



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CAMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
HENRIQUE SANTILLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *stricto sensu* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES NA ESTRUTURA
LIGNOCELULÓSICA DA CASCA DE JABUTICABA *Myrciaria jabuticaba*
(Vell) Berg APÓS TRATAMENTO QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA
VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E
ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

TULLYO HENRIQUE ANDRADE

ANÁPOLIS - GO

2016

TULLYO HENRIQUE ANDRADE

AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES NA ESTRUTURA
LIGNOCELULÓSICA DA CASCA DE JABUTICABA *Myrciaria jabuticaba*
(Vell) Berg APÓS TRATAMENTO QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA
VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E
ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Moleculares da Universidade Estadual de
Goiás como requisito para obtenção do título
de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientadora: Dra. Valdirene Neves Monteiro

ANÁPOLIS - GO

2016

Andrade, Tullyo Henrique.

Avaliação das modificações na estrutura lignocelulósica da casca de jabuticaba *Myrciaria jabuticaba* (Vell) Berg após tratamento químico por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica. - 2016.

76 folhas. 20 figuras.

Orientador: Prof.^a Dra. Valdirene Neves Monteiro.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Goiás, 2016.

1. Compostos Lignocelulósicos. 2. Jabuticaba. 3. Tratamento. I.
Título.

AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES NA ESTRUTURA LIGNOCELULÓSICA DA
CASCA DE *Myrciaria jaboticaba* (JABUTICABA) (VELL) BERG APÓS TRATAMENTO
QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO
INFRAVERMELHO E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

TULLYO HENRIQUE ANDRADE

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do
Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da
Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 07/10/2016 por:



Profa. Dra. Valdirene Neves Monteiro
Presidente da Banca – UEG



Profa. Dra. Maísa Borges Costa
Membro Interno – UEG



Profa. Dra. Cleide Sandra Tavares Araújo
Membro Externo – UEG

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora e professora Valdirene Neves Monteiro por toda paciência que teve durante a execução desse trabalho;

A meus pais Maria Terezinha Soares dos Santos Andrade e Jales Lúcio de Andrade, que sempre ficaram a meu lado dando força e motivação para seguir essa jornada até o fim;

A meus irmãos Caio César Andrade e Jales Lúcio de Andrade Jr., pela ajuda que me ofereceram quando mais necessitava;

Aos professores da graduação e do Mestrado que fizeram parte de minha trajetória além de darem todo suporte científico e pessoal para encarar cada desafio em minha vida acadêmica, em especial, Maria Nelcina da Silva, Eliete Lúcia Silva, Luciana Machado Ramos, Maísa Borges Costa, Tarcísio Souza Carvalho, Renato Rosseto, Luciana Rebelo Guilherme, Marilene Silva Oliveira, entre outros;

Aos técnicos dos laboratórios de Química da Universidade Estadual de Goiás (UEG) por toda ajuda e paciência que tiveram ao me ensinarem e prestarem apoio devido minha falta de experiência em laboratório;

À assistente administrativa da coordenação Ediléia Mávia Rezende Silva, por toda paciência e ajuda necessária para lidar com todos os assuntos mais burocráticos do Mestrado, servindo como amiga e conselheira;

Aos alunos do Mestrado em Ciências Moleculares que tive a oportunidade de dividir espaço e aprender muitas coisas para minha vivência pessoal e profissional além de prestarem supervisão durante a execução desse projeto;

Ao pessoal de meu emprego anterior, no Centro de Educação Profissional de Anápolis (CEPA), por todo apoio, referência e conselhos quanto minha entrada e caminhada no Mestrado de Ciências Moleculares;

A meus amigos nas cidades de Itapaci e Anápolis que me acolheram e deram todo apoio necessário para prosseguir em meu trabalho, em especial, aqueles que estiveram a meu lado em sala de aula na graduação e os que convivem/conviveram comigo em minha atual localização;

A CAPES, pela bolsa oferecida para poder concentrar todos meus esforços na execução e finalização de meu projeto, dedicando-me integralmente durante o tempo exigido.

RESUMO

A biomassa lignocelulósica constitui uma fonte de carbono renovável mais abundante da terra podendo ser a fonte geradora de biocombustíveis de escolha em um futuro muito próximo. A utilização de resíduos lignocelulósicos em processos biotecnológicos requer, muitas vezes, etapas preliminares de preparação, podendo ser utilizada a hidrólise química ou enzimática, para uma maior disponibilização das frações celulósicas ou hemicelulósicas, tanto na forma de oligossacarídeos como monossacarídeos. Esse trabalho trata da caracterização por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e por análise termogravimétrica (ATG) das modificações sofridas na estrutura lignocelulósica da casca de jabuticaba *Myrciaria jabuticaba* (Vell) Berg após tratamento químico. As cascas foram submetidas à hidrólise com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1%, ácido fosfórico (H_3PO_4) 1%, de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 1%, ácido clorídrico (HCl) 1% e hidróxido de sódio (NaOH) 1% na proporção de 1:10 (m/v). As alterações nos grupos funcionais das cascas tratadas foram registradas por FTIR e ATG. Os espectros obtidos apresentaram bandas de absorção totalmente distintas, que se diferenciam dos espectros das cascas antes do tratamento químico, ocasionando que a extração dos componentes lignocelulósicos dependa do tipo de tratamento a ser utilizado, permitindo manusear o meio reacional de acordo com o material a ser coletado. Os espectros da celulose comercial, da celulose microcristalina e da casca da jabuticaba sem tratamento foram comparados com os espectros das cascas de jabuticaba com tratamento. Os tratamentos com HCl e H_2O_2 apontaram uma predominância da lignina no meio e uma extração completa dos três compostos da lignocelulose. O tratamento com H_2SO_4 demonstrou a predominância da celulose na amostra e a capacidade de se remover a hemicelulose completamente enquanto o tratamento com H_3PO_4 se obteve concentrações mais baixas das fibras lignocelulósicas além de não ter um

componente a ser obtido mais preferencialmente. No tratamento com NaOH não ocorreu remoção da hemicelulose provocando que a lignina e a celulose fossem mais extraídas, independente que esta estivesse em maior quantidade que a outra. A partir da técnica de análise termogravimétrica, foi possível observar as variações de perda de massa de cada amostra com e sem pré-tratamento químico, permitindo determinar a presença e proporção de cada componente da biomassa lignocelulósica e seu comportamento em função da temperatura ao longo do processo. Os gráficos de análise termogravimétrica das cascas de jabuticaba sem tratamento sugerem a presença quantitativa da celulose, hemicelulose e lignina em sua constituição. Esses resultados se repetem nas cascas de jabuticaba submetidas aos pré-tratamentos químicos, apesar de que nas amostras tratadas com HCl e NaOH, os processos de degradação da hemicelulose e celulose ocorriam simultaneamente dependendo da faixa de temperatura. Portanto, todos os resultados apresentados foram observados e registrados para a comparação entre o material não tratado com o após pré-tratamento químico, permitindo uma análise do comportamento da biomassa lignocelulósica visando futuras práticas experimentais e/ou comerciais.

Palavras chave: Compostos lignocelulósicos, jabuticaba, tratamento.

ABSTRACT

The lignocellulosic biomass is a renewable source of carbon of more abundant of the earth may be the source of biofuel of choice in the very near future. The use of lignocellulosic residues in biotechnological processes often requires, preliminary steps of preparation, can be used chemical or enzymatic hydrolysis to a greater availability of cellulosic or hemicellulosic fractions, both in the form of oligosaccharides and monosaccharides. This work deals of the characterization by Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR) and by Thermogravimetric Analysis (ATG) of the changes undergone in lignocellulosic structure of barks jabuticaba *Myrciaria jabuticaba* (Vell) Berg after chemical treatment. The barks were subjected to hydrolysis with sulfuric acid (H_2SO_4) 1%, phosphoric acid (H_3PO_4) 1%, hydrogen peroxide (H_2O_2) 1%, hydrochloric acid (HCl) 1% and sodium hydroxide (NaOH) 1% 1:10 (w/v). The changes in functional groups of treated barks were recorded by FTIR and ATG. The spectra showed totally different absorption bands which differ from spectra of the barks before of chemical treatment, causing the extraction of lignocellulosic components depends on the type of treatment to be used, allowing handling the reaction medium according with the material to be collected. The spectra of commercial cellulose, microcrystalline cellulose and bark jabuticaba untreated were compared to the spectra of barks jabuticaba with treatment. Treatment with HCl and H_2O_2 pointed a predominance of lignin in the middle and a complete extraction of three compounds from lignocellulose. Treatment with H_2SO_4 demonstrated the predominance of cellulose in the sample and the capacity to remove hemicellulose completely while treatment with H_3PO_4 was obtained lower concentrations of lignocellulosic fibers besides not having a component to be obtained more preferably. In the treatment with NaOH there wasn't removal of hemicellulose causing the lignin and more cellulose were extracted, independent this was in larger amount than the other.

From the technique of thermogravimetric analysis, it was possible to observe the variations of loss of mass of each sample with and without chemical pretreatment, allowing to determine the presence and proportion of each component of lignocellulosic biomass and its behavior as a function of temperature over process. The thermogravimetry graphics of jabuticaba barks untreated suggest the quantitative presence of cellulose, hemicellulose and lignin in its constitution. These results are repeated in jabuticaba barks subjected to chemical pre-treatment, although in the samples treated with HCl and NaOH, the processes of degradation of hemicellulose and cellulose occurring simultaneously depending on the temperature range. Therefore, all the presented results were observed and recorded for the comparison between the untreated material and the after chemical pretreatment, allowing an analysis of the behavior of the lignocellulosic biomass for future experimental and/or commercial practices.

Keywords: lignocellulosic compounds, jabuticaba, treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da Celulose.....	20
Figura 2 - Estrutura da Hemicelulose.....	22
Figura 3 - Estrutura da Lignina	24
Figura 4 - Árvore adulta de jabuticaba com frutos	27
Figura 5 - Estrutura do Furfural	30
Figura 6 - Estrutura do 5-Hidróxi-Metil-Furfural.....	30
Figura 7 - Espectro de FTIR da celulose comercial.....	42
Figura 8 - Espectro de FTIR da celulose microcristalina	43
Figura 9 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba sem tratamento	44
Figura 10 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba tratada com H_2O_2 1%	45
Figura 11 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba tratada com HCl 1%	46
Figura 12 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba tratada com H_2SO_4 1% ...	47
Figura 13 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba tratada com H_3PO_4 1% ...	48
Figura 14 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba tratada com NaOH 1% ...	49
Figura 15 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba tratada com H_3PO_4 1%	54
Figura 16 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba tratada com H_2SO_4 1%	55
Figura 17 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba tratada com HCl 1%	56
Figura 18 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba tratada com H_2O_2 1%	57
Figura 19 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba tratada com NaOH 1%	58
Figura 20 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba sem tratamento	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Bandas de absorção de IV da celulose comercial.....	74
Tabela 2 - Bandas de absorção de IV da celulose microcristalina.....	74
Tabela 3 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba sem tratamento ...	74
Tabela 4 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba tratada com H ₂ O ₂ 1%.....	75
Tabela 5 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba tratada com HCl 1%	75
Tabela 6 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba tratada com H ₂ SO ₄ 1%.....	75
Tabela 7 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba tratada com H ₃ PO ₄ 1%.....	76
Tabela 8 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba tratada com NaOH 1%.....	76
Tabela 9 - Faixas de temperatura X Teor de perda de massa por amostra analisada em ATG.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS

ATG - Análise termogravimétrica

CCET - Centro de Ciências Exatas e da Terra

CRTI - Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação

DTG - Derivada termogravimétrica

EM - Espectrometria de massas

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

HMF - 5-hidróxi-metil-furfural

IV - Infravermelho

MME - Ministério de Minas e Energia

PAD - Pré-tratamento Ácido Diluído

UEG - Universidade Estadual de Goiás

UFG - Universidade Federal de Goiás

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	18
2.1.1 Celulose.....	19
2.1.2 Hemicelulose.....	21
2.1.3 Lignina	23
2.2 JABUTICABA.....	26
2.3 PRÉ-TRATAMENTO	28
2.3.1 Pré-tratamento Ácido	29
2.3.1.1 Pré-tratamento Ácido Diluído (PAD).....	29
2.3.2 Pré-tratamento Alcalino	31
2.3.2.1 Pré-tratamento Cal/Hidróxido de Sódio	31
2.4 HIDRÓLISE.....	31
2.4.1 Hidrólise Ácida	31
2.5 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	33
2.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	34
3 OBJETIVO	38
3.1 OBJETIVO GERAL	38
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
4 METODOLOGIA	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6 CONCLUSÃO	61
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
ANEXOS.....	74

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o uso de combustíveis fósseis é a principal fonte de energia e renda em nosso planeta, entretanto seu consumo ocorre de forma desenfreada, situação que é observada de forma negativa (OJUMU et al., 2003). Isso acontece porque vários estudos (CARVALHO; MACHADO; MEIRELLES, 2011; XU et al., 2013; MEIRELES et al., 2010) comprovam sua influência negativa sobre o meio ambiente e o planeta, pois eles e seus derivados estão relacionados diretamente ao efeito estufa, aquecimento global, poluição e escassez dos recursos (ALVIRA et al., 2010; NAKAMURA & KIKUCHI, 2011; CHOWDHURY, 2012). Assim, o cenário energético mundial se tornará cada vez mais inseguro com o uso predominante de combustíveis fósseis, os quais são fontes não renováveis e que se encontram cada vez mais escassas (MME, 2010).

No Brasil, a produção energética baseia-se em quase 50% em fontes renováveis de energia, sendo que 15,2% correspondem à energia vinda das hidroelétricas e 32% vêm da exploração da biomassa (MME, 2010). Nos últimos anos, o país tem investigado cada vez mais em pesquisas voltadas ao processo de produção, comercialização e viabilidade de fontes de energia renováveis (BALAT, 2011).

A utilização de bicombustíveis diminui os níveis de dióxido de carbono e poluição na atmosfera, reduz a concentração de gases relacionados ao efeito estufa, melhora a qualidade do solo, do ar e da água, além da modernização da agricultura e o aumento do número de empregos para os trabalhadores (BALAT, 2011).

Devido a esse prognóstico, cresceu-se o número de pesquisas relacionadas a fontes alternativas e renováveis de energia como, por exemplo, a solar, a eólica, a hídrica, a de biomassa (etanol), etc (ALVIRA et al., 2010;

NAKAMURA & KIKUCHI, 2011; CHOWDHURY, 2012). A produção de etanol derivada de matéria lignocelulósica é obtida através do uso de combustíveis de segunda geração e se tornou uma alternativa promissora porque não há competição com os meios de cultura existentes ou ter que ocupar e dividir solos produtivos. Assim, a produção sai mais barata e é mais abundante em comparação ao etanol produzido por matérias-primas agrícolas convencionais, tornando-se um futuro combustível para a sociedade nas próximas décadas (RAGAUSKAS et al., 2006).

Diversas matérias-primas são pesquisadas para se obter esse combustível natural, uma opção é trabalhar com materiais lignocelulósicos de origem agrícola como bagaço de cana-de-açúcar, palha, madeira, restos de frutas e grãos (cascas de arroz, de jabuticaba, de café, milho, coco, banana entre outros), que podem ser utilizados e reaproveitados em vez de serem descartados (ALVIRA et al., 2010; NAKAMURA & KIKUCHI, 2011; CHOWDHURY, 2012).

Dentre a flora brasileira, a jabuticaba é uma das principais fontes de obtenção do bioetanol além de ser um fruto com grande potencial nutritivo e de comercialização in natura ou como derivado como vinagres, bebidas fermentadas, geleias e licores, tornando-a bastante requisitada apesar de ter uma vida útil baixa (LAGE et al., 2014). A jabuticaba é uma fruta de até 3 cm de diâmetro, casca avermelhada a preta com polpa branca e agridoce, formando geralmente uma única semente, mas podendo formar até 4 sementes. O pé de jabuticaba pode gerar diversos frutos de uma única vez, contudo sua produção é limitada, pois acontece no máximo, duas vezes ao ano, impossibilitando seu aproveitamento durante o ano inteiro (GOMES, 1983).

Sua casca e sementes, que representam até 50% do peso total da fruta, onde pode se encontrar as maiores concentrações de seus nutrientes, compostos químicos e pigmentos a serem analisados para possíveis fins farmacológicos, contudo, poucos trabalhos científicos trazem maiores informações sobre o

assunto (PEREIRA et al., 2000). Além disso, existe a influência da sazonalidade na jabuticaba, que assim como em outros compostos alimentícios, se reflete também na disponibilidade dos compostos químicos para análise (ROSSATO et al., 2010).

