

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS
ADSORVENTES DE ÓLEOS A PARTIR DE
RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA E SUA
APLICAÇÃO NA RAÇÃO DE AVES**

LÍLIAN KARLA DE OLIVEIRA

2009

LÍLIAN KARLA DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ADSORVENTES DE ÓLEOS A
PARTIR DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA E SUA APLICAÇÃO
NA RAÇÃO DE AVES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora
Prof^ª Dr^ª Maria Lúcia Bianchi

Lavras
Minas Gerais – Brasil
2009

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Oliveira, Lílian Karla de.

Desenvolvimento de materiais adsorventes de óleos a partir de resíduos da agroindústria e sua aplicação na ração de aves / Lílian Karla de Oliveira. – Lavras : UFLA, 2009.

74 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientador: Maria Lúcia Bianchi.

Bibliografia.

1. Resíduos agroindustriais. 2. Modificação química. 3. Ração para aves. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 628.74

LÍLIAN KARLA DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ADSORVENTES DE ÓLEOS A
PARTIR DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA E SUA APLICAÇÃO
NA RAÇÃO DE AVES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 03 de março de 2009.

Profa. Dra Maria Lúcia Bianchi UFLA

Prof. Dr Antônio Gilberto Bertechini UFLA

Prof. Dr Edison José Fassani UFLA

Prof. Matheus Puggina de Freitas UFLA

Prof^a Dra Maria Lúcia Bianchi
(UFLA)
Orientador

Lavras
Minas Gerais - Brasil

DEDICO

A Deus, por me indicar o caminho, e dar-me
forças para segui-lo

OFEREÇO

A meus pais, Lindalva e Pedro, pelo amor e
confiança em mim depositados
À Marcelle, minha irmã-amiga, pelo incentivo,
carinho e paciência

AGRADECIMENTOS

À minha avó: meu maior exemplo de força

Aos meus tios e tias pelo amor, conselhos e apoio

Aos primos e primas, em especial a “Biana” pelas risadas, pelo carinho e por estar disposta a me ouvir a qualquer hora

À minha orientadora Maria Lúcia Bianchi, pelos ensinamentos, pela grande paciência, amizade e disponibilidade durante todo o tempo de trabalho, obrigada, Malu!

Às minhas amigas Kele, Mel, Ju, Clau e Sil, pela consideração e pelas infinitas horas que passamos juntas

À Milene, a irmã que meu coração escolheu, pelo incentivo, pelas conversas nas mais variadas horas, e por estar por perto quando mais precisei

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização desse trabalho

Ao pessoal do CAPQ pelos momentos, em especial, Sarah, Rachide, Fabiana e Estelinha pela ajuda no trabalho e principalmente pela amizade

Ao Professor Antônio Gilberto Bertechini, pelo auxílio e contribuição ao trabalho

Ao pessoal do Departamento de Zootecnia: Dudu, Sol, Henrique, Victor e Júlio pela ajuda, MUITO OBRIGADA!

Às minhas colegas de república, pela agradável convivência

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho, minha eterna gratidão.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Resíduos da agroindústria.....	3
2.1.1 Resíduos da colheita da mamona.....	3
2.1.3 Resíduos da colheita do feijão	5
2.2 Estrutura dos materiais lignocelulósicos.....	5
2.2.1 Constituição química dos materiais lignocelulósicos	7
2.3 Modificação química de materiais lignocelulósicos	13
2.3.1 Celulose	13
2.3.2 Hemiceluloses.....	16
2.3.3 Lignina.....	16
2.4 Acetilação dos materiais lignocelulósicos	17
2.5 Uso de resíduos agrícolas em nutrição para animais	20
2.6 Nutrição animal.....	21
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1 Amostragem.....	24
3.2 Análise do material lignocelulósico.....	24
3.2.1 Matéria seca (MS).....	24
3.2.2 Extrato Etéreo (EE).....	24

3.2.3 Fibra detergente neutro (FDN).....	25
3.2.4 Fibra detergente ácido (FDA).....	25
3.2.5 Fibra bruta (FB).....	25
3.2.6 Proteína bruta (PB).....	26
3.2.7 Cinzas.....	26
3.3 Isolamento dos diferentes constituintes do pergaminho.....	27
3.3.1 Holocelulose.....	27
3.3.2 Celulose.....	27
3.3.3 Hemicelulose.....	28
3.3.4 Lignina.....	28
3.3.4.1 Preparação do material.....	28
3.3.4.2 Isolamento.....	28
3.4 Reação de acetilação dos materiais lignocelulósicos.....	29
3.4.1 Pré-tratamento.....	29
3.4.2 Reações de acetilação.....	29
3.4.3 Análise dos materiais esterificados.....	29
3.4.1 Ganho em massa (WPG).....	29
3.4.2 Análise por FT-IR.....	30
3.4.3 Análise de CHN.....	30
3.4.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	30
3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
3.4.6 Análise de raios-X.....	30
3.5 Capacidade de adsorção dos materiais.....	31
3.6 Inclusão dos OSoLs (óleos sólidos) em rações para aves.....	31
3.6.1 Ensaio de Metabolismo.....	32
3.6.1.1 Matéria seca.....	35
3.6.1.2 Nitrogênio.....	35
3.6.1.3 Energia bruta.....	35

3.6.1.4 Energia metabolizável.....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 Análise do material lignocelulósico.....	37
4.2 Isolamento dos diferentes constituintes do pergaminho	39
4.3 Reações de acetilação dos materiais lignocelulósicos	42
4.3.1 Ganho de massa após a reação.....	42
4.3.2 Espectros de FTIR	44
4.3.3 Análises de CHN	49
4.3.4 Análises termogravimétricas.....	51
4.3.5 Análise de raios X.....	55
4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
4.4 Adsorções de óleo.....	59
4.5 Ensaio de metabolismo	61
6 CONCLUSÕES	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXO	74

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1	Estrutura do grão de café..... 4
FIGURA 2	Diagrama da estrutura em camadas da parede de uma fibra. 6
FIGURA 3	Estrutura da celulose..... 7
FIGURA 4	Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares presente na celulose..... 8
FIGURA 5	Regiões cristalinas e amorfas formadas pelas cadeias de celulose..... 9
FIGURA 6	Algumas ligações presentes na macromolécula de lignina..... 11
FIGURA 7	Algumas unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses..... 12
FIGURA 8	Esquema de um fragmento de celulose indicando os principais sítios susceptíveis de modificação..... 14
FIGURA 9	Acetilação da celulose em meio ácido..... 15
FIGURA 10	Hidrólise alcalina de unidades fenólicas da lignina..... 17
FIGURA 11	Esquema de acetilação de materiais lignocelulósicos (MLC) com anidrido acético..... 18
FIGURA 12	Piridina (a); DMAP (b); NBS (c)..... 19
FIGURA 13	Acetilação de materiais lignocelulósicos (MLC) catalisada por NBS (Sun et al., 2004)..... 20
FIGURA 14	Método de alimentação forçada com galos adultos (a) processo anestésico, (b) fixação de saco plástico para coleta de excretas, (c) processo de alimentação forçada, (d) galos conduzidos às gaiolas..... 34

FIGURA 15	Espectro de FTIR da celulose isolada a partir do pergaminho.....	39
FIGURA 16	Espectro de FTIR da hemicelulose isolada a partir do pergaminho.....	40
FIGURA 17	Espectro FTIR da lignina isolada a partir do pergaminho.....	41
FIGURA 18	Espectros de FTIR da MN não modificada (MN) e modificada (MN 0,2% e MN 0,5%).....	44
FIGURA 19	Espectros de FTIR do PM não modificado (PM) e modificado (PM 0,2% e PM 0,5%).....	45
FIGURA 20	Espectros de FTIR da PF não modificada (PF) e modificada (PF 0,2% e PF 0,5%).....	45
FIGURA 21	Espectros de FTIR da celulose (CEL) celulose modificada (CELM).....	47
FIGURA 22	Espectros de FTIR da hemicelulose (HEM) e da hemicelulose modificada (HEMM).....	48
FIGURA 23	Espectros de FTIR da lignina (LIG) e da lignina modificada (LIGM).....	49
FIGURA 24	Termograma do PM não modificado e modificado (PM 0,2% e PM 0,5%).....	52
FIGURA 25	Termograma da MN não modificada (MN) e modificada (MN 0,2% e MN 0,5%).....	52
FIGURA 26	Termograma da PF não modificada (PF) e modificada (PF 0,2% e PF 0,5%).....	53
FIGURA 27	DTG do pergaminho modificado e não modificado	55
FIGURA 28	Difratogramas de raios-X da PF modificada e não modificada.....	56
FIGURA 29	Fotomicrografia do pergaminho não modificado (PM) e	

	modificado (PMM).....	57
FIGURA 30	Fotomicrografia da celulose (CEL) e celulose modificada (CELM).....	58
FIGURA 31	Fotomicrografia da lignina (LIG) e da lignina modificada (LIGM).....	58
FIGURA 32	Quantidade de óleo adsorvido nos materiais a uma temperatura de 25°C.....	61

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1	Composição percentual das rações experimentais..... 32
TABELA 2	Análises químicas e bromatológicas dos resíduos da colheita da mamona (MN), da palha de feijão (PF) e do pergaminho (PM)..... 37
TABELA 3	Porcentagem de ganho de massa (WPG) após a acetilação usando diferentes quantidades de NBS, 3g de material, 120 mL de anidrido acético, 120°C, 4 h..... 42
TABELA 4	Análise de CHN dos materiais modificados e não modificados por diferentes reações (3g de material, NBS, 120°C, 4 h)..... 50
TABELA 5	Perda de massa dos materiais modificados e não modificados..... 54
TABELA 6	Valores de porcentagens de cristalinidade relativa para PM, PM 0,5% NBS, PF e PF 0,5% NBS..... 56
TABELA 7	Adsorções de óleo no PM modificado e PM não modificado..... 59
TABELA 8	Adsorções em óleo na MN modificada e MN não modificada..... 59
TABELA 9	Adsorções em óleo na PF modificada e PF não modificada..... 60
TABELA 10	Valores de energia metabolizável, de coeficientes de digestibilidade e metabolização (base MS)..... 62

LISTA DE ABREVIATURAS

BNV	balanço de nitrogênio verdadeiro
CDMS	coeficiente digestibilidade matéria seca
CDPB	coeficiente digestibilidade proteína bruta
CEL	celulose
CELM	celulose modificada
CMEB	coeficiente de metabolização de energia bruta
DMAP	4-dimetilaminopiridina
EE	extrato etéreo
EB	energia bruta
EM	energia metabolizável
EMA	energia metabolizável aparente
EMAn	energia metabolizável aparente corrigida
EMV	energia metabolizável verdadeira
EMVn	energia metabolizável verdadeira corrigida
FB	fibra bruta
FDN	fibra detergente neutra
FDA	fibra detergente ácida
HEM	hemicelulose
HEMM	hemicelulose modificada
LIG	lignina
LIGM	lignina modificada
MN	mamona
MS	matéria seca
NBS	N-bromosuccinimida
PB	proteína bruta
PF	palha de feijão
PM	pergaminho
PMM	pergaminho modificado
WPG	ganho de massa

RESUMO

OLIVEIRA, Lilian Karla de. **Desenvolvimento de materiais adsorventes de óleos a partir de resíduos da agroindústria e sua aplicação na ração de aves.** 2009. 74 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*.

Preocupações ambientais têm levado ao aumento da procura por materiais renováveis para aplicações de interesse ambiental. Neste sentido, o uso de materiais lignocelulósicos tem sido fonte de grande parte de pesquisas, pois além de apresentarem baixo custo e estarem disponíveis em grande quantidade, são biodegradáveis. No entanto, estes materiais são hidrofílicos, propriedade que lhes confere instabilidade, não sendo possível armazená-los por muito tempo. O objetivo deste trabalho foi modificar quimicamente os materiais lignocelulósicos, visando à obtenção de um produto mais hidrofóbico, testá-lo quanto ao seu poder adsorvente de óleo e utilizá-lo em formulações de rações para aves. Foram utilizados resíduos da colheita da mamona (talos, galhos, caule), da palha de feijão e do beneficiamento do café (pergaminho). Os materiais foram analisados quanto a sua composição químico-bromatológica e, posteriormente, esterificados com anidrido acético usando diferentes concentrações de *N*-bromossuccinimida, à temperatura de 120°C por 4 horas. A análise dos resíduos mostrou altos teores de fibras (celulose, lignina e hemiceluloses) e quantidades diferenciadas de cinzas e extrativos. A esterificação provocou um ganho de massa em todas as amostras. Espectros na região do infravermelho mostraram sinais referentes a grupos ésteres, evidenciando a troca de grupos OH por grupos acetila. A análise termogravimétrica mostrou maior estabilidade térmica dos materiais modificados. Em todas as análises foi observado que o aumento na quantidade de catalisador não afeta significativamente a taxa de acetilação dos materiais. Nos testes de adsorção de óleo verifica-se um aumento significativo na retenção de óleo dos materiais modificados, comprovando a hidrofobização. O material acetilado e com certa quantidade de óleo adsorvida foi chamado de OSoL (óleo sólido) e adicionado em rações para aves, substituindo o óleo de soja. Nos ensaios metabólicos foi adotado o método de alimentação forçada. Posteriormente, foi realizada a determinação dos valores de EMV, EMV_n, CDMS, CDPB e CMEB. Os resultados foram submetidos à análise estatística sendo comparados pelo teste de Tukey e contrastes ortogonais a 5% de probabilidade. Os tratamentos mostraram-se semelhantes estatisticamente, sendo, portanto, viável a inclusão do OSoL nas rações animais.

