

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA DE MILHO

V. P. CASARA¹, L. R. BOHN¹, A. P. DRESCH¹, G. M. MIBIELLI¹ e J. P. BENDER¹

¹ Universidade Federal da Fronteira Sul, UFFS – *Campus Chapecó*
E-mail para contato: valeriacasara08@gmail.com

RESUMO – O etanol atualmente produzido em nosso país é proveniente da fermentação do caldo de cana-de-açúcar e do melaço, substratos ricos em sacarose. A produção brasileira, no entanto, embora já bastante expressiva, pode vir a ter um aumento substancial quando a obtenção desse combustível for viabilizada também a partir de biomassa lignocelulósica. Nesse contexto, o resíduo da produção de milho aparece como destaque no cenário nacional e estadual. Em 2015, o estado de Santa Catarina produziu, em seus 465,4 mil hectares de área plantada, aproximadamente 2,5 milhões de toneladas deste resíduo. O desenvolvimento de um processo que disponibilize a glicose para uma posterior conversão em etanol, passa por uma adequada caracterização química da matéria-prima. Assim, neste trabalho, realizou-se a caracterização físico-química do caule e folha de milho, quanto à umidade, cinzas, extrativos e lignina insolúvel. O teor de umidade encontrado foi de 7,46% para o caule e 5,9% para a folha. A porcentagem de cinzas variou de 2,63% para o caule e 5,78% para a folha. Logo, os valores encontrados para a porcentagem de extrativos mantiveram-se dentro da faixa literária e possuem concordância, pois o caule e a folha apresentaram maiores índices de extrativos, quando comparados com a palha.

1. INTRODUÇÃO

A alta dependência da sociedade em relação aos combustíveis fósseis e as projeções negativas quanto às reservas desses serviram de alerta para que fontes renováveis de energia começassem a ser desenvolvidas em ritmo acelerado. Biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, passaram a serem visualizados como alternativas potencialmente viáveis, reduzindo os riscos de falta de energia para o crescimento e desenvolvimento dos países.

Resíduo lignocelulósicos, como os obtidos durante a colheita do milho, podem possuir um alto teor de celulose e hemicelulose, polissacarídeos que a partir de sua hidrólise geram glicose e xilose, monômeros essenciais para produção de etanol 2G. Nacionalmente, a produção de milho ficou em torno de 53 milhões de toneladas no ano de 2011 e 55 milhões de toneladas no ano de 2012, de acordo com dados da Companhia Nacional de Abastecimento (2012), mostrando que entre as principais culturas de verão, o milho tem apresentado crescimento considerável ao longo dos anos e possui grandes áreas cultiváveis em diversas regiões do país. Portanto, existe grande geração de resíduos desse produto alimentício, como é o caso da folha, da palha e do caule do milho, que são na maioria dos casos subutilizados, mostrando-se promissores para a produção de etanol de segunda geração. Assim, a utilização dessa biomassa para a produção de bioetanol, perpassa, fundamentalmente, pelo conhecimento da composição físico-química da biomassa.

2. Metodologia

2.1. Obtenção e preparo da biomassa de milho

A biomassa, caule e folha de milho, utilizadas nos experimentos foram obtidas nas áreas experimentais da Universidade Federal da Fronteira Sul - Campus Chapecó. Após a colheita do milho, a biomassa restante no campo foi coletada e armazenada em câmaras de refrigeração. Primeiramente a biomassa foi separada de materiais indesejáveis, como terra e restos de vegetação, restando apenas a biomassa lignocelulósica de milho, a qual foi separada em três frações: palha, caule e folha. Sendo a palha o material que envolve a espiga do milho, o caule é o material que fornece sustentação a planta e a folha é o material preso ao caule.

Realizada a separação, o material passou pela etapa de pré-secagem em estufa e redução de tamanho em moinho de facas, até a obtenção de partículas com tamanhos inferiores a 0,5 mm, selecionadas através de uma peneira de 20 mesh, acoplada ao próprio equipamento. Em subsequência, realizaram-se as análises de umidade final, granulometria, teor de cinzas, extrativos e lignina solúvel.