O processo de obtenção do etanol por materiais lignocelulósicos é muito delicado de ser realizado já que necessita desestruturar e isolar os polissacarídeos da parede celular da planta, devido à complexidade de sua estrutura, mantendo-os intactos durante o processo para que possam ser futuramente utilizados na produção de açúcares fermentáveis, por isso, se divide o processo em três etapas: pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação. Apesar do bom funcionamento do processo, ele ainda não é suficiente para se produzir etanol de forma comercial (BUCKERIDGE; SANTO; SOUZA, 2010).

Por fim, este trabalho visa a observação e análise das modificações químicas que ocorrem na casca da jabuticaba quando submetida a extrações com diferentes tipos de solventes, entre ácidos e básicos, e do comportamento de cada constituinte da biomassa lignocelulósica perante cada tratamento químico a partir das técnicas de FTIR e ATG.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

As plantas apresentam três materiais lignocelulósicos importantes e em maior quantidade que são a celulose, a hemicelulose e a lignina. Essas três substâncias se dispõem em diferentes posições nas paredes celulares das plantas, garantindo diferenças entre suas camadas, estruturas e composições químicas (SAHA & BOTHAST, 2003).

A celulose forma um esqueleto rígido e fixo associado à hemicelulose, cujas moléculas se encontram em paralelo com as fibrilas da celulose. A lignina reforça e sustenta a estrutura por meio de ligações químicas ou associações covalentes, se apresentando de forma aleatória e trazendo estabilidade à parede (FENGEL & WEGENER, 1989).

Os principais componentes da biomassa lignocelulósica correspondem juntos a 90% do peso total seco, sendo divididos em 40% de celulose, 30% de hemicelulose e 20% de lignina. Os demais 10% que compõem a biomassa lignocelulósica seca são formados por cinzas, proteína, pectina e extrativos (clorofila, graxa, material nitrogenado e açúcares não encontrados) (ARANTES, 2009).

A produção global de biomassa lignocelulósica atinge valores em torno de $220 \cdot 10^9$ toneladas por ano, mas apenas entre 8,8 a $22 \cdot 10^9$ toneladas são acessíveis e disponíveis, por conta de diversos fatores como clima, produção das safras, alto custo do transporte, problemas com armazenamento e uso das técnicas para produção industrial (SASMAL et al., 2012).

A biomassa lignocelulósica corresponde a 60% da biomassa vegetal produzida em nosso planeta. Este vasto material pode ser utilizado para diversos fins comerciais como material de biocombustível, biofertilizantes, ração para

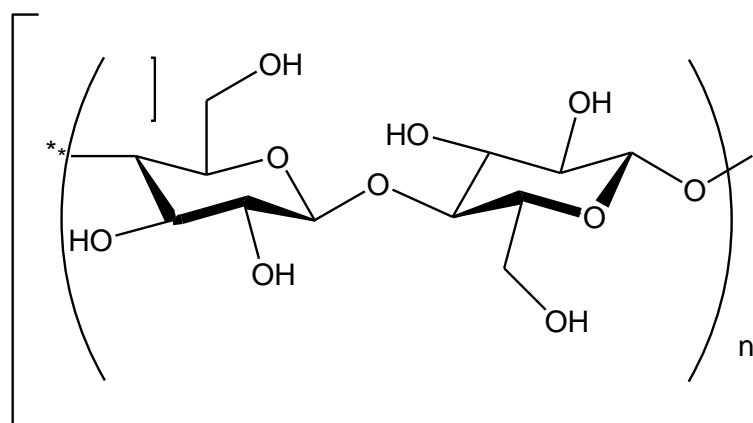
animais e matéria-prima para insumos químicos, apesar de sua aplicação prática ser limitada devido às associações químicas que existem entre os principais componentes da biomassa (RAMOS, 2003).

Para promover a conversão do material lignocelulósico em etanol é necessário remover a lignina do meio para obter a celulose e a hemicelulose, que serão submetidos a um processo de despolimerização para liberar os açúcares usados na fermentação, contudo, o processo de deslignificação do material é o mais difícil e limitado de ser alcançado (PALONEN, 2004).

Dois grupos de enzimas são responsáveis pelo processo de degradação da lignocelulose, as enzimas oxidativas e as hidrolíticas. As primeiras degradam a lignina e detoxificam os meios de crescimento dos metabólitos que surgiram durante a degradação permitindo que as segundas ajam na absorção de polissacarídeos pelo micélio, tornando-se uma fonte de carbono para o processo de frutificação (KAMIDA et al., 2005).

2.1.1 Celulose

A celulose (Figura 1) é o polímero orgânico mais encontrado na natureza (ROWELL et al., 2005). Apresenta um grande peso molecular (300 mil a 500 mil g. mol⁻¹) e suas cadeias são formadas por ligações β-glicosídicas. Com estrutura linear e formada por apenas um tipo de açúcar, a celulose é o principal constituinte da parede celular da fibra na planta (PENEDO, 1980).

Figura 1 - Estrutura da Celulose

Fonte: Próprio Autor

A celulose é um polímero linear formado por moléculas de D-glicose unidas por meio de ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4), é insolúvel em água e é composta por unidades monoméricas de celobiose, a qual é formada pela união de duas moléculas de glicose seguida pela eliminação da água por meio das hidroxilas dos carbonos 1 e 4. A celulose apresenta cadeias longas e paralelas e suas fibrilas são densamente compactadas (LESCHINE, 1995).

A unidade repetitiva da celulose, a celobiose, é formada por seis hidroxilas que formam ligações de hidrogênio intra e intermolecular, as quais são responsáveis pela formação e manutenção dos cristais na celulose, tornando-a insolúvel na água e na maioria dos solventes orgânicos e altamente resistente a tratamentos químicos e biológicos (ZHANG, 2008).

Os arranjos compactados das cadeias de celulose nas paredes celulares da planta permitem que suas fibras formem regiões cristalinas devido à grande quantidade de ligações de hidrogênio, que resultam em fortes interações entre suas moléculas, apesar de que seja comprovado que existam estruturas amorfas em sua constituição (PENEDO, 1980).

A existência de regiões amorfas na celulose deve-se a organização caótica em que são interligadas suas cadeias (LESCHINE, 1995). Na celulose,

não há um limite definido entre as regiões cristalinas e as amorfas, sendo provável que entre elas existam transições contínuas, fazendo com que nas regiões amorfas existam de cadeias mais ou menos paralelas até aleatórias (KOGA, 1988).

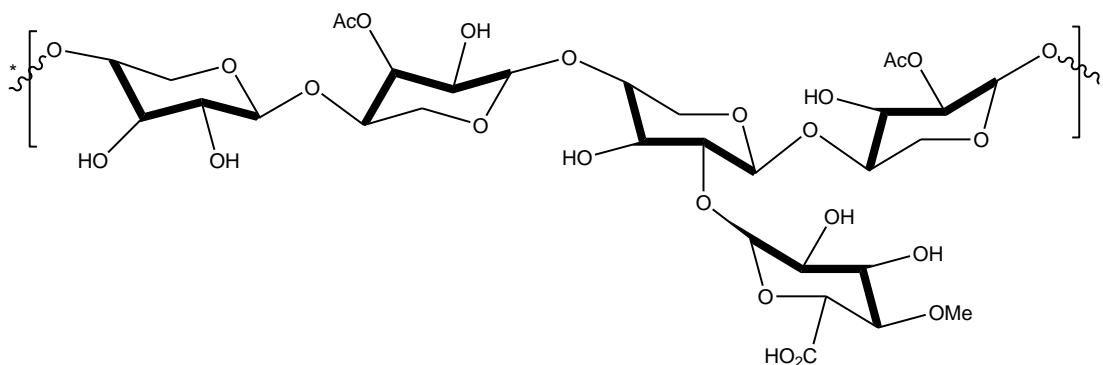
No estado sólido, as ligações de hidrogênio da celulose levam a formação de estruturas arranjadas supramoleculares com um sistema parecido ao dos cristais. A porcentagem e a forma cristalina da celulose na parede celular dependem do tipo de célula e seu nível de desenvolvimento enquanto sua forma semicristalina é considerada desvantajosa para seu processo de degradação (SILVA et al., 2009).

A quebra de uma molécula de celulose não é simples devido sua propriedade semicristalina e pela forma como se encontra estruturada na parede celular, por isso, é necessário um conjunto de ações para atacar ao complexo de celulose, que está unida à lignina e hemicelulose, promovendo uma resistência à hidrólise ácida, básica e enzimática (BÉGUIN & AUBERT, 1994; ESPOSITO & AZEVEDO, 2004).

É comprovado que seres heterotróficos como invertebrados marinhos, fungos, amebas e alguns tipos de bactérias são capazes de produzir celulose em grande escala na atmosfera. Estima-se que 10^{11} toneladas de CO_2 são retiradas todo ano da atmosfera para serem fixados por meio da fotossíntese de materiais vegetais, sendo que metade deles é celulose (LESCHINE, 1995).

2.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses (Figura 2) são polissacarídeos de cadeia linear e ramificada, que são depositadas de forma intercaladas entre as microfibrilas da celulose, num estado anterior a lignificação, garantindo elasticidade e flexibilidade às microfibrilas e impedindo que se juntem (AGUIAR, 2010).

Figura 2 - Estrutura da Hemicelulose

Fonte: Próprio Autor

Suas cadeias ramificadas são dobradas à cadeia principal através de ligações de hidrogênio, permitindo assim uma maior interação com a celulose, a estabilidade da estrutura da parede celular e a ligação da celulose com a lignina (RAMOS, 2003). Também são hidrofílicas e apresentam natureza altamente amorfa (YANG; WYMAN, 2008).

As hemiceluloses se diferem das celulosas por serem constituídas por mais de uma espécie diferente de açúcar com cinco ou seis átomos de carbono, possuírem baixo peso molecular (25 mil a 35 mil g. mol^{-1}) e estarem em menor proporção, comparando-se com a celulose (ROWELL et al., 2005).

Por essa diferença de açúcares em sua estrutura, a hemicelulose não apresenta uma composição química definida, resultando numa série de polímeros com diferentes características entre as fibras vegetais (LIMAYEM & RICKE, 2012). Apesar das diferenças, a hemicelulose está intimamente relacionada com a celulose e juntas contribuem para o desenvolvimento da planta. Algumas plantas podem apresentar maiores níveis de hemicelulose quando a planta está sob estresse (ROWELL et al., 2005).

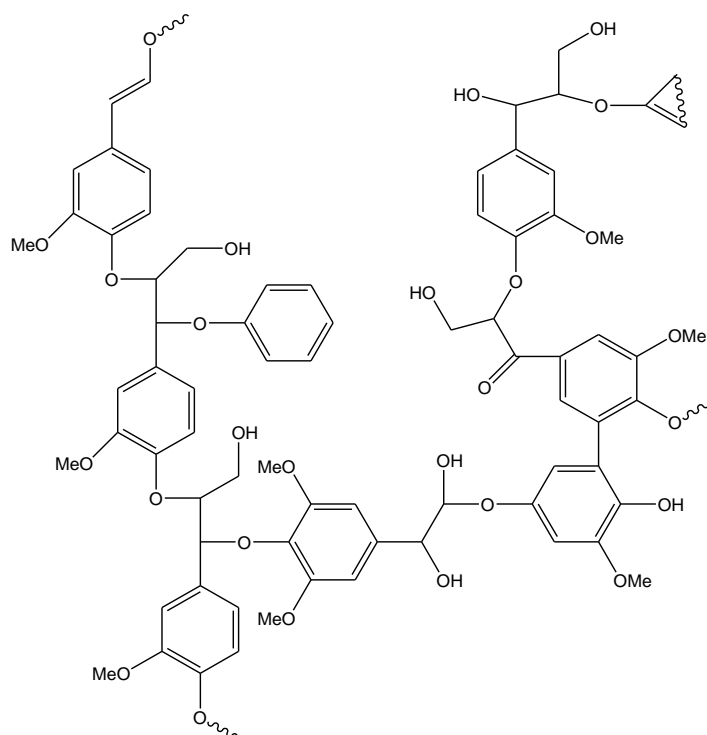
As hemiceluloses podem ser encontradas em todas as regiões da planta, mas se encontram concentradas nas paredes primárias e secundárias em que estão associadas à celulose e lignina (SILVA et al., 2009). Sua disposição no reino vegetal é distinta, pois pode se apresentar em diferentes formas entre os

tecidos vegetais de uma mesma planta, em espécies diferentes e entre angiospermas e gimnospermas (RAMOS, 2003).

Em angiospermas, ela se apresenta na forma de xilanas enquanto nas gimnospermas, são glucomanas, e as primeiras podem ser mais suscetíveis à hidrólise ácida que as segundas. As hemiceluloses são mais suscetíveis à hidrólise ácida que a celulose devido seu estado amorfo e menor grau de polimerização, o que permite um maior acesso a seus ácidos minerais (FENGEL & WEGENER, 1989; MARTIN; KLINKE; THOMSEN, 2007).

2.1.3 Lignina

A lignina (Figura 3) trata-se de uma macromolécula fenólica, hidrofóbica, formada por moléculas de fenil-propano, tridimensional e amorfa. Sua biossíntese é altamente pesquisada em várias áreas de estudo e é muito importante, principalmente, por questões financeiras, já que possui muitas aplicações como na fabricação de papel de alta qualidade, embora sua obtenção seja um processo caro e com alto teor de poluição (FENGEL & WEGENER, 1989).

Figura 3 - Estrutura da Lignina

Fonte: Próprio Autor

A lignina é uma molécula amorfa e altamente complexa que está em segunda maior abundância na constituição das plantas atrás apenas da celulose, seu polímero é formado por moléculas aromáticas de fenil-propano. É responsável pela resistência mecânica e o transporte de nutrientes, água e metabólitos (ROWELL et al., 2005).

Pode ser obtida em larga escala como subproduto nas indústrias de polpação sendo utilizada como fonte de energia através da queima em caldeiras (ROWELL et al., 2005). Apesar de seu aproveitamento precário para fins de queima, hoje ela pode ser utilizada para outros objetivos como, por exemplo, na produção de compostos fenólicos (PILÓ-VELOSO et al., 1993).

Sua estrutura tridimensional permite gerar uma estrutura rígida e resistente às forças de compressão, como também ao impacto e à quebra, conferindo rigidez à parede da célula e agir na ligação das células de forma permanente. Devido sua característica de não permeação da água nos tecidos

condutores de xilema, a lignina exerce uma importante função no transporte de água, nutrientes e metabólitos (FENGEL & WEGENER, 1989; HENDRIKS & ZEEMAN, 2009).

Organismos primitivos como algas, fungos e líquens não lignificados não possuem a lignina porque o aglomerado de células não diferenciadas não necessita da função protetora e de suporte da lignina que nem os seres vivos mais desenvolvidos. A presença da lignina nas plantas superiores (gimnospermas e angiospermas) é bastante variável de acordo com a espécie vegetal, sua localização ao longo da planta e a localização geográfica onde ela é cultivada (RODRIGUES et al., 2001).

A lignina pode ser encontrada nas paredes celulares de vários tecidos vasculares e de sustentação. É depositada principalmente no espessamento da parede secundária, mas pode ser encontrada na parede primária e na lamela média em íntimo contato com a celulose e a hemicelulose presentes (TAIZ & ZEIGER, 2004).

A estrutura das ligninas pode ser influenciada de acordo com sua localização na planta como também por fatores topoquímicos. Diferente das demais estruturas existentes na planta, a lignina apresenta estrutura macromolecular onde não há uma repetição regular de suas unidades monoméricas além de estarem interligadas com diferentes ligações químicas (ROWELL et al., 2005).

A lignina pode se associar com a hemicelulose não apenas por interação física como também por ligações covalentes (AMJED; JUNG; DONKER, 1992). Para se isolar a lignina da planta sem alterar suas características podem-se usar três técnicas: extração, isolamento como resíduo ou por derivados da própria lignina (PILÓ-VELOSO et al., 1993).

