

AVALIAÇÃO DA HIDRÓLISE ÁCIDA PARA OBTENÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO DE PALHA E SABUGO DE MILHO

Data de submissão: 23/10/2024

Data de aceite: 02/12/2024

Camila Camargo Gomes

Universidade Estadual do Centro-Oeste
(UNICENTRO) Campus CEDETEG
Guarapuava – PR

Everson do Prado Banczek

(Orientador) - Universidade Estadual do
Centro-Oeste (UNICENTRO) Campus
CEDETEG
Guarapuava – PR

Cynthia Beatriz Furstemberger

Maria Cristina Souza

Larissa Oliveira Berbel

RESUMO: Materiais lignocelulósicos, representam excelentes matérias primas para a produção de biocombustíveis e compostos de valor agregado. Sabendo disto, este trabalho tem como objetivo, avaliar a hidrólise ácida para a produção de etanol de segunda geração da palha e sabugo de milho, e fermentação alcoólica com *Escherichia coli*. Foi determinado o teor de umidade das amostras e a hidrólise realizada ácida no tempo de 90 minutos à 90 °C. Os ácidos utilizados para a realização da hidrólise foram o ácido nítrico 8% (v/v),

ácido sulfúrico 6%(v/v), ácido clorídrico 10% (v/v) e ácido fosfórico 6%(v/v). Os resultados das hidrólises realizadas demonstraram que o tratamento com ácido clorídrico a 10 % (v/v) foi o mais eficiente para liberação de açúcares fermentáveis com um °Brix de 14 para palha e 21 para sabugo seguido do ácido nítrico a 8% (v/v) fornecendo um °Brix de 11,5, para palha e 12 para sabugo e o ácido sulfúrico 6% (v/v) apresentou valores semelhantes ao ácido nítrico com 11 para palha e 12 para sabugo e o ácido que apresentou menor liberação de açúcares fermentáveis foi o ácido fosfórico 6% (v/v) fornecendo um °Brix de 8 para palha de milho.

PALAVRAS-CHAVE: Fermentação alcoólica; *Escherichia coli*; Biomassa lignocelulósica.

EVALUATION OF ACID HYDROLYSIS TO OBTAIN SECOND-GENERATION ETHANOL FROM CORN STRAW AND CORNCOBS

ABSTRACT: Lignocellulosic materials are excellent raw materials for producing biofuels and added-value compounds. Knowing this, this study aimed was to evaluate acid hydrolysis for producing

second-generation ethanol from corn straw and corncobs, and alcoholic fermentation with *Escherichia coli*. The moisture content of the samples was determined and acid hydrolysis was carried out for 90 minutes at 90 °C. The acids used to carry out the hydrolysis were nitric acid 8% (v/v), sulphuric acid 6% (v/v), hydrochloric acid 10% (v/v) and phosphoric acid 6% (v/v). The hydrolysis results showed that treatment with hydrochloric acid at 10% (v/v) was the most efficient for releasing fermentable sugars with a °Brix of 14 for straw and 21 for cobs, followed by nitric acid at 8% (v/v) providing a °Brix of 11.5 for straw and 12 for cobs. Sulphuric acid at 6% (v/v) showed similar values to nitric acid with 11 for straw and 12 for cobs. In comparison, the acid that showed the lowest liberation of fermentable sugars was phosphoric acid at 6% (v/v) providing a °Brix of 8 for corn straw.

KEYWORDS: Alcoholic fermentation, *Escherichia coli*, lignocellulosic biomass.

INTRODUÇÃO

A preocupação ambiental e a busca por alternativas energéticas renováveis e sustentáveis para substituir os combustíveis fósseis tem motivado a utilização de novas matérias-primas para a produção de biocombustíveis (ZIERO et al., 2022). A mudança de sistemas de energia para fontes mais renováveis de baixo carbono é a maneira mais eficaz na transformação da mudança climática (WELFLE; THORNLEY; RÖDER, 2020).

O setor sucroenergético possui uma grande importância no cenário econômico brasileiro, pois é responsável pela na produção de açúcar, álcool e energia elétrica (LOZANO et al., 2020). O Brasil na década de 1970 implementou o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), como uma iniciativa de produção e comercialização de combustíveis alternativos. O etanol é o biocombustível mais consumido no Brasil e considerado uma alternativa à gasolina em motores do ciclo Otto (SCHIRMER; RIBEIRO, 2017).

A utilização de resíduos agrícolas vem sendo amplamente aplicados em diversas áreas como papel, indústria têxtil, compósitos, construção, móveis e áreas médicas, e também como forma de diminuir o risco de poluição ambiental em grande medida, pois reduz o acúmulo de resíduos agrícolas não gerenciados (RATNA; GHOSH; MUKHOPADHYAY, 2022).

Formas consideradas ambientalmente corretas de valorização desses resíduos agrícolas são os processos bioquímicos como a digestão anaeróbica e fermentação e processos químicos e termoquímicos como a pirólise, gaseificação e/ou combustão. A digestão anaeróbia é uma forma de reduzir a poluição ambiental e proporcionar a recuperação de energia, pois reduz a matéria orgânica e elimina e/ ou reduz os compostos tóxicos (SILVA et al., 2021).

A biomassa lignocelulósica representa excelente matéria-prima para a produção de biocombustíveis e compostos de valor agregado, pois são rentáveis, abundantes e renováveis. As espigas de milho apresentam baixo teor de lignina o que o torna uma matéria-prima para a produção de biocombustíveis e também representam cerca de 30% dos resíduos agrícolas de milho com uma produção anual global estimada de aproximadamente

500 milhões de toneladas (LALTHA; SEWSYNKER-SUKAI; E.B., 2021).

A palha de milho representa aproximadamente 14% da massa total da planta demonstrando uma disponibilidade abundante e baixo custo de material lignocelulósico, porém a forma mais comum de descarte é queimá-los ou enterrá-los, o que não é benéfico para as plantações e resulta em poluição e desperdício de recursos (RATNA; GHOSH; MUKHOPADHYAY, 2022).