2.2. Análise granulométrica

Para a determinação da distribuição do tamanho de partículas na biomassa, utilizou-se como referência o procedimento padrão NREL “Determination of Total Solids in Biomass” (Hames *et al.* 2005). Peneiras na série Taylor 9, 16, 30, 60 e 100 mesh foram utilizadas para a separação do material. Inicialmente pesaram-se as peneiras, que posteriormente são empilhadas na seguinte ordem, começando na parte inferior: a bandeja inferior, 100, 60, 30, 16 e 9 mesh. Em seguida, foi adicionado aproximadamente 80 g do material em análise na parte superior da série de peneiras e estas foram presas em um agitador eletromagnético, sendo agitadas durante 15 min. Ao término do período, pesaram-se as peneiras para determinar a massa retida em cada uma delas.

Cabe salientar que foi utilizada, para a realização das análises de umidade, teor de cinzas, extrativos e lignina solúvel, a biomassa que passou pela peneira de 30 mesh. Ao término do experimento o material foi armazenado, em bolsas hermeticamente fechadas, dentro do freezer, seguindo o mesmo procedimento descrito por Rabelo (2010).

2.3. Teor de umidade e sólidos totais

Estufa: A determinação do teor de umidade da biomassa seguiu o procedimento padrão do NREL “Determination of Total Solids in Biomass” (Sluiter *et al.* 2005). O objetivo desta análise era medir a quantidade de água e outros componentes voláteis à 105°C presentes nas amostras. O teor de umidade da biomassa foi calculado pela Equação 1. Enquanto que o índice de sólidos totais da amostra pode ser calculado pela Equação 2.

$$\% \text{ umidade} = (1 - ((M_3 - M_1) / (M_2 - M_1))) \times 100 \quad (1)$$

Onde: M_1 é a massa do béquer vazio, em g; M_2 é a massa do béquer + amostra úmida, em g e M_3 é a massa do béquer + amostra absolutamente seca, em g.

$$\% \text{ sólidos totais} = 100 - \% \text{ umidade} \quad (2)$$

Infra-vermelho: Para a determinação do teor de umidade por infravermelho utilizou-se o equipamento da marca GEHAKA, modelo IV2500.

2.4. Teor de cinzas

Com a finalidade de quantificar o material inorgânico na biomassa, estrutural ou extraível, como parte da composição total, utilizou-se o procedimento padrão NREL “Determination of Total Solids in Biomass” (Sluiter *et al.* 2005). Primeiramente determinou-se o teor de umidade das amostras, como descrito no item 2.3. Tal umidade foi descontada da massa da amostra pesada, para a execução do experimento. Para a determinação do teor de cinzas utilizaram-se cadinhos de porcelana de 50 mL, devidamente inumerados e pesados em uma balança analítica. Pesou-se cerca de 1,00 g do material, descontando o teor de umidade, nos cadinhos previamente pesados. Realizou-se a carbonização do mesmo em mufla a 800°C por 20 min. Repetiu-se a calcinação por mais 15 min para se verificar a constância do peso, efetuaram-se as análises em triplicata (Rabelo, 2010). Para o cálculo do teor de cinzas utilizou-se na Equação 3.

$$\% \text{cinzas} = ((M_3 - M_1) / (M_2 - M_1)) \times 100 \quad (3)$$

Onde: M_1 é a massa do cadinho vazio, em g; M_2 é a massa do cadinho vazio + massa da biomassa descontando o teor de umidade, em g; M_3 é a massa do cadinho com cinzas, em g.

2.5 Teor de extrativos

Desempenhou-se os experimentos baseando-se nos procedimentos padrões NREL “Determination of Total Solids in Biomass” (Sluiter *et al.* 2005) e na norma TAPPI T “Solvent Extractives in Biomass” (TAPPI, 1996). Determinou-se inicialmente o teor de umidade de acordo com o procedimento descrito no item 2.3. Adicionou-se aproximadamente 4,00 g da amostra, descontando o teor de umidade, ao cartucho de extração tendo sua massa devidamente anotada. Após a montagem do extrator, o cartucho preenchido pela biomassa foi introduzido no tubo de extração do soxhlet. Logo, adicionou-se 200 mL de água destilada em cada balão do extrator juntamente com pérolas de vidro. Colocam-se os balões no extrator e ligou-se o aquecimento do mesmo para que o processo de sifonações inicia-se. A extração ocorreu até que o solvente em torno do cartucho se tornou incolor. Para o cálculo do teor de extrativos recorre-se a Equação 4.

$$\% \text{ extrativos} = ((M_1 - M_2) / M_1) \times 100 \quad (4)$$

Onde: M_1 é a massa da biomassa descontando o teor de umidade, em g; M_2 é a massa da biomassa livre de extrativos, em g.

