student (t_{st}), com base no qual se determina se a variável estudada é significativa ou não. Observando os valores obtidos, considerando que $\alpha = 0,05$ (5%) (que é o nível de significância adotado), vê-se que as variáveis, temperatura, RSL e RSL² são significativas e, portanto, sendo necessário incluir somente estas variáveis no modelo para determinar a concentração de AR. Para obter o modelo para AR, utilizam-se os valores de coeficiente, para cada variável correspondente, isto é:

$$AR = 0,311 \times T - 0,830 \times RSL + 1,014 \times RSL^2 \quad (8)$$

Tabela 17: Estatísticas resultantes do planejamento fatorial composto para torta de tucumã

| Parâmetro | Coefficiente | t_{st} | p |
|------------------|--------------|----------|----------------------|
| Coefficiente | -4,971 | -0,875 | 0,3830 ^{*1} |
| CA | 2,200 | 0,464 | 0,6430 ^{*1} |
| T | 0,311 | 3,109 | 0,0020 |
| RSL | -0,830 | -3,502 | 0,0010 |
| CA ² | -4,071 | -1,871 | 0,0630 ^{*1} |
| T ² | -0,001 | -1,130 | 0,2600 ^{*1} |
| RSL ² | 0,014 | 2,615 | 0,0100 |
| CA*T | -0,011 | -0,285 | 0,7760 ^{*1} |
| CA*RSL | 0,198 | 1,690 | 0,0930 ^{*1} |
| T*RSL | -0,003 | -1,457 | 0,1470 ^{*1} |

Nota: ^{*1} Não significativo a 5%; S = 1,433 e R² = 82,70%

R² é uma medida da proporção da variação total explicada pela variação devida aos termos. Neste caso, 82,70%, da variação de AR é explicada pela variação dos parâmetros.

Tem-se na Tabela 18 a análise de variância, onde são testados o modelo de regressão e seus termos lineares, quadráticos e as interações para a concentração de AR. A última coluna é o valor do nível descritivo (p) para cada parâmetro, com

base no qual se decide se de determinado termo é significativo ou não. Observando os valores obtidos e considerando que $\alpha = 0,05$ (5%) (que é o nível de significância adotado), vê-se o modelo regressão e seus termos lineares, quadráticos a concentração de AR são significativos e as interações não se mostraram significantes para o modelo.

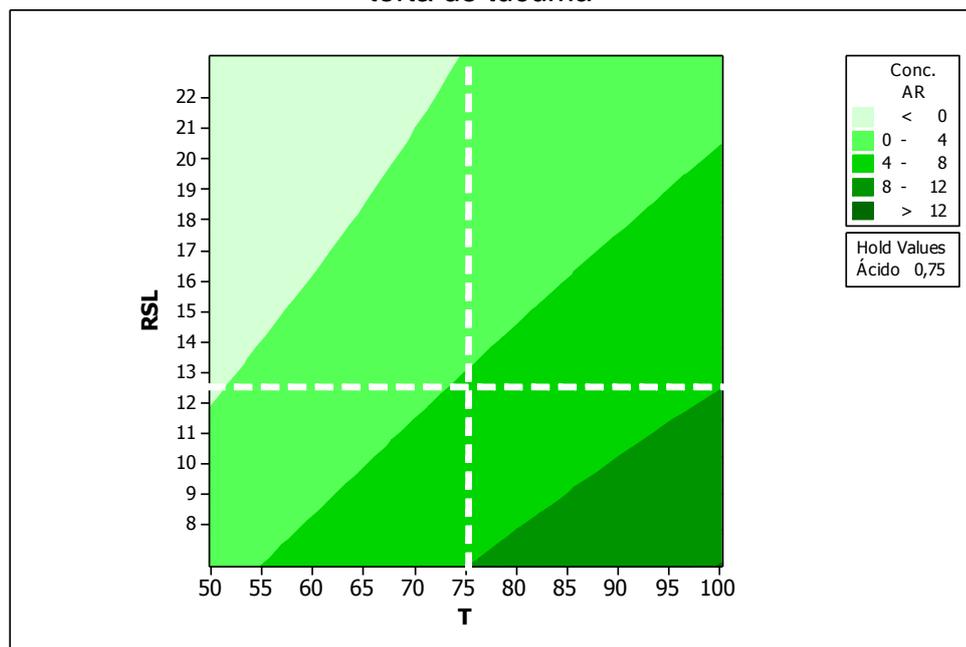
Tabela 18: Análise de variância para resposta AR para torta de tucumã

| Causas de Variação | G. L | S. Q | Q. M | F | <i>p</i> |
|--------------------|------|---------|---------|--------|----------|
| Regressão | 9 | 1894,75 | 210,528 | 102,46 | 0,0000 |
| Linear | 3 | 80,79 | 26,931 | 13,11 | 0,0000 |
| Quadrático | 3 | 41,10 | 13,700 | 6,67 | 0,0000 |
| Interação | 3 | 10,40 | 3,466 | 1,69 | 0,1710 |
| Resíduo | 182 | 373,95 | 2,055 | | |
| Falta de Ajuste | 5 | 94,21 | 18,842 | 11,92 | 0,0000 |
| Erro Puro | 177 | 279,74 | 1,580 | | |
| Total | 191 | 2268,7 | | | |

No Apêndice D são mostrados os resultados dos testes experimentais que apresentaram falta de ajuste, indicando que o modelo experimental precisa ser melhorado.

A Figura 20 mostra a representação em forma de superfície de resposta bidimensional do planejamento que apresenta a faixa de processo que foi favorável à conversão do material em AR. Nesta figura, observa-se que a maior concentração de AR ocorre quando a temperatura de processo é elevada a valores próximos de 100 °C. Além disso, pode ver que os valores máximos de AR são alcançados quando RSL está entre 1:7 e 1:12,5. Faixa semelhante à encontrada por Baracho et al (2009) ao hidrolisar palma forrageira com H₂SO₄ (2, 5 e 8%) em T entre 90 e 120 °C nas RSL 1:8 a 1:15

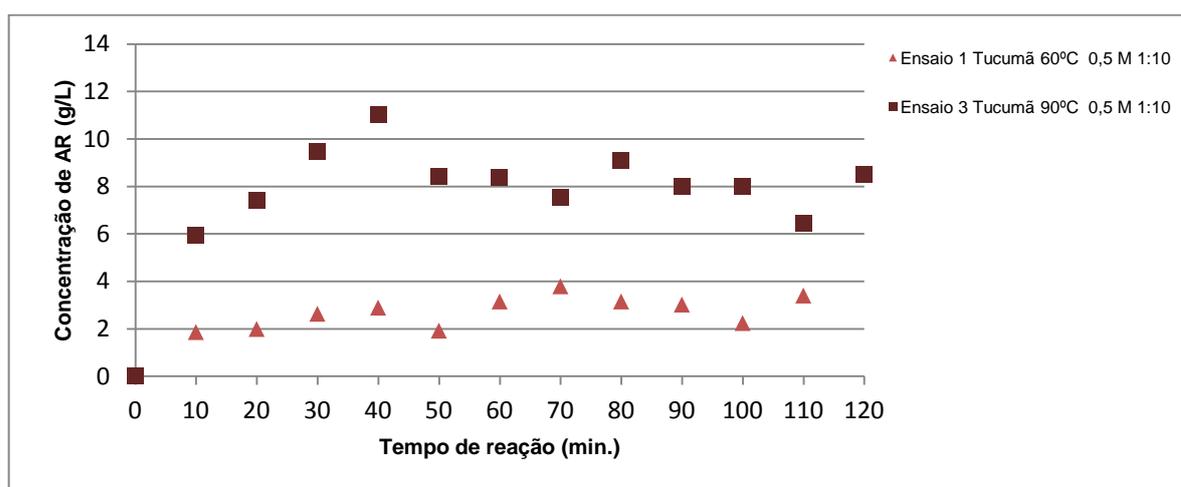
Figura 20: Gráfico de Contorno do planejamento fatorial composto para torta de tucumã



- Efeito da temperatura sobre AR na hidrólise ácida da torta de tucumã

A Figura 21 mostra a distribuição dos valores de AR para as reações de hidrólise realizadas com 0,5 M de ácido sulfúrico, RSL na proporção de 1:10, variando a temperatura em 60 e 90 °C.

Figura 21: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da temperatura

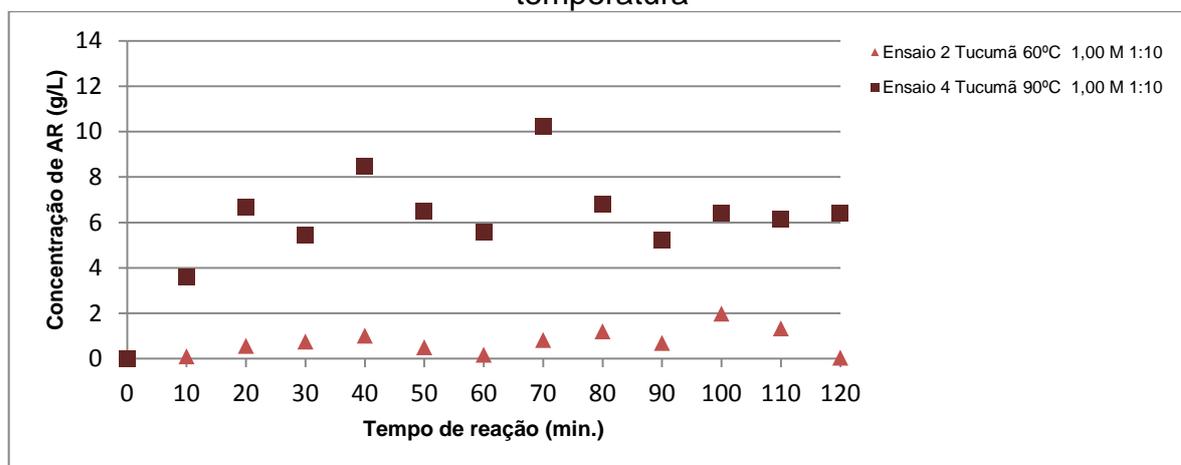


É observado que nesses valores de temperatura a maior taxa de conversão no material lignocelulósico em açúcar, em um mesmo intervalo de tempo, foi obtida 90 °C. O mesmo feito da influência da temperatura sobre o rendimento da hidrólise

ácida em material lignocelulósico foi observado por De Paula et al (2009) ao hidrolisar fibra de sisal com ácido sulfúrico concentrado (30%) em temperaturas variando entre 60-100 °C. Eles constataram que quanto maior for a temperatura, maior será a produção de açúcar no meio hidrolisante.

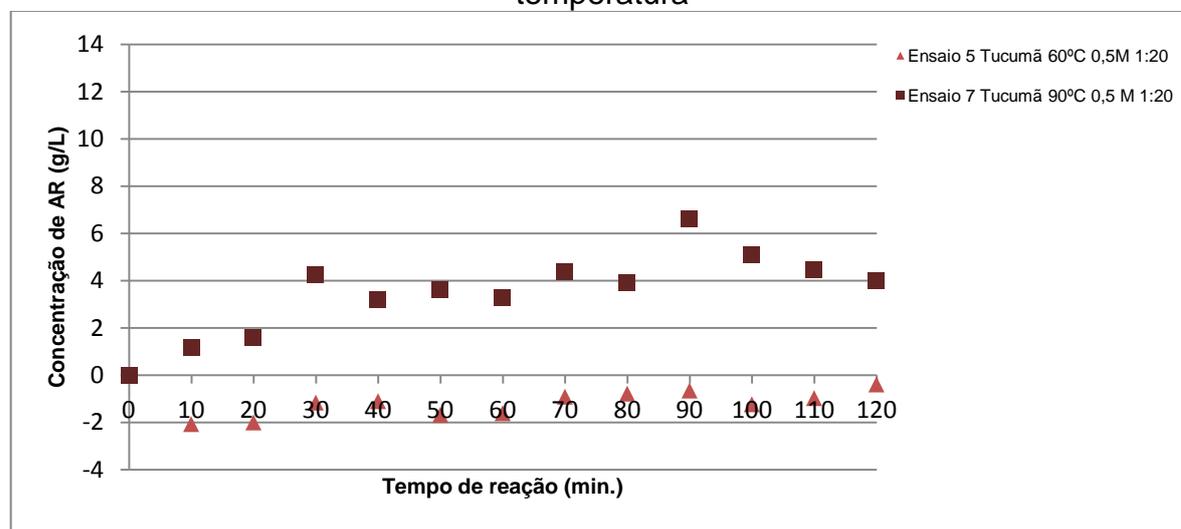
A Figura 22 confirma que a temperatura de 90 °C mostrou melhores resultados na produção de açúcares, mesmo usando outra concentração de ácido.