O sabugo de milho representa aproximadamente 30% dos resíduos agrícolas mundiais o que é equivalente a 500 milhões de toneladas métricas, e em sua composição consiste em 38–45 % celulose, 26–35 % hemicelulose e 8–19 % lignina, se apresentando matéria prima alternativa para a produção de biocombustíveis (LALTHA; SEWSYNKER-SUKAI; E.B., 2021

Sabendo disso este trabalho teve como objetivo geral utilizar o processo de hidrólise ácida para a obtenção de etanol de segunda geração a partir de palha e sabugo de milho. E como objetivos específicos: Realizar as etapas de hidrólise ácida com os ácidos HCl, HNO₃, H₂SO₄ e H₃PO₄ e fermentação alcoólica com *Escherichia coli* e *Saccharomyces cerevisiae* na biomassa de sabugo e palha de milho; caracterizar a biomassa antes e após o pré tratamento para avaliar a eficiência do pré tratamento utilizado em termos de material celulósico obtido no final do processo e analisar e quantificar as propriedades físico-químicas do etanol produzido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Local dos experimentos

O estudo foi realizado na Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO) Guarapuava – PR, campus CEDETEG, no laboratório de pesquisa, GPEL de eletroquímica, e a caracterização físico-química do etanol produzido que foi realizada no laboratório de combustíveis da Agência de Inovação Tecnológica (NOVATEC) também localizado na UNICENTRO.

Biomassa lignocelulósica

A palha e o sabugo de milho *in natura* utilizados nesse trabalho foram obtidos de espigas de milho doadas produzidas em uma chácara localizada no rio das Mortes no município de Guarapuava latitude 25°20'32"S e longitude 51°24'58"O da safra ano 2022. O milho foi plantado para consumo próprio e alimentação de animais. As palhas e sabugos são utilizados como combustível sólido para um fogão a lenha ou descartadas em uma fogueira.

Secagem e pré tratamento mecânico

As palhas e os sabugos foram levados para secar em estufa (à 45°C), num período de 7 dias até serem desidratados e apresentar aspecto quebradiço, para facilitar a trituração do material. O qual foi triturado em um triturador de milho.

Teor de umidade

As amostras foram caracterizadas quanto ao teor de umidade utilizando balança analítica e cadinhos de cerâmica. Foi realizada a pesagem de 3,5 g do triturado de sabugo e palha para a obtenção da massa úmida, este valor foi anotado e na sequência a biomassa ficou por 4 horas em estufa a 100°C, até atingir massa constante.

O peso do vegetal seco foi novamente quantificado em balança analítica, obtendo assim o valor da massa seca, estes resultados foram aplicados na equação 1.

$$TU = \frac{(m^0 - m^1)}{m^0} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

TU = Teor de Umidade, em %.

m^0 = massa inicial da amostra, em g.;

m^1 = massa final da amostra, em g.

Preparação do meio de cultura da bactéria *Escherichia coli*

As cepas da bactéria *Escherichia coli* utilizadas foram ATCC 25922 desidratadas. O cultivo inicial foi feito em meio líquido estéril EC medium Neogen® que tem a composição de peptona, lactose, bile bovina, cloreto de sódio, fosfato de potássio dibásico e fosfato de potássio monobásico, que seguindo as orientações do rótulo foi preparado na proporção de 37g de meio de cultura para 1L de água destilada, posterior esterilização em autoclave a 120°C por 30 minutos, e ao atingir temperatura ambiente as cepas da bactéria foram inoculadas em erlenmeyers de 250 mL contendo o meio líquido e permaneceram em estufa microbiológica à 35°C. Para manter a viabilidade da bactéria foram realizados repiques a cada duas semanas.

Ensaio para hidrólise ácida

Os ensaios de hidrólise foram realizados com quatro ácidos diferentes de acordo com o trabalho de Oliveira (2016). Na tabela 2 estão apresentadas as condições utilizadas para a hidrólise ácida.

ÁCIDO	Concentração % V/V	Tempo (min)	Temperatura (°C)
HNO ₃	8	90	90
HCl	10	90	90
H ₃ PO ₄	6	90	90
H ₂ SO ₄	6	90	90

Tabela 1. Ensaio para hidrólise ácida

Fonte: Adaptado de OLIVEIRA (2016).

Em um Béquer de 600 ml foram pesados 35 g da amostra da biomassa e adicionada a solução ácida, então após o tempo de aquecimento as amostras foram filtradas, medido o ° Brix e o filtrado líquido foi neutralizado com hidróxido de sódio e colocado para a fermentação com *E. coli* por 48 horas, após a fermentação foi medido o valor de etanol com um refratômetro de etanol.

Após os ensaios de hidrólise ácida foi verificado a necessidade de variação do tempo de hidrólise sendo então estudadas o tempo de 90 minutos e 180 minutos. Assim como a realização da fermentação com um outro microorganismo, além da *E. coli*, foi utilizada a levedura *S. cerevisiae*, pois ambos são estudados no potencial de produção de biocombustíveis por seu metabolismo de crescimentos ser bem estudado e seu uso bem-sucedido em outras aplicações industriais (KOPPOLU; VASIGALA, 2016).

Fermentação alcoólica

Para a fermentação alcoólica foram utilizados 10mL de meio líquido contendo a bactéria *Escherichia coli* para cada 100 mL de mosto. Para os ensaios de fermentação alcoólica com *S. cerevisiae*, foi utilizado o fermento biológico Good Instant®, sendo utilizado 1 g de fermento para cada 100 mL de mosto. O processo de fermentação foi realizado em um sistema anaeróbico onde um Kitassato de 250 mL, vedado com a saída lateral ligada a um tubo com a saída dentro de um béquer com água. Este kitassato vedado foi colocado em um banho termostático por 30° C durante 48h.