* Comitê de Orientação: Maria Lúcia Bianchi – UFLA (Orientadora)

ABSTRACT

OLIVEIRA, Lilian Karla de. **Development of oil adsorptive materials from agricultural industry waste and its application on birds diet.** 2009. 74 p. Dissertation (Master in Agroquímica) Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

Search for renewable materials has been increased due to increased environmental concerns. Lignocellulosic materials are a great source of research as besides its low costs and availability, they are biodegradable. However, these substances are hydrophilic; therefore they are unstable and can't be stored for a long period of time. The aim of this work was to chemically change lignocellulosic materials in order to achieve a more hydrophobic material and test its oil adsorption capacity and use it in broilers and hen's feed. Remains of mamona (stems, branches and twigs), beans and coffee (parchment) crops were used. Chemical composition analyses were made and later on, they were esterified with acetic anhydride with different concentrations of N-bromosuccinimide, for 4 hours at 120°C. High fiber concentrations (cellulose, hemicellulose and lignin) and different concentrations of ashes and extractives were observed. All samples presented mass increase caused by esterification. FTIR analysis showed traces of esters, highlighting OH exchange by acetyl groups. Thermogravimetry of all modified samples showed a increased thermal stability. It was observed in all analysis that acetylating rate of materials was not affected by increasing the catalyst amount. Increased oil adsorption capacity was observed in all modified materials, confirming hydrofobization. Acetylated material with adsorbed oil was called OSoL (solid oil) and replaced soy oil in birds breeding diet. Forced feed method was used during metabolic assays. Later, EMV, EMV_n, CDMS, CDPB and CMEB values were determined. The statistical analysis of the treatments was accomplished by Tukey test and orthogonal contrasts at 5% probability. Treatments showed statistically equal results, therefore, inclusion of OSoL in birds diet is viable.

* Guidance Committee: Maria Lúcia Bianchi – UFLA (Adviser)

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é conhecido por seu grande potencial de produção de recursos renováveis, tais como produtos agrícolas e florestais; o que gera, também, quantidades equivalentes de resíduos, como: o bagaço de cana de açúcar, a palha de feijão, a palha de arroz, a casca de café, as aparas de madeira e diversos outros. A quantidade de resíduos dessa natureza que são gerados anualmente, só no Brasil, é da ordem de 250 mil toneladas (Tamanini & Haully, 2004; Souza, 2008).

Atualmente, a utilização desses resíduos agroindustriais vem ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque os resíduos representam matérias primas de baixo custo e abundante, mas também devido aos efeitos devastadores que podem causar sobre o meio ambiente, quando são descartados de modo inadequado, elevando os níveis de degradação ambiental, mesmo em áreas rurais (Costa Neto et al., 2000).

Desta forma, o desenvolvimento de novas tecnologias que utilizem esses materiais residuais e gerem produtos de maior valor agregado é de extrema importância. A prática, além de minimizar os impactos da poluição ambiental causada pelo acúmulo desses resíduos, gera materiais com os mais variados fins e que podem, inclusive, ser utilizados nas próprias regiões em que foram gerados.

Uma das propriedades dos materiais lignocelulósicos é sua alta hidrofiliabilidade, o que faz com que seja facilmente degradado, e não possua afinidade por compostos menos polares, como os óleos. Reações de modificação química desse resíduo podem torná-lo mais hidrofóbico, diminuindo sua degradabilidade e aumentando-lhe a afinidade por compostos menos polares.

Dentre as tecnologias de modificação química de resíduos lignocelulósicos estão as reações de esterificação desses materiais, que envolvem

a substituição dos grupos hidroxílicos (bastante hidrofílicos) da celulose, hemicelulose e lignina, por grupos mais hidrofóbicos. Após a esterificação, o material obtido passa a ser um adsorvente de óleo.

Resíduos agrícolas já são largamente estudados como fonte de alimentos para ruminantes. No entanto, estes materiais apresentam a desvantagem de absorver água em grande quantidade, o que pode influir na sua qualidade como fonte dos nutrientes.

Em relação aos animais monogástricos, como frangos de corte, esses resíduos modificados poderiam ser utilizados como um suporte para adsorção de óleos vegetais, comumente usados como fonte de alta energia na alimentação de aves. Assim, ao invés de se utilizar o óleo líquido na preparação das rações, utilizar-se-ia o resíduo modificado com óleo adsorvido (OSol – óleo sólido). Isso seria extremamente vantajoso, já que existem dificuldades práticas do uso do óleo líquido na preparação das rações. A adição automatizada desses óleos na forma líquida tem onerado o custo das rações, por demandarem mais tecnologia e maiores cuidados durante o processo. A possibilidade de transformar esses óleos em ingredientes sólidos poderia contribuir para a redução dos custos de produção das rações e, conseqüentemente, diminuir o custo final de produção de frangos de corte.

O presente trabalho foi, portanto, realizado com o objetivo de utilizar os resíduos do beneficiamento do café (pergaminho), os resíduos da colheita da mamona (talos, galhos e caule) e os resíduos da colheita do feijão (palha), como matéria prima para produção de material hidrofóbico. O material produzido foi testado quanto a sua capacidade de adsorção de óleo e avaliado como ingrediente na preparação de ração para aves.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Resíduos da agroindústria

Nos dias atuais, a crescente demanda por produtos agrícolas gera cada vez mais resíduos. Esses resíduos são constituídos, principalmente, por materiais lignocelulósicos, biomassa abundante e valiosa que é descartada ou simplesmente queimada. O descarte inadequado deste material gera um problema ambiental sério, devido à contaminação de solos, águas e ar, além de ser um desperdício de material de grande importância em vários aspectos (Ruggiero et al., 2006).

2.1.1 Resíduos da colheita da mamona

A mamoneira (*Ricinus communis*) é uma oleaginosa de destacada importância no Brasil e no mundo. O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de mamona; segundo estimativas, a safra 2008/2009 é prevista em aproximadamente 120 mil toneladas, com um aumento de 34,5% em relação à safra anterior (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, 2009).

O óleo da mamona (ácido ricinoléico) possui inúmeras aplicações na área industrial como fabricação de polímeros, tintas, colas, anticorrosivos, capturador de odores, uso na indústria farmacêutica e na indústria de cosméticos (Severino et al., 2005).

Outro uso do óleo da mamona é na produção de biocombustível. O Programa Nacional do Biodiesel, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, deverá impulsionar e promover a expansão da área de plantio e produção da mamona (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa, 2009).

O cultivo de mamona gera em torno de 25% de resíduos, sendo os principais: haste (talos), folhas, raízes e torta (obtida da prensagem da semente, de onde se extrai o óleo).

2.1.2 Resíduos do beneficiamento do café

O café é um produto agrícola de grande importância no mundo. O Brasil é o maior produtor mundial de café, com uma safra estimada em 46 milhões de sacas, sendo Minas Gerais responsável por aproximadamente 50% da produção anual (Companhia Nacional de Abastecimento - Conab, 2009).

O fruto do cafeeiro é formado pelo grão, que é envolvido pelo pergaminho ou endocarpo, pela polpa ou mesocarpo e, finalmente, pela casca ou epicarpo (Matiello, 1991). A Figura 1 mostra a estrutura do grão de café.



FIGURA 1. Estrutura do grão de café.

A polpa, mucilagem, casca e pergaminho são resíduos oriundos de formas distintas do beneficiamento do café após a sua colheita. No Brasil, a forma mais comum de beneficiamento do café é por via seca, em que o fruto é seco na sua forma integral (ao sol ou com auxílio de secadores), resultando em resíduos formados por casca e pergaminho (Matiello, 1991; Bartholo et al., 1989).

A quantidade de resíduo gerado neste processo ocorre na proporção de 1:1 em relação à produção, ou seja, a cada safra a quantidade de café beneficiado é igual à quantidade de resíduo gerado pelo seu beneficiamento (Braham, 1973).

2.1.3 Resíduos da colheita do feijão

O feijão é a principal leguminosa fornecedora de proteínas para a população brasileira. Seu cultivo é bastante difundido em todo território brasileiro, sozinho ou consorciado de outras culturas. A produção total (incluindo as três safras) de feijão em 2008 foi de aproximadamente 3,5 milhões de toneladas, e Minas Gerais se destaca como um dos maiores produtores brasileiros (Embrapa, 2009; IBGE, 2009).

O resíduo gerado nesta cultura é a palha de feijão e seu volume é grande, chegando a 60% do total da colheita.

2.2 Estrutura dos materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são constituídos, basicamente, por celulose, hemiceluloses, lignina e constituintes menores, sendo a proporção entre eles dependente do material (Lewin & Goldstein, 1991; Sjöström, 1981; Tsoumis, 1991).

A parede celular dos materiais lignocelulósicos é constituída de várias camadas, que diferem umas das outras com relação a sua estrutura e constituição química. A Figura 2 mostra a estruturação da parede celular onde se pode

observar a parede primária (PP), as camadas S1, S2 e S3, que constituem a parede secundária (PS), e a lamela média (LM) (Fengel & Wegener, 1989).

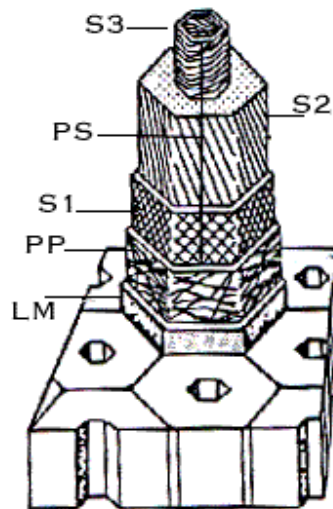


FIGURA 2. Diagrama da estrutura em camadas da parede de uma fibra.

A superfície externa é aquela formada pela parede primária da fibra que fica em contato com a lamela média. A lamela média é localizada entre as células, e tem a função de ligá-las, nos primeiros estágios de crescimento, sendo composta, principalmente, de material pécico, e depois se torna altamente lignificada (Fengel & Wegener, 1989; Sjöström, 1981).

A parede primária é fina (0,1 a 0,2 μm), consistindo de celulose, hemicelulose, pectinas e proteínas, e é completamente envolvida por lignina. As microfibrilas de celulose formam uma rede irregular na parte externa da parede primária (Fengel & Wegener, 1989).

A parede secundária é constituída por três camadas, sendo a interna e a externa finas, e a do meio mais espessa. Estas camadas são constituídas de microfibrilas quase paralelas, entre as quais há lignina e hemicelulose. A camada S1 é a mais lignificada sendo, portanto, mais resistente a ataques de fungos. A camada S2 forma a principal porção da parede celular, com a espessura variando de 1 a 9 μm e é constituída, basicamente, de celulose. A camada S3 possui uma maior quantidade de constituintes não estruturais, conferindo a esta uma aparência mais lisa (Fengel & Wegener, 1989; Barrichelo & Brito, 1985).

2.2.1 Constituição química dos materiais lignocelulósicos

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o mais abundante composto orgânico da natureza. Esse polissacarídeo apresenta como unidade monomérica a β -D-glicose, que se unem pelos carbonos 1 e 4, através de ligações glicosídicas, dando origem a um biopolímero linear (Figura 3). Nessa sucessão de resíduos de glicose, os anéis são ligados nos grupos terminais OH. Durante a condensação em celulose, uma molécula de água é perdida e a unidade da cadeia é chamada de celobiose ou unidade anidroglicosídica. A união de várias unidades de celobiose dá origem à cadeia de celulose (Fry, 1988; Sjöström, 1981; Panshin, 1964).

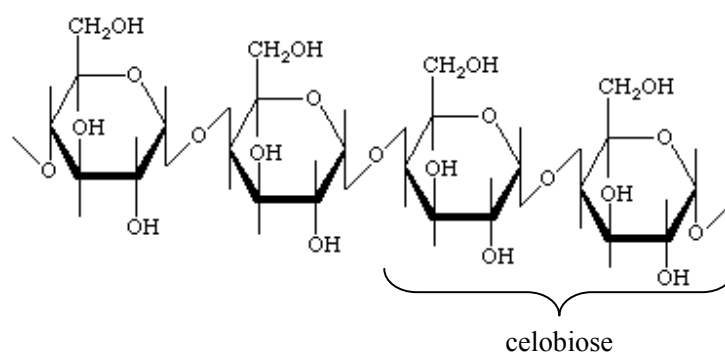


FIGURA 3. Estrutura da celulose.

Nas formas de celulose disponíveis, o comprimento da molécula pode variar de 1000 a 15000 unidades de glicose, dependendo da origem e do possível grau de degradação durante o isolamento (Fengel & Wegener, 1989).

As moléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes) (Figura 4) (Philipp & D'Almeida, 1988). As ligações intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal (Figura 5), onde as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas, que por sua vez se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (Fengel & Wegener, 1989).

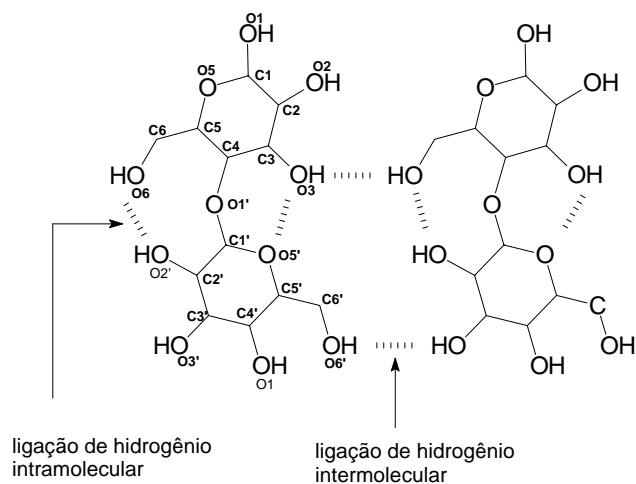


FIGURA 4. Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares presente na celulose.

As ligações intramoleculares são responsáveis, em parte, pela forte e rígida natureza da molécula de celulose na estrutura da fibra vegetal (Philipp & D’Almeida, 1988; Fengel & Wegener, 1989).

As fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas) (Figura 5). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor. As regiões ordenadas são conhecidas como microcristalinos, cristalitos e micelas. Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação. Já na região amorfa, a fibra apresenta maior flexibilidade (Lewin & Goldstein, 1991; Sjöström, 1981).