Diversas explicações têm sido propostas para justificar a razão da lignina não atacar os carboidratos estruturais encontrados na parede celular, por ligações

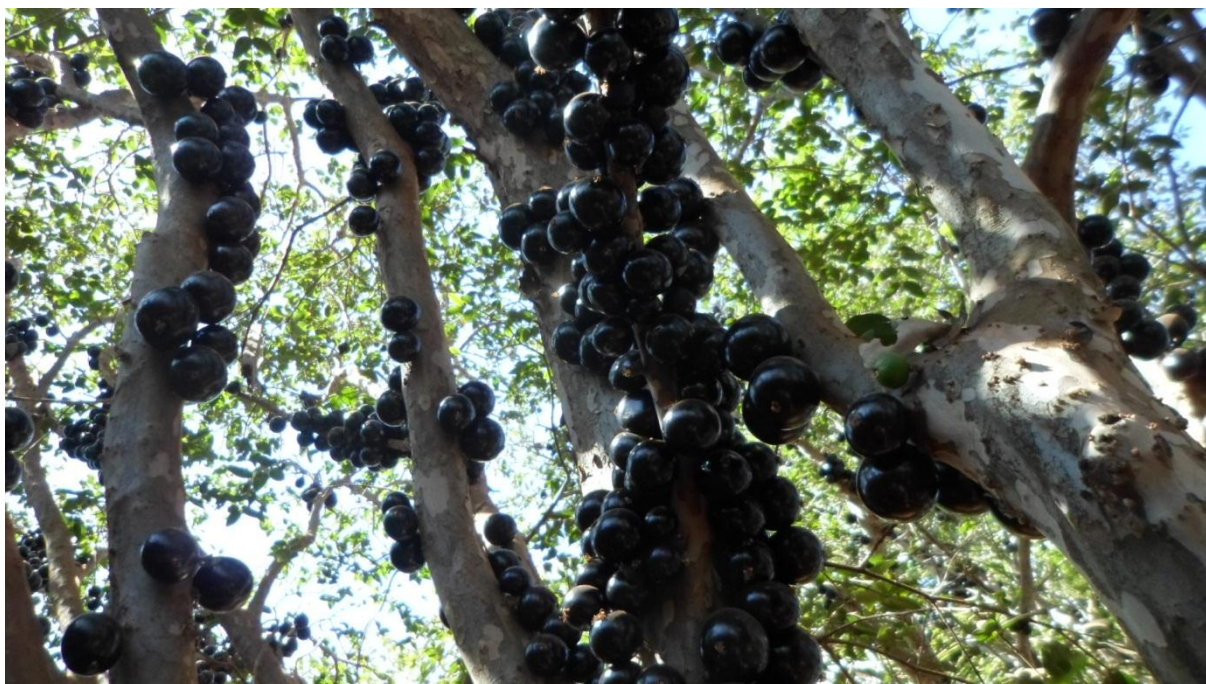
químicas, incrustação ou pela inibição local das enzimas; contudo, acredita-se que a lignina poderia agir como uma barreira física entre os carboidratos da parede celular e as enzimas microbianas (JARVIS, 2003).

O processo de deslignificação nas plantas depende da proporção siringila/guaiacila, pois a lignina do tipo siringila apresenta maior tendência à degradação por agentes químicos. Assim, a lignina de angiospermas, do tipo guaiacila-siringila, são mais fáceis de serem degradadas que a lignina de gimnospermas, do tipo guaiacila (BARBOSA et al., 2008).

2.2 JABUTICABA

A jabuticaba é uma fruta que pode ser encontrada em toda a extensão territorial brasileira, mas se desenvolve com mais facilidade nas regiões Sul e Sudeste por conta das temperaturas mais frias, já que não é capaz de resistir às épocas de estiagem ou geadas fortes (SOARES et al., 2001).

Figura 4 - Árvore adulta de jabuticaba com frutos



Fonte: Próprio Autor

A jabuticabeira é cultivada em épocas de chuvas e desenvolve-se em solos drenados, profundos e ricos em matéria orgânica. Seus frutos podem se desenvolver e amadurecer entre 45 a 65 dias dependendo das condições de seu plantio. As jabuticabas são colhidas entre agosto e setembro, e janeiro e fevereiro, rendendo uma produção de 50 a 200 kg/planta (TASSARO, 2005).

A jabuticaba é constituída majoritariamente por água (em média de 86,72% de sua massa total) e de sólidos totais, que correspondem a 13,28%, sendo subdivididos em 1,91% de sólidos insolúveis e 11,37% de sólidos solúveis (SILVA et al., 2008).

Possui grande valor comercial e nutricional, aproveitada na forma in natura ou em seus derivados. Nos últimos tempos, sua casca se tornou objeto de estudo devido à presença de compostos químicos, entre fibras e compostos fenólicos, que poderiam ser utilizados para práticas medicinais (ALVES et al., 2014).

Contudo, a jaboticaba é influenciada pela sazonalidade em sua produção, o que limita sua exploração para outros fins, sendo preferível armazená-la para aproveitamento durante o ano inteiro. Contudo, esse armazenamento é dificultado já que sua casca é rica em água, o que levaria a uma deterioração mais rápida, sendo preferível uma secagem prévia da casca a uma temperatura de 45°C, já que nessa faixa, houve menores perdas de nutrientes e compostos bioquímicos (ALVES et al., 2014).

Sua árvore, a jaboticabeira se destaca pelo médio a grande porte, variando de 6 a 9 metros de altura, em alguns casos, alcançando 12 metros com abundante formação de galhos, possuindo a capacidade de frutificação nos troncos e nos galhos com desprendimento da casca. Seus ramos são delgados e cilíndricos; suas folhas são opostas, elípticas, sem bainha e com pecíolo; e suas flores florescem uma vez ao ano, ao redor dos ramos, dando-lhes uma aparência mais ornamental (DONADIO; MÔRO; SERVIDONE, 2002).

Entre as espécies mais conhecidas estão *M. jaboticaba* e *M. cauliflora*, sendo que esta é a mais difundida no país e inclui mais de cinco variedades de jaboticabeiras com destaque para a jaboticaba Sabará, que apresenta um fruto miúdo, epicarpo fino, preto e saboroso, amadurece precocemente, tem crescimento médio, tornando-a a variedade de jaboticaba mais consumida e cultivada; e a jaboticaba Paulista, que apresenta um fruto maior que o anterior, aspecto coriáceo e que amadurece mais tardiamente (GOMES, 1983).

2.3 PRÉ-TRATAMENTO

A conversão de materiais lignocelulósicos em etanol envolve três etapas: pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação; sendo que a primeira etapa é a mais importante do processo já que está relacionada à eficiência da bioconversão global (COTANA et al., 2014). A função do pré-tratamento é desestruturar a biomassa lignocelulósica para permitir que a celulose esteja mais

acessível para as enzimas que convertem os polímeros dos carboidratos em açúcares fermentáveis (LEONOWICZ et al., 1999).

Os métodos de pré-tratamento podem ser classificados segundo alguns critérios, por exemplo, como o tipo de mecanismo utilizado sendo assim pré-tratamento físico, pré-tratamento químico e pré-tratamento físico-químico. Outro critério utilizado é o pH do meio reacional podendo ser classificado em ácido, básico ou neutro, permitindo analisar a eficiência do processo. Nos processos com pH baixo, adiciona-se ácidos para aumentar a capacidade hidrolítica da reação; nos processos com pH elevado, adiciona-se reagentes que reajustem o pH do meio como o hidróxido de sódio e a cal; e em meios com pH neutro, é necessário apenas adicionar água ao processo, contudo, o meio em que se encontra o substrato é levemente acidificado devido a liberação de ácidos orgânicos da biomassa durante o pré-tratamento (ALVIRA et al., 2010).

O pré-tratamento é considerado uma das etapas de mais alto custo no processo de produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos, já que requer equipamentos de tecnologia bem eficazes em seu funcionamento. Isso ajuda a maximizar os componentes fracionados da biomassa já que cada parte dos constituintes apresentam características físico-químicas específicas, permitindo assim o rompimento das ligações de lignina e hemicelulose para futura separação de suas frações (ALVIRA et al., 2010).

2.3.1 Pré-tratamento Ácido

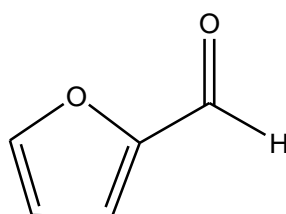
2.3.1.1 Pré-tratamento Ácido Diluído (PAD)

É uma técnica bastante comercial e ataca a estrutura do material lignocelulósico tanto em sua composição quanto em suas ligações covalentes. Dentre os ácidos utilizados, o mais eficiente e acessível é o H_2SO_4 diluído, mas também pode ser observado o uso de SO_2 como eficiente catalisador em madeira

seca. Normalmente, a PAD ocorre à temperatura entre 120° e 210°C, concentração do ácido estar abaixo de 4% e o tempo de permanência entre alguns minutos até uma hora (NGUYEN et al., 2000).

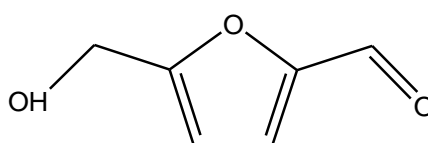
Nessa técnica utiliza-se a severidade combinada para uma fácil comparação das condições do pré-tratamento e facilitar o controle das variáveis do processo, sendo mais benéfico que a severidade esteja em baixa para que a hemicelulose hidrolise os monômeros e oligômeros, pois se estiver em alta, produzirá inibidores da hidrólise enzimática como furfurais (figura 5) e o 5-hidróxi-metil-furfural (HMF) (figura 6) (NGUYEN et al., 2000).

Figura 5 - Estrutura do Furfural



Fonte: Próprio Autor

Figura 6 - Estrutura do 5-Hidróxi-Metil-Furfural



Fonte: Próprio Autor

O PAD facilita as altas velocidades de reação e desconstrução enzimática além de melhorar a hidrólise da celulose e da hemicelulose. Entre as desvantagens do processo estão a formação de subprodutos que inibem os processos seguintes, o alto custo dos materiais envolvidos devido a corrosividade do meio e o uso de biorecursos de tamanho significativo que consomem grandes quantidades de energia (SARKAR et al., 2012).

2.3.2 Pré-tratamento Alcalino

2.3.2.1 Pré-tratamento Cal/Hidróxido de Sódio

As técnicas de pré-tratamento com NaOH 1% e cal são eficazes para aumentar a digestão da celulose, contudo, o último é mais visualizado que o primeiro por ser mais barato, apresentar melhor processamento e mais rápido de ser recuperado por água carbonatada. Em condições ambientais, as duas substâncias se utilizam de temperaturas e pressões mais baixas, contudo, o tempo desse pré-tratamento ocorre em termos de horas ou dias para ser realizado, necessitando de mais tempo que os demais métodos de pré-tratamento (SANNIGRAHI et al., 2012).

Para tornar o processo mais viável, nesse pré-tratamento alcalino, o álcali residual poderia ser reaproveitado por meio de reciclagem química (SANNIGRAHI et al., 2012). A vantagem dessa técnica é por ser mais prática, trabalhando-se com temperatura e pressão baixas. A desvantagem se encontra quando o álcali se converte em sais irreversíveis e/ou esses sais se incorporam na biomassa, tornando-se um problema no processo, além de que o pré-tratamento com cal pode gerar oxalato de cálcio nos fluxos de troca de calor, podendo causar problemas no funcionamento das plantas (GALBE & ZACCHI, 2012).

2.4 HIDRÓLISE

2.4.1 Hidrólise Ácida

O processo de hidrólise funciona para promover a conversão da celulose em glicose a partir da quebra das ligações β -glicosídicas, conforme diz a fórmula química: $(C_6H_{10}O_5)_n + n H_2O \rightarrow n C_6H_{12}O_6$. Essa reação pode ser catalisada a partir do tratamento com ácidos diluídos ou concentrados além da

hidrólise enzimática. A hidrólise ácida é um processo bem antigo e que apresenta melhor rendimento para a hidrólise, sendo preferível a hidrólise com ácidos diluídos por não necessitar de condições mais rígidas e mostrar melhores resultados no processo de conversão (SUN & CHENG, 2002).

O uso de ácidos concentrados (H_2SO_4 72%) à temperatura ambiente promove um maior rendimento na síntese de açúcar, mas o grande volume de ácido utilizado necessita depois ser recuperado e neutralizado para que o processo seja viável economicamente (BROWN, 2003).

Esse processo é mais difícil de ser executado devido ao baixo ponto de ebulição de alguns ácidos como também em alguns casos específicos, por exemplo, o HCl, há a questão da corrosividade, mas que pode ser tratada através da destilação além da necessidade de se utilizar materiais mais resistentes à corrosão (BROWN, 2003; SUN & CHENG, 2002).

A hidrólise ácida pode produzir açúcares que constituem a hemicelulose como compostos que inibem a fermentação, por exemplo, produtos da degradação de pentoses e hexoses como furfural e hidróxi-metil-furfural (HMF), o ácido fórmico, que é produto da degradação dos dois últimos produtos, além dos ácidos acético, vanílico, siríngico e palmítico, que são derivados da degradação da lignina (SAHA & HAYASHI, 2004).

Este trabalho propõe a diluição na hidrólise ácida, diminuindo a concentração do ácido, apesar de quando submetido a baixas temperaturas, o rendimento cai por conta da degradação dos oligossacarídeos liberados e da formação dos compostos inibidores da fermentação como o ácido acético e o furfural (BROWN, 2003).

2.5 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) é uma técnica analítica difundida a partir de 1950, pois permite que identifique a presença de substâncias orgânicas no composto para elucidar a possível estrutura química do material além de apontar todas as modificações químicas ocorridas durante o processo de pré-tratamento (KALAVATHY & MIRANDA, 2010).

O IV baseia-se na absorção da radiação infravermelha pelas moléculas de um material, permitindo reconhecer os grupos funcionais em evidência a partir da interação das moléculas com a radiação eletromagnética, num processo de transição vibracional (LOPES, 2004). Entre as principais vantagens de se trabalhar com essa técnica em relação às demais estão: métodos simples, análises rápidas, o não uso de reagentes, não destrói a amostra, baixo custo da análise e manutenção, e longa faixa para análise desde moléculas simples até sistemas mais complexos (BERTHOMIEU & HIENERWADEL, 2009).

Na prática, a amostra é irradiada por um feixe de luz infravermelha em uma faixa de comprimento de onda, gerando uma radiação transmitida que é comparada com a radiação transmitida sem a amostra. O espectrômetro registra o resultado na forma de uma banda de absorção para depois ser comparada com os dados existentes na literatura (SILVERSTEIN et al., 2007).

Os espectrômetros de infravermelho podem ser de dois tipos: o dispersivo e de Transformada de Fourier (FTIR). O espectrômetro dispersivo é pouco utilizado devido à demora no tempo para realizar a análise (BALL, 2001). Para diminuir o tempo de demora, foi desenvolvido um equipamento óptico no FTIR, com o interferômetro, que é responsável por codificar todos os feixes de uma vez simultaneamente (NAUMANN, 2000).

2.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica em que a variação de massa é determinada pela temperatura e/ou tempo enquanto a amostra é submetida a uma determinada quantidade de aquecimento (MENDHAM et al., 2012). Pela técnica, pode-se observar a perda de massa ao longo do aquecimento, estabelecer a temperatura em que ocorre a variação de massa, o momento em que adquire a composição química estável e controlar as reações de oxidação, combustão, desidratação, etc. Alguns parâmetros como tempo, peso e temperatura são considerados essenciais para o processo, e utiliza-se a derivada termogravimétrica (DTG) para melhor visualizar os resultados obtidos por ATG (CANEVAROLO, 2004).

Em DTG, aplicam-se as derivadas nos termogramas iniciais, obtendo-se uma melhor resolução dos termogramas com bandas mais estreitas (PARTHASARATHY; NARAYANAN; AROCKIAM, 2013). DTG surge como consequência da variação de massa da curva ATG, em que seus picos correspondem à taxa ($\delta m/\delta T$) entre a perda de massa da amostra, e todo registro observado é colocado num gráfico massa X tempo e/ou temperatura (PARTHASARATHY; NARAYANAN; AROCKIAM, 2013; GIOLITO et al., 2004).

A instrumentação que compõe o equipamento para análise térmica é constituída por balança, forno, suporte da amostra, sensor de temperatura, programa de temperatura do forno, registro e controle da atmosfera no forno. Para a técnica de ATG, a balança é a parte mais importante do equipamento já que realiza o registro contínuo da massa da amostra ainda presente. As balanças modernas apresentam alta sensibilidade, pequena influência da vibração e pequena flutuação térmica (MATOS; MERCURI; BARROS, 2009).

Os fornos modernos são elétricos e trabalham com faixas de temperatura muito elevadas, o cadinho para suporte da amostra deve ser escolhido em função

da amostra analisada e a temperatura a ser trabalhada. O programador, responsável pelo controle do aquecimento, deve empregar uma razão constante e linear. O controle de atmosfera permite trabalhar com ambientes estáticos ou dinâmicos em vazões específicas. Os registros são realizados em computadores que salvam os dados obtidos na análise (MATOS; MERCURI; BARROS, 2009).