Figura 22: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da temperatura



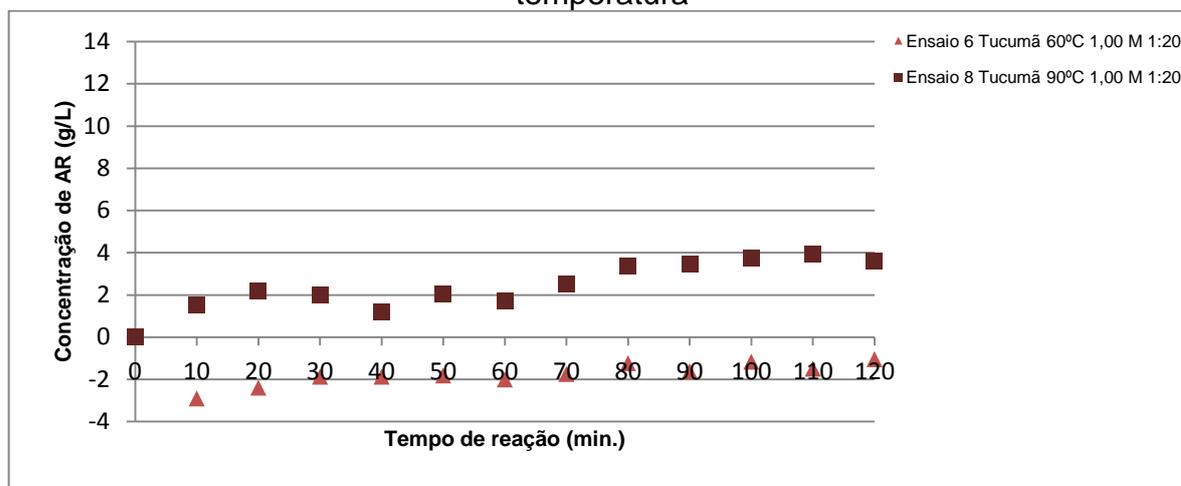
Ainda para avaliar a ação da temperatura foram realizados testes utilizando as concentrações do ácido de 0,5 M variando a temperatura em 60 e 90 °C, no entanto alterando a RSL 1:20, a fim de verificar se o comportamento modificaria. A Figura 23 mostra a distribuição dos valores de AR para essas condições de reação.

Figura 23. Comportamento da hidrólise ácida torta de tucumã em função da temperatura



Observa-se que, mesmo utilizando RSL em uma proporção maior, novamente a temperatura de 90 °C apresentou melhor rendimento em AR, confirmando que esta variável tem efeito significativo sobre o comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã. Este efeito pode ser confirmado no gráfico 24, o qual apresenta o comportamento da formação de AR em T de 60 e 90 °C com CA de 1,00 M e RSL de 1:20.

Figura 24: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da temperatura

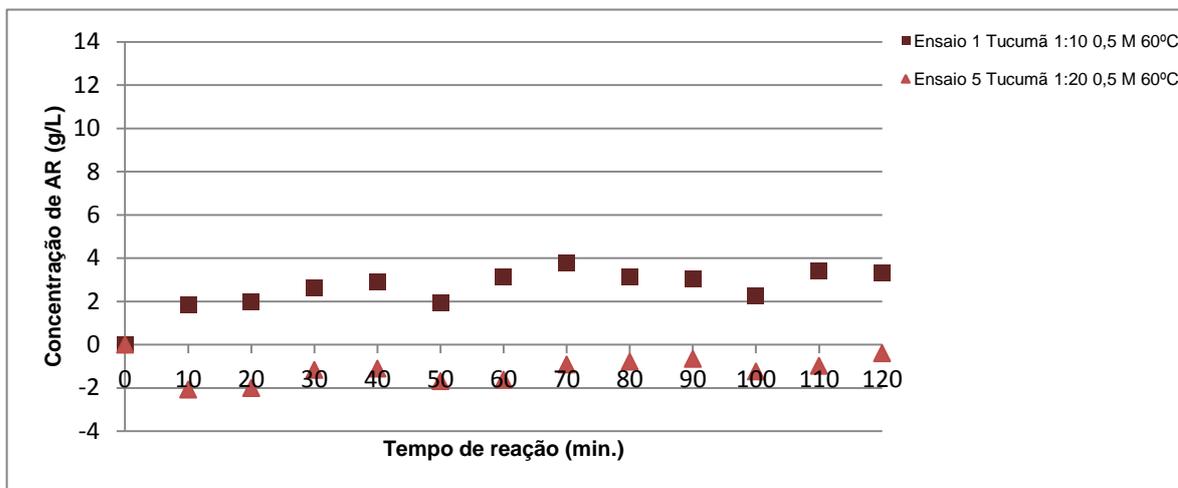


GURGEL (2010) ao hidrolisar bagaço de cana com ácido sulfúrico (0,07% a 0,28%) em temperaturas de 160-210 °C observou que a temperatura é um fator importante para clivar as ligações glicosídicas da celulose e liberar unidades de glicose. Porém, foi observado que temperaturas elevadas favorecem a decomposição de açúcar a hidroximetilfural (HMF).

- Efeito da razão sólido-líquido sobre AR na hidrólise ácida da torta de tucumã

A Figura 25 mostra a distribuição dos valores de AR no hidrolisado ao longo da reação onde as proporções da razão sólido-líquido (1:10 e 1:20) são combinadas com temperatura de 60 °C e CA 0,5 M.

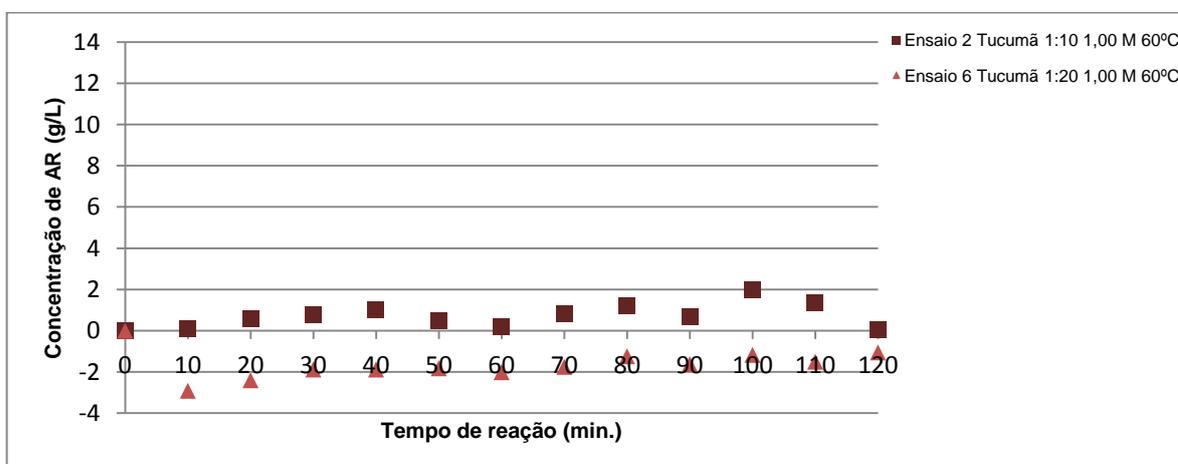
Figura 25: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da razão sólido-líquido



Nota-se que o ensaio que possui em suas condições RSL 1:10 apresentou maiores valores de concentração de AR em um mesmo intervalo de tempo sob as mesmas condições de T e CA.

Assim como na Figura 25, que nos mostra a maior influência da RSL no valor de 1:10, a figura 26 também apresenta na demonstração dos ensaios que e a menor RSL (1:10) utilizada no processo de hidrólise, gerou maiores taxas de conversão do material em açúcar em um mesmo intervalo de tempo. Porém, neste caso a CA aplicada foi de 1,00 M.

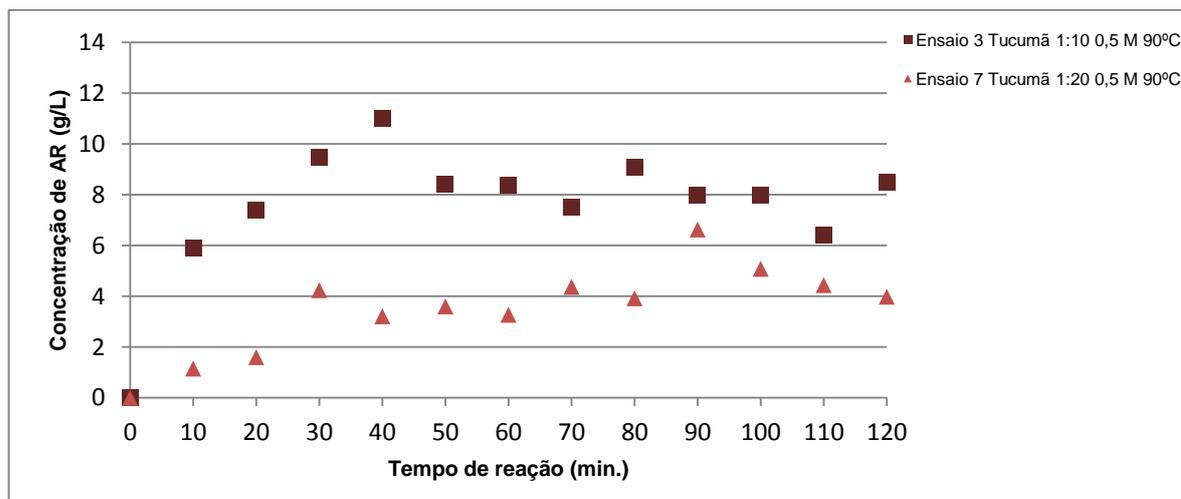
Figura 26: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da razão sólido-líquido



Gurgel (2010) também observou este comportamento quanto hidrolisou bagaço de cana *in natura* utilizando RSL 1:10, 1:15, 1:20 e 1:30. Para o autor isso ocorre devido às proporções menores equilibrarem o meio na relação sólido-ácido, fazendo com que o hidrolisado não esteja saturado nem de ácido nem de sólido, favorecendo a hidrólise e preservando os açúcares produzidos no processo. De acordo com o mesmo quantidades excessivas de ácido eleva o pH da reação ocasionando a degradação dos açúcares formados.

Ainda para estimar a influência da RSL na hidrólise ácida de tucumã, foram realizados testes utilizando as RSL 1:10 e 1:20 nas concentrações de ácido, 0,5 M e 1,00 M, alterando a temperatura para 90 °C, a fim de verificar se o comportamento se manteria. As Figuras 27 e 28 apresentam o comportamento da concentração de AR para essas condições de reação.

Figura 27: Comportamento da hidrólise ácida torta de tucumã em função da razão sólido-líquido



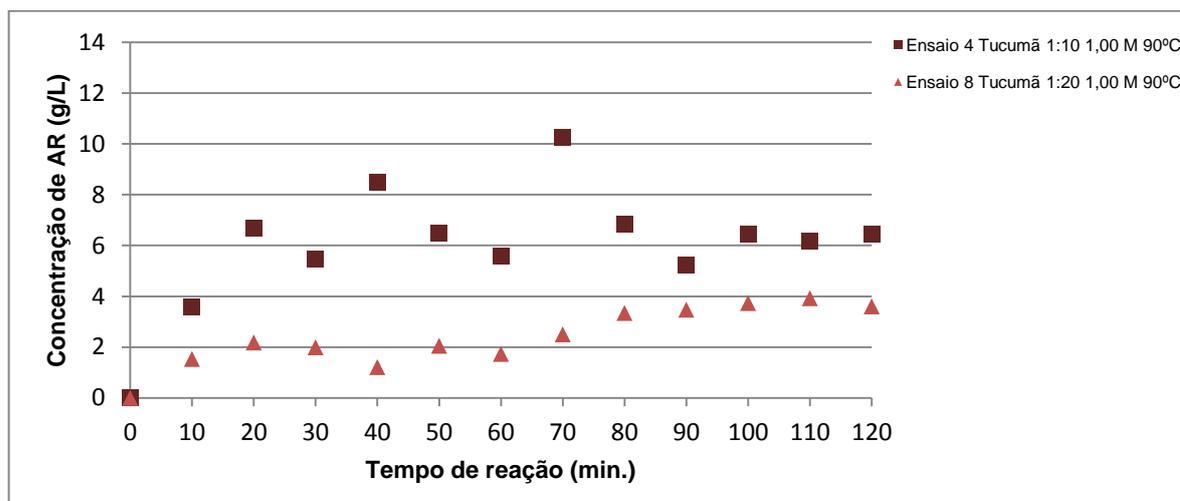
O que se observa na Figura 27 é que as condições reacionais de CA 0,5 M, RSL 1:10 e T 90 °C apresentou maior taxa de conversão do material a AR quando comparado com RSL de 1:20 em ensaio com valores de CA e T iguais. Nota-se que nos tempos de reação entre 90 a 110 min. houve valores próximos para ambas as RSL, no entanto, na maior parte da reação a proporção de RSL 1:10 teve melhores resultados em AR.