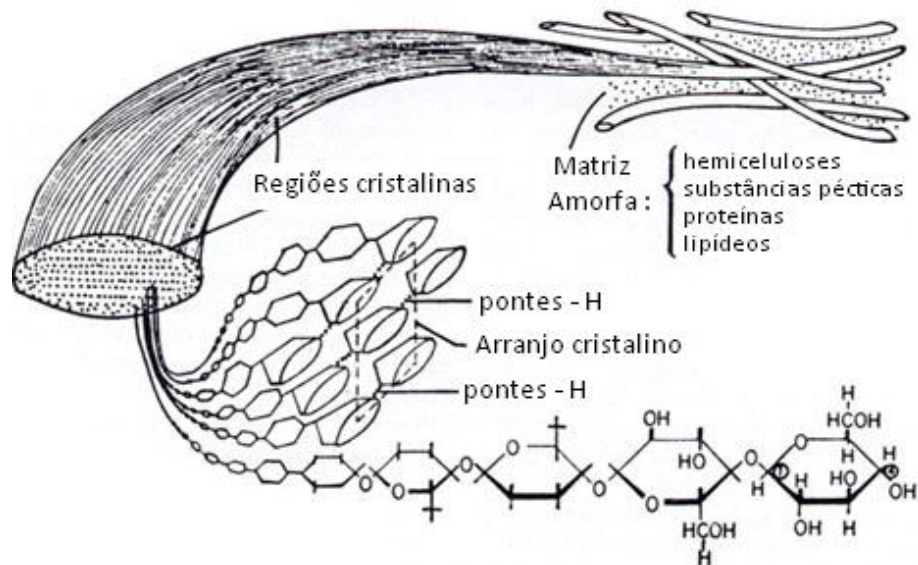


FIGURA 5. Regiões cristalinas e amorfas formadas pelas cadeias de celulose.

Depois da celulose, a lignina é a substância orgânica polimérica mais abundante nas plantas. A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Trata-se de um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorrendo em vegetais e tecidos vasculares. Sabe-se que a lignina tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de microorganismos. (Fengel & Wegener, 1989).

Ao contrário da celulose, que tem uma estrutura bem definida e conhecida, as ligninas são biopolímeros tridimensionais amorfos, com uma estrutura molecular complexa e variável, que depende da espécie vegetal, localização, idade da planta, estação do ano, etc. (Adler, 1977).

Os precursores das ligninas são biossintetizados a partir do álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. A estrutura da lignina é bastante heterogênea, e consiste numa rede de anéis aromáticos unidos, principalmente, por ligações alquil-aril-éter (ligação β -O-4) arilpropano, bifenila e outras (Figura 6). A ligação éter é dominante, apresentando aproximadamente 2/3 ou mais das ligações da lignina, e o restante é do tipo carbono-carbono (Sjöström, 1981; Argyropoulos & Menachem, 1997; Barrichelo & Brito, 1985).

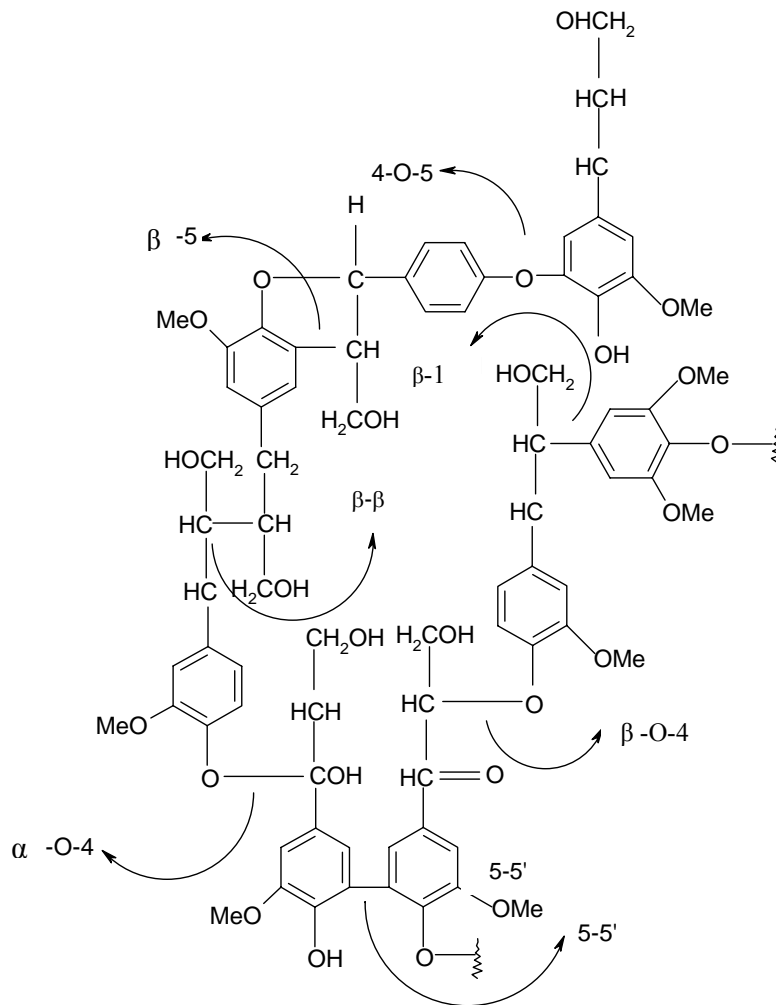


FIGURA 6. Algumas ligações presentes na macromolécula de lignina.

Outro constituinte das plantas são as polioses ou hemiceluloses. O termo hemiceluloses se refere a polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas, os quais estão intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose contém, como unidade fundamental, exclusivamente a β -D-

glicose, as hemiceluloses são polímeros compostos por unidades de diferentes açúcares, condensadas em proporções variadas (Figura 7) (Fengel & Wegener, 1989; Morais et al., 2005).

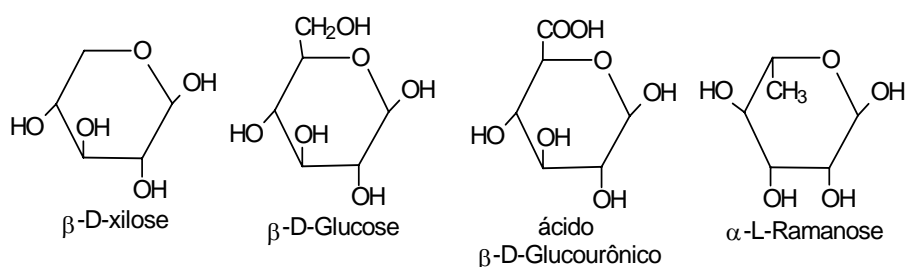


FIGURA 7. Algumas unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses

Isoladas, as hemiceluloses apresentam-se como misturas complexas de polissacarídeos, sendo os mais importantes as glucoxilanas, arabinoglucoxilanas, glucomananas, arabinogalactanas e galactoglucomananas. Portanto, o termo hemiceluloses não designa um composto químico, mas sim uma classe de componentes poliméricos (Morais et al., 2005; Philipp & D'Almeida, 1988).

Os constituintes menores dos materiais lignocelulósicos incluem compostos orgânicos e inorgânicos. Os orgânicos pertencem a diferentes classes de compostos, como ácidos graxos, ésteres, álcoois, esteróides, hidrocarbonetos de elevada massa molecular e outros. Os compostos orgânicos solúveis (em solventes orgânicos ou em água) ou volatilizados a vapor são normalmente denominados extraíveis (Fengel & Wegener, 1989).

Os compostos inorgânicos, chamados de cinzas, estão presentes em quantidades que variam de 1% a 10%. São constituídos, principalmente, de sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio, além de outros sais em quantidades menores (Hillis, 1972; Browning, 1963).

2.3 Modificação química de materiais lignocelulósicos

Um dos grandes desafios que despertou enorme interesse em pesquisadores na última metade deste século foi, sem dúvida, a possibilidade de modificar a superfície de um polímero, aparentemente inerte, através de reações químicas. Outro fator importante, também responsável pelo crescente desenvolvimento nesta área da pesquisa, é a grande quantidade de material lignocelulósico gerada pela agroindústria e que é, muitas vezes, descartada de forma inadequada (Budziak et al., 2004; Castro, 2003).

A modificação química pode ser definida como uma reação química entre uma parte reativa de um componente do material lignocelulósico e um reagente químico, com ou sem catalisador, para formar uma ligação entre as duas. Os tratamentos químicos são normalmente classificados em função do tipo da ligação carbono-oxigênio-carbono formada, destacando-se as ligações éter, éster e acetal (Rowell, 1983; Kumor & Agarwal, 1982).

Dois fatores são essenciais na modificação química dos materiais lignocelulósicos: a reatividade, que é influenciada pela natureza química e física do material e das moléculas dos reagentes envolvidos, e a acessibilidade, que é influenciada pela estrutura das macromoléculas e suas interações, tamanho da molécula do reagente e cristalinidade relativa da celulose (Rowland & Bertoniere, 1985; Lai, 1996).

2.3.1 Celulose

A celulose pode sofrer modificações químicas através das funções hidroxilas presentes em suas moléculas. Modificações químicas de materiais como a celulose são normalmente realizadas para criar polímeros de celulose com diferentes propriedades físico-químicas, como o acetato de celulose, o nitrato de celulose, e a carboximetilcelulose. Conforme mostra a Figura 8, a celulose possui três grupos hidroxila alcoólicos presentes nos átomos de carbono dois (C2, OH

secundário), três (C3, OH secundário) e seis (C6, OH primário), os quais estão acessíveis, atuando, assim, como sítio para funcionalização. Os grupos hidroxilas presentes nas unidades glicosídicas da celulose, podem reagir com agentes de adição, substituição e oxidação (Corti et al., 2004; Brydson, 1982).

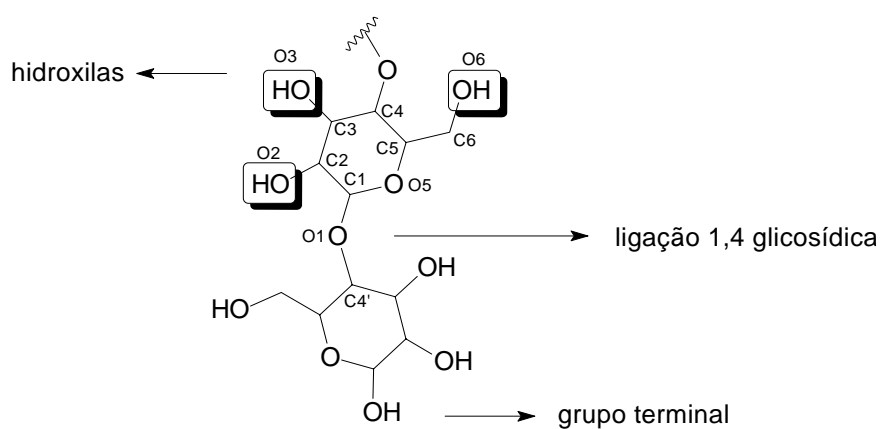


FIGURA 8. Esquema de um fragmento de celulose indicando os principais sítios susceptíveis de modificação.

A celulose pode ser esterificada por reações com ácidos (Figura 9), cloretos de ácidos, anidridos ou com agentes insaturados como CS₂, isocianatos e uréia.

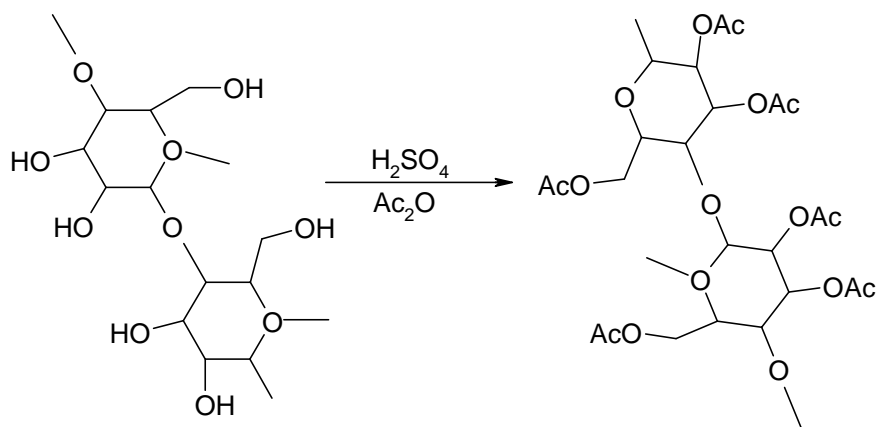


FIGURA 9. Acetilação da celulose em meio ácido

A esterificação de glicosídeos simples indicou que o grupo C6-OH (primários) é mais reativo que os grupos secundários e, a reatividade dos grupos C2-OH e C3-OH depende, apreciavelmente, do reagente usado e da natureza dos glicosídeos. Acetilações usando ácido acético favorecem a reação nos grupos C2-OH, e com anidrido acético ocorrem, preferencialmente, nos grupos C3-OH (Hon, 1996).

A acessibilidade da celulose tem sido alvo de estudo de muitos pesquisadores. Jeffries et al. (1968), medindo a acessibilidade entre várias amostras obtidas por métodos diferentes, observaram que as regiões não cristalinas (amorfas) não são equivalentes com relação ao índice de acessibilidade; entretanto, este decresce com o aumento da cristalinidade.

Como a estrutura das fibras celulósicas é heterogênea, espera-se que existam regiões com diferentes tipos de acessibilidade aos reagentes químicos. Os fatores que exercem grande influência na acessibilidade da celulose são: a natureza das moléculas dos reagentes, o tamanho do poro, a área superficial para a difusão dos reagentes e a cristalinidade relativa da celulose (Lai, 1996).

2.3.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses contêm, além da glicose, uma variedade de outros açúcares. Geralmente, são mais reativas que a celulose. Ao contrário da celulose, são amorfas, logo, são atingidas facilmente pela maioria dos agentes químicos. No entanto, são capazes de formar ligações de hidrogênio e apresentam tendências de cristalizarem-se depois de perderem um constituinte da cadeia (Timell, 1996; Lai, 1996).