Na prática experimental, vários fatores e variáveis podem ser controlados pelo operador do equipamento para se obter resultados padronizados e reproduzíveis, os chamados fatores instrumentais como massa da amostra, fluxo do gás de arraste, controle do aquecimento, atmosfera do forno e compactação da amostra. Outros fatores chamados de ligados à atmosfera, os quais não podem ser controlados pelo operador como geometria do forno, formato do suporte da amostra, condutividade térmica do material do forno e natureza da amostra (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A técnica de ATG pode ser realizada em atmosfera oxidante (oxigênio), obtendo-se a combustão completa e a formação de cinzas no final do processo, e em atmosfera inerte (dióxido de carbono ou gás nitrogênio), em que não ocorre combustão, mas com a liberação de material volátil e umidade além de acontecer possíveis reações químicas e físicas (PINHEIRO; FIGUEIREDO; SEYE, 2006).

ATG permite analisar a reatividade dos materiais carbonosos e ajuda a determinar a faixa de temperatura para realizar o processo de combustão ou carbonização, economizando a energia utilizada no forno. Além disso, identificam-se as principais reações de absorção e liberação de energia, assim como o de perda de massa, que estão relacionados à qualidade do bicomustível utilizado na análise (SANTOS et al., 2012). Outro exemplo está na análise da qualidade da biomassa lignocelulósica em função do rendimento de ATG e da

perda de massa de lignina no processo (GRØNLI; VÁRHEGYI; BLASI, 2002; PEREIRA et al., 2013).

O uso das técnicas de ATG e DTG permite fazer o monitoramento das condições térmicas de degradação da biomassa lignocelulósica, obtendo a informação necessária de forma simples e rápida (TOMCZAK; SYDENSTRICKER; SATYANARAYANA, 2007). A ordem na decomposição de materiais lignocelulósicos é respectivamente a umidade, a hemicelulose, a celulose e a lignina (YANG et al., 2004).

A pirólise da biomassa lignocelulósica ocorre em diferentes faixas de temperatura: decomposição da celulose entre 300°C e 400°C, decomposição da hemicelulose entre 200°C e 300°C, e decomposição da lignina entre 250°C e 500°C (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Cada material lignocelulósico apresenta diferenças em sua decomposição de acordo com suas composições químicas, sendo que a celulose é mais estável que a hemicelulose e a lignina. A hemicelulose é menos estável devido à presença do grupo acetil em sua estrutura enquanto a lignina não apresenta picos característicos na pirólise ativa e passiva (BARTOCCI et al., 2012).

Recomenda-se uma combinação de ATG com espectrometria de massas (EM) ou FTIR, pois as duas técnicas fornecem as identificações relacionadas às perdas de massa, sendo preferível a primeira por uma série de vantagens como rápida análise, alta especificidade, baixo limite de detecção de massas, sensibilidade e longa faixa de identificação de íons. A termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-EM) permite fazer a análise simultânea da massa de uma substância e a composição dos gases liberados pela mesma de acordo com a temperatura ou tempo enquanto a amostra é submetida ao programador de controle de temperatura (DARRIBÈRE, 2001; HOFFMANN et al., 2012).

3 OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as modificações químicas que ocorrem na casca de jabuticaba após ser submetida a diferentes pré-tratamentos químicos através das técnicas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar o tratamento das cascas de jabuticaba com NaOH 1%, H₂O₂ 1%, HCl 1%, H₂SO₄ 1% e H₃PO₄ 1%.
- Caracterizar as modificações ocorridas após os tratamentos aplicados pelas cascas de jabuticaba nos espectros de Infravermelho (FTIR).
- Determinar as proporções de massa de cada componente da biomassa antes e após os tratamentos pela técnica de ATG.

4 METODOLOGIA

Matéria-prima

A biomassa vegetal, a casca de jabuticaba, foi obtida após o processamento da jabuticaba para a produção de vinho e aguardente provenientes da Fazenda Jabuticabal (Distrito de Nova Fátima, município de Hidrolândia - Goiás).

Pré-tratamento da biomassa de jabuticaba

A biomassa foi lavada com água de torneira para a retirada das sujeiras acumuladas a céu aberto. Logo em seguida a biomassa foi adicionada em um frasco contendo 1L de água destilada e autoclavada a 121°C por 1h depois foi seca em estufa sem circulação de ar por 24h a 60°C. Feito esse procedimento a biomassa foi moída pelo moinho modelo IKA A 11 Basic, com o intuito de aumentar a área de superfície disponível. A biomassa assim preparada foi submetida aos seguintes pré-tratamentos: HCl 1%, H₂SO₄ 1%, H₃PO₄ 1%, H₂O₂ 1% e NaOH 1% em autoclave a 121°C durante 30 minutos. Após esse processo filtrou-se a amostra a vácuo, lavou-se a biomassa com água destilada e colocou-as para secar a 60°C por 24 h em estufa sem circulação de ar. O processo do pré-tratamento da biomassa de jabuticaba foi realizado nos laboratórios de Química Orgânica e Microbiologia da Universidade Estadual de Goiás (UEG) em Anápolis - Centro de Ciências Exatas e da Terra (CCET).

A análise por Transformada de Fourier de Infravermelhos (FTIR)

As alterações nos grupos funcionais das cascas tratadas foram registradas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Frontier, Perkin Elmer, EUA). As amostras foram compactadas em pastilhas de KBr (1,5 mg de amostra: 150 mg de KBr). Os espectros foram obtidos por varredura de 4000 a 400 cm⁻¹. As análises de FTIR foram realizadas no laboratório de Análise Instrumental da UEG em Anápolis - CCET.

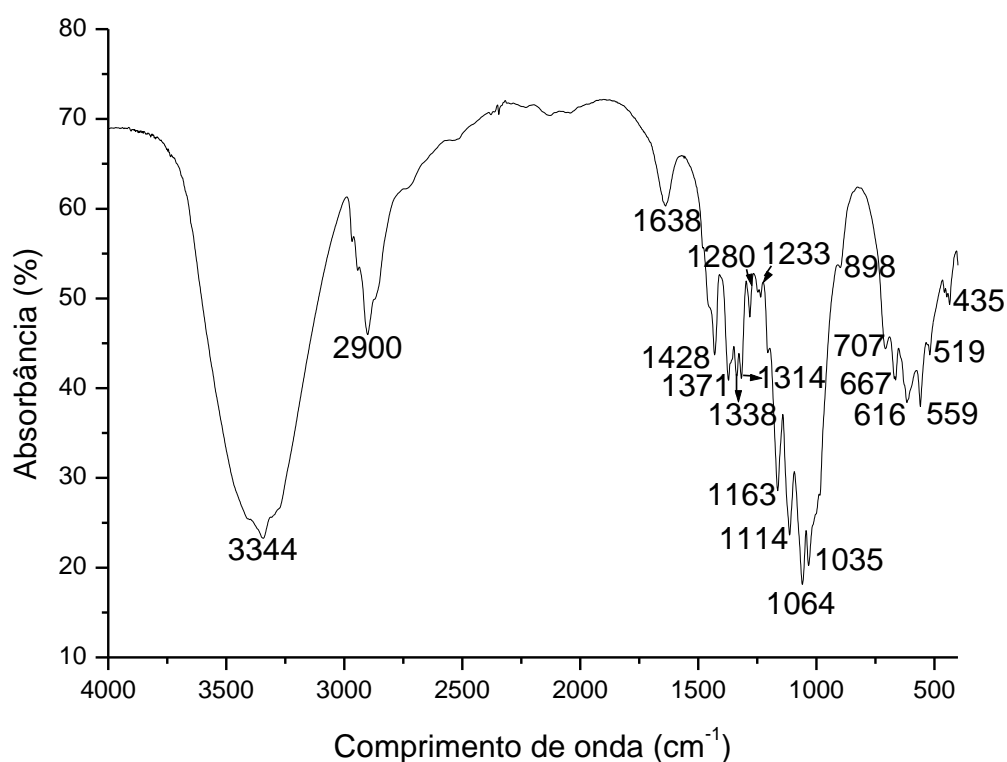
Análise Termogravimétrica

Os termogramas foram obtidos pela técnica de análise térmica diferencial e termogravimétrica, usando um equipamento Shimadzu DTG-60H. As medidas foram realizadas no intervalo de temperaturas de 25 a 800 °C, usando taxa de aquecimento de 5 °C/min, fluxo de oxigênio de 50 mL/min para algumas amostras e ar sintético de 50 mL/min nas demais amostras, e cadinhos de platina de 70 µL. As análises de ATG foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), localizado na Universidade Federal de Goiás (UFG), Campus Samambaia, em Goiânia.

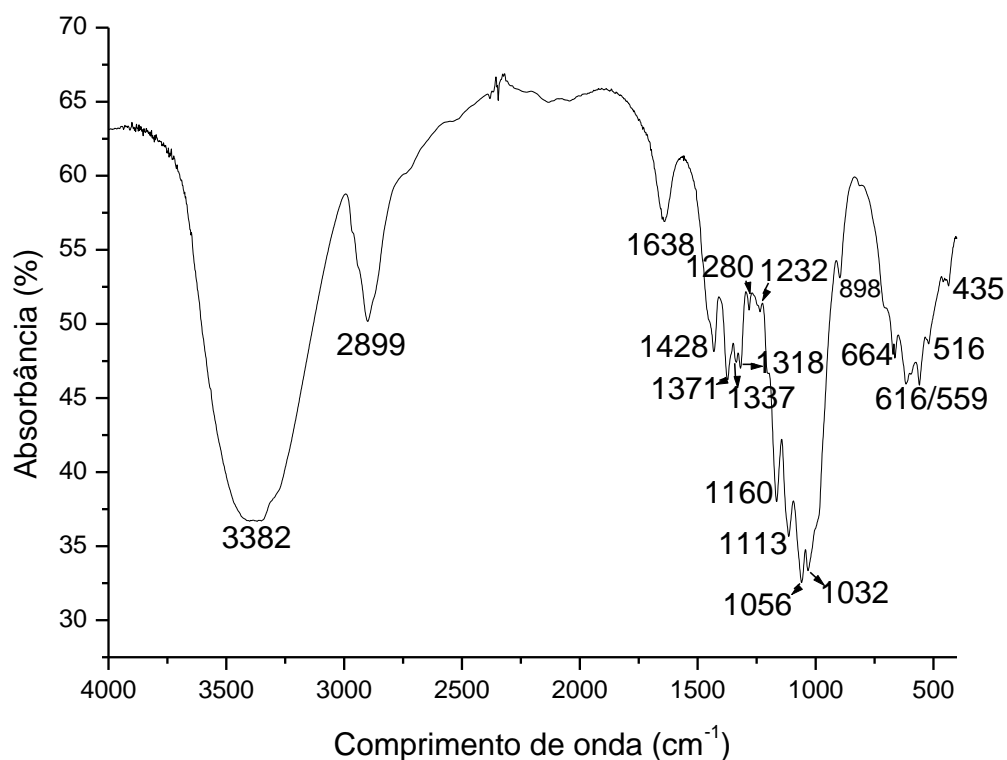
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse trabalho foi realizado a análise de FTIR para avaliar as modificações ocorridas nos diversos tratamentos realizados na casca de jaboticaba. Os resultados mostram as modificações ocorridas variaram de acordo com o tratamento. Como comparativo foi realizado também análise de FTIR da casca sem tratamento, celulose comercial e celulose microcristalina comercial.

A figura 7 e a tabela 1 mostram o espectro da celulose comercial no qual se observa a presença de uma banda de absorção em 3344 cm^{-1} , característica de ligações O-H quando forma uma ligação de hidrogênio, gerando comprimentos de onda menores que em ligações O-H livre. Em 2900 cm^{-1} , tem-se uma banda de absorção característica de ligações C-H com hibridização sp^3 . Em 1638 cm^{-1} , apresenta-se uma banda de água adsorvida. Entre 1163 e 1035 cm^{-1} , existe bandas características de absorção da ligação C-OH referentes aos álcoois primários que se encontram na estrutura da celulose. Também se pode detectar a presença de deformações angulares dos grupos CH_2 e CH_3 em 1428 e 1314 cm^{-1} , respectivamente. Entre 1280 e 1233 cm^{-1} , encontra-se uma banda de deformação angular do grupo C-O-H e outra pertencente à ligação C-H que se encontra fora do plano está entre 707 e 559 cm^{-1} (OH et al., 2005).

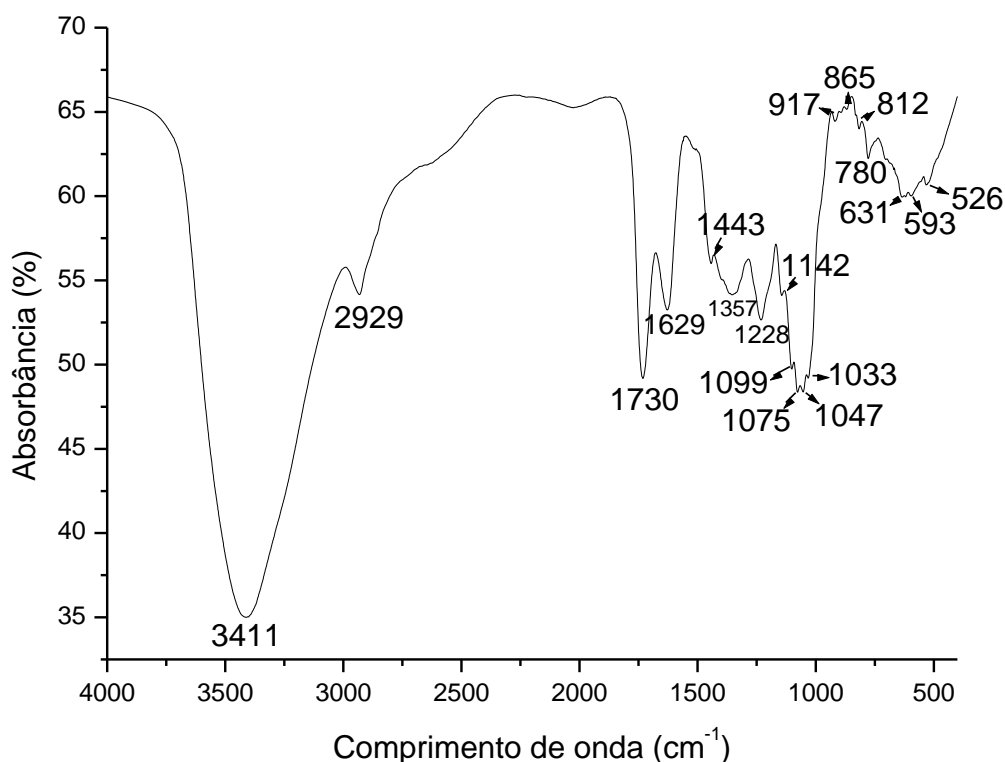
Figura 7 - Espectro de FTIR da celulose comercial

A celulose microcristalina (Figura 8 e tabela 2) apresenta espectro com bandas características como a presença de uma banda de absorção em 3382 cm^{-1} relacionado à ligação O-H que forma ligações de hidrogênio intramoleculares e em 2899 cm^{-1} , observa-se a banda de absorção da ligação C-H com hibridização sp^3 . Em 1638 cm^{-1} , localiza-se uma banda de água adsorvida e entre 1160 e 1032 cm^{-1} , há bandas de absorção da ligação C-OH indicando a presença de álcoois primários. Em 1428 cm^{-1} , encontra-se as bandas de deformação angular do grupo CH_2 e em 1318 cm^{-1} , percebem-se as bandas do grupo CH_3 . Outras bandas de deformação angular são as do grupo C-O-H entre 1280 e 1232 cm^{-1} , e da ligação C-H que se encontra fora do plano entre 664 e 516 cm^{-1} (FENGEL & WEGENER, 1989; SCHWANNINGER et al., 2004).

Figura 8 - Espectro de FTIR da celulose microcristalina

Foi analisado o espectro da casca de jabuticaba sem tratamento (Figura 9 e tabela 3), detecta-se uma banda de absorção em 3411 cm^{-1} , que caracteriza a ligação O-H formando ligações de hidrogênio intramoleculares. Em 2929 cm^{-1} , observa-se uma banda de absorção da ligação C-H de hibridização sp^3 , em 1730 cm^{-1} , encontra-se a banda de absorção da carbonila da hemicelulose e em 1629 cm^{-1} , apresenta-se uma banda de absorção da ligação C=O na lignina. Em 1228 cm^{-1} , aparece uma banda de absorção da ligação C-O-C encontrada na lignina e entre 1099 e 1033 cm^{-1} , localiza-se uma banda de absorção da ligação C-OH referente a álcool primário. Em 1142 cm^{-1} , nota-se uma banda de deformação angular da ligação C-O-C da celulose. Também, nota-se a ocorrência de deformações angulares em 1443 cm^{-1} , pertencente ao grupo metileno e em 1357 cm^{-1} , que pertence ao agrupamento metila. Entre 917 e 812 cm^{-1} , percebe-se as bandas de deformação angular das ligações C-H fora do plano.