Baracho et al (2009) estudaram a influencia da RSL na hidrólise com H₂SO₄ de palma forrageira e constatou que entre as variáveis analisadas (T, CA e RSL) a RSL é variável que demonstrou ter maior influência na velocidade da reação e na

formação de glicose. Obtendo melhores resultados na RSL de 1:8, valor que esta dentro da faixa de melhor rendimento deste trabalho que foi de RSL 1:7 a 1:12,5.

A Figura 28 demonstra a reação de hidrólise da torta de tucumã nas RSL 1:10 e 1:20 na CA de 1,00 M a 90 °C. Nesta figura é constatado o mesmo efeito da variável RSL e confirmado a proporção 1:10 como a que apresentou os melhores resultados.

Figura 28: Comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã em função da razão sólido-líquido



Durante o processo de hidrólise da torta de tucumã foi observado um comportamento cinético que apresentou pontos de aumento e declínio na concentração de AR no meio. De acordo com Pilath et al (2010) esse fenômeno pode ter ocorrido por que em altas concentrações de glicose, aproximadamente 10 g/L, é favorecida a formação de dissacarídeos pela união de duas moléculas de glicose, fazendo com a concentração da mesma caia no meio reacional. No entanto, com o tempo de reação e a ação da temperatura, o equilíbrio de formação de dissacarídeos é deslocado e estes são novamente convertidos em glicose.

Outro fator que possa ter levado a este fenômeno é a formação de açúcar a partir da quebra das regiões amorfas da celulose elevando assim a concentração de AR no meio e rápida degradação da mesma no hidrolisado favorecendo o declínio. Porém, com o decorrer da reação as regiões cristalinas da celulose, as quais são resistentes à ação do ácido, também são quebras e convertidas em açúcares elevando novamente o teor de AR no meio reacional (ROSSEL, 2005).

Como os testes deste trabalho foram realizados em potes com tampa de metal, foi levantada questionamentos sobre o impacto dos metais na reação de hidrólise. Por isso foi uma investigação da literatura foi feita com o intuito de verificar se algum estudo realizado avaliou o efeito de metais como cobre (Cu) e ferro (Fe) na decomposição dos açúcares no hidrolisado. Foi constatado que Xiang et al (2004) observaram que o Cu teve pouquíssimo ação sobre a degradação dos açúcares. No entanto, ao estudarem o efeito do Fe na reação de hidrólise de bagaço de cana Baek et al (2008) observaram notável impacto deste metal sobre a degradação de glicose, favorecendo a um rápido desaparecimento da mesma no meio reacional.

4.2.2.2 Hidrólise ácida da torta de inajá

Os resultados do estudo cinético da hidrólise ácida da torta de inajá, realizados para definição a melhor concentração média em açúcares redutores (AR) do processo, são mostrados na Tabela 22. Sendo os valores todos os ensaios apresentados no Apêndice E.

Tabela 19: Matriz dos experimentos cinéticos da hidrólise ácida da torta de inajá

| Ensaio | CA (mol/L) | T (°C) | RSL (g/mL) | AR (g/L) |
|--------|------------|--------|------------|----------|
| 1 | 0,25 | 60 | 1:10 | 4,03 |
| 2 | 0,75 | 60 | 1:10 | 3,13 |
| 3 | 0,25 | 90 | 1:10 | 12,52 |
| 4 | 0,75 | 90 | 1:10 | 13,92 |
| 5 | 0,25 | 60 | 1:20 | 1,39 |
| 6 | 0,75 | 60 | 1:20 | 1,04 |
| 7 | 0,25 | 90 | 1:20 | 9,06 |
| 8 | 0,75 | 90 | 1:20 | 4,01 |
| 9 | 0,08 | 75 | 1:15 | 3,96 |
| 10 | 0,92 | 75 | 1:15 | 7,34 |
| 11 | 0,5 | 49,8 | 1:15 | 1,25 |
| 12 | 0,5 | 100,2 | 1:15 | 12,92 |
| 13 | 0,5 | 75 | 1:6,6 | 14,38 |
| 14 | 0,5 | 75 | 1:23,4 | 3,05 |
| 15 | 0,5 | 75 | 1:15 | 6,23 |
| 16 | 0,5 | 75 | 1:15 | 6,65 |

Na Tabela 20, têm-se as estimativas para os coeficientes de cada parâmetro. A última coluna é apresentado o valor do nível descritivo (p) para cada variável, com base no qual se decide se determinado termo é significativo ou não. Observando os valores obtidos, considerando que $\alpha = 0,05$ (5%) (que é o nível de significância

adotado), vê-se que somente os termos RSL, T^2 e CA x T não são significativos e, portanto, não sendo necessário incluir estes termos no modelo para determinar a Concentração de AR. Para se obter o modelo para AR, utilizam-se os valores da coluna Coeficiente, para cada parâmetro correspondente, isto é:

$$AR = -24,662 + 23,462 \times CA + 0,509 \times T - 8,389 \times CA^2 + 0,022 \times RSL^2 \quad (9) \\ - 0,590 \times CA \times RSL - 0,014 \times T \times RSL$$

Tabela 20: Estatísticas resultantes do planejamento fatorial composto para torta de inajá

| Parâmetro | Coeficiente | t_{st} | p |
|------------------|-------------|----------|----------------------|
| Coeficiente | -24,662 | -3,170 | 0,0020 |
| CA | 23,462 | 3,706 | 0,0000 |
| T | 0,509 | 3,356 | 0,0010 |
| RSL | 0,162 | 0,456 | 0,6490 ^{*1} |
| CA ² | -8,389 | -2,480 | 0,0140 |
| T ² | 0,000 | -0,075 | 0,9400 ^{*1} |
| RSL ² | 0,022 | 2,641 | 0,0090 |
| CA*T | -0,080 | -1,317 | 0,1890 ^{*1} |
| CA*RSL | -0,590 | -3,241 | 0,0010 |
| T*RSL | -0,014 | -4,752 | 0,0000 |

Nota: ^{*1} Não significativo a 5%; DP= 2,229 e $R^2 = 80,20\%$

R^2 é uma medida da proporção da variação total explicada pela variação devida aos termos. Neste caso, 80,20%, da variação da Concentração de AR é explicada pela variação de termos.

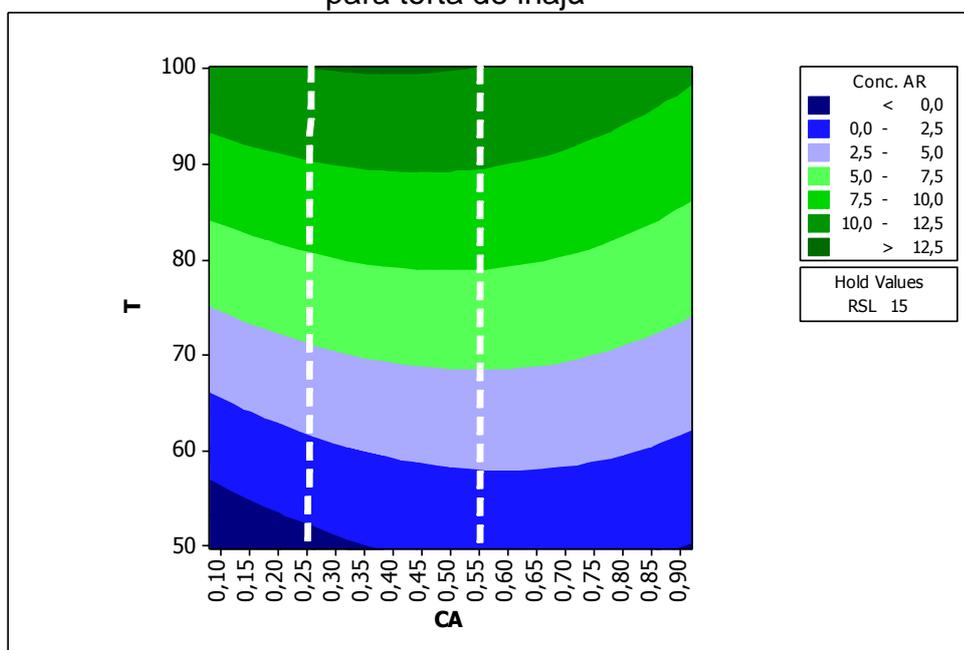
Tem-se na Tabela 21 a análise de variância, onde são testados o modelo de regressão e seus termos lineares, quadráticos e as interações para a concentração de AR. A última coluna é o valor do nível descritivo (p valor) para cada termo, com base no qual se decide se de determinado termo é significativo ou não. Observando os valores obtidos e considerando que $\alpha = 0,05$ (5%) (que é o nível de significância adotado), vê-se o modelo regressão e seus termos lineares, quadráticos e as interações para AR são significativos.

Tabela 21: Análise de variância para resposta AR para torta de inajá

| Causas de Variação | G. L | S. Q | Q. M | F | p |
|--------------------|------|--------|--------|-------|--------|
| Regressão | 9 | 3658,8 | 406,53 | 81,84 | 0,0000 |
| Linear | 3 | 105,4 | 35,13 | 7,07 | 0,0000 |
| Quadrático | 3 | 112,7 | 37,55 | 7,56 | 0,0000 |
| Interação | 3 | 173,0 | 57,65 | 11,61 | 0,0000 |
| Resíduo | 182 | 904,0 | 4,97 | | |
| Falta de Ajuste | 5 | 272,1 | 54,41 | 15,24 | 0,0000 |
| Erro Puro | 177 | 632,0 | 3,57 | | |
| Total | 191 | 4562,8 | | | |

A Figura 29 mostra a representação em forma de superfície de resposta bidimensional do planejamento. Nesta figura, confirma-se que quanto maior for o a temperatura, maior será concentração de AR. Além disso, pode ver os valores máximos de concentração de AR são alcançados quando os valores de CA estão entre 0.25 M e 0.55 M.

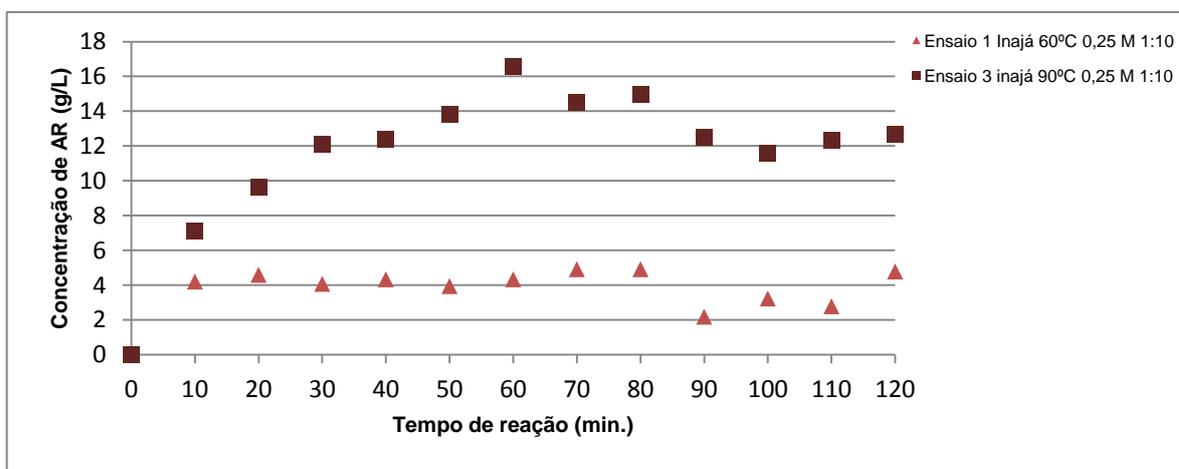
Figura 29: Gráfico de contorno do planejamento fatorial composto para torta de inajá



- Efeito da temperatura sobre AR na hidrólise ácida da torta de inajá

A Figura 30 mostra a distribuição dos valores de concentração de AR para as reações de hidrólise realizadas com ácido sulfúrico a 0,25 M, RSL na proporção de 1:10, variando a temperatura em 60 e 90 °C. É observado que nesses valores de temperatura a maior taxa de conversão no material lignocelulósico em açúcar, em um mesmo intervalo de tempo, foi obtida 90 °C.