Análise físico-químicas do etanol de palha e sabugo de milho

Cor e Aspecto

Para determinar a cor e o aspecto é colocada a amostra contra luz, para observado à existência de impurezas suspensa ou depositadas no fundo do recipiente e a coloração da amostra (ANP, 2009). Este método é referente a norma NBR 14954 para a determinação do aspecto (ANP, 2009).

Potencial hidrogeniônico (pH).

Este método consiste na medição da diferença de potencial entre os eletrodos de pH (trabalho ou indicador) e de referência prata/cloreto de prata. O valor de pH obtido por este método não é comparável a valores de pH em soluções aquosas. Este método é referente a norma NBR 10891 para a determinação da pH (ANP, 2009).

Teor de grau °Brix

Para as medidas de °Brix foi utilizado um Refratômetro °Brix, onde primeiramente foi feita uma calibração com água destilada o qual o valor indicou zero e então foi feita a medida das amostras.

Teor de etanol

Para a verificação do valor de etanol nas amostras de mosto fermentado foi utilizado um Refratômetro de etanol, onde primeiramente foi feita uma calibração com água destilada o qual o valor indicou zero e então foi feita a medida das amostras. Também foi utilizado a equação do gráfico da curva de calibração para a determinação do teor de etanol.

Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

O equipamento empregado foi o microscópio eletrônico de varredura modelo VEJA3/ TESCAN, equipado com detector SE, filamento de tungstênio a 10 e 20 kV, WD de 10 mm e EDS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor de umidade

A tabela 1 apresenta os valores de teor de água de palha e sabugo de milho moídos, utilizado neste estudo.

Biomassa	Teor de água (%)
Palha	10,8% ± 0,2
Sabugo	14,45% ± 0,4

Tabela 1. Teor de umidade da biomassa de palha e sabugo de milho.

Fonte: o autor (2023)

A tabela 1 mostra que as palhas de milho apresentaram 10,8 % no teor de água, e os sabugos 14,45%. Vieira et al. (2012), fizeram a caracterização da farinha de palha e sabugo de milho *in natura* e constatou para umidade os valores menores que o da tabela 3 sendo

6,95% para a farinha de palha e 8,19% para a farinha de sabugo. Salazar et al. (2005) fez a análise do teor de umidade da palha de milho e verificou uma umidade próxima a deste trabalho com 12,96 %. Silva e Ataíde (2019) constataram valores a baixo dos demonstrados da tabela para sabugo de milho onde eles constataram uma umidade de 7,09%. Aguiar et al. (2020) Registrou valores bem próximos para a palha de milho com 9,9%.

Altos teores de umidade influenciam positivamente na recuperação dos principais componentes da biomassa, mas interfere negativamente ao percentual de hidrólise (PITARELO et al., 2012). A umidade excessiva causa uma diminuição na atividade enzimática e influencia no processo de fermentação, no entanto uma baixa umidade prejudica o crescimento do microrganismo, e no produto final de interesse (TEIXEIRA et al., 2019).

Avaliação de °Brix e teor de etanol no mosto da hidrólise ácida da palha e sabugo de milho

A tabela 2 mostra os valores de açúcares e etanol após o ensaio da hidrólise ácida da palha de milho. Para este ensaio as amostras foram feitas em duplicata, com a hidrólise ácida em 90 minutos e 90 °C, foi realizada a fermentação com *E. coli* por 48 horas. As medidas de etanol foram realizadas no mosto fermentado com o refratômetro de etanol.

Biomassa	Agente Hidrolisante (v/v)	°Brix final	Etanol %v/v
Palha	HCl -10 %	14,0 ± 0,1	38,3 ± 0,7
Sabugo	HCl -10 %	21,0 ± 0,1	35,3 ±0,3
Palha	HNO ₃ - 8%	11,5 ± 0,1	29,0 ± 1,0
Sabugo	HNO ₃ - 8%	12,0 ± 0,1	18,3±0,5
Palha	H ₂ SO ₄ - 6%	11,0 ± 0,1	25,6 ± 0,4
Sabugo	H ₂ SO ₄ - 6%	12,0 ± 0,1	19,0 ± 0,1
Palha	H ₃ PO ₄ – 6%	8,0 ± 0,1	26,0 ± 0,1
Sabugo	H ₃ PO ₄ – 6%	8,0 ± 0,1	15,0 ±1,0

Tabela 2. Avaliação de °Brix e etanol após hidrólise ácida da palha e sabugo de milho com ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido clorídrico (HCl) e ácido fosfórico (H₃PO₄)

Fonte: O autor (2023)

Os maiores valores de açúcares e etanol foram determinados com o ácido clorídrico 10% com um °Brix final de 14 e etanol 38,3%, seguido do ácido nítrico com °Brix de 11,5 e etanol 29% e ácido sulfúrico o qual teve resultados semelhantes com um °Brix de 11 e etanol 25,6% e por último o ácido fosfórico com um °Brix final de 8 porém o valor de etanol foi próximo aos outros ácidos com 26%.

Santos et al. (2015) fizeram o tratamento da palha de milho com ácido sulfúrico e obteve a maior extração de açúcares redutores totais (ART) com ácido sulfúrico a 2 % num

período de tempo de 7 minutos a 110 °C conseguindo a extração de 59,4 % de ART valores bem superiores deste trabalho. O autor observou também que concentrações do ácido inferiores a 0,5% não apresentaram resultados efetivos e concentrações acima de 3,5% tem um gasto muito grande de material e grande geração de resíduos ácidos.

Os ácidos sulfúricos (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4), e o ácido clorídrico (HCl), ainda que apresentem preços razoáveis, boa atividade catalítica, apresentam os problemas de corrosão de reatores, tratamento de resíduos e baixa reciclabilidade e necessitam de altas temperaturas de reação. Além de ser um procedimento lento, o que precisam de mais tempo para obter um rendimento satisfatório de glicose (MIRANDA, 2017).