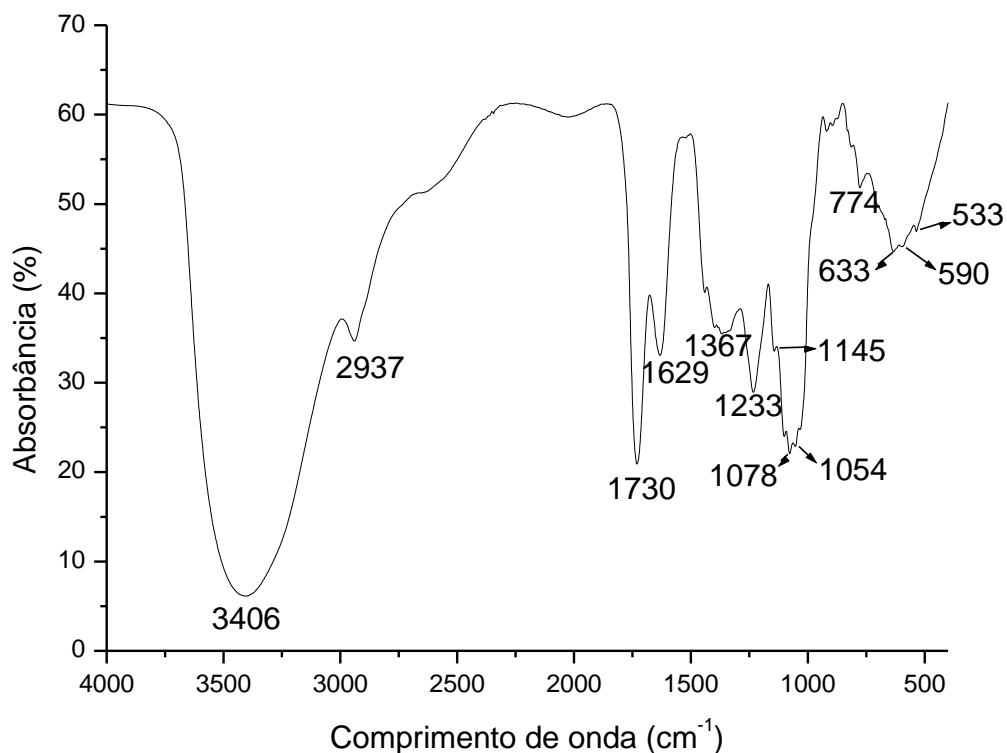
Figura 9 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba sem tratamento



Observa-se na figura 10 e na tabela 4, referente ao tratamento com H_2O_2 1% uma banda de absorção em 3406 cm^{-1} , característica da ligação O-H que forma ligações de hidrogênio intramoleculares e em 2937 cm^{-1} , apresenta-se uma banda de absorção da ligação C-H de hibridização sp^3 . Em 1730 cm^{-1} , encontra-se uma banda de absorção da carbonila encontrada na estrutura da hemicelulose e em 1629 cm^{-1} , visualiza-se uma banda de absorção da carbonila encontrada na lignina. Em 1233 cm^{-1} , observa-se uma banda de absorção da ligação C-O-C que se encontra na estrutura da lignina, entre 1078 e 1054 cm^{-1} , localiza-se uma banda de absorção da ligação C-OH confirmando a presença de um álcool primário na estrutura e em 1145 cm^{-1} , verifica-se a banda de absorção da ligação éter na celulose. Nesse espectro, se verifica a presença de deformações angulares em 1367 cm^{-1} , pertencente aos grupos metila, em 1145

cm^{-1} , característica do grupo éter encontrado na celulose e entre 774 e 533 cm^{-1} , referente às ligações C-H fora do plano.

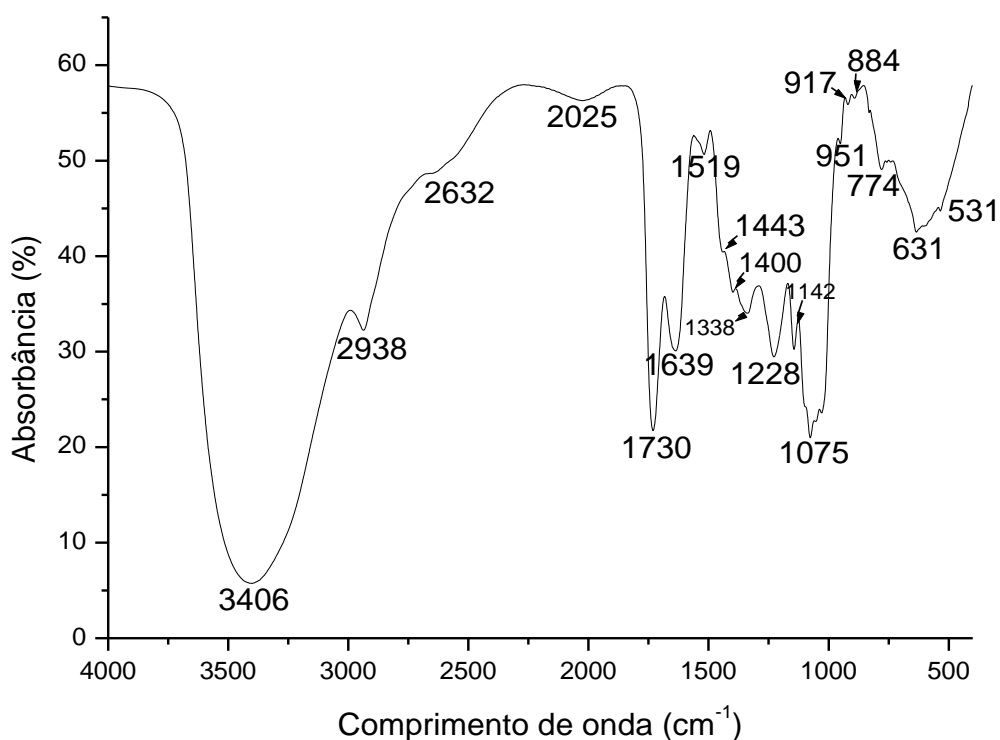
Figura 10 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba tratada com H_2O_2 1%



O espectro da casca de jabuticaba tratado com HCl 1% (Figura 11 e tabela 5), apresenta uma banda de absorção em 3406 cm^{-1} , referente à ligação O-H que forma ligações de hidrogênio na estrutura e em 2938 cm^{-1} , há uma banda de absorção da ligação C-H de hibridização sp^3 . Em 1730 cm^{-1} , nota-se uma banda de absorção da carbonila presente na hemicelulose, em 1639 cm^{-1} , apresenta-se uma banda referente à carbonila encontrada na lignina e em 1519 cm^{-1} , tem-se uma banda de absorção da ligação C=C encontrada no anel aromático da lignina. Em 1228 cm^{-1} , localiza-se uma banda de absorção da ligação C-O-C pertencente à lignina e em 1075 cm^{-1} , aparece-se uma banda de absorção da ligação C-OH indicando a existência do álcool primário. Nesse espectro verifica-se a presença de deformação angular em 1142 cm^{-1} , que

pertence à ligação C-O-C encontrada na celulose. Também se verifica a presença de deformações angulares entre 1443 e 1400 cm^{-1} , característica do grupo metileno e em 1338 cm^{-1} , referente aos grupos metilas enquanto entre 774 e 531 cm^{-1} são referentes às ligações C-H fora do plano.

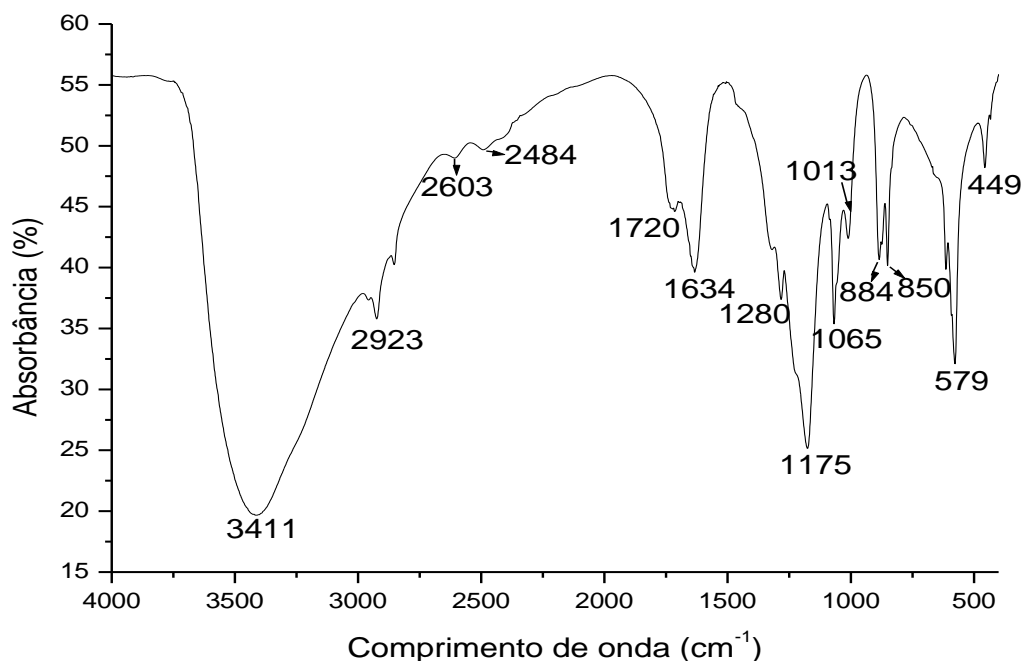
Figura 11 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba tratada com HCl 1%



O espectro da casca de jabuticaba tratada com H_2SO_4 1% (Figura 12 e tabela 6), pode-se observar uma banda de absorção em 3411 cm^{-1} , característica da ligação O-H formando pontes de hidrogênio intramoleculares e em 2923 cm^{-1} , detecta-se uma banda de absorção da ligação C-H de hibridização sp^3 . Em 1720 cm^{-1} , há uma banda de absorção da ligação C=O existente na estrutura da hemicelulose e em 1634 cm^{-1} , localiza-se uma banda de absorção da ligação C=O encontrada na lignina. Em 1065 e 1013 cm^{-1} , nota-se uma banda de absorção da ligação C-OH confirmando a presença de um álcool primário na estrutura e em 1175 cm^{-1} , verifica-se a deformação angular característica da ligação éter na celulose. Verifica-se a presença de deformações angulares como

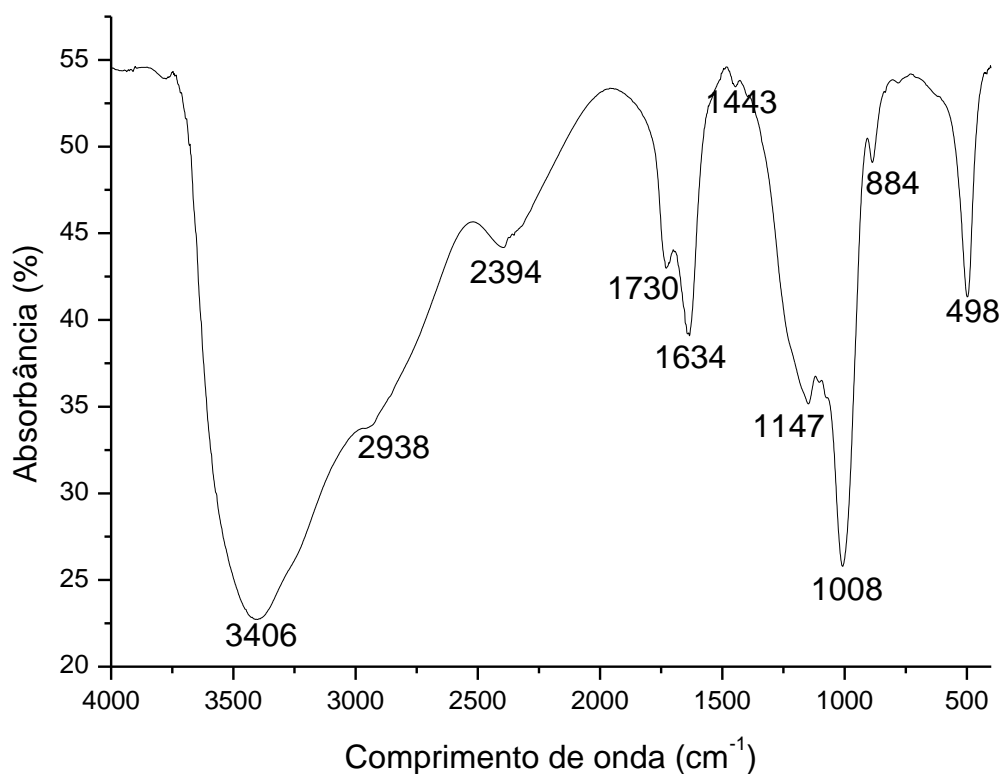
em 1280 cm^{-1} , correspondente ao grupo C-OH e entre 884 e 850 cm^{-1} , referentes às ligações C-H fora do plano.

Figura 12 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba tratada com H_2SO_4 1%

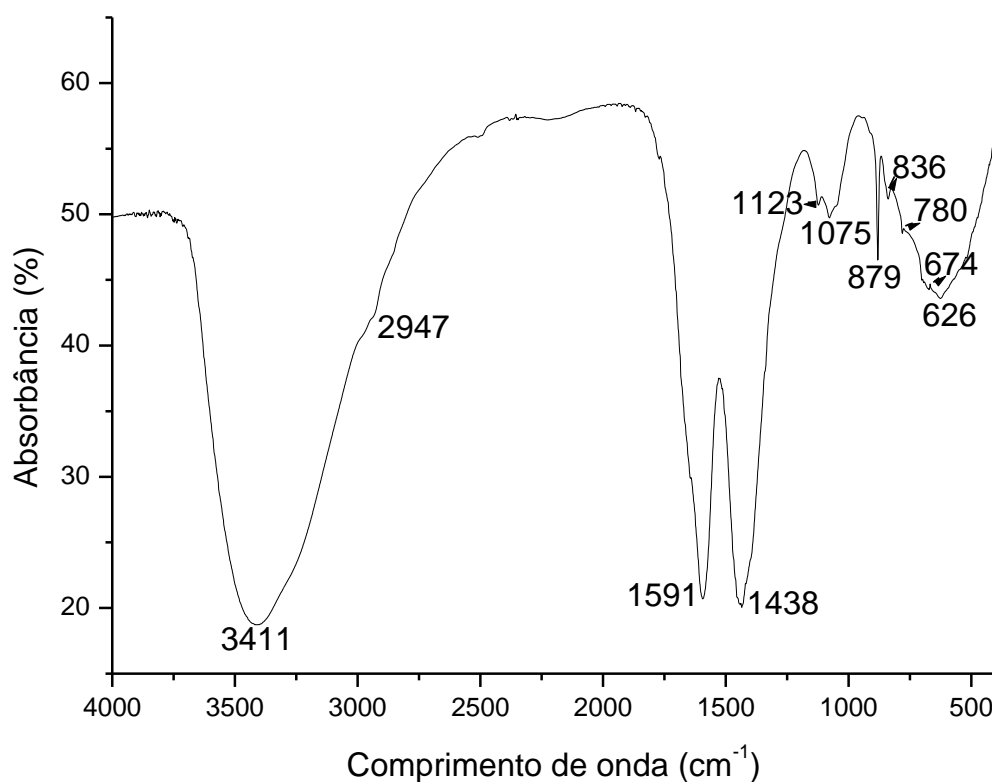


O tratamento da casca de jabuticaba com H_3PO_4 1% (Figura 13 e tabela 7) apresenta um espectro com uma banda de absorção em 3406 cm^{-1} , referente à ligação O-H que forma ligações de hidrogênio intramoleculares e em 2938 cm^{-1} , percebe-se uma banda de absorção da ligação C-H de hibridização sp^3 . Em 1730 cm^{-1} , identifica-se uma banda de absorção da ligação C=O referente à carbonila presente na hemicelulose e em 1634 cm^{-1} , verifica-se uma banda de absorção da carbonila encontrada na lignina. Em 1008 cm^{-1} , em que a banda de absorção é característica da ligação C-OH especificamente um álcool primário e em 1147 cm^{-1} , detecta-se uma banda de deformação angular da ligação C-O-C presente na estrutura da celulose. Nesse espectro detecta-se a existência de deformações angulares como em 1443 cm^{-1} , referente ao grupo metileno (CH_2) e em 884 cm^{-1} , que caracterizam as ligações C-H fora do plano.