A degradação química das hemiceluloses é similar à da celulose, mas procede mais facilmente e extensivamente devido à acessibilidade elevada, à não cristalinidade, ao tamanho e heterogeneidade da cadeia (Hon, 1996).

2.3.3 Lignina

Na indústria de papel e celulose, a lignina é gerada em grande quantidade como resíduo do processo de polpação da madeira e é, geralmente, queimada para produção de energia (Rydholm, 1965). A modificação química dessa lignina com o propósito de gerar produtos de valor econômico como fármacos, polímeros, compósitos, entre outros, é bastante justificável.

A lignina é um composto amorfo, que ocorre em tecidos vegetais ou em formas isoladas e, como a celulose e hemicelulose, apresenta alta tendência para formar ligações de hidrogênio. É bastante resistente à hidrólise ácida; quando aquecida, porém, em meio ácido sob condições específicas, pode ocorrer hidrólise, principalmente nas ligações éter. Já nas hidrólises alcalinas (Figura 10), que também necessitam de temperaturas elevadas, ocorrem rupturas nas ligações éter entre as unidades de fenil-propano, formando grupos fenólicos responsáveis por sua solubilização (Hon, 1996).

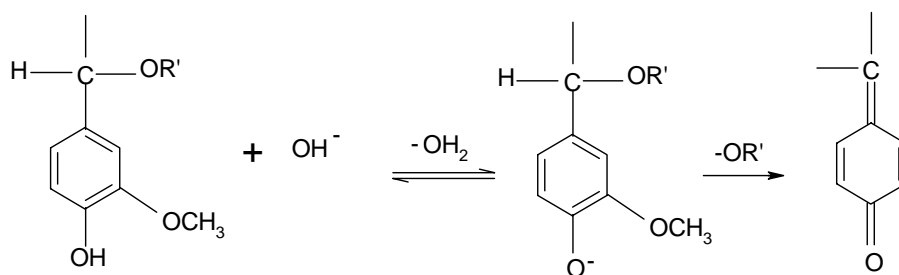


FIGURA 10. Hidrólise alcalina de unidades fenólicas da lignina

Entre os principais grupos hidroxílicos presentes na lignina, as hidroxilas fenólicas são mais ativas nas reações catalisadas por bases. O grupo α -hidroxila, sob condições ácidas, é facilmente transformado em cátions benzílicos, que podem sofrer uma grande variedade de adições ou transformações. O γ -carbonil, quando presente em unidades fenólicas, é liberado como formaldeído, sob condições ácidas ou alcalinas (Hon, 1996).

2.4 Acetilação dos materiais lignocelulósicos

É possível mudar a estrutura química dos componentes presentes na parede celular e, conseqüentemente, alterar as características dos materiais lignocelulósicos, tornando-os mais adequado a um determinado uso final. Neste sentido, inúmeros tratamentos físicos e químicos têm sido desenvolvidos para aumentar o desempenho dos compósitos fabricados com fibras vegetais (Kumor & Agarwal, 1982).

Dentre as reações estudadas, ressaltam-se as reações de acetilação das hidroxilas da celulose, hemicelulose e lignina, sendo o produto da reação mais hidrofóbico que o material antes do tratamento.

Nas reações de acetilação, o H do grupo hidroxílico é substituído por $-C(O)CH_3$ que, por ser maior em volume e em massa, causa uma expansão permanente na parede celular, além do aumento de massa do material (Figura 9) (Satchell, 1963).

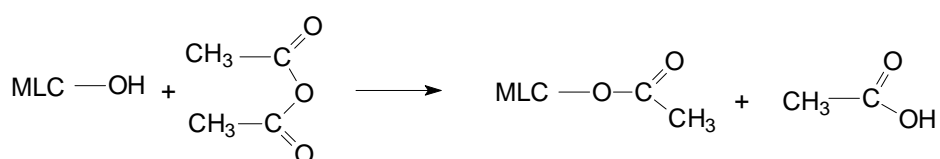


FIGURA 11. Esquema de acetilação de materiais lignocelulósicos (MLC) com anidrido acético

As primeiras reações de esterificação da madeira foram realizadas com o propósito de modificar algumas de suas propriedades, como hidrofobicidade, que causa, entre outras coisas, a maior degradabilidade e maior variação volumétrica do material. Diversos métodos de acetilação da madeira foram empregados com ou sem a utilização de catalisadores, e vários catalisadores foram testados para avaliar a eficiência do processo (Satchell, 1963).

Reações de acetilação usando piridina (Figura 12.a) como catalisador foram realizadas durante muitos anos, já que facilitava a entrada do reagente por adição nucleofílica. Apesar, porém, da eficácia, a piridina é tóxica, apresenta um odor desagradável e não é adequada para utilização em grande escala (Connors & Albert, 1973; Hill et al., 1998).

Höfle et al. (1978) relataram que uma amina terciária, 4-dimetilaminopiridina (Figura 12.b) (DMAP), apresenta uma atividade catalítica muito superior à piridina. A limitação do uso deste catalisador está no seu elevado custo e na indisponibilidade comercial, dificultando seu uso industrial.

Karimi & Seradj (2001) relataram o uso de *N*-bromosuccinimida (Figura 12.c) (NBS) na acetilação de álcoois, como sendo um catalisador eficaz, além de barato e comercialmente disponível.

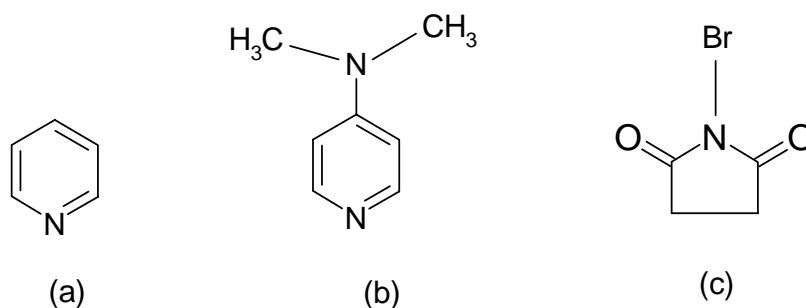


FIGURA 12. Piridina (a); DMAP (b); NBS (c)

Baseando-se nestes estudos, Sun et al. (2004) fizeram a acetilação de bagaço de cana e utilizaram NBS como catalisador. Os autores observaram que, com o uso de 1% de NBS, na temperatura de 120°C, durante 1 hora de aquecimento, o material obteve 24,7% de ganho de massa, enquanto a reação desenvolvida nas mesmas condições, sem uso de NBS, obteve apenas 5,1% de ganho em massa.

O caráter eletrofílico do halogênio nas *N*-haloimidias, no caso o NBS, é acentuado porque o nitrogênio está ligado a duas carbonilas, tornando-o mais eletronegativo e, conseqüentemente, a ligação N-X é mais polar, aumentando sua reatividade frente aos grupos hidroxílicos dos materiais lignocelulósicos (Souza et al., 2006).

O mecanismo de ação do NBS (Figura 13) no processo de acetilação de materiais lignocelulósicos ainda necessita de mais estudos, visto que sua utilização tem sido eficiente no processo de modificação.

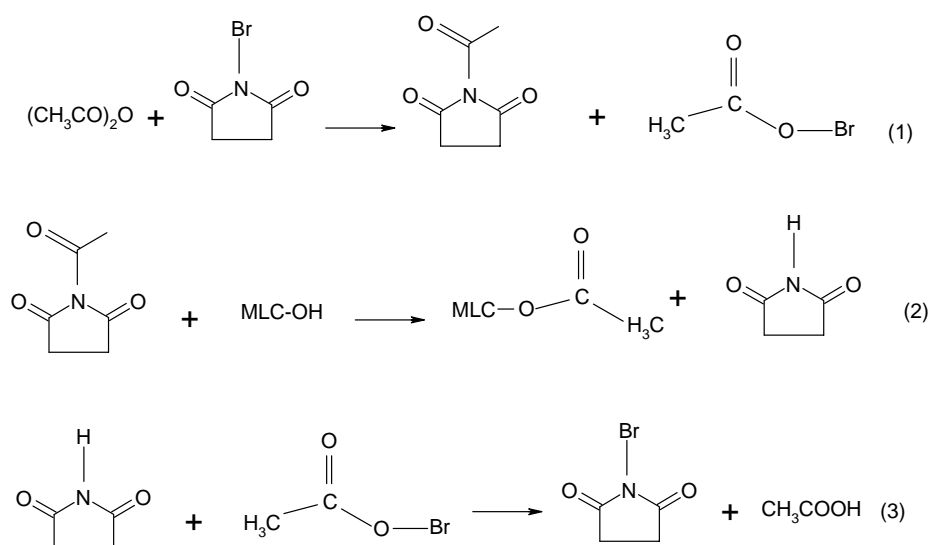


FIGURA 13. Acetilação de materiais lignocelulósicos (MLC) catalisada por NBS (Sun et al., 2004).

2.5 Uso de resíduos agrícolas em nutrição para animais

Na criação de animais de corte, os gastos com alimentação representam um dos principais componentes do custo da produção. Com isso, alimentos alternativos e de baixo custo possibilitam uma forma de minimizar os custos. A agroindústria gera grandes quantidades de resíduos, que, muitas vezes, possuem valores nutritivos potenciais e podem ser utilizados na alimentação animal (Góes et al., 2008).

Costa (2005) afirmou que os ruminantes têm papel relevante no aproveitamento de resíduos da agroindústria na sua alimentação, atribuindo a esses resíduos um novo contexto, o de co-produtos da agricultura. O recurso reduz a necessidade de alimentos mais nobres (cereais) voltados à alimentação humana.

Oliveira (2001) relatou o uso de casca de café melosa em rações de suínos em terminação. O autor observou que a inclusão de casca de café nas rações reduz o rendimento da carcaça e proporciona melhor qualidade das mesmas, pela menor deposição de gordura e consequente aumento da porcentagem de carne e de cortes magros

Dentre os vários fatores a serem considerados na escolha de um co-produto, destacam-se os seguintes: a quantidade disponível, a proximidade entre a fonte produtora e o local de consumo, as suas características nutricionais, os custos de transporte, condicionamento e armazenagem (Cândido et al., 2008).

2.6 Nutrição animal

Dietas para frangos de corte formuladas apenas com materiais como milho e farelo de soja não permitem ao nutricionista alcançar os níveis energéticos desejados. Neste sentido, para elevar os níveis de energia metabolizável, subprodutos de origem animal e vegetal, como sebo e os óleos vegetais, são adicionados às rações (Fernandes et al., 2002).

Segundo Albino et al. (1994), as necessidades energéticas das aves são expressas principalmente como energia metabolizável (EM), visto ser a melhor forma para estimar a energia disponível dos alimentos. A precisão desses valores está diretamente relacionada com a eficiência dos sistemas de produção, no que diz respeito à produtividade e rentabilidade.

O uso de óleos e de gorduras em rações de frangos de corte apresenta um efeito benéfico sobre o desempenho das aves, expresso em termos de melhora na

taxa de crescimento, melhora na utilização de nutrientes das rações e ainda no seu conteúdo em energia metabolizável (Li, 1994).

Vários métodos têm sido conduzidos na tentativa de obter uma metodologia que melhor estime o valor energético dos alimentos para aves. Basicamente, estes métodos podem ser denominados diretos ou indiretos, sendo que os primeiros medem, através do animal, a diferença entre energia consumida e energia excretada. São métodos que permitem estimar os valores de energia metabolizável aparente (EMA), aparente corrigida (EMAn), energia metabolizável verdadeira (EMV) e verdadeira corrigida (EMVn) (Ost, 2004).

A metodologia de avaliação energética mais utilizada é aquela denominada de “tradicional”. Ela apresenta, como característica primária, a utilização de uma dieta basal administrada a um grupo de aves-controle, na qual um de seus constituintes é substituído pelo ingrediente a ser utilizado, além do consumo ser *ad libitum* (à vontade). Segundo Schang (1987), esse procedimento assume que toda variação no resultado da EMA da dieta é devida ao ingrediente-teste, não levando em consideração o nível de inclusão e o valor extra calórico de alguns alimentos.

Assim, Sibbald (1976) sugeriu uma metodologia que considerasse a fração endógena e metabólica da dieta, e que consistia em alimentar forçadamente galos adultos em balanço de nitrogênio com pequenas quantidades dos alimentos a serem testados. Nela, um grupo de aves é deixado em jejum, para obtenção das perdas metabólicas e endógenas. Segundo o autor, quando o nível de consumo é alto, a influência das perdas metabólicas é pequena; entretanto, quando o consumo é baixo, essas perdas podem diminuir consideravelmente a EMA. Além disso, o pesquisador justificou que a fração endógena que compõe a excreta das aves alimentadas é a mesma que a das aves em jejum.

Durante alguns anos, essa metodologia foi sofrendo modificações devido às sugestões de outros pesquisadores e observações do próprio autor. Uma

modificação significativa foi a correção da EMV pelo balanço de nitrogênio (BN) (Sibbald & Morse, 1982; Sibbald & Wolynetz, 1985), denominado energia metabolizável verdadeira corrigida (EMVn). Sibbald & Wolynetz (1985) afirmaram ser a EMVn a estimativa de maior precisão para o conteúdo energético dos alimentos, uma vez que independe dos níveis de ingestão.

As informações aqui revisadas indicam a necessidade de utilização dos resíduos agrícolas, principalmente considerando o Brasil como grande produtor de alimentos e, portanto, um dos maiores geradores desses resíduos. Além disso, esses rejeitos apresentam constituição valiosa (celulose, lignina e hemicelulose) e seria importante utilizá-los na produção de materiais de maior valor econômico ao invés de descartá-los. Desta forma, propõe-se que esses resíduos, após modificação química e impregnação de óleo, sejam utilizados como fontes de alta energia no preparo de rações para aves. O estado sólido do composto (resíduo modificado + óleo) facilitaria a adição dessa fonte de energia às rações, diminuindo o custo de produção.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostragem

Foram utilizados resíduos do beneficiamento do café (pergaminho), da colheita da mamona (talos), e da colheita de feijão (palha). Os resíduos do café foram obtidos na fazenda da EPAMIG (Machado-MG), os talos da mamona foram provenientes das plantações do Projeto Pró-Mamona de Varginha-MG, e as palhas de feijão obtidas no Departamento de Biologia da UFLA (Lavras- MG).