Bevilaqua (2010) realizou a hidrólise ácida de casca de arroz em HCl e H_2SO_4 e observou que o HCl é um melhor catalisador apesar do H_2SO_4 ser um ácido mais forte as condições de tempo e temperatura fez com que o H_2SO_4 degradasse parte da matéria orgânica.

Microscopia de eletrônica de varredura (MEV)

Os ensaios de hidrólise ácida com ácido clorídrico a 10% (v/v) apresentaram uma maior conversão de açúcar, com isso foi realizado MEV da palha e sabugo de milho *in natura* e após a hidrólise para a observação da modificação da morfologia do material em 250 μm .

As fotomicrografias obtidas em microscópio eletrônico da superfície da palha de milho podem ser observadas nas imagens da Figura 1A. Foi possível observar na superfície da palha de milho micro pelos crescendo na direção radial das nervuras.

Demonstrando um potencial para a obter nanofibras de palha de milho. A caracterização morfológica desses materiais amplia a óptica para uso mais nobres de produtos considerados agrícolas, promovendo o desenvolvimento sustentável, e incentivando o desenvolvimento sustentável, por meio de novos cultivos com propriedades de palhas mais adequadas (MARCONCINI et al; 2008).

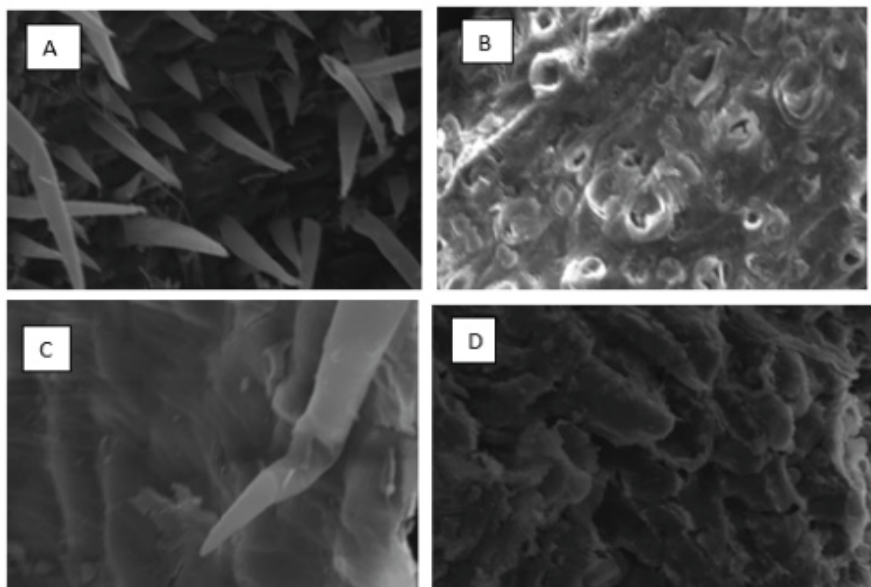


Figura 1. Micrografias: A) Palha de milho *in natura*; B) palha de milho hidrolisada em HCl 10%v/v; C) Sabugo de milho *in natura*; D) Sabugo de milho hidrolisado com HCl 10%v/v

Fonte: O autor (2023)

As análises de MEV de palha de milho *in natura* apresenta estruturas integras, e após a hidrólise é possível observar a mudança de morfologia com o aparecimento de poros após a hidrólise, o mesmo pode ser observado por Ouyang et al. (2015) e Nascimento et al. (2017).

Silva (2022) Realizou a hidrólise ácida de palha de milho com H_2SO_4 a 72% e observou as modificações da palha antes e após a hidrólise, que apresentou micrografias semelhantes a este trabalho, verificou a solubilização dos carboidratos da matriz, porém considerou que os resíduos restantes eram lignina da parede celular vegetal que não foram afetadas pela hidrólise.

Espectroscopia de energia dispersiva EDS

As figuras 2, 3, 4, 5 demonstram respectivamente os resultados obtidos do mapeamento da composição da palha *in natura*, palha após hidrólise com HCl – 10%, Sabugo *in natura* e sabugo após hidrólise com HCl – 10%.

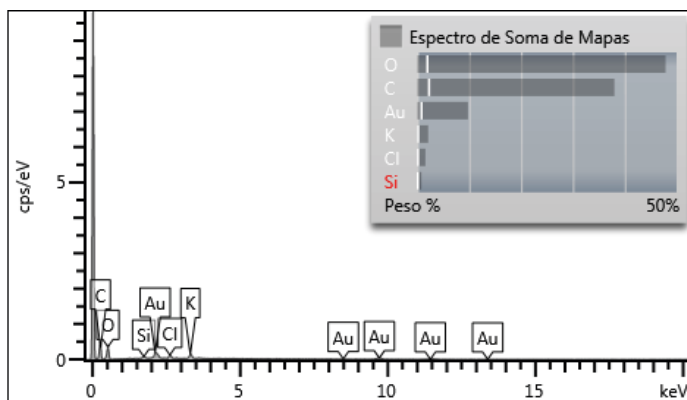


Figura 2. Palha de milho *in natura*

Fonte: O autor (2023)

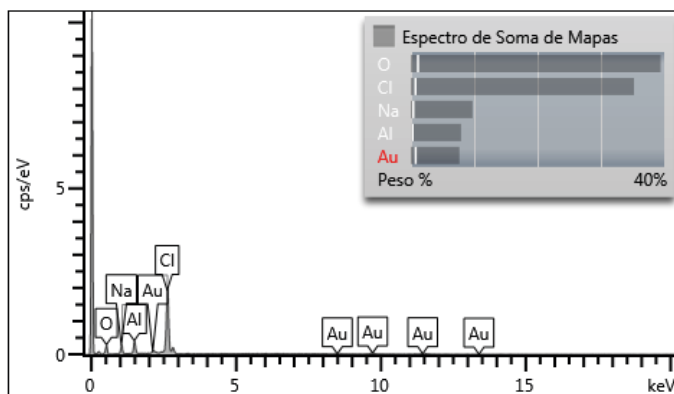


Figura 3. Palha de milho após hidrólise HCl – 10%

Fonte: O autor (2023)