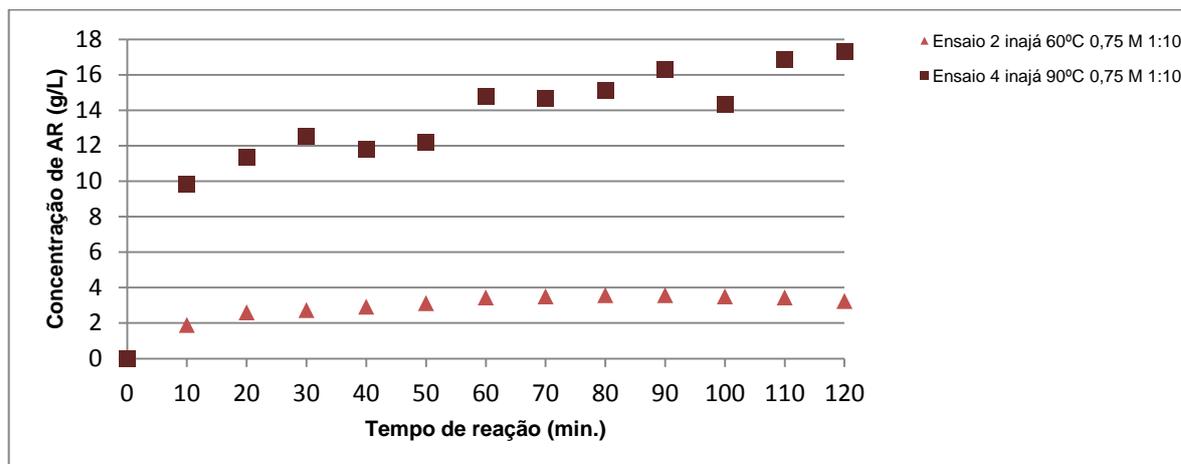
Figura 30: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da temperatura



Assim como na torta de tucumã a temperatura exerce efeito significativo sobre o rendimento da hidrólise ácida em material lignocelulósico foi observado na hidrólise da torta de inajá. Efeito semelhante foi encontrado por De Paula et al (2009) ao hidrolisar fibra de sisal com H_2SO_4 concentrado em temperaturas de 60 a 100°C. Eles constataram que quanto maior for a temperatura, maior será a produção de açúcar no meio hidrolisante.

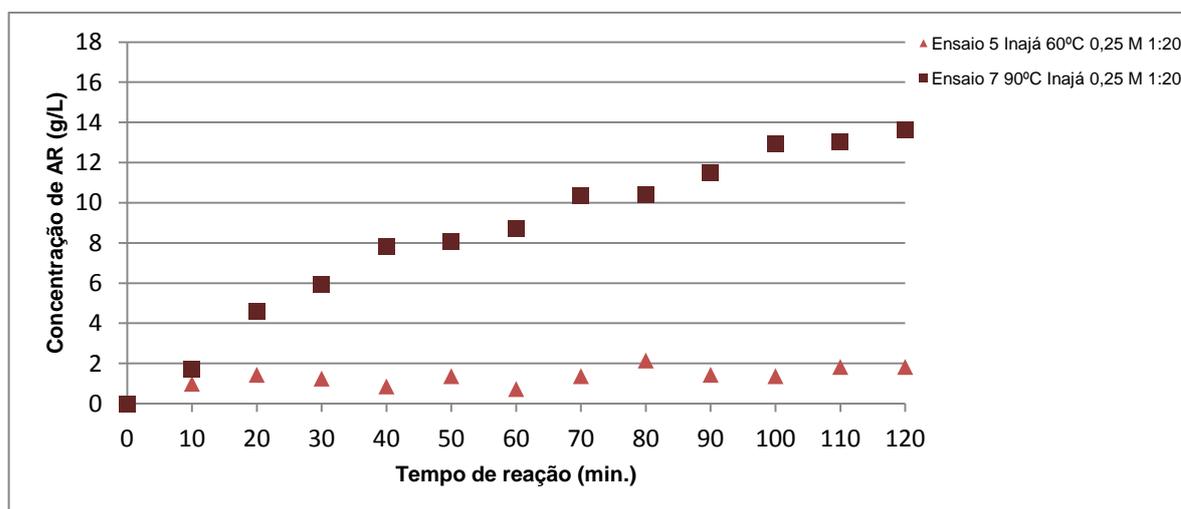
Também foram realizados testes com valores de CA de 0,75 M e RSL 1:10 nas temperaturas de 60 °C, como mostra a Figura 31. Onde mais uma vez é observado que a temperatura exerce grande influência sobre a hidrólise de materiais lignocelulósicos.

Figura 31: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da temperatura



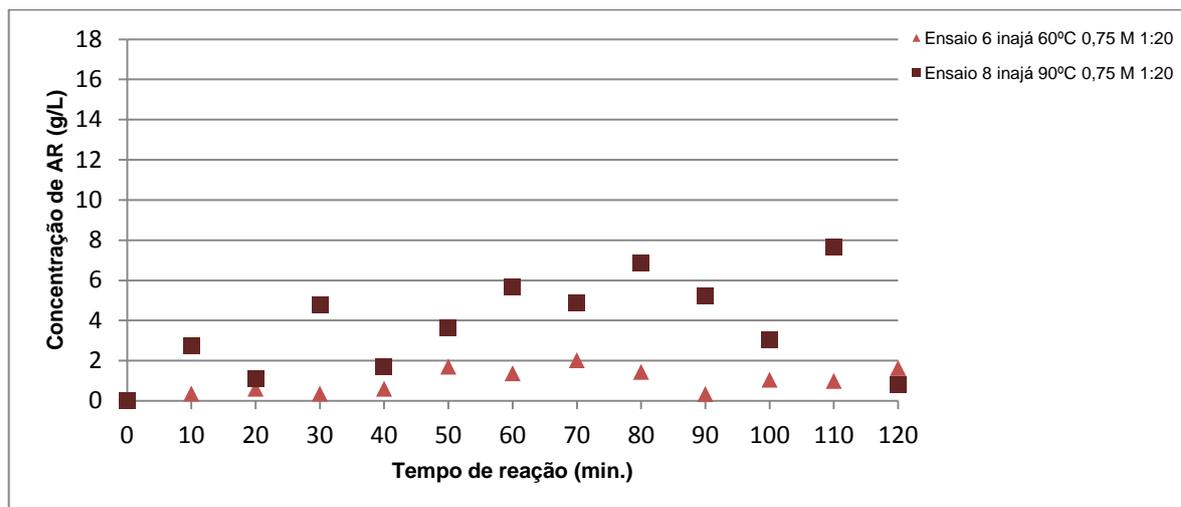
Ainda para avaliar a ação da temperatura foram realizados testes utilizando as concentrações do ácido de 0,25 M e 0,75 M, variando a temperatura em 60 e 90 °C, no entanto alterando a RSL 1:20, a fim de verificar se o comportamento modificaria. As Figuras 32 e 33 mostram a distribuição dos valores de concentração de açúcar para essas condições de reação.

Figura 32. Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da temperatura



Observa-se que, mesmo utilizando RSL em uma proporção maior, novamente a temperatura de 90 °C apresentou rendimento considerável em açúcar. Confirmando a grandeza do efeito desta variável sobre o comportamento da hidrólise ácida da torta de tucumã, efeito este, confirmado pela literatura (GURGEL, 2010).

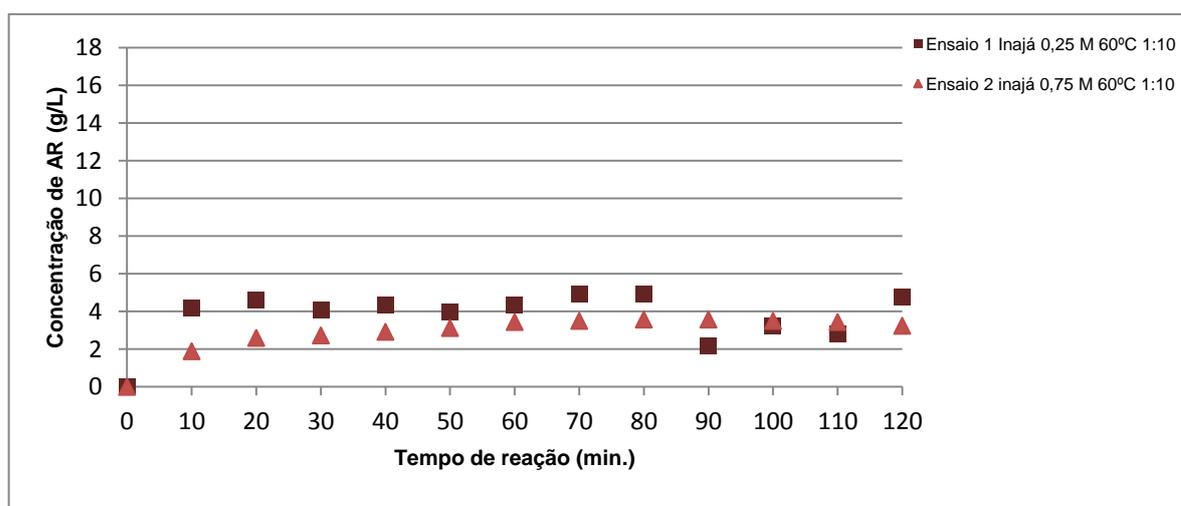
Figura 33: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da temperatura



- Efeito da concentração do ácido sobre AR na hidrólise ácida da torta de inajá

A Figura 34 mostra a distribuição dos valores de concentração de açúcares no hidrolisado ao longo da reação onde as concentrações do ácido (0,25 M e 0,75 M) são combinadas com temperatura de 60 °C e RSL 1:10. Desta forma possibilita que haja a comparação entre os mesmos, a fim de estimar a concentração de ácido que apresenta maior rendimento em AR.

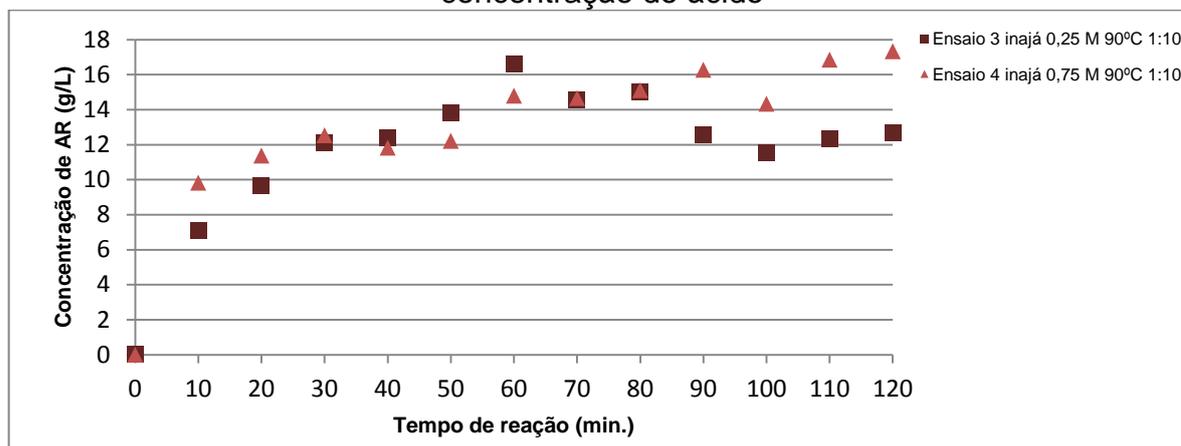
Figura 34: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da concentração do ácido



Da mesma maneira, pode-se observar que as menores concentrações de ácido sulfúrico utilizada no processo de hidrólise, geraram maiores taxas de conversão do material em açúcar em um mesmo intervalo de tempo.

A Figura 35 apresenta condições de reação onde as concentrações do ácido (0,25 M e 0,75 M) são combinadas com temperatura de 90 °C e RSL 1:10. Esta figura confirma que o ácido em menores concentrações hidrolisam mais intensamente o material.