3.2 Análise do material lignocelulósico

Os resíduos foram secos e moídos. Para as análises químicas foi utilizado o material que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retido na de 60 mesh (granometria entre 2,5 e 4,2 mm). As análises foram realizadas em triplicata.

3.2.1 Matéria seca (MS)

Para a determinação de matéria seca, cerca de 1 g (com precisão de 0,1 mg) do material foi colocado em um cadinho previamente tarado e levado a uma estufa, a $105 \pm 5^\circ \text{C}$ até peso constante.

3.2.2 Extrato Etéreo (EE)

Cerca de 2 g (com precisão de 0,1 mg) do material seco foram colocados em um cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado, foram extraídos durante, aproximadamente 2 horas em soxhlet, utilizando éter de petróleo. Após este período, o material foi levado à estufa, $105 \pm 5^\circ \text{C}$ até peso constante.

3.2.3 Fibra detergente neutro (FDN)

O teor de fibra detergente neutro (FDN) foi determinado segundo Soest (1967): aproximadamente 0,5 g (com precisão de 0,1 mg) de amostra seca foram colocadas em um tubo tecnal juntamente, com 25 mL de solução de FDN (ver anexo 1.1), 0,5 g de sulfito de sódio e 0,5 mL de decadronaftalenol. O tubo foi levado a uma chapa digestora à $100 \pm 5^\circ \text{C}$, durante 1 hora. O material foi filtrado e lavado com água quente até a neutralidade e, posteriormente, com acetona. O material foi seco em estufa a $105 \pm 5^\circ \text{C}$ até peso constante.

3.2.4 Fibra detergente ácido (FDA)

Para a determinação do teor de fibra detergente ácido (FDA) seguiu-se o método de Soest (1967): cerca de 0,5 g (com precisão de 0,1 mg) de material seco foram colocados em um tubo tecnal com 25 mL de solução de FDA (ver anexo 1.2) e 0,5 mL de decadronaftalenol. O tubo foi levado a uma chapa digestora, durante 1 hora, a $100 \pm 5^\circ \text{C}$. O material foi lavado com água quente até a neutralidade e, em seguida, com acetona. Os cadinhos foram levados à estufa a $105 \pm 5^\circ \text{C}$ até peso constante.

3.2.5 Fibra bruta (FB)

Cerca de 1 g (com precisão de 0,1 mg) de material foi colocado em um béquer de 500 mL juntamente com uma solução 1,25% de H_2SO_4 , a $100 \pm 5^\circ \text{C}$. O béquer foi adaptado ao digestor de fibra durante, aproximadamente, 30 minutos. Após este intervalo, o material foi filtrado e lavado com NaOH 1,25% (m/v). O resíduo foi colocado novamente no béquer com 200 mL de NaOH 1,25% (m/v) e adaptado ao digestor de fibra por 30 minutos, à $100 \pm 5^\circ \text{C}$. O material foi filtrado com água quente e lavado com 20 mL de álcool etílico e 10 mL de éter. O papel de filtro com o resíduo foi embrulhado, colocado em cadinho e levado à estufa a $105 \pm 5^\circ \text{C}$ por 12 h. O material foi esfriado em

dessecador e pesado. O cadinho com o filtro foi aquecido até a sua queima, e, posteriormente, levado a mufla a $600 \pm 5^\circ \text{C}$. O material foi esfriado em dessecador e pesado. O teor de fibra bruta foi calculado de acordo com a Equação 1:

$$\text{FB (\%)} = \frac{(\text{massa cadinho} + \text{amostra}) - (\text{massa cadinho}) - (\text{massa filtro})}{\text{massa seca}} \quad (1)$$

3.2.6 Proteína bruta (PB)

O teor de proteína bruta foi determinado segundo o método de Kjeldahl (Association of Official Analytical Chemists - AOAC, 1995). Pesou-se cerca de 0,1 g (com precisão de 0,1 mg) da amostra em papel vegetal, transferiu-se para um tubo digestor de Kjeldahl, acrescentaram-se aproximadamente 5 g de mistura catalítica (2,5 g K_2SO_4 + 40 mg CuSO_4) e 10 mL de H_2SO_4 concentrado. Digeriu-se em bloco digestor até a obtenção de um líquido claro. Após a digestão, adaptou-se o tubo ao aparelho de micro-Kjeldahl. Colocou-se um erlenmeyer contendo 10 mL da solução indicadora (anexo 1.3) na posição para receber o destilado. Adicionaram-se, lentamente, 50 mL de NaOH 50% (m/v). Recebeu-se o destilado no erlenmeyer, coletando-se aproximadamente 150 mL. Titulou-se com solução padrão de HCl 0,1 mol L^{-1} até o aparecimento da cor vermelha ou rosa.

3.2.7 Cinzas

O teor de cinzas ou minerais foi determinado segundo a Norma M 11/77 (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP, 1974). Aproximadamente 1 g (com precisão de 0,1 mg) do material foi colocado em um

cadinho previamente tarado e calcinado em uma mufla a 600°C, durante 3 horas. O resíduo foi pesado e a porcentagem de cinzas determinada.

3.3 Isolamento dos diferentes constituintes do pergaminho

3.3.1 Holocelulose

Aproximadamente 15 g (com precisão de 0,1 mg) do material foram colocados em um erlenmeyer de 250 mL, juntamente com 15 mL de uma solução de clorito de sódio 30% (m/v) e 15 mL de uma solução de ácido acético glacial (1:5, v/v). O erlenmeyer foi tampado com outro de 25 mL invertido e o conjunto foi colocado em banho termostaticado a $70 \pm 2^\circ\text{C}$. A cada 45 min repetiu-se a adição de clorito de sódio e ácido acético glacial (totalizando 5 vezes). Ao final de aproximadamente 4h, a mistura foi resfriada lentamente até 5°C e filtrada em cadinho de vidro com placa sinterizada. O resíduo sólido (holocelulose) foi lavado com uma porção de água fria e com três porções de metanol sendo, posteriormente, seco em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante (Browning, 1963).

3.3.2 Celulose

Cerca de 10 g (com precisão de 0,1 mg) de holocelulose seca (obtida no item 3.3.1) foram colocados em um recipiente plástico juntamente com 150 mL de KOH 24% (m/v). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 15 h e, em seguida, filtrada em cadinho com placa de vidro sinterizado. O resíduo sólido (celulose) foi lavado com água até a neutralidade do filtrado, com duas porções de ácido acético 1% e, por último, lavado exaustivamente com etanol comercial. A celulose foi então seca em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante (Kennedy et al., 1987).

3.3.3 Hemicelulose

Para a obtenção da hemicelulose, adicionou-se ácido acético glacial ao filtrado do item 3.3.2 até a formação de um precipitado. O material foi centrifugado e seco à temperatura ambiente.

3.3.4 Lignina

3.3.4.1 Preparação do material

O material (pergaminho) foi extraído em soxhlet, sob refluxo, com uma mistura tolueno/etanol (1:1 v/v) por 24 h. O material obtido foi refluxado com uma solução de NaOH $0,075 \text{ molL}^{-1}$ durante 1 h sob atmosfera de nitrogênio. A razão solução de NaOH/ pergaminho foi de 50:1. Ao término do refluxo, lavou-se o material com água destilada a quente até a neutralidade. Secou-se em temperatura ambiente.

3.3.4.2 Isolamento

Em um balão de fundo redondo de 1L com três bocas, colocaram-se aproximadamente 25 g do pergaminho (tratado de acordo com o item 3.3.4.1) e 500 mL de solvente, dioxano/água (9:1 v/v). Fez-se refluxo por 40 min a $90-95^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio. Durante o refluxo adicionou-se, lentamente, com a ajuda de um funil de adição, 50 mL de uma solução de HCl $1,2 \text{ molL}^{-1}$. Esfriou-se a solução até 50°C . Removeu-se a fase líquida e extraiu-se a fase sólida, novamente com 400 mL de dioxano/água (9:1 v/v) e 50 mL de uma solução de HCl $1,2 \text{ molL}^{-1}$. Fizeram-se mais duas extrações da mesma maneira, sendo a quarta extração, sem a adição de HCl.

Rotoevaporaram-se as fases líquidas a 75°C , reduzindo-as a 1/5 do volume. Precipitou-se a lignina adicionando as fases líquidas combinadas em aproximadamente 1600 mL de água fria (Evtunguin et al., 2001). A lignina obtida foi filtrada e seca ao ar.

3.4 Reação de acetilação dos materiais lignocelulósicos

3.4.1 Pré-tratamento

As reações de acetilação foram realizadas com os resíduos livres ou não de extrativos. Para as reações livres de extrativos, esses foram removidos segundo a Norma M3/89 (ABTCP, 1974). Cerca de 20 g de amostra foram pesados em um cadinho com placa de vidro sinterizado. Foram extraídos durante, aproximadamente, 8 horas em soxhlet, utilizando uma solução de tolueno/etanol 2:1 (v/v). Após este período, a solução foi trocada por etanol e a extração mantida por mais 8 horas. O resíduo sólido foi lavado com água quente até que o filtrado ficasse incolor. O material foi seco em estufa a $105 \pm 5^\circ \text{C}$ até peso constante.

3.4.2 Reações de acetilação

Nas reações de hidrofobização, aproximadamente 3 g (com precisão de 0,1 mg) de material foram colocados em um balão de fundo redondo de 250 mL juntamente com 120 mL de anidrido acético e NBS (*N*-bromossuccinimida). O conjunto foi acoplado a um condensador e levado para um banho de óleo a 120°C por 4h. Após esse tempo, as amostras foram filtradas e lavadas exaustivamente com álcool e acetona para retirar resíduos de anidrido acético que não reagiram e/ou subprodutos como o ácido acético.

3.4 Análise dos materiais esterificados

3.4.1 Ganho em massa (WPG)

O material modificado quimicamente foi pesado antes e após a reação. O ganho em massa (WPG) foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$\text{WPG (\%)} = \frac{\text{massa tratada} - \text{massa não tratada}}{\text{massa não tratada}} \times 100 \quad (2)$$

3.4.2 Análise por FT-IR

As amostras esterificadas e não esterificadas foram analisadas por FT-IR, na região do infravermelho médio (450 a 4440 cm^{-1}), com resolução de 4 cm^{-1} e fazendo-se 8 acumulações. As análises foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr, (3,0 mg de amostra para 97 mg de KBr) em um espectrofotômetro Digilab série Excalibur.

3.4.3 Análise de CHN

As amostras foram analisadas quanto aos teores de C, H e N, em um equipamento Flash EA série 1112. As análises foram realizadas em duplicata. O teor de O foi determinado por diferença.

3.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas em um equipamento TG- Shimadzu. As amostras foram aquecidas a 10°C/min, com fluxo de ar de 25° a 750°C.

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisadas por MEV para verificar a ocorrência de mudanças na superfície do material. Para se obterem as micrografias, as amostras foram montadas em suportes de alumínio (*stubs*), com fita de carbono dupla face, colocadas sobre uma película de papel alumínio, cobertas com ouro em evaporador (BALZERS SCD 050) e observadas em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP.

3.4.6 Análise de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando-se um difratômetro da Philips, com variação angular (2θ) de 5° a 30°, empregando-se radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

A cristalinidade foi encontrada de acordo com o método empírico desenvolvido por Segal et al. (1959), no qual, por meio das medidas das intensidades I_{002} da reflexão (002), 2θ entre 22 e 23°, e da amorfa I_{am} medida em $2\theta=18^\circ$, foi definido um índice de cristalinidade K dado pela Equação 3:

$$K = \frac{I(\sim 22/23^\circ) - I(18^\circ)}{I(\sim 22/23^\circ)} \times 100 \quad (3)$$

3.5 Capacidade de adsorção dos materiais

Os materiais modificados e não modificados foram testados quanto a sua capacidade de adsorção de óleo, em diversas temperaturas. Para os testes, foram adicionados a aproximadamente 0,5g do material e cerca de 20 mL de óleo. Após a adsorção o material foi filtrado e pesado. O material acetilado contendo óleo adsorvido foi chamado de OSoL (óleo sólido).

3.6 Inclusão dos OSoLs (óleos sólidos) em rações para aves

Nos testes de inclusão em rações foram utilizados o OSoL do pergaminho acetilado com 0,2% de NBS (composição OSoL: vide anexo 2).

Foi realizado um ensaio de metabolismo no Setor de Avicultura do Departamento de Zootecnia da Universidade Federal de Lavras.

As rações experimentais foram à base de milho e farelo de soja, e sua composição percentual pode ser visualizada na Tabela 1.

TABELA 1 Composição percentual das rações experimentais

Ingredientes	Dieta 1 (%)	Dieta 2 (%)	Dieta 3 (%)	Dieta 4 (%)
Milho	60,59	60,59	60,59	60,59
Farelo de soja	30,98	30,98	30,98	30,98
Óleo vegetal	4,58	--	3,05	3,05
OSoL	--	4,58	--	--
Fosfato bicálcico 24/18	1,92	1,92	1,92	1,92
Calcário calcítico	1,01	1,01	1,01	1,01
Sal	0,38	0,38	0,38	0,38
Suplemento mineral	0,10	0,10	0,10	0,10
Suplemento vitamínico	0,10	0,10	0,10	0,10
DL-metionina 99%	0,17	0,17	0,17	0,17
L-lisina 78%	0,04	0,04	0,04	0,04
Salinomicina 12%	0,05	0,05	0,05	0,05
Sulfato colistina 8%	0,01	0,01	0,01	0,01
Bacitracina de zinco 15%	0,03	0,03	0,03	0,03
Cloreto de colina 70%	0,04	0,04	0,04	0,04
Inerte	--	--	1,53	--
Pergaminho não modificado	--	--	--	1,53
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Composição Calculada				
Energia metabolizável calculada	4072	4014	3880	3980
Proteína bruta, %	21,34	24,49	18,74	21,75
Cálcio, %	0,95	0,95	0,95	0,95
Fósforo disponível, %	0,45	0,45	0,45	0,45
Sódio, %	0,17	0,17	0,17	0,17

3.6.1 Ensaio de Metabolismo

Para o ensaio de metabolismo foram utilizados, para cada tratamento, 8 galos adultos cecectomizados, isto é, aves que tiveram seus cecos extirpados cirurgicamente. Foi adotado o procedimento de determinação dos valores energéticos pelo método de coleta total de excretas.