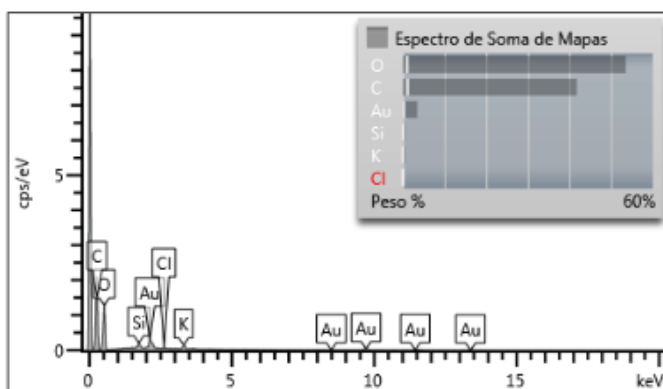


Figura 4. Sabugo de milho *in natura*

Fonte: O autor (2023)

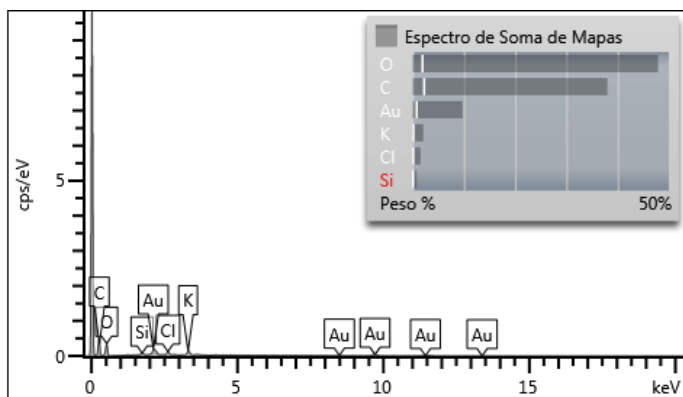


Figura 5. Sabugo de milho após hidrólise com HCl – 10%

Fonte: O autor (2023)

O elemento ouro (Au) está presente em todas as leituras pois as amostras de biomassa foram metalizadas nele para a realização das leituras. A palha *in natura* apresentou os componentes no mapeamento Oxigênio (O), Carbono (C), Potássio (K), cloro (Cl) e silício (Si). Para a palha após hidrólise os componentes que apareceram foram: O, Cl, sódio (Na) e Alumínio (Al),

Uma provável explicação da presença de alumínio e sódio somente na palha após a hidrólise ácida e não na amostra de sabugo, seria que, o alumínio está presente na amostra por contaminação durante o armazenamento, onde as amostras estavam envoltas neste material. O alumínio em contato com o hidróxido de sódio usado para a neutralização geraria aluminato de sódio, que em contato com a água do ácido diluído (WANG et al., 2024).

Para o sabugo *in natura* os elementos presentes foram O, C, Si, K e Cl. Para o sabugo após a hidrólise os elementos presentes foram O, C, K, Cl, e Si.

A palha e o sabugo *in natura* apresentaram em sua composição o elemento Cloro (Cl) antes mesmo da hidrólise ácida. O cloro é um micronutriente essencial para o crescimento das plantas, e possui a função de fotossíntese e ativação enzimática, o Cl também adicionado a fertilizantes químicos para aceleração do crescimento e aumento da produtividade. O mecanismo de movimentação de Cl do solo para as plantas é conhecido como bomba geoquímica e por mais que o mecanismo para absorção desse elemento pelas plantas variem, o reaproveitamento de Cl pela absorção do solo e o processamento em tecidos vegetais, por reações químicas podem levar ao fracionamento isotópico de Cl (SUN et al., 2014).

O Si também foi encontrado nas amostras de palha e sabugo *in natura* e sabugo após a hidrólise. A utilização desse elemento em cultivos comerciais, foi amplamente difundida, após a inclusão deste como micronutriente na legislação de fertilizantes

pelo Ministério da Agricultura e espécies de gramíneas como: arroz, cana-de-açúcar, aveia, trigo, milho e não gramíneas: feijão, alface e repolho podem acumular silício em seus tecidos (SANTOS et al., 2021).

As concentrações de Si em plantas variam de 0,1% a 10% de peso seco, dependendo da espécie, ele absorvido pelo sistema radicular das forma de H_4SiO_4 . É depositado principalmente nas paredes das células da epiderme como sílica amorfa hidratada ($SiO_2 \cdot nH_2O$), também conhecida como opala biogênica (ROCHA, 2017).

Após a hidrólise da palha este elemento não estava mais presente na leitura e do sabugo após a hidrólise a sua quantidade estava diminuída. De acordo com Buck (2010) que utilizou HCl 0,5 mol/L para extrair silício de fertilizantes verificou que, pelo fato de que o HCl ser um ácido forte, é capaz de extrair o silício de materiais que contém silício.

O K foi encontrado nas amostras de palha e sabugo *in natura* e sabugo após a hidrólise. Esse elemento é o segundo elemento mais utilizado na adubação em termos de quantidade, mas não possui função estrutural no metabolismo vegetal, o que causa uma, permanecendo quase totalmente na forma iônica nos tecidos. A adubação com potássio é utilizada nas culturas produtoras de grãos no Brasil. Ele não fica agregado as cadeias carbônicas do solo, e após a colheita ele volta ao solo em forma prontamente disponível, pois a palhada é um importante reservatório de K (FOLONI; ROSOLEM, 2008).

Assim a diminuição da quantidade desse elemento após a hidrólise sugere que ele foi dissolvido pois este sal é solúvel em água, fazendo com que a reposição de doses desse elemento seja recomendada para redução de perdas de K^+ por lixiviação e o efeito salino dos adubos sobre as sementes na instalação das culturas, com maior precaução com cultivos em solos arenoso (FOLONI; ROSOLEM, 2008).