Figura 13 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba tratada com H_3PO_4 1%



A figura 14 e a tabela 8 apresentam o espectro da casca de jabuticaba tratada com NaOH 1% verifica-se uma banda de absorção em 3411 cm^{-1} , referente à ligação O-H que forma uma ligação de hidrogênio e em 2947 cm^{-1} , caracterizando a banda de absorção da ligação C-H de hibridização sp^3 . Em 1591 cm^{-1} , tem-se a banda de absorção pertencente às ligações duplas dos carbonos do anel aromático na lignina e em 1075 cm^{-1} , localiza-se uma banda de absorção da ligação C-OH característica dos álcoois primários. Observam-se as bandas de deformação angular como em 1438 cm^{-1} , referente aos grupos metilenos, em 1123 cm^{-1} , que pertence à ligação C-O-C encontrada na celulose e em 879 cm^{-1} , característica de uma ligação C-H fora do plano indicando uma substituição no anel aromático na posição para.

Figura 14 - Espectro de FTIR da casca de jabuticaba tratada com NaOH 1%

O pré-tratamento tem como objetivo a ruptura da estrutura da lignina e a desorganização da estrutura cristalina da celulose, favorecendo que esta esteja mais exposta. Um pré-tratamento adequado permite com que durante o processo, haja a retirada de um interferente como a lignina, ou desorganização a porção cristalina da celulose permitindo a permanência da celulose e da hemicelulose no material lignocelulósico (YAMASHITA et al., 2010).

Tratamentos com ácidos diluídos levam à hidrólise de parte da hemicelulose e da celulose. Assim, condições de hidrólise tanto para a hemicelulose quanto para a celulose podem e devem ser otimizada (ALVIRA et al., 2010).

Tratamento com álcalis podem exercer uma dilatação da estrutura da biomassa o que leva a diminuição da porção cristalina da celulose e ainda o

rompimento da ligação existente entre a lignina e outros carboidratos elevando assim, a disponibilidade da celulose a enzimas (GAO & REHMANN, 2014).

Pré-tratamentos oxidativos são usados com o objetivo de dissolução dos componentes da matriz lignocelulósica e acelerar a hidrólise enzimática e a biodegradação. O H_2O_2 reage com a lignina sob certas condições, e tem sido largamente usado por vários anos como alvejante em polpas de madeira altamente lignificadas para a produção de papel (LIMAYEM & RICKE, 2012; FENGEL & WEGENER, 1989).

A análise das modificações ocorridas em tratamentos muitas vezes é realizada com o recurso da espectroscopia de infravermelho (FTIR) que é um método útil para investigar a presença dos grupos funcionais dos constituintes químicos e alterações em materiais lignocelulósicos (YAO et al., 2014). Em um estudo realizado com talo de milho submetido a tratamento com álcalis e ácidos diluídos mostram mudanças em seus grupos funcionais onde bandas em aproximadamente 1512 cm^{-1} correspondentes ao esqueleto aromático de lignina apresentou uma menor intensidade dos picos menor após os tratamentos devido a diminuição do conteúdo de lignina no meio. A diminuição da cristalinidade da celulose pode ser observada pela taxa de estiramento do esqueleto aromático C-O na região entre 1078 cm^{-1} e 1121 cm^{-1} (ZHAO et al., 2014). Cao e colaboradores (2012) realizaram um estudo com vários tipos de tratamentos de uma combinação de NaOH e H_2O_2 em bagaço de sorgo. Os espectros mostraram que, a absorção em 3400 cm^{-1} representa uma banda de estiramento de hidroxila e fenol no bagaço não tratado e que após tratamento a absorção diminui indicando a perda desses grupos. Segundo Zhang et al., (2011) a absorção em 1630 cm^{-1} representa o modo de flexão de estiramento da água absorvida e estiramento de C=O na lignina. A forte absorção em 1057 cm^{-1} representa um estiramento de C-O de celulose e hemicelulose (OH et al., 2005). Espectros de infravermelho do bagaço de maçã revelaram uma variedade de grupos

funcionais com bandas próprias nas regiões de 1240 cm^{-1} , 1161 cm^{-1} e 1104 cm^{-1} próprias das ligações C-O-C e C-O os autores também analisaram uma banda presente em 3347 cm^{-1} que foi atribuída às vibrações de alongamento O-H, NH, C-O que segundo os autores, os possíveis constituintes são polissacarídeos (MARÍN; ROCHA; LIMA, 2015).

Dussan e colaboradores (2014) investigaram o fracionamento da biomassa usando uma mistura decomposição do peróxido de hidrogênio-ácido fórmico como um pré-tratamento para a biorrefinaria de *Miscanthus giganteus* X e do bagaço de cana. Nesse estudo os autores demonstram várias bandas características de absorção da lignina onde, bandas representando a deformação aromática em plano de C-H atribuídas a unidades siringuil entre $1125\text{-}1128\text{ cm}^{-1}$, estiramento C-C, C-O e C=O atribuídas à condensação de guaiacil, bandas em $1593\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$ e $1125\text{-}1128\text{ cm}^{-1}$ atribuídas a vibrações do esqueleto aromático C-H e deformações de unidades de siringuil.

Ao se compararem os espectros de FTIR da casca de jabuticaba sem tratamento com os espectros de FTIR com tratamento químico, percebe-se uma semelhança entre as bandas de absorção da casca de jabuticaba sem tratamento com os de tratamento com HCl e H_2O_2 , diferenciando-se em suas intensidades, indicando que os dois reagentes promoveram uma extração completa dos materiais lignocelulósicos presentes na casca (IBRAHIM; HADITHON; ABDAN, 2010).

Comparando os espectros da casca de jabuticaba sem tratamento com o tratamento por H_2SO_4 , observa-se que a banda de absorção da carbonila da hemicelulose em 1720 cm^{-1} é mais intensa que a banda de absorção da carbonila da lignina em 1634 cm^{-1} , indicando uma remoção parcial da hemicelulose da casca. Além disso, no espectro de FTIR sem tratamento, a banda de absorção da ligação C-OH, correspondente aos álcoois primários, é mais intensa que a banda da ligação C-O-C da celulose, contudo, no espectro de casca de jabuticaba

tratada com H_2SO_4 , à banda da ligação C-O-C da celulose se sobrepõe à banda de absorção da ligação C-OH do álcool 1° (MARTIN et al., 2007).

As mudanças entre os espectros da casca de jabuticaba sem tratamento e do tratamento com H_3PO_4 estão nas regiões de absorção entre 1730 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} . A banda de absorção em 1730 cm^{-1} no tratamento com H_3PO_4 é menos intensa comparada a do espectro sem tratamento, podendo ser explicada pela redução da hemicelulose da amostra. No espectro de IV in natura, existe uma banda de absorção em 1260 cm^{-1} , característico aos anéis de siringila e a banda da ligação C-O da lignina e da xilena, mas que após o pré-tratamento, essa banda reduz significativamente devido à redução da concentração da hemicelulose (SIM et al., 2012).

Ao se comparar os espectros da casca de jabuticaba sem tratamento e o de tratamento com NaOH, percebe-se neste a ausência das bandas de absorção da carbonila tanto da hemicelulose quanto da lignina. Esses resultados indicam uma grande remoção da hemicelulose do meio, já que são solúveis a soluções alcalinas com baixas concentrações, além da ausência da banda de absorção do grupo acetil da hemicelulose em torno de 1261 cm^{-1} . Em 1591 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} e 1123 cm^{-1} , localiza-se a banda de absorção das duplas ligações de carbono em anéis aromáticos da lignina, da deformação angular do grupo CH_2 e a banda de absorção da ligação C-O-C da celulose, indicando que não ocorreu a extração da celulose e da lignina, observando-se apenas pequenos traços clivados de ambas as cadeias (BALAT, 2011).

Em relação aos espectros da celulose e da celulose microcristalina, os quais são bastante semelhantes entre si, pode-se dizer que os tratamentos com HCl e H_2O_2 são os que apresentam maior facilidade para se extrair os componentes lignocelulósicos de forma completa (OH et al., 2005).

Quando comparado aos espectros de celulose e celulose microcristalina, o espectro da casca de jabuticaba tratada com H_2SO_4 demonstra uma

predominância de celulose no meio ao apresentar bandas intensas e características de absorção dessa substância em 3411 cm^{-1} e entre 1280 cm^{-1} e 1013 cm^{-1} (MARTIN et al., 2007).

Ao analisar os espectros da celulose e da celulose microcristalina com o espectro da casca de jabuticaba tratada com H_3PO_4 , observa-se que não há uma maior concentração específica de um dos componentes da biomassa lignocelulósica. No caso da celulose, ela se encontra numa banda não tão intensa em 1147 cm^{-1} (SIM et al., 2012).

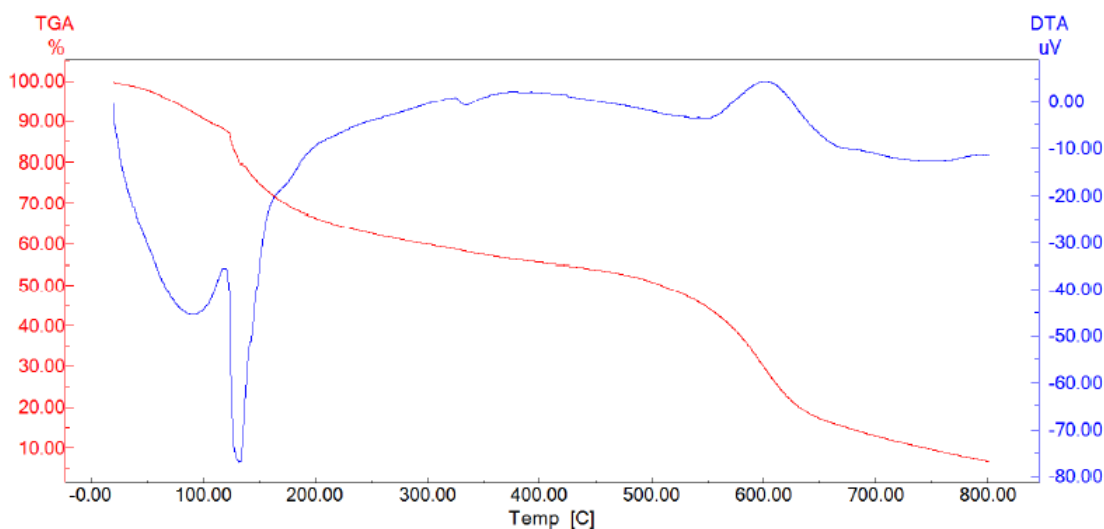
As diferenças dos espectros da celulose e da celulose microcristalina em relação ao espectro da casca de jabuticaba tratada com NaOH mostram que não foi possível realizar a separação, de forma eficiente, dos componentes lignocelulósicos, já que a hemicelulose não foi extraída junto com a base, e a lignina e a celulose se apresentam em diferentes traços, característicos de ligações que foram clivadas de ambas as cadeias. No tratamento com NaOH, a celulose se encontra em pouca evidência numa banda de baixa absorção em 1123 cm^{-1} (BALAT, 2011).

A análise termogravimétrica de uma amostra fornece os resultados em porcentagem das perdas de massa em função da temperatura através de seus gráficos, em que se verifica o comportamento da variação de massa a partir de uma curva que apresenta todas as etapas de degradação que ocorrem durante o processo (FIFIELD & KEALEY, 2000).

Vários estudiosos como Mohan, Pittman e Steele (2006), Jelemenský, Gašparovič e Koreňová (2010), Grønli, Várhegyi e Blasi (2002), Pizarro et al. (2013), Sebio-Puñal et al. (2012) comprovaram que a degradação térmica da biomassa lignocelulósica apresenta em geral quatro etapas, diferenciando cada um de seus componentes: a primeira etapa varia até 150°C e está relacionada à perda da umidade; a segunda etapa em torno de 200°C e 290°C , em que ocorre a perda da hemicelulose; a terceira etapa variando de 275°C a 400°C , referente à

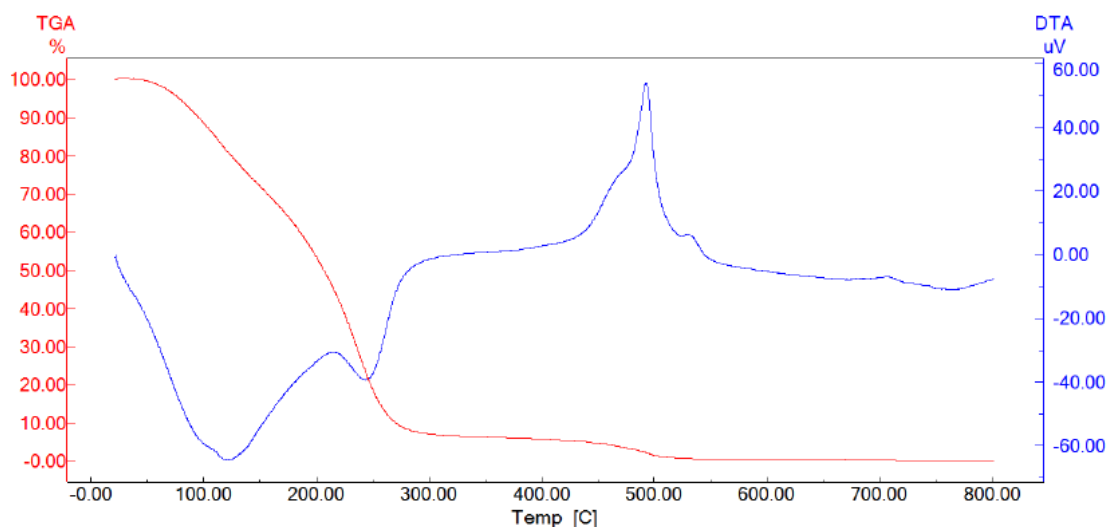
perda da celulose; e a quarta etapa com temperatura acima de 400°C, correspondendo à perda da lignina.

Figura 15 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba tratada com H₃PO₄ 1%

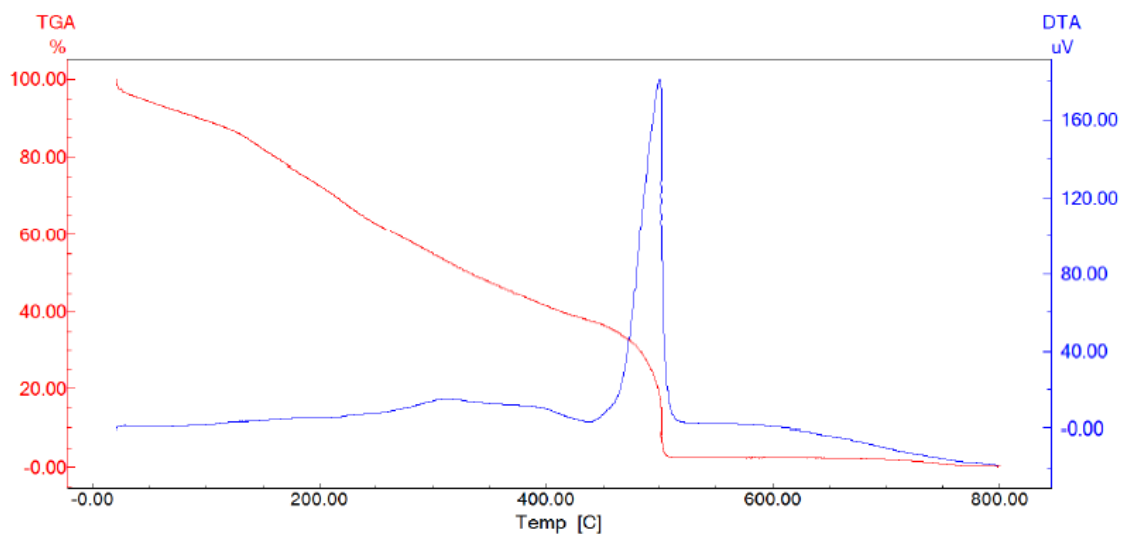


Na análise termogravimétrica da casca de jabuticaba tratada com H₃PO₄ 1% (Figura 15 e tabela 9) apresenta-se quatro faixas de perda de massa: a primeira entre 20°-118°C, referente à perda de umidade; a segunda entre 119°-251°C, relacionada à perda de massa da hemicelulose; a terceira entre 314°-370°C, correspondente à perda de massa da celulose; e a última entre 550°-680°C, em que ocorre a perda de massa da lignina. Nos resultados obtidos pelo gráfico da análise de ATG e o espectro de IV demonstram-se que em ambos há a presença dos três componentes da lignocelulose na amostra e que no IV não há uma maior concentração específica de um dos componentes da biomassa.