Antes do início do experimento, sob anestesia local com pomada xilocaína, foi suturada com fio de náilon (Figura 14 a), junto à pele da cloaca, uma argola

plástica que funcionou como adaptador para um saquinho plástico, para a coleta das excretas. A fixação do saco plástico foi feita com o uso de uma borracha tipo atilho, dobrada sobre si (Figura 14 b).

As aves foram submetidas a jejum de 24 horas, para a limpeza do trato digestivo. Posteriormente, foram forçadas a ingerir 30 g dos alimentos para evitar que regurgitassem o alimento fornecido. A alimentação forçada foi realizada com o auxílio de um funil introduzido diretamente no papo das aves (Figura 14 c). Paralelamente, um grupo permaneceu em jejum para a determinação das perdas endógenas e metabólicas.

Depois de alimentados, os galos foram conduzidos às suas respectivas gaiolas, iniciando-se a coleta de excretas imediatamente, com a colocação do saco plástico coletor (Figura 14 d). Sob as gaiolas foram instaladas bandejas de alumínio previamente revestidas com plásticos para evitar perdas de excretas. O mesmo foi realizado para os galos em jejum.

As excretas foram armazenadas em freezer a temperatura de -5 °C até o final do período de coleta. Ao final do período de coleta (3 dias), as excretas foram pesadas, homogeneizadas e tomadas amostras, para posterior realização das análises de matéria seca (MS), nitrogênio (N) e energia bruta (EB).

(a)



(b)



(c)



(d)



FIGURA 14. Método de alimentação forçada com galos adultos (a) processo anestésico, (b) fixação de saco plástico para coleta de excretas, (c) processo de alimentação forçada, (d) galos conduzidos às gaiolas

3.6.1.1 Matéria seca

A matéria seca foi determinada segundo o item 3.2.1

3.6.1.2 Nitrogênio

O teor de nitrogênio foi determinado conforme o item 3.2.6

3.6.1.3 Energia bruta

A energia bruta foi determinada em bomba calorimétrica adiabática modelo Parr 1261.

3.6.1.4 Energia metabolizável

Os valores de energia metabolizável verdadeira (EMV, Equação 4) e corrigida para nitrogênio (EMVn, Equação 5) foram calculados segundo as fórmulas de Sibbald (1976), e os coeficientes de digestibilidade aparente da matéria seca (CDMS, Equação 6), de proteína bruta (CDPB, Equação 7) e coeficiente de metabolização de energia bruta (CMEB, Equação 8), de acordo com as fórmulas a seguir:

$$EMV = \frac{EB \text{ ingerida} - (EB \text{ excreta} - EB \text{ do endógeno})}{MS \text{ ingerida}} \quad (4)$$

$$EMVn = \frac{EB \text{ ingerida} - (EB \text{ excreta} - EB \text{ do endógeno} + 8,22 \times BNV)}{MS \text{ ingerida}} \quad (5)$$

$$CDMS(\%) = \frac{MS \text{ ingerida (g)} - MS \text{ excretada (g)}}{MS \text{ ingerida (g)}} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{CDPB (\%)} = \frac{\text{PB ingerida (g)} - \text{PB excretada (g)}}{\text{PB ingerida (g)}} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{CMEB (\%)} = \frac{\text{EMV}}{\text{EB}} \times 100 \quad (8)$$

EB= energia bruta

MS= massa seca

PB= proteína bruta

BNV= balanço de nitrogênio verdadeiro= [N ingerido – (N excretado – N endógeno)]

8,22= corresponde à quantidade de energia, em kcal, de cada grama de nitrogênio (N) retido

Os resultados de EMV, EMV_n, CDMS, CDPB e CMEB foram submetidos a análises de variância utilizando-se o pacote computacional Sistemas para Análises de Variância (SISVAR) segundo Ferreira (2000), sendo os tratamentos comparados pelo teste de tukey e contrastes ortogonais, a 5% de probabilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise do material lignocelulósico

A Tabela 2 mostra os resultados das análises químico-bromatológicas dos materiais.

TABELA 2. Análises químicas e bromatológicas dos resíduos da colheita da mamona (MN), da palha de feijão (PF) e do pergaminho (PM).

%	Mamona (MN)	Pergaminho (PM)	Palha de feijão (PF)
Matéria seca (MS)	93,7	91,5	91,9
Extrato etéreo (EE)	14,3	3,00	13,4
FDN	74,8	90,2	95,0
FDA	66,3	74,4	58,9
Fibra bruta (FB)	51,8	66,9	46,3
Proteína bruta (PB)	3,9	4,1	6,1
Cinzas	5,9	1,3	4,3
Hemicelulose (HEM)	27,3 ¹	34,8 ²	28,0 ³
Celulose (CEL)	37,7 ¹	41,2 ²	43,7 ³
Lignina (LIG)	17,0 ¹	22,0 ²	8,4 ³
Extrativos	20,9 ¹	7,00 ²	22,7 ³

¹Rachid et al. (2007), ²Brum (2007) e ³Brum et al. (2006). FDN=fibra detergente neutra. FDA= fibra detergente ácida.

Observa-se que todos os resíduos apresentam teores de MS elevados (superior a 90%); portanto, são considerados favoráveis ao armazenamento, sendo possível a conservação por um período de tempo mais longo, já que o menor teor de água diminui a atividade microbiana.

Verifica-se que todos os resíduos apresentam grande quantidade de fibras, o que já era esperado, pois são constituídos de materiais lignocelulósicos. A

mamona e a palha de feijão apresentam valores maiores de extrato etéreo, conseqüentemente, possuem maiores quantidades de lipídeos que o pergaminho. O pergaminho também apresenta menor teor de cinzas e extrativos e maior teor de FB que os outros dois materiais. Já a palha de feijão apresenta um menor teor de LIG, portanto é mais aceita em rações para animais. Segundo Bauer (2008), entre os constituintes da parede celular, a celulose e a hemicelulose são normalmente a maior fonte de substrato disponível na nutrição. No entanto, a presença de lignina na parede celular influencia a digestibilidade dessas substâncias.

Os resultados obtidos para o pergaminho foram similares aos encontrados por Vilela et al. (2001): MS (95,86%), FDN (89,39%), FDA (79,12%) e PB (4,76%).

Para a palha de feijão, os resultados de MS, PB e FB foram próximos aos obtidos por Morrison (1966), que foram de 89,1%, 6,1% e 40,15 respectivamente. Valadares Filho et al. (2002) relataram valores mais distantes que os encontrados: 87,6% de MS; 5,7% de PB; 1,0% de EE; 70,8% de FDN; 57,9% de FDA; 13,2% de HEM; 45,8% de CEL e 11,6% de LIG.

Para os resíduos oriundos da colheita da mamona, não foram encontrados dados na literatura. No entanto, muitos trabalhos citam a torta e casca da mamona. Fonteles et al. (2007) encontrou, para a casca de mamona, 93,3% de MS, 78,9 % de matéria orgânica, 9,2% de PB, 19,8% de EE, 42,4% de FDN, 29,3% de FDA, 13,1% de HEM, 6,6% de LIG, 21,5% de CEL, 1,3% de cinza insolúvel e 73,1% de nutrientes digestíveis totais. Já a torta de mamona apresenta, em sua composição, em média, 42,5% de PB e 20% de fibras (Moshkin, 1986). Assis et al. (1962) mencionaram teores de 41,2% de PB, 2,62% de EE, 32,84% de fibras e 7,65% de cinzas.

A diferença na constituição de cada resíduo utilizado nesse trabalho irá influenciar, de várias maneiras, as reações de modificação química dos materiais.

4.2 Isolamento dos diferentes constituintes do pergaminho

Como mostrado na Tabela 2, os resíduos são constituídos basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Esses três constituintes básicos formam um “compósito” que é o próprio material, porém reagem de maneira diferente de acordo com os reagentes e condições reacionais utilizados na modificação química. Para verificar o comportamento de cada constituinte (celulose, lignina e hemicelulose) frente às reações de modificação química, eles foram isolados do material original (pergaminho) e, posteriormente, cada um foi submetido à reação de esterificação.

Os espectros de FTIR comprovam o isolamento dos constituintes do pergaminho. A Figura 15 mostra o espectro de FTIR da celulose

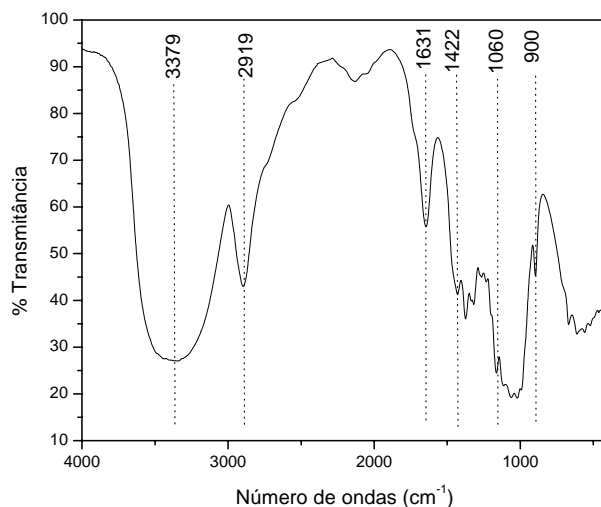


FIGURA 15. Espectro de FTIR da celulose isolada a partir do pergaminho

Observam-se bandas características da celulose: em 2919 e em 1422 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico dos grupos CH_2 , em 1631 cm^{-1} , que indicam a absorção de água, em 1060 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do grupo C-O, em, aproximadamente, 3400 cm^{-1} e abaixo de 1000 cm^{-1} , associadas aos grupos hidroxílicos (-OH) da celulose.

A Figura 16 mostra o espectro de FTIR da hemicelulose isolada a partir do pergaminho

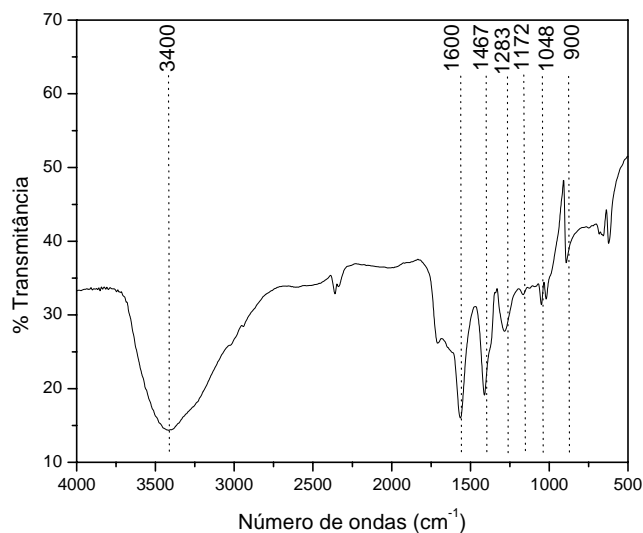


FIGURA 16. Espectro de FTIR da hemicelulose isolada a partir do pergaminho

Na Figura 16, observam-se bandas correspondentes às hemiceluloses. As bandas em 900 cm^{-1} e em 1048 cm^{-1} (-C=O) são referentes às ligações β -glucosídicas entre as unidades de açúcares. A banda em 1600 cm^{-1} é originada a partir da absorção de água. Os sinais em 1467 e 1172 cm^{-1} são referentes aos

estiramentos dos grupos C-H e C-O. A banda larga em 3400 cm^{-1} indica a presença de grupos hidroxílicos (Xu et al., 2008).

Na Figura 17, observam-se bandas características de ligninas. As bandas em 2936 cm^{-1} indicam a presença dos grupos CH_2 , em 1511 cm^{-1} e em 1225 cm^{-1} , relacionadas às vibrações do esqueleto aromático, e são específicas de anéis tipo guaiacílicos (Hergent, 1971; Abreu & Oertel, 1999). A região entre 1329 e 1130 cm^{-1} são referentes aos anéis siringílicos. A banda em 1464 cm^{-1} corresponde ao C-H dos grupos metílicos. O sinal em 1029 cm^{-1} é atribuído aos estiramentos do grupo C-O. A banda em 1598 cm^{-1} corresponde às ligações dos C=C dos anéis aromáticos e a banda em 3400 cm^{-1} é referente aos grupos -OH.

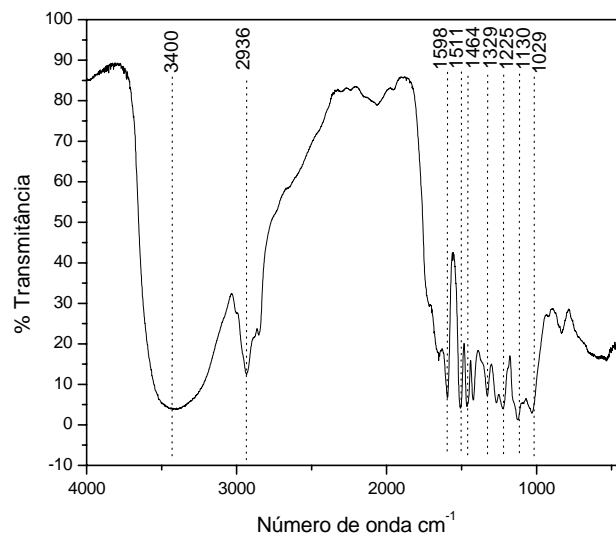


FIGURA 17. Espectro FTIR da lignina isolada a partir do pergaminho.