A palha de milho após a hidrólise apresentou o elemento alumínio que antes da hidrólise ele não era visualizado, ele está presente por contaminação pelo método de armazenamento, que as amostras estavam em contato direto com este material. Esta amostra também demonstrou o elemento Na que também não estava presente na palha *in natura*.

Mapa de distribuição dos elementos químicos

As figuras 6, 5, 8 e 9, apresenta o mapeamento da composição química da palha e sabugo de milho *in natura* e após a hidrólise ácida com ácido clorídrico 10% (v/v).

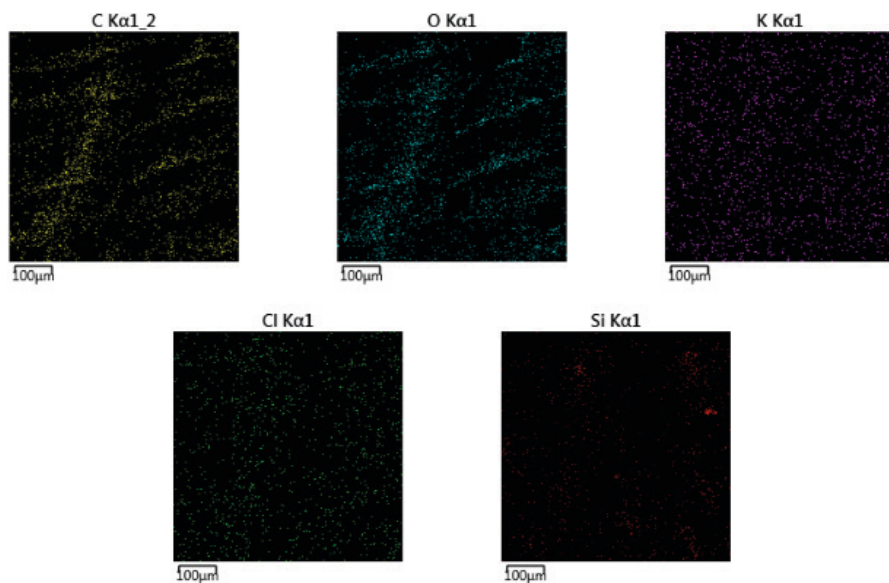


Figura 6. Palha de milho *in natura*

Fonte: O autor (2023)

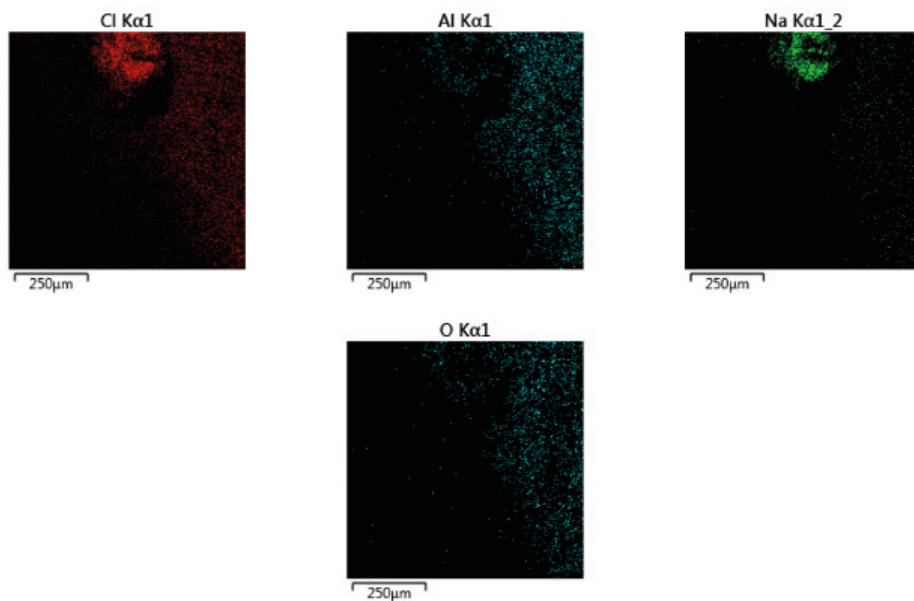


Figura 7. Palha de milho após hidrólise HCl – 10%

Fonte: O autor (2023)

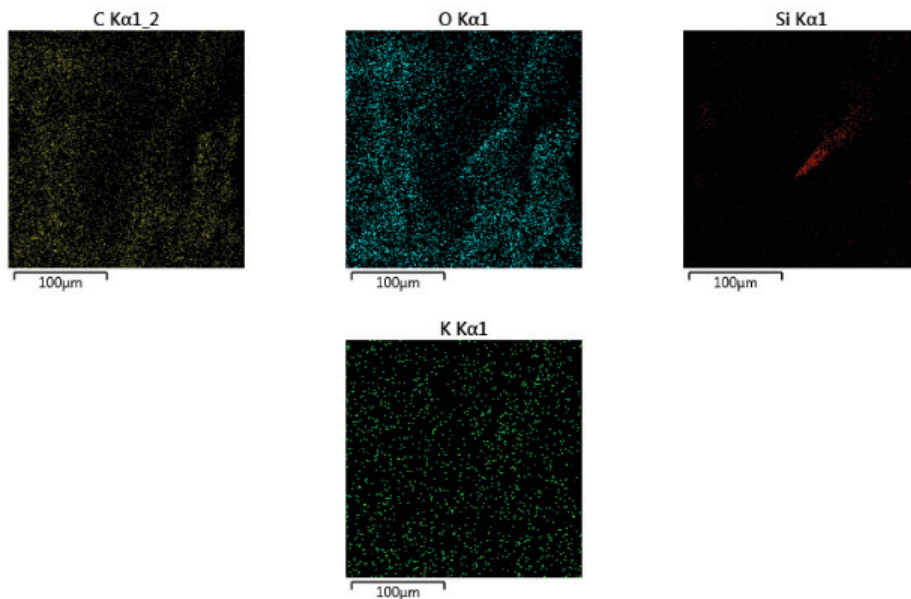


Figura 8. Sabugo de milho *in natura*

Fonte: O autor (2023)