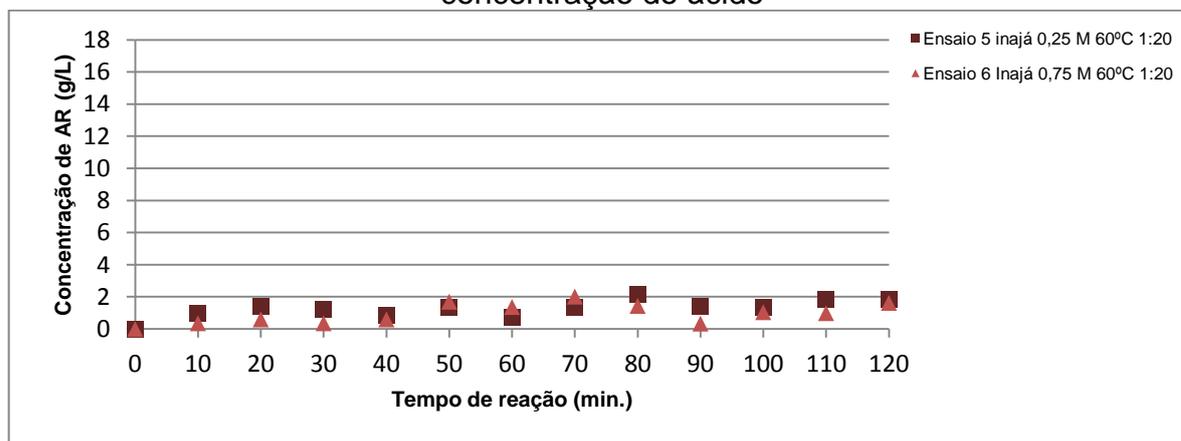
Figura 35: Comportamento da hidrólise ácida torta de inajá em função da concentração do ácido



Gurgel (2010) também observou este comportamento quando hidrolisou bagaço de cana em 0,07%, 0,14% e 0,28% de ácido sulfúrico. De acordo com o autor isso ocorre devido à baixa concentração de ácido no meio favorecer a preservação dos açúcares formados. Diferentemente, altas concentrações de ácido poderiam estar levando a decomposição dos açúcares a HMF.

Foram realizados testes utilizando as concentrações do ácido de 0,25 M e 0,75 M, alterando a RSL para 1:20, mantendo os valores de T de 60 °C, a fim de verificar se o comportamento modificaria. A Figura 36 apresenta o comportamento da concentração de açúcar para essas condições de reação.

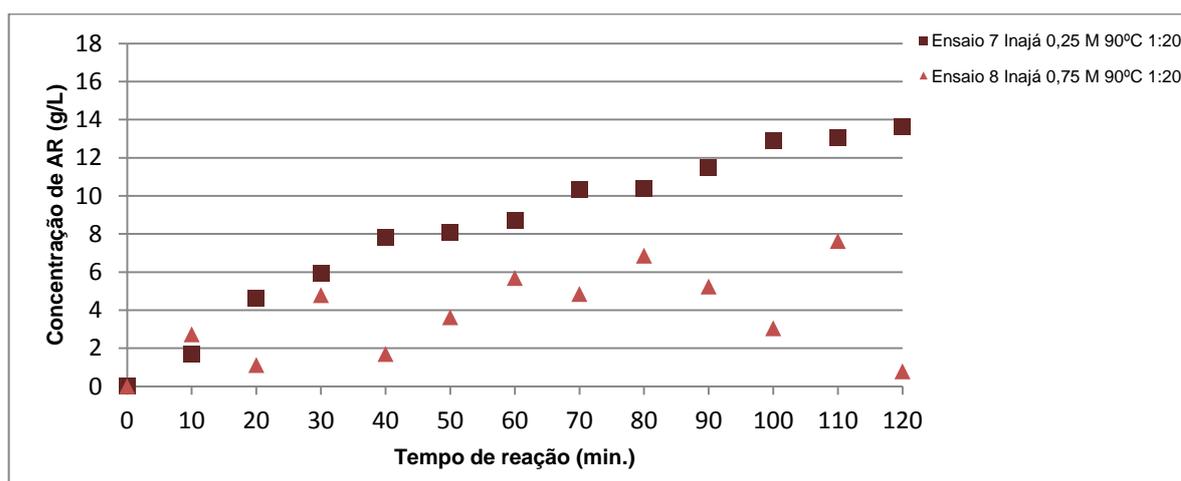
Figura 36: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da concentração do ácido



O que se observa é que fenômeno se repete mesmo quando a RSL é alterada, ou seja, a menor concentração obteve maior taxa de quebra do material em açúcar.

Baek et al (2008) estudaram a decomposição de glicose em hidrólise ácida diluída (0,5%, 1,0% e 2,0%) em uma faixa de temperatura de 160 °C a 220 °C e observaram que nas maiores concentrações de ácido o pH elevado do meio favorece reações de desidratação, onde a glicose se decompõem a HMF e este, posteriormente, em ácido levulínico. Na Figura 37 tem-se a demonstração do comportamento da concentração de AR no hidrolisado da torta de inajá com CA de 0,25 e 0,75 M a T de 90 °C com RSL de 1:20.

Figura 37: Comportamento da hidrólise ácida da torta de inajá em função da concentração do ácido



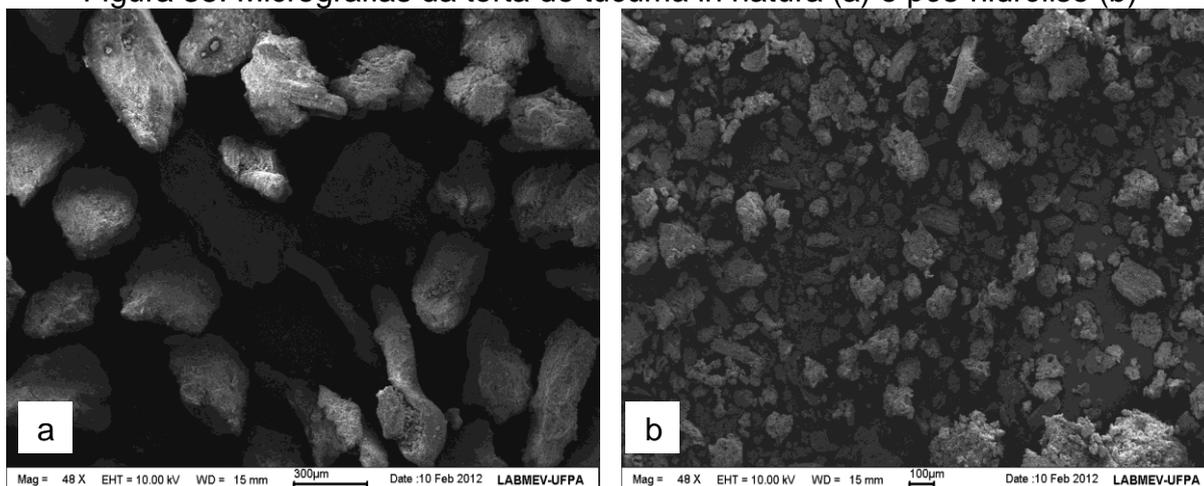
Nesta figura pode ser visto que a menor CA apresenta as maiores concentrações de AR no meio reacional, se mantendo bem superior ao ensaio que aplica CA de 0,75 M. Este comportamento também foi observado em vários estudos (BAEK et al, 2008; XIANG et al, 2004).

O comportamento cinético da torta de inajá apresentou o mesmo fenômeno de oscilação ocorrido para a hidrólise da torta de tucumã.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

A Figura 38 mostra as micrografias da torta de tucumã in natura (a) e hidrolisada (b) por ácido sulfúrico 1.00 M a temperatura de 100°C por 120 min. numa razão sólido-líquido 1:10.

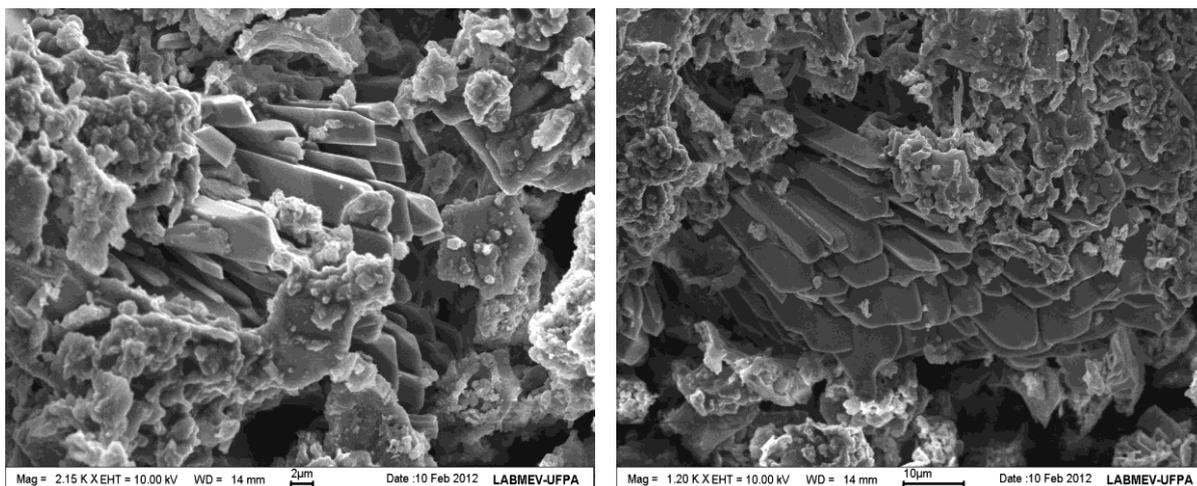
Figura 38: Micrografias da torta de tucumã in natura (a) e pós-hidrólise (b)



A imagem da Figura 38b que apresenta a torta do tucumã hidrolisada mostra claramente como a morfologia das partículas no vegetal foi alterada pela ação da hidrólise ácida, onde é observado um nível avançado de fragmentação quando comparado com o material não hidrolisado mostrado na Figura 38a.

As imagens contidas na Figura 39 apresentam imagens mais ampliadas do material hidrolisado, onde é possível observar nitidamente a quebra das camadas superficiais do resíduo lignocelulósico desintegrando os feixes de fibras do material, atingindo assim, as camadas mais profundas, ocasionando a hidrólise das cadeias nelas contidas. Vê-se ainda que a fragmentação do material deixou a mostra estruturas semelhante a celulose.

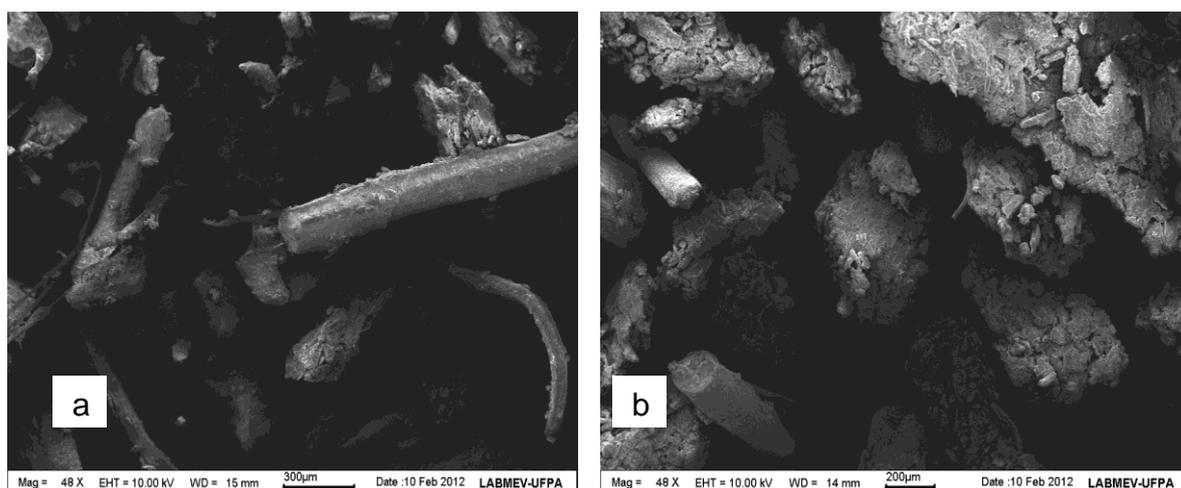
Figura 39: Micrografias de torta de tucumã hidrolisado



Imagens obtidas por Reis et al (2009) ao hidrolisar casca de soja em autoclave com hidróxido de sódio 5% em temperatura de 121 °C por 15 minutos, observaram existência de dispersão as células de celulose e fragmentação semelhante as encontradas neste trabalho.

As imagens para a torta de inajá não hidrolisada (a) e hidrolisado (b) nas mesmas condições que a torta de tucumã os resultados são mostrados na Figura 40.

Figura 40: Micrografias da torta de inajá não hidrolisada (a) e hidrolisada (b)



Na imagem da torta de inajá hidrolisada (Figura 40b) é observada que a estrutura do material foi fragmentada pela hidrólise, causando descamação de fissuras na superfície das fibras. Isso significa que as condições de hidrólise foram severas o suficiente para expor regiões internas no material

CONCLUSÃO

Os estudos realizados neste trabalho apontam que ambas as tortas são viáveis a esta aplicação, pois se mostraram ricas fontes de celulose, apresentando média de 45% e 58%, respectivamente, para tucumã e inajá. Esta macromolécula é de grande interesse para formação de açúcares, pois é formada basicamente de unidades de glicose.