4.3 Reações de acetilação dos materiais lignocelulósicos

4.3.1 Ganho de massa após a reação

Na reação de acetilação dos materiais lignocelulósicos com anidrido acético, os hidrogênios (H) dos grupos hidroxílicos (OH) são substituídos por grupos acetila (Figura 11), que apresentam maior peso molecular. Sendo assim, os materiais modificados apresentam maior massa que os materiais não modificados. A Tabela 3 mostra o ganho de massa dos materiais após as reações de acetilações utilizando diferentes quantidades de NBS.

TABELA 3 Porcentagem de ganho de massa (WPG) após a acetilação usando diferentes quantidades de NBS, 3g de material, 120 mL de anidrido acético, 120°C, 4 h

Reação	Resíduo	NBS (%)	Pré-Trat.	WPG (%)
1	PM	0,5	--	15,40
2	PM	0,2	--	12,20
3	PM	0,05	--	7,75
4	PM	--	--	9,30
5	MN	0,5	--	6,36
6	MN	0,5	SE	21,80
7	MN	0,2	SE	19,80
8	MN	--	SE	15,20
9	PF	0,5	--	6,86
10	PF	0,5	SE	6,00
11	PF	0,2	--	5,31
12	PF	--	--	0

WPG= ganho em massa; NBS= N-bromosuccinimida; SE= sem extrativos; PM=pergaminho; MN=mamona; PF=palha de feijão

Em algumas reações (6, 7, 8 e 10), o material lignocelulósico usado é livre de extrativos (conforme item 3.4.1 do material e métodos). Esse procedimento foi adotado porque alguns compostos presentes nos extrativos

talvez possam consumir os reagentes utilizados nas reações de acetilação, diminuindo, assim, a eficiência do processo. Para o PM isso não foi feito, já que, segundo Brum (2007), as reações de acetilação desse material não sofrem influência dos extrativos. O trabalho mostrou não haver diferença no WPG nas acetilações do PM com ou sem extrativos. Um dos motivos deve ser a pequena quantidade de extrativos presentes neste material. Por outro lado, a PF possui uma quantidade elevada de extrativos e, mesmo assim, não se observa diferença no WPG nas reações com ou sem extrativos. O fato, portanto, deve estar associado também à constituição dos extrativos e não só a sua quantidade. Para a MN (reações 5 e 6), observa-se uma grande variação no WPG com a retirada de extrativos, mostrando a sua influência na reação.

Para o PM e a MN observa-se um aumento significativo no WPG com a acetilação, o que não ocorre com a PF. O WPG chega a 22% para a MN e apenas 6% para a PF.

Sun et al. (2004), acetilando o bagaço-de-cana na presença de 1% de NBS, na temperatura de 120°C, por 1 h, obtiveram um WPG de 24,7%, valores parecidos aos encontrados para a MN.

Comparando as reações 1 e 2, 6 e 7, 9 e 11, verifica-se que o aumento na proporção de NBS não altera significativamente a taxa de ganho de massa. O mesmo foi observado por Sun et al. (2002); os pesquisadores realizaram a modificação da palha de arroz utilizando anidrido acético e DMAP (dimetilamino piridina) em diferentes concentrações.

Apesar do ganho de massa evidenciar a troca dos grupos hidroxílicos por grupos acetilas (mais pesados), segundo Rowell (1996) este resultado não confirma a presença de ligação química entre o composto e a parede celular, e outras análises como FTIR, CHN devem ser feitas para confirmar a ligação.

Não foi possível verificar o ganho de massa (WPG) dos constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) acetilados. Por estarem isolados, os

constituintes têm comportamento diferente se comparados ao material original. Possivelmente, estão mais susceptíveis a perdas por hidrólise e solubilização das frações. Assim, é possível verificar a ocorrência da reação de esterificação, porém, não é possível afirmar qual constituinte sofre maior grau de acetilação.

4.3.2 Espectros de FTIR

Os resultados obtidos pelos espectros de FTIR são de grande importância, pois eles evidenciam a ocorrência da reação de acetilação entre o anidrido acético e os grupos hidroxílicos dos materiais lignocelulósicos.

Nas Figuras 18, 19 e 20 são mostrados os espectros de FTIR dos materiais modificados e não modificados, utilizando-se diferentes quantidades de NBS.

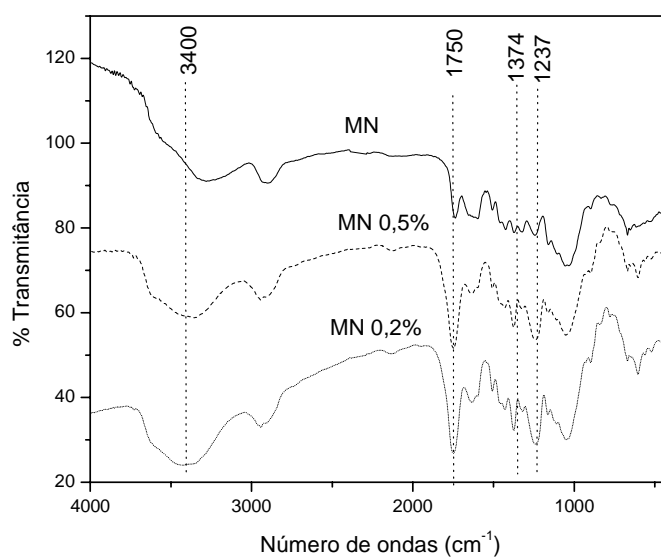


FIGURA 18. Espectros de FTIR da MN não modificada (MN) e modificada (MN 0,2% e MN 0,5%)

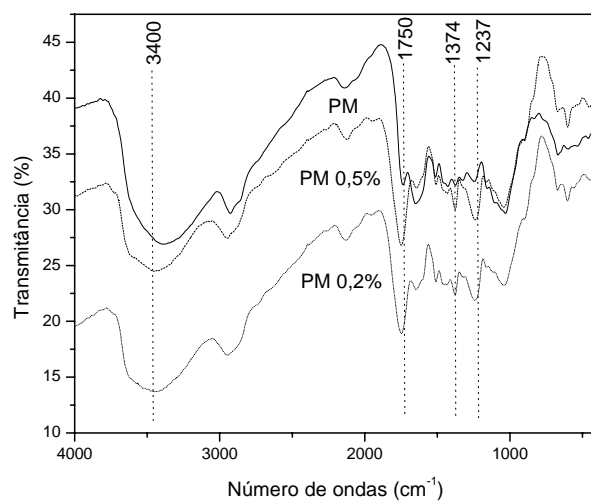


FIGURA 19. Espectros de FTIR do PM não modificado (PM) e modificado (PM 0,2% e PM 0,5%)

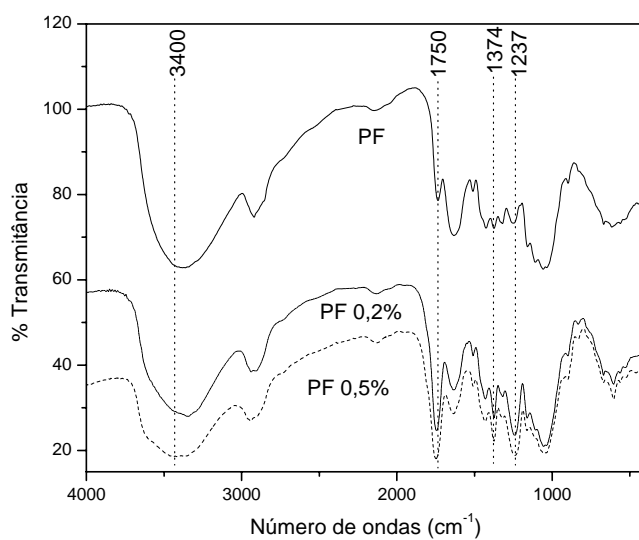


FIGURA 20. Espectros de FTIR da PF não modificada (PF) e modificada (PF 0,2% e PF 0,5%).

Observa-se a ocorrência das reações de esterificação em todos os tratamentos pela presença de três bandas características de ligações ésteres: uma em 1750 cm^{-1} , referente ao estiramento de grupos carbonila (C=O); uma em 1374 cm^{-1} , referente às ligações de C-H do grupo CH_3 da acetila; e uma em 1237 cm^{-1} , referente à ligação C-O do grupo acetila.

A diminuição da intensidade da banda em 3400 cm^{-1} nos espectros de FTIR do PM e da PF pode ser atribuída a uma diminuição da quantidade de grupos hidroxílicos, sugerindo a ocorrência da acetilação, já que os grupos -OH são substituídos por grupos acetila.

Em nenhum dos espectros verificaram-se bandas na região de $1840\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ e 1700 cm^{-1} , indicação de que os materiais estão livres de anidrido acético e do ácido acético (subproduto das reações).

Nas Figuras 21, 22 e 23 são mostrados os espectros de FTIR dos diferentes constituintes do pergaminho (celulose, hemicelulose e lignina) modificados e não modificados, utilizando-se 0,5% de NBS.

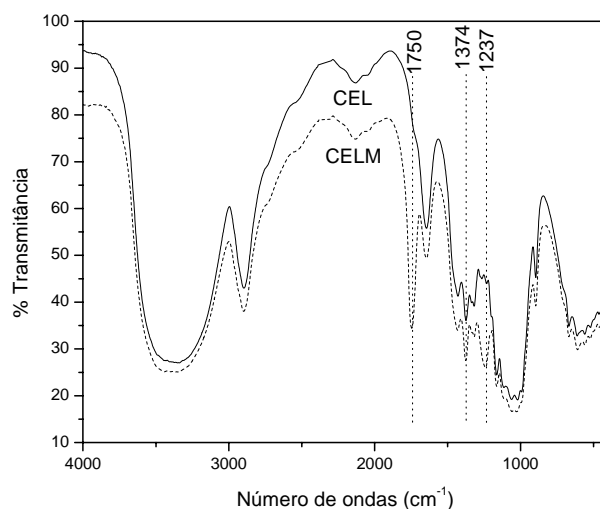


FIGURA 21. Espectros de FTIR da celulose (CEL) celulose modificada (CELM)

Verifica-se a ocorrência da reação de esterificação pela presença de bandas referentes ao acetato (1750 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} e 1232 cm^{-1}). Não se observa a redução da banda em 3400 cm^{-1} referentes a grupos hidroxílicos devido à grande quantidade de grupos -OH presentes no interior das fibras e não acessíveis às modificações.

A Figura 22 mostra os espectros de FTIR da hemicelulose modificada (HEMM) e não modificada (HEM), onde se observam as bandas referentes ao acetato: em 1750 cm^{-1} , em 1374 cm^{-1} e em 1232 cm^{-1} . Verifica-se, também, redução e deslocamento da banda em 3400 cm^{-1} correspondentes aos grupos hidroxílicos presentes nas hemiceluloses.

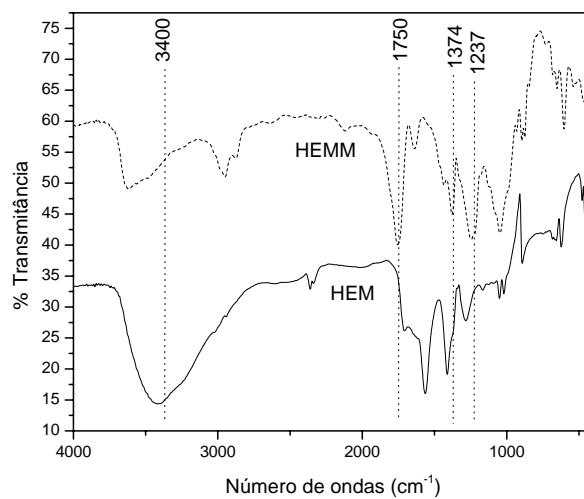


FIGURA 22. Espectros de FTIR da hemicelulose (HEM) e da hemicelulose modificada (HEMM)

A Figura 23 mostra os espectros de FTIR da lignina modificada e não modificada. Observam-se bandas relativas aos estiramentos ésteres (1750 cm^{-1} , em 1374 cm^{-1} e em 1232 cm^{-1}), e uma redução na banda em 3400 cm^{-1} sugerindo a diminuição dos grupos -OH presentes na lignina, comprovando a eficiência da acetilação.

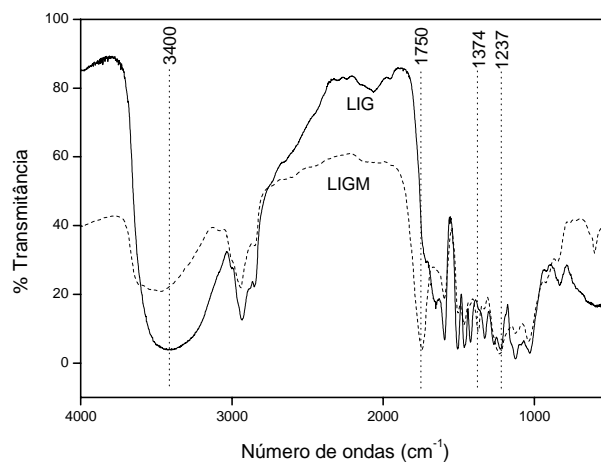


FIGURA 23. Espectros de FTIR da lignina (LIG) e da lignina modificada (LIGM)

4.3.3 Análises de CHN

As análises de CHN do material modificado e não modificado foram feitas a fim de verificar o ganho de carbono após as reações de esterificação, já que, durante a reação, os grupos hidroxílicos são trocados por grupos acetila (Tabela 4).