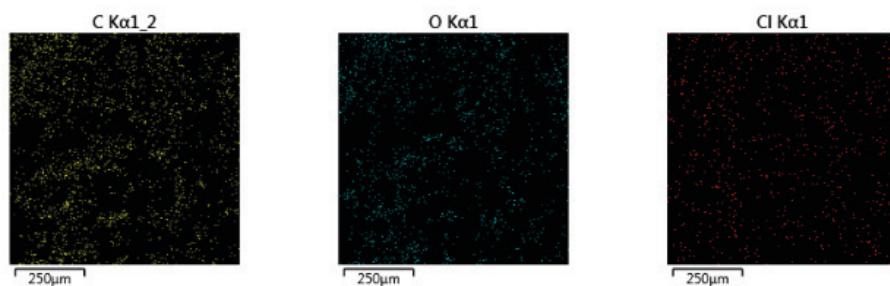


Figura 9. Sabugo de milho após hidrólise com HCl – 10%

Fonte: O autor (2023)

A biomassa lignocelulósica e seus constituintes principais, celulose, hemicelulose e lignina e secundários, proteínas, óleos, etc., que podem variar de acordo com a espécie vegetal, clima, tipo de solo e tipo de cultivo, implicando uma heterogeneidade em sua composição química, que pode ser refletido nos produtos, coprodutos, subprodutos, resíduos sólidos e efluentes líquidos dos processos que a utilizam como matéria-prima (VAZ JÚNIOR; SOARES, 2014).

A amostra de palha de milho após a hidrólise exibe em seu mapa elementar a presença de alumínio, como foi dito anteriormente isso se deve a uma contaminação da amostra que estava em contato com esse elemento. Zhu et al. (2023) testou a palha de

milho como material absorvente de metais pesados em águas residuárias, a palha foi embebida em metanol contendo 7,5 g de NaOH e 20 g de Na_2SO_3 a 170 °C por 4 horas e este trabalho elucida que a palha de milho funcionalizada é um material promissor para o tratamento de íons de metais pesados. E devido o contato com alumínio com a palha que é um material absorvente este elemento está presente no mapa de composição.

Nas amostras de biomassa *in natura* os elementos mais abundantes são Oxigênio e Carbono Torres-Arellano et al. (2023) verificou em uma análise de MEV - EDS que a espiga de milho *in natura* obtida do município de Xoxocotla, Morelos, México constituída por C (73,21%) e O (26,45%), seguido de K (0,24) e alguns traços de outros minerais em menor concentração como Fe (0,04%), P e Ca com valores muito semelhantes de 0,02%.

As amostras apresentaram em sua composição Sílica, assim como as amostras de Shim et al. (2015) que realizou um trabalho com a intenção de obter uma matéria-prima economicamente viável para a produção de silicatos e nanopartículas de sílica, por meio de cinzas de sabugo de milho com tratamento térmico, o material foi obtido de um campo agrícola local (Iksan-si, Jeollabuk-do, Coreia do Sul. E a composição química da Cinza de sabugo de milho pode variar como fator das condições ambientais, geográficas e de solo onde o milho foi cultivado.

Yang et al. (2023) realizou a caracterização de palha de milho para a produção de biogás, após realizar um pré tratamento compressão isostática a frio, e verificou na análise de EDS-MEV a presença de uma superfície relativamente lisa e uma estrutura densa, com uma distribuição relativamente baixa dos elementos Na e Cl.

CONCLUSÃO

Na hidrólise ácida os melhores resultados foram obtidos com HCl 10 %v/v, na conversão da biomassa em açúcares fermentáveis, sugerindo que este ácido foi o mais eficiente para a produção de açúcares a partir das biomassas estudadas. Os resultados apresentados pelas micrografias de MEV foi possível observar que após a hidrólise ácida ocorreu mudança da morfologia e formação de poros nas estruturas, demonstrando a eficácia desse pré-tratamento para a solubilização dos carboidratos da matriz vegetal. Os mapas de distribuição e composição química apresentou o elemento Cl que é um micronutriente essencial para o crescimento vegetal, e após a hidrólise com HCl 10 %v/v, ocorreu um aumento da presença desse elemento nas amostras de palha e sabugo de milho.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS ANP. **Relatório Mensal do Controle da Qualidade de Combustíveis**. ANP. 2018.

AGUIAR, N. V. V. et al. Extraction and Characterization of Lignin from Corn Straw (*Zea mays* L.). **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 6, p. 1441–1452, 2020.

BEVILAQUA, D. B. Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz. Dissertação de Mestrado (Química). **Universidade Federal de Santa Maria**. 2010.

BUCK, G. B. Metodologia para determinação de silício em fertilizantes. Tese (Doutorado Agronomia). **Universidade federal de Uberlândia**, 2010.

FOLONI, J.S.S. ; ROSOLEM, C. A. Produtividade e acúmulo de potássio na soja em função da antecipação da adubação potássica no sistema plantio direto. **Revista Brasileira De Ciencia Do Solo**, v. 32, n. 4, p. 1549–1561, 1 ago. 2008.

KOPPOLU, V.; VASIGALA, V. K. Role of *Escherichia coli* in Biofuel Production. **Microbiology Insights**, v. 9, p. MBI.S10878, jan. 2016.

LALTHA, M.; SEWSYNKER-SUKAI, Y.; E.B., G. K. Development of microwave-assisted alkaline pretreatment methods for enhanced sugar recovery from bamboo and corn cobs: Process optimization, chemical recyclability and kinetics of bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 174, p. 114166, dez. 2021.