O uso da hidrólise ácida sobre as tortas mostrou ser viável, pois conduziu a obtenção de hidrolisado contendo valores consideráveis em AR, alcançando teores de 14 g/L para torta de tucumã e de 17 g/L de açúcar no hidrolisado de inajá.

Analisando condições operacionais utilizadas na hidrólise foi possível constatar que a torta de tucumã mostrou melhores concentrações de açúcar quando hidrolisada em temperaturas de 75 a 100,2 °C e razão sólido-líquido entre 1:7 e 1:12,5. Entre as variáveis estudadas a temperatura e a razão sólido-líquido apresentaram maior efeito sobre a produção de açúcar na torta de tucumã. Para a torta de inajá as variáveis que mais influenciaram na resposta em açúcar foram temperatura, com melhores resultados próximos a 100 °C, e concentração do ácido, sendo mais bem empregada em concentrações entre 0,25 a 0,55 M.

A MEV mostrou que a estrutura da célula vegetal de ambas as tortas foram decompostas com hidrólise, expondo regiões internas da parede celular. Foi possível observar fragmentação, fissuras e descamação ao longo da superfície do material, deixando a mostra materiais com características semelhantes à celulose, indicando que processo de hidrólise foi drástico.

Com os resultados obtidos é possível concluir que as tortas de tucumã e de inajá são matérias-primas promissoras para utilização em aplicações mais sofisticadas e de maior valor agregado em biorrefinarias lignocelulósicas como a produção de etanol de segunda geração.

SUGESTÕES

Estudar o mecanismo de hidrólise ácida das tortas do tucumã e de inajá em temperaturas elevadas, a fim de analisar se ocorre maior produção de açúcares.

Analisar se o tamanho das partículas dos materiais influenciam na conversão de açúcares na hidrólise ácida das tortas de tucumã e inajá

Fazer uma análise dos açúcares com a caracterização por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para verificação da composição dos açúcares formados no meio reacional.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIBER – **Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa e Energia Renovável** – Disponível em: biomassbrasil.blogspot.com.br, 2009. Acessado em: 17/05/2011.

ANDRIETTA, M. G. S.; STECKELBERG, C.; ANDRIETTA, S.R. Bioálcool- Brasil, 30 anos na vanguarda, **Multiciência - construindo a história dos produtos naturais**, 2006; Disponível em <http://www.multiciencia.unicamp.br/artigos07/a027.pdf>. Acesso em: junho de 2011.

AOAC (**Association of Official Analytical Chemists**) Official of analysis. 16ed. 3 rev. Washington, 1997.

AOCS (**American Oil Chemists Society**) Official Methods and Recommended Practices of the American Chemist's Society. 5ed. Champaign, 2002.

ARANTES, V.; SADDLER, J.N. (2010). Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 4. Disponível em www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/4. Acesso em abril de 2011.

ARON, N.; PAKULA, T.; PENTTILA, M. Transcriptional regulation of plant cell wall degradation by filamentous fungi. **FEMS Microbiology Reviews**, Oxford, v. 29, p. 19-739, 2005.

BADGER, P. C. Ethanol from cellulose: a general review. In: JANICK, J; WHIPKEI. A. (Ed.). **Trends in new crops and new uses**. Alexandria: ASHS Press, 2002. P. 17-21.

BAEK, S. W.; KIM, J. S.; PARK, Y. K.; KIM, Y. S.; OH, K. K. The effect of sugar decomposed on the ethanol fermentation and decomposition reactions of sugar. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 13, n. 3, p. 332-341, 2008.

BAIG, M. M. V. Cellulolytic enzymes of trichoderma lignorum produced on banana agro-waste: optimization of culture medium and conditions. **Journal of Scientific and Industrial Research** v. 64, p.57-60,2005.

BAJAY, S. E FERREIRA, A. **A Energia da Biomassa no Brasil**. In ROSILLO-CALE, BAJAY E ROTHMAN (org) "Uso da Biomassa para Produção de Energia na Indústria Brasileira". Campinas, São Paulo. Editora da UNICAMP, 2005.

BALLESTEROS, M.; OLIVA, J.M.; NEGRO, M.J. P. MANZANARES, P.; BALLESTEROS, I. Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SFS) with *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 1843-1848, 2004.

BARACHO, T. H.; SILVA, F. L. H.; TORRES NETO, A. B. Utilização de matérias-primas lignocelulósicas para produção de álcool etílico: estudos da hidrólise ácida da palma forrageira e da destilação do hidrolisado fermentado. **Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. 2009.

BORA, P.S.; NARAIN, N.; ROCHA, R.V.B.M.; DE OLIVEIRA MONTEIRO, A.C.; DE AZEVEDO MOREIRA, R. Caracterización de lãs Fracciones protéicas y lipídicas de pulpa y semillas de Tucuma (*Astrocaryum Vulgare Mart.*). **Revistas Cientificas de America Latina y El Caribe**. p.111-116. 2001.

BOWMAN, S. A. 1999. Diets of individuals based on energy intakes from added sugars. **Fam Econ Nutr Rev** 12:31–38.

BROOKS, A. A. Ethanol production potential of local yeast strains isolated from ripe banana peels. **African Journal of Biotechnology** v. 7, p. 3749-3752, 2008.

CALZAVARA, B. B. **Fruticultura tropical amazônica**. In: I SEMINÁRIO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA. Cruz das Almas, Bahia, 1968.

CAMPOS, I. D.; ALEGRÍA, I.; ZAZPE, M.; ECHEVERRIA, M.; ECHEVERRIA, I. **Diluted acid hydrolysis pretreatment of agri-food wastes for bioethanol production**, *Industrial Crops and Products*, v. 24, p. 214–221, 2005.

CANETTIERI, E.V.; SILVA, J.B.A.E.; FELIPE, M.G.A. (2001). Application of factorial design to the study of xylitol production from eucalyptus hemicellulosic hydrolysate. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.90, p.159-168.

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ROCHA, G. J. M.; ALMEIDA E SILVA, J. B.; GIULIETTI, M; Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. 2007. Disponível: <<http://www.abq.org.br/cbq/trabalhos/2007>> Acesso em 20 de abril d 2012.

CANILHA, L.; MILAGRES, A. M. F.; SILVA, S. S.; SILVA, J. B. A.; FELIPE, M. G. A.; ROCHA, G. J. M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. **Revista Analytica**, n. 44, p. 48-54, dezembro 2009/janeiro 2010.

CARVALHO, A. L. Aspectos da Biometria dos Cachos, Frutos e Sementes da Palmeira Najá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude) na Região Leste do Estado do Acre. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, supl. 1, p. 234-236, jul. 2007.

CORRÊA, A. B., et al. **Estudo do potencial oleaginoso de Maximiliana maripa (Correa) Drude como fonte de biodiesel**. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 28. Poços de Caldas, 2005.

CORTEZ, L.A.B; LORA, E.E.S.; AYARZA, J.A.C. **Biomassa no Brasil e no mundo**. In: CORTEZ, L.A.B; LORA, E.E.S.; GOMEZ, E.O. (org). “Biomassa para energia”. Campinas, São Paulo. Editora da UNICAMP, 2008.

COULTATE, T. P. **Alimentos: a química de seus componentes**. 3ª ed. Artmed, Porto Alegre, 2004.

COWLING, E. B.; KIRK, T. K. Properties of cellulose and lignocellulosic materials as substrates for enzymatic conversion processes. **Biotechnology and Bioengineering**, n. 6, p. 95-123, 1976

CRUZ, J. M.; DOMÍNGUEZ, J. M.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Preparation of fermentation media from agricultural wastes and their bioconversion to xylitol. **Food biotechnology**, New York, v.14, p.79-97, 2000.

D'ALMEIDA, M.L.O. (1988). **Composição química dos materiais lignocelulósicos**. In: Celulose e Papel, Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, Brasil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT-, 2º Edição, v. 1, Capítulo III, p. 45-106.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4ª ed. Ed. Artmed. Porto Alegre, 2010.

DE PAULA, M. P.; LACERDA, T. M.; ZAMBON, M. D.; FROLLINI, E. Hidrólise ácida de celulose de sisal: estudos visando obtenção de nanofibras e de bioetanol. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**. 2009

DEMIRBAS, A. **Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. Ed. Springer, 214 p., 2008.

DEMIRBAS, A. **Biofuels- Green Energy and Technology**, London: Springer-Verlag, 2009.

DRIEMEIER, C.; CALLIGARIS, G. A. Theoretical and experimental developments for accurate determination of crystallinity of cellulose I materials. **Journal of Applied Crystallography**, n. 44, p. 184-192, 2011)

DUARTE, O. R. Avaliação quantitativa e análise dos parâmetros biológicos, químicos e físico-químicos de frutos de Maximiliana maripa (Aubl.) Drude (Inajá) como subsídio ao estudo do potencial oleífero de populações promissoras para o Estado de Roraima. Manaus. **Tese de doutorado**, 146pp. 2008.

FAITH, W. L. Development of the scholler process in the United-States. **Industrial Engineering Chemistry**. v. 37, n. 1, p. 9-11, 1945.

FAO/WHO (Food and Agriculture Organization/World Health Organization). 1998. **Carbohydrates in Human Nutrition**. Rome: FAO.

FELIPE, M. G. A.; HAULY, M. C. O.; CANETTIERI, E. V; CÂNDIDO, E. J; TAMANINI, C. **Avaliação da casca de aveia para obtenção de hidrolisado hemicelulósico e produção de xilitol por processo fermentativo**. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÕES, 14., 2003, Florianópolis, 2003.

FENGEL, H. P.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984.

FERNANDES, H.R.; SILVA, J.S.; PINA, D.M.M.; ROSÁRIO, L.P.C.; SOUSA, E.M.P.; RODRIGUES FILHO, J.M.; OLIVEIRA, M.S.P.; PARACAMPO, N.E.N.P.; ABREU, L.F. Caracterização da polpa e do óleo de frutos da palmeira tucumã. **Anais do 7º Simpósio Latino Americano de Ciência dos Alimentos**. Campinas: UNICAMP. 2007.

FERRÃO, J. E. M. **Fruticultura tropical: espécies frutos comestíveis**. v. 1. Lisboa: Instituto de Investigação Científica Tropical, 1999. 625p.

FIGLIUOLO, R.; NUNOMURA, S. M.; SILVA, J. D.; CASTRO, J. C. Prospecção para o uso adequado e sustentável de sementes oleaginosas na produção de biodiesel na Amazônia, 2004, Salvador. **Resumos da XXVII Reunião Anual da SBQ**. Salvador. 2004.

FINGUERUT, J.; MEIRELLES, A.J.A.; GUIRARDELLO, R.; COSTA, A.C. **Fermentação, hidrólise e destilação**. In: CORTEZ, L.A.B; LORA, E.E.S.;

FORSHEE R. A, STOREY M. L. 2001. The role of added sugars in the diet quality of children and adolescents. **Journal American Collection Nutrition** 20:32–43.

FRANZ, J. K. Processamento Industrial de Cachos de Dendê para Produção de Óleos de Palma e Palmiste. In: Viégas, I. J. Muller, A. A., **A Cultura de Dendzeiro na Amazônia Brasileira**. Belém: EMBRAPA, 2000. p. 361–363.

GÁMES, F. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. **Journal of Food Engineering**, v. 74, p. 78-88, 2006.

GAN, Q., ALLEN, S. J., TAYLOR, G. Kinetic dynamics in heterogeneous enzymatic hydrolysis of cellulose: an overview, an experimental study and mathematical modeling. **Process Biochemistry**, v. 38, p.1003-1018, 2003.

GOMEZ, E.O. (org). **"Biomassa para energia"**. Campinas, São Paulo. Editora da UNICAMP, 2008.

GILBERT, N.; HOBBS, I. A.; LEVINE, J. D. Hydrolysis of wood – using dilute sulfuric acid. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 7, p. 1712-1720, 1952.

GUEDES, A. M. Estudo da extração de óleo da polpa de tucumã por CO₂ supercrítico. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - PPEQ/ITEC/Universidade Federal do Pará. Belém. 2007. UFPA, 2005.

GURGEL, L. V. A. Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção etanol. **Tese** (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2010.

HAMELINCK, C., HOOIJDONK, G. FAAIJ, A. "Ethanol from Lignocellulosic Biomass: Techno-economic Performance in Short-, Middle- and Long-Term". **Biomass & Bioenergy**. Vol. 28, n. 4, p. 384-410, 2005

HAMMOND, J. B., EGG, R., DIGGINS, D., COBLE, C.G., Alcohol from bananas. **Bioresource Technology**, v.56, p.125-130, 1996.

HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field guide to the palms of the Americas**. New York: Oxford University Press, p. 417, 1995.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, n. 100 p. 10-18, 2009.

HERRERA, A.; TÉLLEZ-LUIS, S. J.; GÓNZÁLES-CABRIALES, J. J.; RAMÍREZ, J. A.; VÁRQUEZ, M. Effect of hydrochloric acid concentration on the hydrolysis of sorghum straw at atmospheric pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 103-109, 2004.

IRANMAHBOOBA, J.; NADIMA, F.; MONEMIB. S. Optimizing acid-hydrolysis: a critical step for production of ethanol from mixed wood chips. **Biomass and Bioenergy**, n.22, p. 401 – 404, 2002.

KAHN, F. Las palmeras de los bosques tropicales. **Bulletin de L'Institute Français D'Études Andines**, Lima, v.21, n.2, p.535-593, 1992.

KITAYAMA, O. Biomassa: energia limpa e renovável. **Agro Analysis**, [S.l.], v. 24, n. 2, p. E-7, 2004.

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

KOOTSTRA, A.M.J.; BEEFTINK, H.H.; SCOTT. E.L.; SANDERS, J.P.M. (2009). Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. **Biotechnology for Biofuels**, v.2, n.31. Disponível em www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1. Acesso em janeiro de 2010.

KOVÁCS, K.; SZAKACS, G.; ZACCHI, G. Comparative enzymatic hydrolysis of pretreated spruce by supernatants, whole fermentation broths and washed mycelia of *Trichoderma reesei* and *Trichoderma atroviride*. **Bioresource Technology**., v. 100, p. 1350-1357, 2009.

LEE, J. (1997). Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology**, v. 56, p. 1-24.

LEMOES, J.L.S. (2001). Estudo da produção de xilanases por *Aspergillus awamori* em bagaço de cana. **Tese de Doutorado**. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químico e Bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

LIMA, K.G.C.; TAKABASHI, C.M.; ALBERTUM, F.. Produção de etanol por *Escherichia coli*KO11. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n.27, julho/agosto 2002

LIMA, R. R.; TRASSATO, L. C.; COELHO, V. 1986. **O tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.). Principais características e potencialidade agroindustrial.** Belém: EMBRAPA-CPATU (Boletim de Pesquisa 75)

LYND, L.R., WEIMER, P.L., van ZYL, W.H., PRETORIUS, I.S. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. **Microbiology Molecular Biology Reviews**. v. 66, n.3, p.506-577. 2002.

LORENZI, H.; SOUZA, H.M.; MEDEIROS-COSTA, J.T.; CERQUEIRA, L.S.C.; BEHR, N. **Palmeiras no Brasil: nativas e exóticas.** Nova Odessa: Plantarum, 1996. 303p

LORENZI, H.; SOUZA, H. M. de.; COSTA, J. T. de M.; CERQUEIRA, L. S. C. de; FERREIRA, E. **Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas.** Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2004. 432p.

MACEDO, I.C.; SEABRA, J.E.A.; SILVA, J.E.A.R, S. (2008). Greenhouse gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020". **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 582-595

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

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426-428, 1959

MILLET, M. A.; BAKER, A. J.; SATTER, L. D. Physical and chemical pretreatments for enhancing cellulose saccharification. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 6, p. 125-153, 1976.

MIRANDA, I. P. A.; BARBOSA, E. M.; RABELO, A.; SANTIAGO, F. F. **Palmas de comunidades riverenas como recurso sustentável em La Amazonia brasileira.** Ver. Peru. Biol. v.15, p.125-130, 2008.

MORAIS, S.A.L.; NASCIMENTO, E.A.; MELO, D.C. (2005). Chemical analysis of *Pinus oocarpa* wood PARTE I – quantification of macromolecular components and volatile extractives. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461-470.

MOREIRA, J.R. Obtenção de etanol a partir de material celulósico. In ROSILLOCALE, BAJAY E ROTHMAN (org) **"Uso da Biomassa para Produção de Energia na Indústria Brasileira"**. ISBN 85-268-0685-8. Campinas, São Paulo. Editora da UNICAMP, 2005.

MOTA, R. V.; DE FRANÇA, L. F. **Estudo das características da ucuuba (*virola Surinamensis*) e do inajá (*maximiliana regia*) com vistas à produção de biodiesel**. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. UFPA, Belém, Pará, 2008.

MUSSATTO, I.S.; ROBERTO, I.C. Produção biotecnológica de xilitol a partir da palha de arroz. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**. Brasília, n.28, p.34-39, set/out 2002.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review. **Bioresource Technology**. 93, 1-10. 2004.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Chemical characterization and liberation of pentose sugars from brewer's spent grain. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 81, 268-274. 2006.

NELSON, D.L. e COX, M.M. **Lenhinger: princípios de bioquímica**. Trad. A.A Simões e W.R.N Lodi. 3^a ed. São Paulo: Sarvier, 2002.

NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. (2002). Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98, p. 49-58.

NOGUEIRA, L. A. H. **Bioálcool de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**, Banco Nacional de Desenvolvimento e Economia Social- BNDES e Centro de Gestão e Estudos Estratégicos- CGEE, Rio de Janeiro, 2008.

NOGUEIRA, A.; SANTOS, L. D.; PAGANINI, C.; WOSIACKI, G. Avaliação da fermentação alcoólica do extrato de bagaço de maçã. **Semina: Ciências Agrárias**. Londrina, v. 26, n. 2, p. 187-194, abr./jun. 2005.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; STOPO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência de Tecnologia de Alimentos**. Ed. Manole. Baurueri, São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, M.S.P.; COUTURIER, G.; BESERRA, P. Biologia da polinização da palmeira tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) em Belém, Pará, Brasil. **Acta Botanica Brasílica**, São Paulo, v.17, n.3, jul./set. 2003.

OLIVEIRA, M. S. P. **Caracterização e avaliação preliminar de germoplasma de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) nas condições de Belém-PA**. Belém: EMBRAPA, 1998, p. 1-4.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. v.1. Porto Alegre: ARTMED, 2005.

PANTOJA, N. V. Estudo do Fruto do Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) para obtenção de óleo e síntese de biodiesel. 2006, Lindóia. **Anais do 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. SP: SBQ. 2006.

- PESCE, C. Oleaginosas da Amazônia. Belém: **Revista de Veterinária**, 1941. 125p.
- PEREIRA Jr., N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M. (2008). Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. **In Series on Biotechnology**, Ed. Amiga Digital UFRJ, Rio de Janeiro, v.2, 45 p.
- PERES DE PAULA, M. Hidrolise ácida de polpa sisal: características do processo heterogêneo e estudo das reações correlatas. 2009. 142 f. **Dissertação** (Mestrado em Ciências) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- PIETROBON, V. C. Hidrolise do bagaço-de-açúcar pré-tratado com ácido e álcali utilizando enzimas microbianas comerciais. **Dissertação** (Mestrado em Ciências Agrárias) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queroz” Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2008
- PILATH, H. M.; NIMILOS, M. R.; MITTAL, A.; HIMMEL, M. E.; JOHNSON, D. K. Glucose reversion reaction kinetics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 10, p. 6140, 2010.
- PRAMANIK, K. Kinetic Study on Ethanol Fermentation of Grape Waste using *Saccharomyces cerevisiae* Yeast Isolated from Toddy. **IE Technical Journals Chemical Engineering**, V. 85, p. 53-58, 2005.
- QUEIROGA, F. S.; FERREIRA, L. F. P.; HIGA, F. G. R. Estudo da hidrólise da celulose obtida a partir de resíduos lignocelulósicos de bagaço de cana. Centro Universitário de São Paulo. São Paulo. 2008.
- RABELO, S. C. Avaliação de Desempenho do Pré-tratamento com Peróxido de Hidrogênio Alcalino para a Hidrólise Enzimática de Bagaço de cana-de-açúcar. Campinas, 2007. (**Dissertação**). Universidade de Campinas. Campinas. 2007.
- RAHMAN, S.H.A. Optimization studies on acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fiber for production of xylose. **Bioresour. Technol.**, v. 98, p. 554- 559, 2007.
- REIS, N. G.; ROSA, S. M. L.; NACHTIGALL, S. M. B.; BICA, C. I. D. Extração e purificação de celulose da testa de soja. **Anais do 49º Congresso Brasileiro de Química**. 2009.
- REYES, J.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, N. **Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulases: efeito de tratamentos químicos e fotoquímicos**. Instituto de Química – UNICAMP. Campinas, SP, 2001.
- RIBEIRO, J.E.L.S., HOPKINS, M.J.G.; VICENTINI, A.; SOTHERS, C.; COSTA, M.A.; MARTINS, L.H.P.; LOHMANN, L.G.; ASSUNÇÃO, P.A.C.L.; PEREIRA, E.; SILVA, C.F.; MESQUITA, M.R.; PROCÓPIO, L.C. **Flora da Reserva Ducke. Guia de identificação das plantas de uma floresta de terra-firme na Amazônia Central**. Manaus: INPA, 1999. 816p.

RICKLEFS, R. E. **The economy of nature: a textbook in basic Ecology**. 5TH ed. New York: WH Freeman, 2000.

ROSSELL, C. E. V.; LAHR FILHO, D.; HILST, A. G. P.; LEAL, M. R. L. V. Saccharification of sugarcane bagasse for ethanol production using the Organosolv process. **International Sugar Journal**, 107(1275), 192-195. 2005.

ROSSELL, C.E.V. Conversion of lignocellulose biomass (bagasse and straw) from the sugar-alcohol industry into bioethanol. **Industrial Perspectives for Bioethanol**. Ed. Telma Franco. Cap. 8, p.123-142. (4)2006.

SAEED, A. A. W. S. Microbiological conversion of waste fruits and vegetables into ethanol. 2005. 398 f. **Tese** (Doutorado em Zoologia) – University of the Punjab, Lahore.

SAEMAN, J. F. Key factors in the hydrolysis of cellulose. In: KLASS, D. L. (Ed.). **Biomass as a nonfossil fuel source**. Washington: ACS, 1981. v. 114. p. 185-197.

SCHELL, D. J.; DOWE, N.; IBSEN, K.N.; RILEY, C.J.; RUTH, M. F.; LUMPKIN, R. E. Contaminant occurrence, identification and control in a pilot-scale corn fiber to ethanol conversion process. **Review Bioresource Technology**, v. 98, p. 2942–2948, 2007.

SAHA, C. B. I; ITEN, L. B; COTTA, M. A.; WU, Y. V. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. **Process Biochemistry**, n°40, p. 3693–3700, 2005.

SERRUYA, H.; BENTES, M.H.S.; SIMÕES, J.C.; LOBATO, J.E.; MULLER, A.H.; ROCHA FILHO, G.N. Análise dos óleos dos frutos de três palmáceas da Região Amazônica. In.: **Anais do Congresso Brasileiro de Química**, v. 20, Recife, 1979 v.1, p.1-6.

SHALLOM, D.; SHOHAM, Y. Microbial hemicellulases. **Current Opinion in Microbiology**. v.6, p. 219-228, 2003

SHANLEY, P.; MEDINA, G. **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Belém: CIFOR, 2005.

SILVA, S. N. D. Processo de Transesterificação do óleo da polpa de Tucumã (*Astrocaryum Vulgare*) com etanol para produção de biodiesel. Belém, PA: UFPA, 2008. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) - PPEQ/ITEC/Universidade Federal do Pará, 2008.

SÖDERSTRÖM, J.; PILCHER, L.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Two-step steam pretreatment of softwood by dilute H₂SO₄ impregnation for ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, 24:475-486, 2003.

SOFFENER, M. L. A. P. Produção de polpa celulósica a partir de engaço de bananeira. 2001. 70 f. **Dissertação** (Mestrado em Ciências) – Escola Superior Luiz de Queiroz- ESALQ -USP, Piracicaba.

SUN, Y.; CHENG, J.J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic material from ethanol production: **A Review Bioresource Technology**, 83: 1-11, 2002.

SUN, Y. & CHENG, J.J. (2005). Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production. **Review Bioresource Technology**, v. 96, p. 1599-1606.

SUN, J. X.; XU, F.; SUN, X. F.; XIAO, B.; SUN, R. C. Physico-Chemical and thermal characterization of cellulose from barley straw. **Polymer Degradation and Stability**. 88, 521-531. 2005.

TAMANINI, C. & HAULY, M.C.O. (2004). Resíduos agroindustriais para a produção biotecnológica de xilitol. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 25, n. 4, p. 315-330.

TORGET, R.; HAITZIS, C.; HAYWARD, T. K.; HSU, T. A. N.; PHILIPPIDIS, G. P. Optimization of reverse-flow, two-temperature, dilute-acid pretreatment to enhance biomass conversion to ethanol. **Applied Biochemistry and Biotechnology – Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 57-58, p. 85-101, 1996.