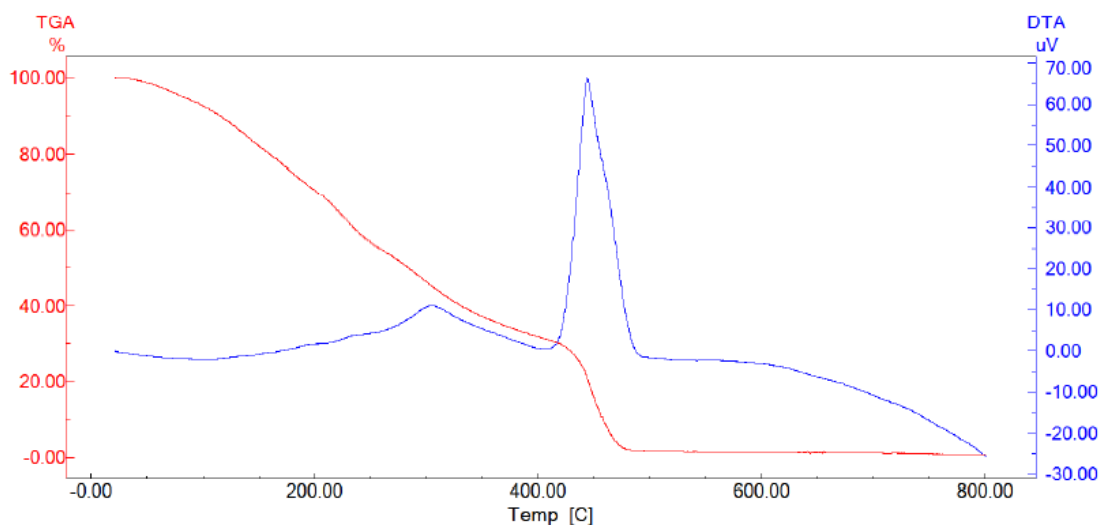
Figura 16 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba tratada com H₂SO₄ 1%



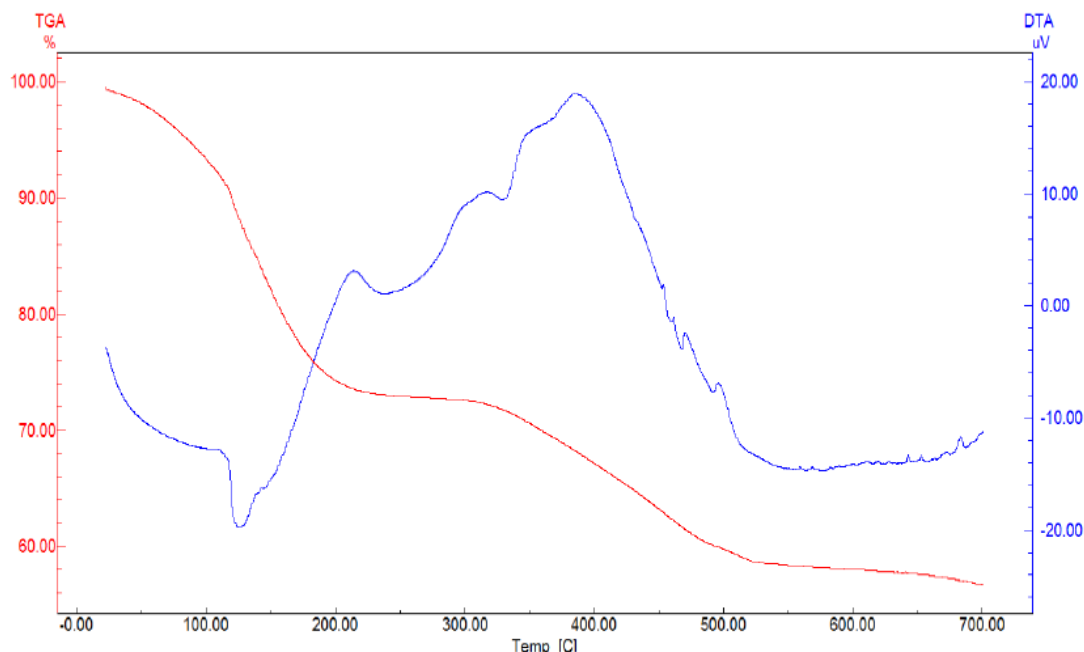
Na análise termogravimétrica da casca de jabuticaba tratada com H₂SO₄ 1% (Figura 16 e tabela 9) apresenta-se três estágios de perda de massa: o primeiro entre 19°-213°C, que está relacionada à perda de umidade e da hemicelulose; o segundo entre 214°-300°C, correspondendo ao processo de degradação final da hemicelulose e à perda de massa da celulose; e no último estágio entre 404°-550°C, ocorre a perda de massa da lignina. Nos resultados apresentados pelo gráfico da análise de ATG e o espectro de IV da mesma amostra, nota-se em ambos a presença dos três componentes da biomassa, embora no ATG demonstre haver pouca massa de celulose enquanto o IV aponta que há predominância da celulose no meio.

Figura 17 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba tratada com HCl 1%

Na análise termogravimétrica da casca de jabuticaba tratada com HCl 1% (Figura 17 e tabela 9) percebe-se apenas duas faixas de perda de massa: a primeira entre 222°-422°C, caracterizando uma perda de massa completa da hemicelulose e da celulose além da degradação parcial da lignina; e a segunda entre 438°-531°C, que corresponde à degradação final da lignina. Nos resultados obtidos pelo gráfico de ATG e o espectro de IV, pode-se afirmar que há a presença dos três componentes da lignocelulose sendo que há uma maior massa de lignina na amostra, pois se tem uma predominância da lignina no meio como se observa pelo espectro de IV.

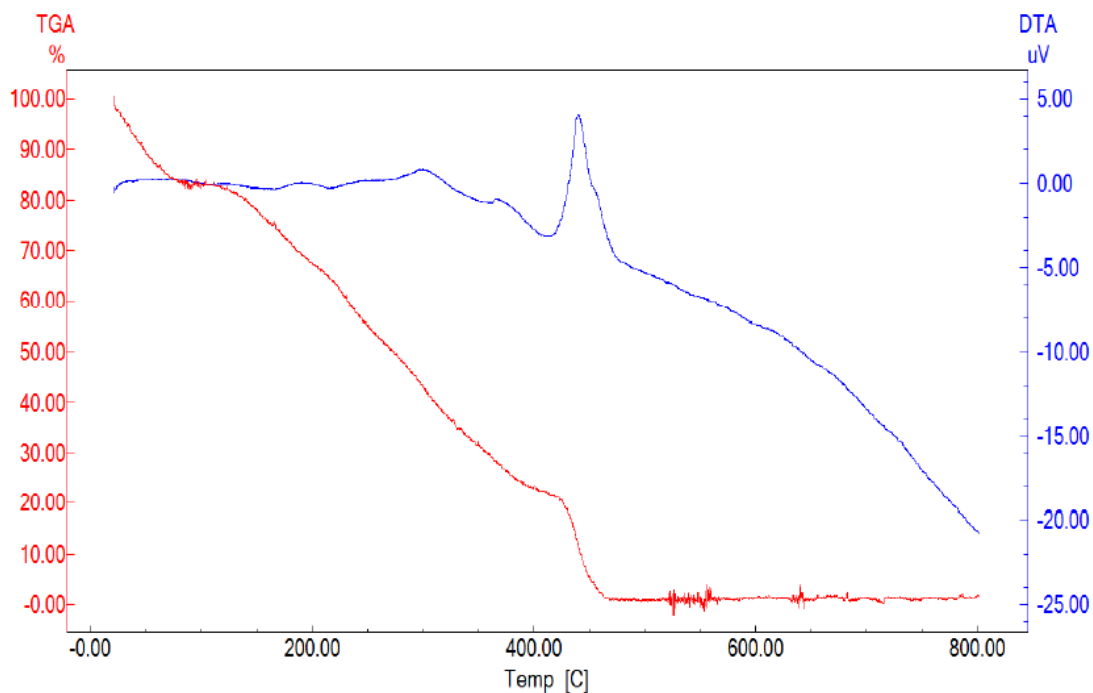
Figura 18 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba tratada com H₂O₂ 1%

Na análise termogravimétrica da casca de jabuticaba tratada com H₂O₂ 1% (Figura 18 e tabela 9) apresentam-se três estágios de perda de massa: o primeiro entre 20°-166°C, em que ocorre a perda da umidade na amostra; o segundo entre 238°-388°C, que corresponde à perda de massa da hemicelulose e da celulose; e o último estágio entre 405°-500°C, que caracteriza a perda de massa da lignina. Nos resultados encontrados pelo gráfico de ATG e no espectro de IV, verifica-se em ambos a presença de cada componente da biomassa na amostra analisada sendo que os espectros de IV comprovam haver uma predominância da lignina no meio e ocorre-se uma maior perda de massa desta no gráfico de ATG.

Figura 19 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba tratada com NaOH 1%

Na análise termogravimétrica da casca de jabuticaba tratada com NaOH 1% (Figura 19 e tabela 9) observa-se quatro faixas de perda de massa: a primeira entre 21°-107°C é característica da perda da umidade; a segunda entre 112°-212°C, que corresponde ao fim da perda de umidade e início da degradação da hemicelulose; a terceira que ocorre entre 213°-315°C por conta da degradação completa da hemicelulose e o começo da perda de massa da celulose; e na última faixa, entre 316°-381°C se observa a perda de massa da celulose. Observando-se os resultados do gráfico obtido por ATG e o espectro de IV, visualiza-se em ambos a presença de todos os componentes da biomassa sendo que a hemicelulose se encontra em menor proporção na amostra analisada por IV, apresentando um resultado diferente do que foi observado e notado no gráfico de ATG.

Figura 20 - Gráfico de ATG da casca de jabuticaba sem tratamento



Na análise termogravimétrica da casca de jabuticaba sem tratamento (Figura 20 e tabela 9) observam-se três estágios de perda de massa: o primeiro entre 161°-222°C, que apresenta a perda inicial de massa de hemicelulose; o segundo entre 255°-332°C, que caracteriza a degradação final da hemicelulose e parte da perda de massa da celulose; e o último entre 408°-477°C, que corresponde à perda de massa da lignina. Nos resultados obtidos pela análise de ATG e o espectro de IV, pode-se comprovar que em ambos há a presença dos três componentes da biomassa lignocelulósica em sua constituição.

Apesar das faixas específicas de temperatura para degradação de cada componente da lignocelulose, observa-se que cada um pode se degradar simultaneamente ao outro durante o processo. Riegel et al. (2008) afirma que até 400°C, a decomposição da celulose ocorre com maior intensidade por conta da despolimerização de sua cadeia ao mesmo tempo em que acontece o início da decomposição da lignina, sendo que o primeiro processo é o principal que ocorre nessa faixa, como ocorre por exemplo, na análise da casca submetida ao tratamento com o ácido clorídrico.

Segundo Riegel et al. (2008), a lignina inicia sua degradação a partir da temperatura ambiente até 900°C, já que apresenta maior dificuldade para ser degradada devido sua estrutura polimerizada e aromática. Pereira et al. (2013) afirma que a partir de 400°C, o processo acontece de forma lenta e contínua, pois só ocorre a degradação da lignina, já que a celulose e a hemicelulose que se encontram em maior proporção na parede celular, estão totalmente degradadas, como ocorre por exemplo, na análise da casca submetida ao tratamento com o ácido clorídrico e o peróxido de hidrogênio. Também ocorre acima de 400°C, a formação de cinzas e carvão até o final do processo além de produtos mais pesados (VARHEGYI et al., 1997).

6 CONCLUSÃO

As cascas de jabuticaba submetidas a diferentes tratamentos químicos resultam em modificações em sua constituição e concentração dos componentes da biomassa lignocelulósica, sendo possível observar essas diferenças por meio de métodos espectroscópicos e termogravimétricos, que comparam os espectros entre a amostra quimicamente tratada com sua amostra in natura.

Os tratamentos com HCl e H₂O₂ permitiram a extração total de todos os componentes lignocelulósicos além de apresentarem predominância da lignina em seus espectros; o tratamento com H₂SO₄ conseguiu isolar a hemicelulose completamente e possui predominância da celulose na amostra; o tratamento com H₃PO₄ não apresentou favorecimento de um dos componentes da lignocelulose para se extrair, deixando-os com baixas concentrações no meio; e no tratamento com NaOH, não houve a remoção da hemicelulose na amostra enquanto os demais componentes foram extraídos em diferentes proporções, predominantemente em baixas concentrações, sendo que a lignina tende a ser a predominante.

ATG permite determinar a proporção de cada componente lignocelulósico a partir de sua perda de massa em função da temperatura. Entre as análises das cascas de jabuticaba, observa-se que o tratamento com H₃PO₄ apresentou quatro faixas nítidas de perda de massa (umidade, hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente). No tratamento com H₂O₂, notam-se três faixas de perda de massa, sendo que em uma ocorre a degradação completa da hemicelulose e da celulose.

Nas cascas sem tratamento, também se percebem três faixas de perda de massa sendo que em uma há a degradação simultânea do restante da hemicelulose com a degradação completa da celulose. No tratamento com HCl, verifica-se duas faixas, sendo que em uma ocorre a degradação completa da

hemicelulose e da celulose além da degradação inicial da lignina, a qual se encontra em predominância, ressaltando os resultados obtidos por FTIR.

No tratamento com H_2SO_4 , apresentam-se três faixas sendo que em uma ocorre a degradação da umidade com o começo da degradação da hemicelulose, terminando na faixa seguinte junto da degradação da celulose, a qual é vista em menor proporção em ATG do que em FTIR. No tratamento com NaOH, visualiza-se quatro faixas sendo que em cada uma ocorre o início da degradação de um componente que termina de ser degradado na faixa seguinte. Apesar de possuir todos os componentes da biomassa, não há uma faixa nítida para a lignina, a qual está presente no espectro de FTIR, diferente da hemicelulose que está em menor proporção nesse último.

As informações geradas por ATG são fundamentais por complementar os dados obtidos pelos espectros de FTIR, caracterizando a celulose, hemicelulose e lignina, permitindo estudar seus comportamentos após serem submetidos a diferentes tipos de tratamento químico, também possibilitando a extração separada ou conjunta de cada componente encontrado na casca. Por isso, para futuras análises experimentais ou aplicações práticas para fins medicinais e comerciais, deve-se verificar o tipo de tratamento químico a ser utilizado como o produto final que venha a ser obtido.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, C. M. *Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo Aspergillus Níger*. 2010. 106p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

ALVES, A. P. C.; CÔRREA, A. D.; PINHEIRO, A. C. M.; OLIVEIRA, F. C. Flour and anthocyanin extracts of jaboticaba skins used as a natural dye in yogurt. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 48, n. 10, p. 2007-2013, 2014.

ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4851-4861, 2010.

AMJED, M.; JUNG, H.G.; DONKER, J.D. Effect of alkaline hydrogen peroxide treatment on cell wall composition and digestion kinetics of sugarcane residues and wheat straw. **Journal of Animal Science**, v. 70, n. 9, p. 2877-2884, 1992.

ARANTES, T. M. *Uso de soluções hidrotrópicas na deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar*. 2009. 145p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion And Mangement**, v. 52, n. 2, p. 858-875, 2011.

BALL, D. W. The basics of spectroscopy. **SPIE Press**, 2001.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, 2008.

BARTOCCI, P.; SLOPIECKA, K.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491-497, 2012.

BÉGUIN, P.; AUBERT, J. P. The biological degradation of cellulose. **FEMS Microbiology Review**, v. 13, p. 25-58, 1994.

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis Research**, v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 2009.

BROWN, R. C. Biorenewable Resources: Engineering New Products from Agriculture. **Iowa State University Press**, 2^a ed., 2003, 286 p.

BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, W. D.; SOUZA, A. P. As rotas para o etanol celulósico no Brasil. In: Luís Augusto Barbosa Cortez. (Org.). Bioetanol da cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade. São Paulo: **Editora Edgard Blucher**, p. 365-380, 2010.

CANEVAROLO, S. V. JR. Técnicas de caracterização de polímeros. **Artliber Editora**, São Paulo, 2004. 445p.

CAO, X.; VOSS, C.; ZHAO, B.; KANEKO, T.; LI, S. S. C. Differential regulation of the activity of deleted in liver cancer 1 (DLC1) by tensins controls cell migration and transformation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 5, p. 1455-1460, 2012.

CARVALHO, J. L. R.; MACHADO, M. N. M.; MEIRELLES, A. M. Mudanças climáticas e aquecimento global: implicações na gestão estratégica de empresas do setor siderúrgico de Minas Gerais. **Cad. EBAPE.BR**, v. 9, n. 2, p. 220-244, 2011.