LARSSON, S. et al. The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 24, n. 3-4, p. 151–159, fev. 1999.

LOZANO, E. DO V. et al. Híbridos de Milho Afetam a Quantidade de Etanol Produzida no Cerrado do Centro-Oeste Paulista. *Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science*, v. 9, n. 1, p. 424–438, 5 mar. 2020.

LV, Y.; ZHANG, Y.; XU, Y. Understanding and technological approach of acid hydrolysis processing for lignocellulose biorefinery: Panorama and perspectives. **Biomass & bioenergy**, v. 183, p. 107133–107133, 1 abr. 2024.

MARCONCÍNI, J. M. Metodologia de Caracterização Morfológica de Palha de Milho Baseada em Microscopia Ótica e Eletrônica. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, 2008. 13 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, ISSN 1518-7179; 39)

MIRANDA, M. S. Sacarificação da celulose utilizando carvões funcionalizados. Dissertação de Mestrado (Agroquímica). **Universidade Federal de Lavras**. 2017.

NASCIMENTO, C. T. et al. **Síntese e caracterização de carvão ativado da palha de milho a partir da ativação química com H_3PO_4 para a adsorção de atrazina e carbendazim**. (2018). ENEMP 2017.

OLIVEIRA, D.S. Otimização no processo de hidrólise ácida dos tubérculos da erva daninha *Cyperus esculentus* visando a obtenção de etanol. Dissertação (Mestre em bioenergia) apresentada à **Universidade Estadual do Centro-Oeste**. 2016.

OUYANG, W. et al. “Optimisation of corn straw biochar treatment with catalytic pyrolysis in intensive agricultural área”, **Ecological Engineering**, Vol 84, p.278-286. 2015.

PITARELO, A. P. et al. Efeito do teor de umidade sobre o pré-tratamento a vapor e a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1502–1509, 2012.

- RATNA, A. S.; GHOSH, A.; MUKHOPADHYAY, S. Advances and prospects of corn husk as a sustainable material in composites and other technical applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 371, p. 133563, out. 2022.
- ROCHA, J. G. Efeitos do silício na energética e respostas a estresses em abacaxizeiro (*Ananas comosus* L., Merrill) via modulação das bombas de prótons. **Universidade estadual do norte fluminense darcy ribeiro** (Tese de Doutorado). 2017.
- RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria: a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 34, p. 1242–1254, 2011.
- SALAZAR, R. F. S. et al. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. 2005.
- SANTOS, M. S. R. Avaliação do pré-tratamento ácido do sabugo de Milho visando a produção de etanol 2G. **Anais do XX CONGRESSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**. 2015
- SCHIRMER, W. N.; RIBEIRO, C. B. Panorama dos combustíveis e biocombustíveis no brasil e as emissões gasosas decorrentes do uso da gasolina/etanol. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 2, n. 2, p. 16, 10 ago. 2017.
- SHIM, J.; VELMURUGAN, P.; OH, B.-T. Extraction and physical characterization of amorphous silica made from corn cob ash at variable pH conditions via sol gel processing. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 30, p. 249–253, out. 2015.
- SILVA, A. C. R.; ATAÍDE, C. H. Caracterização do sabugo de milho e composição do bioóleo produzido no processo de pirólise rápida em reator de leito fluidizado borbulhante. In: **XXXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS ENEMP 2019**.
- SILVA, C. M. Desenvolvimento de processo de deslignificação da palha de Milho assistida por ultrassom. **Universidade Federal de Santa Maria** (Dissertação de Mestrado). 2022.
- SILVA, D. C. DA et al. Aplicação de resíduo da agroindústria citrícola para a produção de hidrogênio utilizando culturas puras e mistas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 2, 2021.
- SUN, A. et al. Separation and analysis of chlorine isotopes in higher plants. **Chemical Geology**, v. 381, p. 21–25, 1 ago. 2014.
- TEIXEIRA, M. D. et al. Automação de reator de fermentação em estado sólido para síntese de enzimas. **Revista UniVap**, 17 dez. 2019.
- TORRES-ARELLANO, S. et al. Biologically mediated synthesis of CuO nanoparticles using corn COB (*Zea mays*) ash for photocatalytic hydrogen production. **Materials chemistry and physics (Print)**, v. 301, p. 127640–127640, 1 jun. 2023.
- VALE, A. T.; DANTAS, V. F. S.; ZAMBRZYCKI, G. C. Potencial energético dos resíduos da cultura do milho (*Zea mays*). **Evidência, Joaçaba** v. 13 n. 2, p. 153-164, jul./dez. 2013.
- VAZ JÚNIOR, S.; SOARES, I. P. Chemical analysis of biomass - a review of techniques and applications. **Química Nova**, v. 37, n. 4, 2014.

VIEIRA, R. C. et al. Caracterização físico-química da palha e sabugo de milho. **5º Encontro Nacional de Tecnologia Química** 2012.

WANG, C. et al. Mechanism of the denitrification of secondary aluminum dross (SAD) during water leaching with delayed addition of a low dosage of sodium hydroxide. **Hydrometallurgy**, p. 106318–106318, 1 abr. 2024.

WELFLE, A.; THORNLEY, P.; RÖDER, M. A review of the role of bioenergy modelling in renewable energy research & policy development. **Biomass and Bioenergy**, v. 136, p. 105542, maio 2020.

YANG, J. et al. Green and chemical-free pretreatment of corn straw using cold isostatic pressure for methane production. **Science of the total environment**, v. 897, p. 165442–165442, 1 nov. 2023.

ZHU, C. et al. Preparation of cellulose-based porous adsorption materials derived from corn straw for wastewater purification. **International journal of biological macromolecules**, v. 233, p. 123595–123595, 1 abr. 2023.

ZIERO, H. D. D. et al. Energy generation from thin stillage anaerobic digestion in stand-alone corn ethanol mills. **Industrial Crops and Products**, v. 188, p. 115601, nov. 2022.