UNICA. União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. **Perfil da produção**. Disponível em: <www.portalunica.com.br>. Acesso em: 23 maio 2011.

VAN SOEST, P.J. 1963. Use of detergents in the analysis of fibrous foods. II. A rapid method for the determination of fibre and lignin. **Journal Association Office Analytical Chemistry**, 46:829.

VÁSQUEZ, M.P.; DA SILVA, J. N. C.; DE SOUZA Jr., M.B.; PEREIRA Jr., N. (2007). Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by Simultaneous Saccharification and Fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 137-140, issues 12.

XIANG, Q. KIM, J. S.; LEE, Y. Y. A comprehensive kinetic model for dilute-acid hydrolysis for cellulose. **Applied Biochemistry e Biotechnology**, v. 105, p. 337-352, 2003a.

XIANG, Q.; LEE, Y. Y.; PETTERSSON, P. O.; TORGET, R. Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of alpha-cellulose. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v.105, p. 505-514, 2003b.

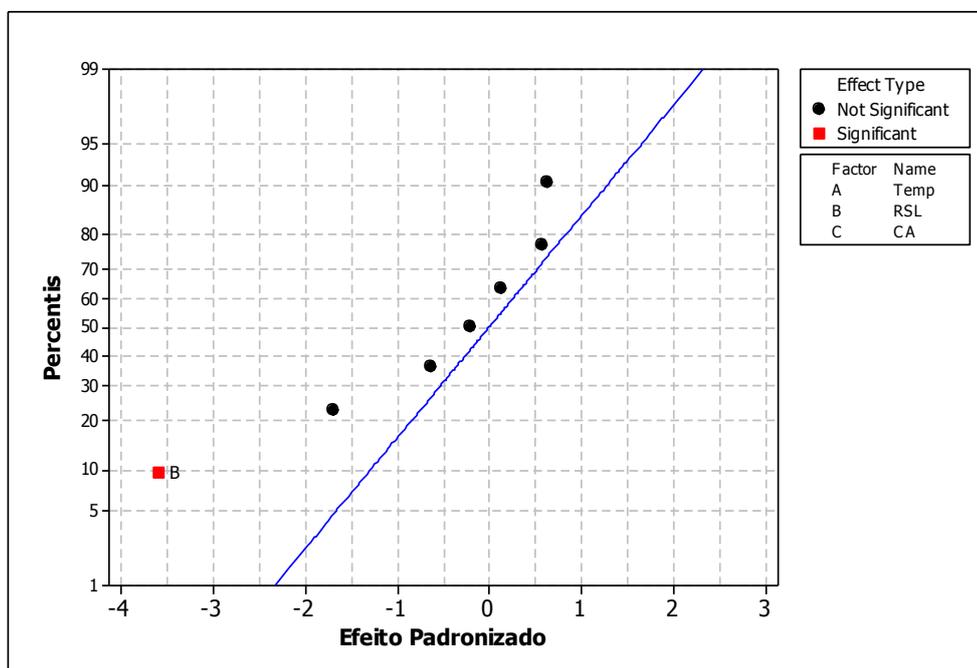
XIANG, Q.; LEE, Y. Y. TORGET, R. W. Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v.113-16, p. 1127-1138, 2004.

ZANCAN, G.T. (Org.). **Bioquímica: aulas práticas**. Departamento de Bioquímica. 6 ed. Curitiba: Editora da UFPR, 178 p., 1999.

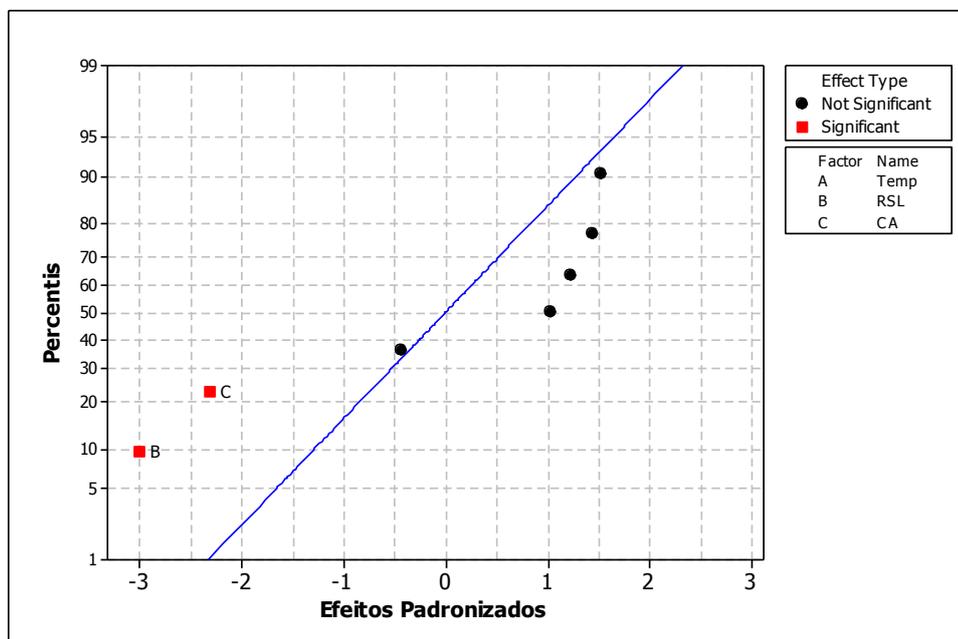
ZHANG, Y.H.P. & LYND, L.R. Toward an Aggregated Understanding of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: Noncomplexed Cellulase Systems. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 88, n. 7, p. 797-824, 2004.

APÊNDICES

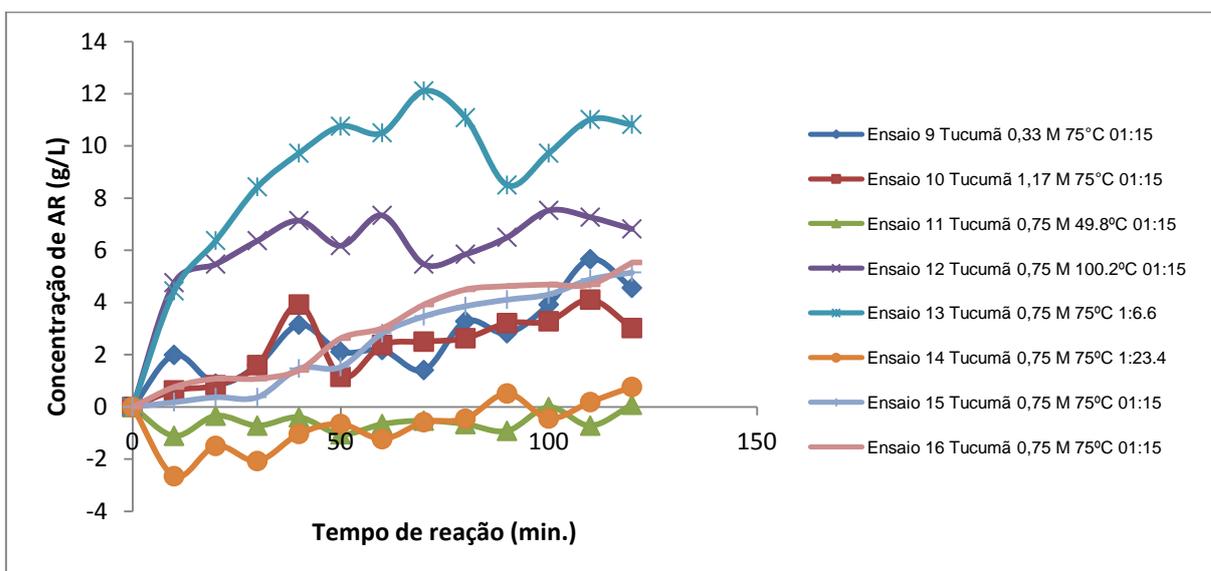
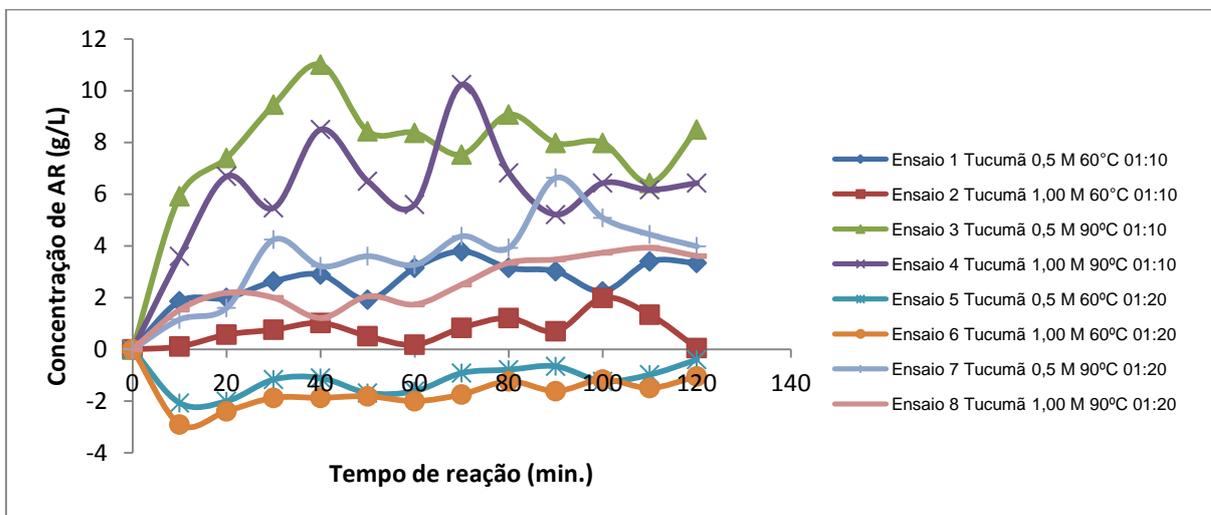
Apêndice A: Gráfico de probabilidade normal para torta de tucumã



Apêndice B Gráfico de probabilidade normal para torta de inajá



Apêndice C Gráficos das cinéticas da hidrólise da torta de tucumã com seus valores absolutos



Apêndice D Ensaio com falta de ajuste do planejamento fatorial composto para a torta de tucumã

| Ensaio | Conc. AR | Ajustado | Erro Ajuste | Resíduo | Erro Padrão |
|--------|----------|----------|-------------|---------|-------------|
| 4 | 3,60 | 7,13 | 0,34 | -3,53 | -2,53 |
| 13 | 4,44 | 7,94 | 0,32 | -3,50 | -2,51 |
| 15 | 0,18 | 3,00 | 0,29 | -2,82 | -2,01 |
| 77 | 10,75 | 7,94 | 0,32 | 2,81 | 2,01 |
| 100 | 10,24 | 7,13 | 0,34 | 3,12 | 2,24 |
| 109 | 12,11 | 7,94 | 0,32 | 4,17 | 2,99 |
| 125 | 11,08 | 7,94 | 0,32 | 3,14 | 2,25 |
| 135 | 6,63 | 2,98 | 0,34 | 3,65 | 2,62 |
| 173 | 11,01 | 7,94 | 0,32 | 3,07 | 2,20 |
| 189 | 10,82 | 7,94 | 0,32 | 2,88 | 2,06 |

Apêndice E Gráficos das cinéticas da hidrólise da torta de inajá com seus valores absolutos

| Ensaio | Conc. AR | Ajustado | Erro Ajuste | Resíduo | Erro Padrão |
|--------|----------|----------|-------------|---------|-------------|
| 3 | 7,11 | 13,49 | 0,53 | -6,38 | -2,95 |
| 4 | 9,82 | 14,48 | 0,53 | -4,66 | -2,15 |
| 7 | 1,70 | 7,36 | 0,53 | -5,66 | -2,61 |
| 12 | 7,95 | 12,60 | 0,50 | -4,65 | -2,14 |
| 151 | 12,92 | 7,36 | 0,53 | 5,56 | 2,57 |
| 154 | 9,56 | 5,15 | 0,50 | 4,41 | 2,03 |
| 167 | 13,04 | 7,36 | 0,53 | 5,68 | 2,62 |
| 170 | 9,69 | 5,15 | 0,50 | 4,54 | 2,09 |
| 183 | 13,63 | 7,36 | 0,53 | 6,27 | 2,89 |
| 184 | 0,79 | 5,40 | 0,53 | -4,61 | -2,13 |
| 186 | 9,82 | 5,15 | 0,50 | 4,67 | 2,15 |

Apêndice F Gráficos das cinéticas da hidrólise da torta de tucumã com seus valores absolutos