CHOWDHURY, G. Building environmentally sustainable information services: a green IS research agenda. **Journal of the American Society for Information Science and Technology**, v. 63, n. 4, p. 633-647, 2012.

COTANA, F.; CAVALAGLIO, G.; GELOSIA, M.; NICOLINI, A.; COCCIA, V.; PETROZZI, A. Production of bioethanol in a second generation prototype from pine wood chips. **Energy Procedia**, v. 45, p. 42-51, 2014.

DARRIBÈRE, C. Evolved gas analysis. **Mettler-Toledo**, 2001.

DONADIO, L. C.; MÔRO, F. V.; SERVIDONE, A. A. Frutas Brasileiras. **FUNEP**, 2002, 288p.

DUSSAN, K.; GIRISUTA, B.; HAVERTY, D.; LEAHY, J. J.; HAYES, M. H. B. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 374-384, 2014.

ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. Fungos: Uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia. **Editora da Universidade de Caxias do Sul (EDUCS)**. Caxias do Sul, 2004.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood chemistry, ultrastructure and reactions. **Walter de Gruyter**, 1989, 613 p.

FIFIELD, F.W.; KEALEY, D. Principles and Practice of Analytical Chemistry. **Blackwell Science Ltd.**, 5^a ed., 2000.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocelulosic materials. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 70-78, 2012.

GAO, K.; REHMANN, L. ABE fermentation from enzymatic hydrolysate of NaOH-pretreated corncobs. **Biomass and Bioenergy**, v. 66, p. 110-115, 2014.

GIOLITO, I.; VICENTINI, G.; PERRIER, M.; BARBIERI, L.; WENDLANDT, W. W. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial. **Calorimetria Exploratória Diferencial**, v. 34, p. 7-98, 2004.

GOMES, R. P. **Fruticultura Brasileira**. 9^a ed. São Paulo: Nobel, 1983, 446p.

GRØNLI, M.G.; VÁRHEGYI, G.; BLASI, C.D. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4201-4208, 2002.

HENDRIKS, A. T. W. M., ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p.10-18, 2009.

HOFFMANN, S.; SCHMIDT, M.; SCHARSACH, S.; KNIEP, R. TG-MS of air sensitive compounds in argon. **Thermochimica Acta**, v. 527, p. 204-210, 2012.

IBRAHIM, N. A.; HADITHON, K. A.; ABDAN, K. Effect of fiber treatment on mechanical properties of kenaf fiber-ecoflex composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 14, p. 2192-2198, 2010.

JARVIS, M. Cellulose stacks up. **Nature**, London, v. 426, p. 611-612, 2003.

JELEMENSKÝ, L.; GAŠPAROVIČ, L.; KOREŇOVÁ, Z. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. **Chemical Papers**, v. 64, n. 2, p. 174-181, 2010.

KALAVATHY, M. H.; MIRANDA, L. R. Moringa oleifera - A solid phase extraction for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 188-199, 2010.

KAMIDA, H. M.; DURRANT, L. R.; MONTEIRO, R. T. R.; ARMAS, E. D. Biodegradação de efluentes têxteis por *Pleurotus sajor-caju*. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 629-632, 2005.

KOGA, M. E. T. Celulose e papel. **IPT/SENAI**. São Paulo, v.1, p. 49-95, 1988.

LAGE, F. F.; SIMÃO, A. A.; GUEDES, M. N. S.; RAMOS, V. O.; SOUSA, R. V.; CORRÊA, A. D. Jaboticaba [*Plinia jaboticaba* (Vell.) Berg] skins decrease lipid peroxidation: Hepatoprotective and antihyperlipidemic effects. **African Journal of Biotechnology**, Nigeria, v. 13, n. 11, p. 1295-1302, 2014.

LEONOWICZ, A.; MATUSZEWSKA, A.; LUTEREK, J.; ZIEGENHAGEN, D.; WOJTAS-WASILEWSKA, M.; CHO, N. S. Biodegradation of Lignin by White Rot Fungi, **Fungal Genetics and Biology**, v. 27, p. 175-185, 1999.

LESCHINE, S. Cellulose degradation in anaerobic environments. **Annual Review of Microbiology**, v. 49, p. 399-426, 1995.

LIMAYEM, A.; RICKE, S.C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 449-467, 2012.

LOPES, W. A. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, n. 27, p. 670-673, 2004.

MARÍN, S. L. A.; ROCHA, R. D. C.; LIMA, V. A. Caracterização Físico-química de Bagaço de Maçã para sua posterior utilização como adsorvente. **Synergismus Scientifica UTFPR**, Pato Branco, v. 10, n. 1, p. 51-58, 2015.

MARTIN, C.; ALRIKSSON, B.; SJÖDE, A.; NILVEBRANT, N. O.; JÖNSSON, L. J. Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 137, n. 1-12, p. 339-352, 2007.

MARTIN, C.; KLINKE, H. B.; THOMSEN, A. B. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 3, p. 426-432, 2007.

MATOS, J. R.; MERCURI, L.; BARROS, G. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. In: STORPIRTIS, S. et al. **Biofarmacotécnica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p. 32-48, 2009.

MEIRELES, C. S. M.; FILHO, G. R.; FERREIRA, M. F.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RIBEIRO, E. A. M.; POLETTO, P.; ZENI, M. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass:

Newspaper and mango seed. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 954-961, 2010.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. VOGEL. Análise química quantitativa. **LTC**, 6ª ed., 2012, 488 p.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html. Acessado em 15 de setembro de 2010.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. Pyrolysis of wood / biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-849, 2006.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise Térmica de Materiais, **iEditora**, p. 27-112, 2002.

NAKAMURA, A.; KIKUCHI, M. What we know, and what we have not yet learned: triple disasters and the Fukushima nuclear fiasco in Japan. **Public Administration Review**, v. 71, n. 6, p. 893-899, 2011.

NAUMANN, D. Infrared spectroscopy in Microbiology. **John Wiley & Sons**, p. 102-131, 2000.

NGUYEN, Q. A.; TUCKER, M. P.; KELLER, F. A.; EDDY, F. P. Two-stage dilute-acid pretreatment of softwoods. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 84-86, p. 561-576, 2000.

OH, S. Y.; YOO, D. II.; SHIN, Y.; KIM, H. C.; CHUNG, Y. S.; PARK, W. H.; YOUK, J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 340, n. 15, p. 2376-2391, 2005.

OJUMU, T. V.; SOLOMON, B. O.; BETIKU, E.; LAYOKUN, S. K.; AMIGUN, B. Cellulase Production by *Aspergillus flavus* Linn Isolate NSPR 101

fermented in sawdust, bagasse and corncob. **African Journal of Biotechnology**, v. 2, n. 6, p. 150-152, 2003.

PALONEN, H. Role of lignin in the enzymatic hydrolysis of lignocellulose. **VTT Publications**, v. 520, 2004, 80p.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K.S.; AROCKIAM, L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 58-66, 2013.

PENEDO, W. R. Uso da madeira para fins energéticos. **Fundação CETEC - Centro Tecnológico de Minas Gerais**, Belo Horizonte, p. 9-26, 1980.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. L.; TRUGILHO, P. F.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, A. C. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, v.37, n.3, p.567-576, 2013.

PEREIRA, M. C. T.; SALOMÃO, L. C. C.; MOTA, W. F.; VIEIRA, G. Atributos físicos e químicos de frutos de oito clones de jabuticabeiras. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 22, n. Especial, p. 16-21, 2000.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, v. 16, n. 5, 1993.

PINHEIRO, P. C. C.; FIGUEIREDO, F. J.; SEYE, O. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal. **Biomassa e Energia**, v. 2, n. 2, p. 159-168, 2006.

PIZARRO, C.; BUENO, J. L.; LAVÍN, A. G.; GARCÍA, R. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 1-4, 2013.

RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C. A. The path forward for biofuels and biomaterials. **Science**, v. 311, p. 484-489, 2006.

RAMOS, L.P. The Chemistry involved in the pretreatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v.26, p. 863-871, 2003.

RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. S. Análise Termogravimétrica da Pirólise da Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) Cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, v. 32, n. 3, p. 533-543, 2008.

RODRIGUES, J.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Influence of tree eccentric growth on syringyl: guaiacyl ratio in Eucalyptus globules wood lignina assessed by analytical pyrolysis. **Jornal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 481-489, 2001.

ROSSATO, S. L.; OLINTO, M. T. A.; HENN, R. L.; ANJOS, L. A.; BRESSAN, A. W.; WAHRLICH, V. Seasonal effect on nutrient intake in adults living in Southern Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 26, p. 2177-2187, 2010.

ROWELL, R. M.; PETERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Cell Wall Chemistry. Capítulo 03 do livro **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Editado por Roger M. Rowell. Editora Taylor & Francis Group. New York, 2005.

SAHA, B.C.; HAYASHI, K. Lignocellulose biodegradation. **American Chemical Society**. New Orleans, 2004. 315p.

SANNIGRAHI, P.; HU, F.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. Novel Oxidative Pretreatment of Loblolly Pine, Sweetgum, and Miscanthus by Ozone. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 32, v. 4, p. 361-375, 2012.

SANTOS, R. C. D.; CARNEIRO, A. D. C. O.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M.; CARVALHO, A. M. M. L. Análise Termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 18, n. 1, p.143-151, 2012.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v. 37, p. 19-27, 2012.

SASMAL, S.; GOUD, V. V.; MOHANTY, K. Characterization of biomasses available in the region of North-East India for production of biofuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 45, p. 212-220, 2012.

SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. C.; PEREIRA, H.; HINTERSTOISSER, B. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. **Vibrational Spectroscopy**, v. 36, n. 1, p, 23-40, 2004.

SEBIO-PUÑAL, T.; NAYA, S.; LÓPEZ-BECEIRO, J.; TARRÍO-SAAVEDRA, J.; ARTIAGA, R. Thermogravimetric analysis of wood, holocelulose and lignin from five wood species. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 3, p. 1163-1167, 2012.

SILVA, P. H. A.; FARIA, F. C.; TONON, B.; MOTA, S. J. D.; PINTO, V. T. Avaliação da composição química de fermentados alcoólicos de jabuticaba (*Myrciaria jabuticaba*). **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 595-600, 2008.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. LTC, 7ª ed., 2007, 490 p.

SIM, S. F.; MOHAMED, M.; LU, N. A. L. M. I.; SARMAN, N. S. P.; SAMSUDIN, S. N. S. Computer-assisted analysis of Fourier transform infrared (FTIR) spectra for characterization of various treated and untreated agriculture biomass. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5367-5380, 2012.

SOARES, N. B.; POMMER, C. V.; SARMENTO, B. M. M.; RIBEIRO, I. J. A.; ARAÚJO, A. P.; JUNG-MENDAÇOLLI, S.; PEREIRA, R. A. **Jaboticaba: instruções de cultivo**. Porto Alegre: Cinco Continentes, 2001, 33 p.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Fisiologia vegetal. **Artmed**. Porto Alegre, 3ª ed., 2004.

TASSARO, H. **Frutas no Brasil**. Disponível em: <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/especiais/frutasnobrasil>. Acesso em 02 de dezembro de 2005.

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; SATYANARAYANA, K.G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p.1710-1721, 2007.

VARHEGYI, G; ANTAL, M. J.; JAKAB, E.; SZABÓ, P. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. **Journal of analytical and Applied Pyrolysis**, v. 42, n. 1, p. 73-87, 1997.

XU, F.; YU, J.; TESSO, T.; DOWELL, F.; WANG, D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. **Applied Energy**, v. 104, p. 801-809, 2013.

YAMASHITA, Y.; SHONO, M.; SASAKI, C.; NAKAMURA, Y. Alkaline peroxide pretreatment for efficient enzymatic saccharification of bamboo. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 914-920, 2010.

YANG, B.; WYMAN, C. E. Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5756-5762, 2008.

YANG, H.; YAN, R.; CHIN, T.; LIANG, D.T.; CHEN, H.; ZHENG, C. Thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1814-1821, 2004.

YAO, Y.; LUO, Y.; LI, T.; YANG, Y.; SHENG, H.; VIRGO, N.; XIANG, Y.; SONG, Y.; ZHANG, H.; AN, L. Using the properties of soil to speed up the start-up process, enhance process stability, and improve the methane content and yield of solid-state anaerobic digestion of alkaline-pretreated poplar processing residues. **Biotechnology for Biofuels**. v. 7, n. 160, 2014.

ZHANG, Y. H. P. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, n. 5, p. 367-375, 2008.

ZHANG, J.; MA, X.; YU, J.; ZHANG, X.; TAN, T. The effects of four different pretreatments on enzymatic hydrolysis of sweet sorghum bagasse. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4585-4589, 2011.

ZHAO, L.; CAO, G.; WANG, A-J; REN, H-Y.; ZHANG, K.; REN, N-Q. Consolidated bioprocessing performance of *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* M18 on fungal pretreated cornstalk for enhanced hydrogen production. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, n. 78, 2014.

ANEXOS

Tabela 1 - Bandas de absorção de IV da celulose comercial

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3344	ν O-H
2900	ν C-H sp ³
1638	ν H ₂ O
1163-1035	ν C-OH (álcool 1°)
1428	δ CH ₂
1314	δ CH ₃
1280-1233	δ C-O-C
707-559	δ C-H fora do plano

Tabela 2 - Bandas de absorção de IV da celulose microcristalina

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3382	ν O-H
2899	ν C-H sp ³
1638	ν H ₂ O
1160-1032	ν C-OH (álcool 1°)
1428	δ CH ₂
1318	δ CH ₃
1280-1232	δ C-O-C
664-516	δ C-H fora do plano

Tabela 3 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba sem tratamento

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3411	ν O-H
2929	ν C-H sp ³
1730	ν C=O (hemicelulose)
1629	ν C=O (lignina)
1228	ν C-O-C
1099-1033	ν C-OH (álcool 1°)
1443	δ CH ₂
1357	δ CH ₃
1142	δ C-O-C
917-812	δ C-H fora do plano

Tabela 4 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba tratada com H₂O₂ 1%

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3406	ν O-H
2937	ν C-H sp ³
1730	ν C=O (hemicelulose)
1629	ν C=O (lignina)
1233	ν C-O-C
1078-1054	ν C-OH (álcool 1°)
1367	δ CH ₃
1145	δ C-O-C
774-533	δ C-H fora do plano

Tabela 5 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba tratada com HCl 1%

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3406	ν O-H
2938	ν C-H sp ³
1730	ν C=O (hemicelulose)
1639	ν C=O (lignina)
1519	ν C=C (aromáticos)
1228	ν C-O-C
1075	ν C-OH (álcool 1°)
1443-1400	δ CH ₂
1338	δ CH ₃
1142	δ C-O-C
774-531	δ C-H fora do plano

Tabela 6 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba tratada com H₂SO₄ 1%

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3411	ν O-H
2923	ν C-H sp ³
1720	ν C=O (hemicelulose)
1634	ν C=O (lignina)
1065-1013	ν C-OH (álcool 1°)
1280	δ C-OH
1175	δ C-O-C
884-850	δ C-H fora do plano

Tabela 7 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba tratada com H₃PO₄ 1%

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3406	ν O-H
2928	ν C-H sp ³
1730	ν C=O (hemicelulose)
1634	ν C=O (lignina)
1008	ν C-OH (álcool 1°)
1443	δ CH ₂
1147	δ C-O-C
884	δ C-H fora do plano

Tabela 8 - Bandas de absorção de IV da casca de jabuticaba tratada com NaOH 1%

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3411	ν O-H
2947	ν C-H sp ³
1591	ν C=C (aromáticos)
1075	ν C-OH
1438	δ CH ₂
1123	δ C-O-C
879	δ C-H fora do plano

Tabela 9 - Faixas de temperatura X Teor de perda de massa por amostra analisada em ATG

Amostras	Etapas de perda de massa											
	Umidade			Hemicelulose			Celulose			Lignina		
	Ti (°C)	Tf (°C)	Teor (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Teor (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Teor (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Teor (%)
H ₃ PO ₄	20	118	11,96	119	251	25,41	314	370	2,72	550	680	29,84
H ₂ SO ₄	19	213	53,92	214	300	38,27	-	-	-	404	550	5,18
HCl	-	-	-	222	422	29,09	-	-	-	438	531	35,07
H ₂ O ₂	20	166	21,59	238	388	10,51	-	-	-	405	500	29,64
NaOH	21	107	7,75	112	212	17,94	213	315	1,29	316	381	3,76
Sem Tratamento	-	-	-	161	222	12,14	255	332	18,31	408	477	20,86