2.5. Teor de lignina insolúvel

Para a determinação da lignina insolúvel, realizou-se primeiramente uma hidrólise ácida concentrada, onde pesou-se aproximadamente 0,30 g de cada amostra, descontando o teor de umidade, em tubos de ensaio devidamente etiquetados. Adicionou-se 3,00 mL de ácido sulfúrico a 72% (m/m) em cada tubo. Posteriormente, os tubos foram incubados em banho

termostático a 30°C por 1 h. Usou-se um bastão de vidro para agitar as amostras a cada 5-10 min, sem remover os tubos do banho. Logo, no processo de hidrólise ácida diluída, depois de decorrido o tempo da hidrólise ácida concentrada, removeu-se os tubos do banho e transferiu-se o conteúdo quantitativamente para erlenmeyers de 250 mL, utilizando para isso, 84 mL de água destilada, sendo a concentração ácida do meio diluída para 4%. Preparou-se um branco com ácido sulfúrico a 4%. Para a completa hidrólise dos oligômeros, fecharam-se os erlenmeyers com papel alumínio e elásticos e os colocou em uma autoclave, por 1 h a 121°C e 1,1 bar. Após a descompressão da autoclave, os frascos foram retirados e resfriados à temperatura ambiente antes de remover o papel alumínio.

Os hidrolisados ácidos foram filtrados em funil utilizando-se papéis de filtro, em seguida, o papel filtro juntamente com os sólidos retidos foram transferidos para Placas de Petri e encaminhados para estufa a 40°C até massa constante (Aproximadamente 40 min). Para que não houvesse uma superestimação dos dados de lignina insolúvel, o teor de cinzas determinado para cada material, segundo o método já explanado, foi descontado nos cálculos. Como demonstra a Equação 5.

$$\% \text{ lignina insolúvel } l = ((M_2/M_1) \times 100) - \% \text{ cinzas} \quad (5)$$

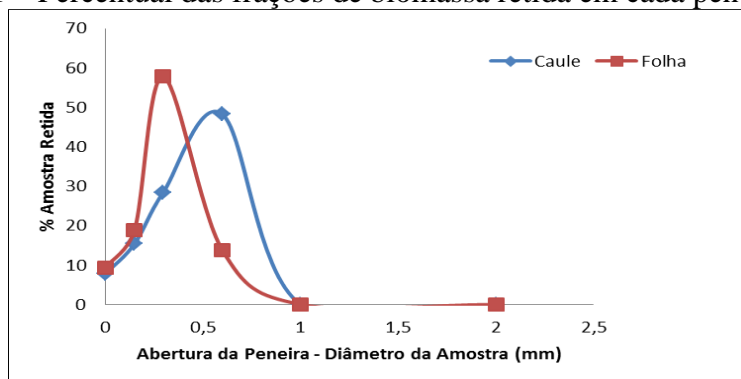
Onde: M1 é a massa da biomassa utilizada na hidrólise descontando o teor de umidade, em g; M2 é a massa da lignina insolúvel seca, em g; % cinzas: teor de cinzas, determinado segundo a Equação 3.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Granulometria

Após o processo de secagem, separação inicial e moagem, em moinhos de faca, realizou-se a análise granulométrica das frações caule e folha, passando-se o material por peneiras da Série Taylor, com malhas de 9, 16, 30, 60 e 100mesh, equivalentes a uma abertura de malha de 2, 1, 0,6, 0,297 e 0,15mm, respectivamente. O percentual de amostra retida em cada peneira é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Percentual das frações de biomassa retida em cada peneira



Pode-se observar, por meio da Figura 1, que o caule e a folha de milho, após o processo de moagem pelo moinho de facas, apresentam uma distribuição de tamanho de partículas entre 0 e 1mm, sendo que o tamanho médio das partículas foi de 0,44mm para o caule e

0,32mm para a folha. Ambas as frações de biomassa apresentaram uma baixa dispersão do tamanho das partículas.

Diante disso a partir do estudo realizado com as duas biomassas, caule e folha de milho, extraídas do campus da Universidade Federal da Fronteira Sul foi possível avaliar, que a folha apresentou diâmetro superior a 0,297 mm (60 mesh). Já o caule apresentou partículas maiores, sendo na sua maioria partículas acima de 0,6mm (30 mesh) de diâmetro. Observando-se heterogeneidade no tamanho das fibras.

3.2. Teor de umidade e sólido totais

O teor de umidade e de sólidos totais das frações caule e folha da biomassa de milho, utilizando duas metodologias (estufa e infravermelho) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Teor de umidade das frações caule e folha da biomassa de milho utilizando duas metodologias de secagem, estufa e infravermelho.

	Estufa		Infravermelho	
	% Umidade	% Sólidos	% Umidade	% Sólidos
Caule	7,46	92,54	7,43	92,57
Folha	5,90	94,10	6,30	93,70

Não houve discordância significativa em relação aos dois métodos. Logo, o teor de umidade pode ser considerado aceitável, uma vez que os valores foram a baixo e/ou equivalentes aos apresentados pela literatura de caracterização de materiais lignocelulósicos, que apontam valores inferiores a 10%. Isso é uma característica importante, pois o poder calorífico de matérias-primas lignocelulósicas é inversamente proporcional ao teor de água presente nos mesmos. Fator que pode interferir direta ou indiretamente nos parâmetros de pré-tratamento, pois altos valores de umidade demandam mais energia para etapa de secagem que antecipa a degradação térmica da biomassa (Santos, 2014).

3.3. Análise da composição química

O teor de cinzas, extrativos e lignina insolúvel, para as frações de biomassa em estudo, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química das frações caule e folha de milho

Composição química (%)	Caule	Folha
Cinzas	2,63	5,78
Extrativos	25,36	25,46
Lignina insolúvel	4,35	7,63

Os teores de cinzas obtidos para as frações de caule e folha são superiores aos citados por Souza *et al.* (2005), que apresenta valores entre 1,8 a 1,98 % de inorgânicos no bagaço de sorgo. E diferem do teor de cinza do bagaço da cana-de-açúcar que varia entre 2 e 3% (Banerjee et al. 2002). A baixa concentração de inorgânicos, torna favorável o processo de utilização da biomassa, pois ao final da produção não serão gerados novos volumes de resíduos.

Quanto aos extrativos, Salazar *et al.* (2005) relataram para a palha de milho 28,53% de extrativos, já Luana (2010) encontrou uma porcentagem de 5,85 para o mesmo material, 10,51 para a folha e 11,31 para o caule. Os valores constatados no estudo para os extrativos estão dentro da faixa literária e apresentam concordância, pois o caule e a folha apontaram maiores índices de extrativos, quando comparados com a palha. Isso se deve ao fato de que a folha e o caule possuem maiores índices de clorofila, pigmento verde que absorve a energia da luz solar, e seiva, líquido que circula nas plantas vascular formado principalmente por glicose e sais minerais.

4. CONCLUSÃO

Todas as etapas envolvidas no processo de produção de etanol por meio de biomassas lignocelulósicas, com o intuito de reaproveitamento dos resíduos, exige inicialmente o conhecimento das variações físico-químicas do mesmo.

Os resultados mostraram que o resíduo lignocelulósico, proveniente do milho, é viável física e quimicamente frente ao volume gerado nas lavouras. Tornando-se possível o desenvolvimento de um processo que disponibilize a glicose para uma posterior conversão em etanol.

5. REFERÊNCIAS

- BANERJEE, R.; PANDEY. Bio-industrial applications of sugarcane bagasse: a technological perspective. *International Sugar Journal*, Glamorgan, v.104, n.1328, 2002.
- HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, A., SLUITER, J., TEMPLETON, D. Preparation of Samples for Composition Analysis. *Nat. Ren. Energy Lab.*, v. 1-12, 2005.
- LUANA E. R. P. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Universidade Federal de Lavras. Lavras – MG. 2010, p. 83.
- RABELO, S. C. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. Tese Doutorado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Faculdade de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Campinas – SP. 2010.
- SALAZAR, R. F. S.; SILVA, G. L. P.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL. Lorena – SP. 2005, p.7.
- SLUITER, A., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D. Determination of total solids in biomass. *Nat. Ren. Energy Lab.*, v. 1-6, 2005.
- SANTOS, M. S. R. Estudo de pré-tratamentos de palha e sabugo de milho visando a produção de etanol 2G. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas – UFAL. Maceió – AL. 2014, p. 76.
- SOUZA, C.C et al. Produtividade Do Sorgo Granífero Cv. Sacarino E Qualidade De Produtos Formulados Isoladamente Ou Combinados Ao Caldo De Cana-De-Açúcar. *Ciência e Tecnologia*, v25. Campinas, 2005.