TABELA 4 Análise de CHN dos materiais modificados e não modificados por diferentes reações (3g de material, NBS, 120°C, 4 h)

Reação	Amostra	NBS (%)	%C	%H	%N	%O	%GC
1	PM	0,5	48,3	5,4	0,2	46,1	9,8
2	PM	0,2	47,8	5,4	0,3	46,5	8,6
3	PM	0,05	46,6	5,3	0,2	47,9	5,9
--	PM	--	44,0	5,4	0,7	49,9	--
5	MN	0,5	45,1	5,1	0,2	49,6	7,1
6	MN (SE)	0,5	45,4	5,1	0,2	49,3	7,8
7	MN (SE)	0,2	45,5	5,2	0,2	49,1	8,0
8	MN (SE)	--	45,5	5,4	0,3	48,8	8,0
--	MN	--	42,1	5,5	0,4	52,0	--
9	PF	0,5	44,8	5,9	0,5	48,8	7,9
11	PF	0,2	43,8	6,0	0,6	49,6	5,5
12	PF	--	42,7	5,7	0,6	51,0	2,9
--	PF	--	41,5	5,9	0,6	52,0	--
--	CEL	--	33,35	5,8	0,1	60,6	--
--	CELM	0,5	39,79	6,3	0,1	53,6	19,3

%O=obtido por diferença; GC= ganho de carbono; SE= sem extrativos; CEL=celulose; CELM=celulose modificada; PM=pergaminho; MN=mamona; PF=palha de feijão.

Os cálculos de % de ganho de carbono (%GC) foram realizados utilizando-se a Equação 9:

$$\% \text{ GC} := \frac{\% C_{\text{mod}} - \% C_{\text{nmod}}}{\% C_{\text{nmod}}} \times 100 \quad (9)$$

Sendo que: % GC é o ganho de carbono após a modificação; % C_{mod} é o conteúdo de carbono modificado; % C_{nmod} é o conteúdo de carbono não modificado.

Comparando-se as reações 2 e 3, observa-se que o aumento de 0,05% para 0,2% de NBS (4x) provocou um aumento na quantidade de carbono do

material. Um aumento menos significativo em % GC é notado quando se eleva de 0,2% para 0,5% de NBS, o que sugere que o número máximo de esterificações dos grupos hidroxílicos acessíveis deve ter sido alcançado.

Para a MN, PM e PF (reações 1, 2, 5, 6 e 9), todas as reações promoveram um aumento de aproximadamente 8% de carbono no material.

Na Tabela 3 observa-se um aumento de massa significativo para a MN (reações 6 e 7) e, mesmo assim, a % GC, em todos os casos, é de aproximadamente 8%. Aparentemente, esse resultado foi provocado pela remoção dos extrativos do material antes das reações. Os extrativos são constituintes de compostos bastante oxigenados, assim, somente sua remoção causaria um aumento na % C na amostra.

A análise de CHN da celulose (CEL) e celulose acetilada (CELM) mostrou um ganho de carbono de quase 20% após a reação. Para a lignina, não houve ganho de carbono significativo e, para a hemicelulose, os resultados obtidos não foram conclusivos.

4.3.4 Análises termogravimétricas

As curvas termogravimétricas dos materiais modificados e não modificados podem ser vistas nas Figuras 24, 25, e 26.

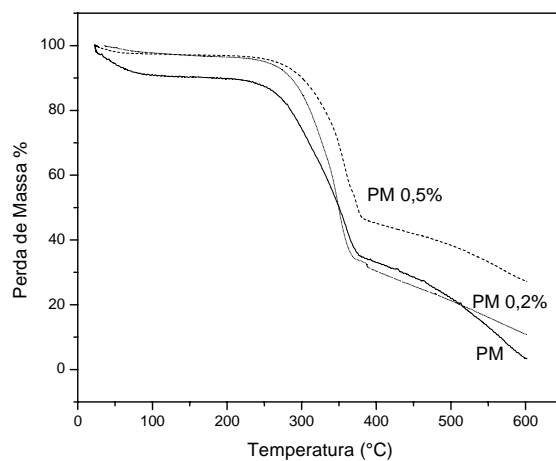


FIGURA 24. Termograma do PM não modificado e modificado (PM 0,2% e PM 0,5%)

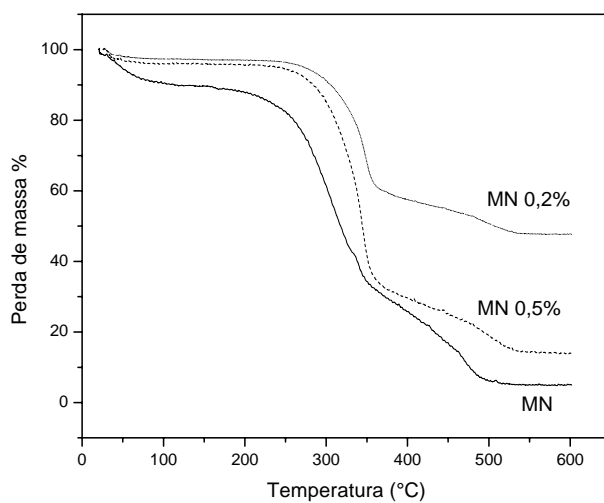


FIGURA 25. Termograma da MN não modificada (MN) e modificada (MN 0,2% e MN 0,5%)

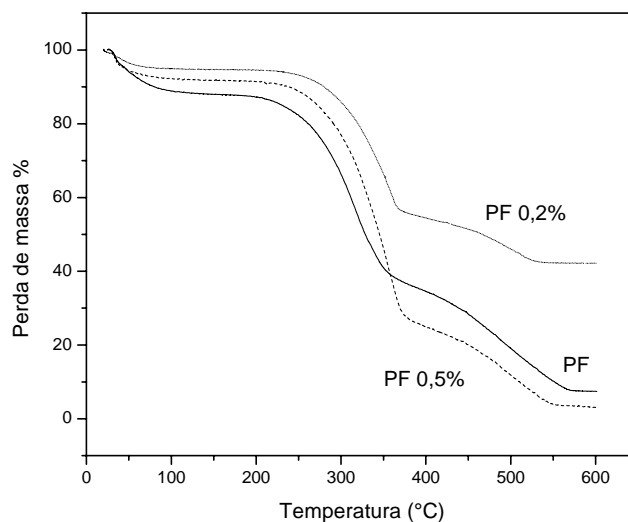


FIGURA 26. Termograma da PF não modificada (PF) e modificada (PF 0,2% e PF 0,5%)

Três zonas de perdas podem ser observadas: a primeira, de 30 a 100°C, corresponde à perda de água, e as outras ocorrem devido à termoconversão dos materiais lignocelulósicos. Dos constituintes presentes nos materiais lignocelulósicos, as hemiceluloses são as que apresentam menor resistência à temperatura, seguida pela celulose e lignina. Neste sentido, a segunda conversão pode ser atribuída às hemiceluloses e à celulose, e a terceira à lignina (Seye et al., 2000).

A Tabela 5 mostra a perda de massa dos materiais modificados e não modificados.

TABELA 5 Perda de massa dos materiais modificados e não modificados

Mamona	Perda de massa (%)
MN	95
MN 0,2%	52
MN 0,5%	86
PM	97
PM 0,2%	98
PM 0,5%	73
PF	93
PF 0,2%	58
PF 0,5%	97

MN = mamona, PM = pergaminho, PF = palha de feijão, 0,2% e 0,5% = quantidade de NBS utilizado nas reações de acetilação (anidrido acético, 4 h, 120°C)

Para a MN e PM observa-se uma maior perda de massa por parte do material não modificado (95 e 97 % respectivamente) sendo que a MN 0,2% NBS a perda de massa foi de apenas 52 %. Para a PF a perda de massa do material modificado utilizando-se 0,2 % de NBS também foi baixa (58 %), porém, o material modificado com 0,5 % de NBS sofreu praticamente a mesma perda de massa do material original (97 e 93 % respectivamente).

A Figura 27 apresenta o DTG do PM modificado e não modificado.

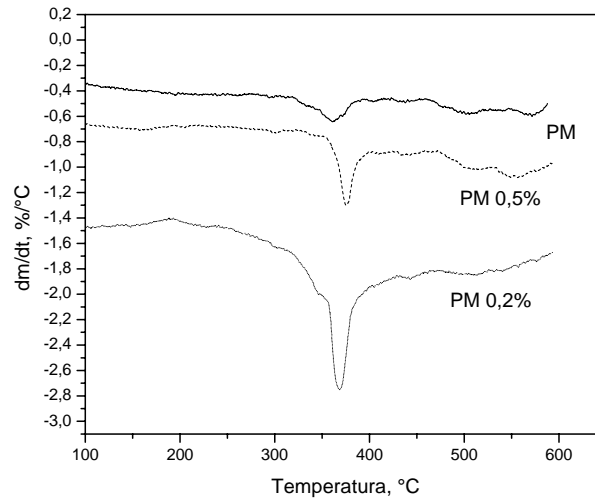


FIGURA 27. DTG do pergaminho modificado e não modificado

Observa-se um aumento na temperatura de degradação térmica dos materiais modificados se comparado ao material não modificado. A temperatura em que se inicia a degradação térmica mais intensa aumenta na ordem PM (360°C) < PM 0,2% (370°C) < PM 0,5% (375°C), indicando uma pequena diferença na estabilidade térmica dos materiais.

4.3.5 Análise de raios X

A Figura 28 mostra os difratogramas de raios-X da palha modificada e não modificada.

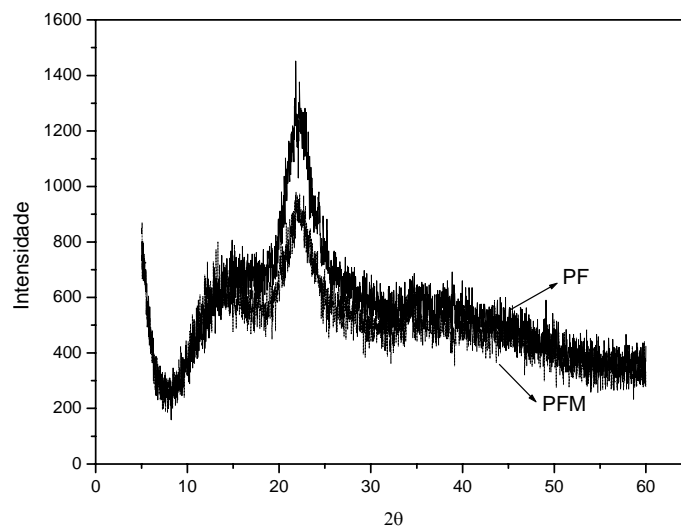


FIGURA 28. Difratogramas de raios-X da PF modificada e não modificada

Os valores de porcentagens de cristalinidade relativa para o pergaminho modificado (PMM) e não modificado (PM), e para a palha de feijão modificada (PFM) e não modificada (PF) estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 Valores de porcentagens de cristalinidade relativa para PM, PM 0,5% NBS, PF e PF 0,5% NBS

Reação	Amostra	% Cristalinidade
--	PM	51,8
1	PM 0,5%	31,4
--	PF	43,0
9	PF 0,5%	33,0

Observa-se uma redução da cristalinidade dos materiais modificados (cerca de 20 pontos percentuais para PM e 10 pontos percentuais para PF), indicando que os grupos hidroxílicos estão sendo trocados pelos grupos ésteres, causando modificações no arranjo ordenado da celulose; e ainda que a reação de esterificação está sendo efetiva, levando-se em consideração que as regiões cristalinas são menos acessíveis aos reagentes.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias do pergaminho modificado e não modificado (Figura 29) indicam diferenças na superfície do material; o pergaminho acetilado mostra uma superfície esponjosa, diferente do material não modificado. Estas diferenças sugerem a ocorrência de modificação química.

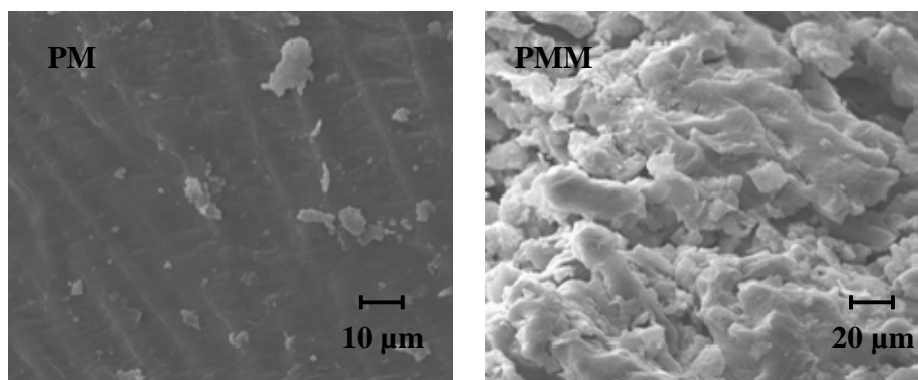


FIGURA 29. Fotomicrografia do pergaminho não modificado (PM) e modificado (PMM)

Nas Figuras 30 e 31 observam-se as micrografias da celulose (CEL) e celulose modificada (CELM), e da lignina (LIG) e lignina modificada (LIGM), obtidas a partir do pergaminho.

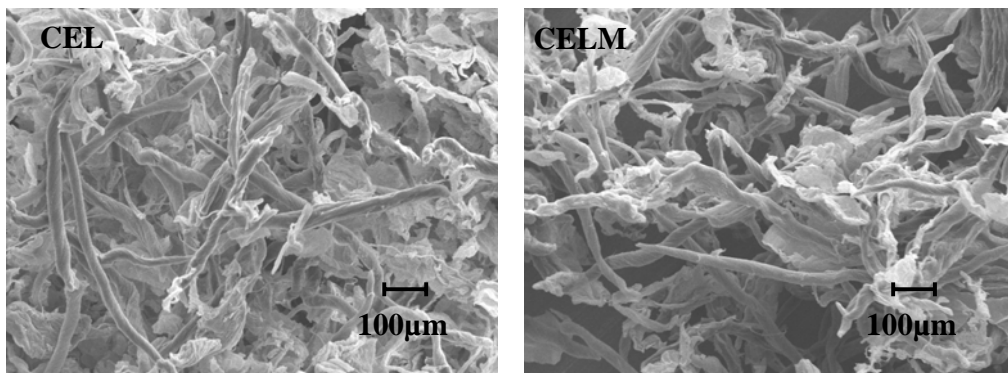


FIGURA 30. Fotomicrografia da celulose (CEL) e celulose modificada (CELM)

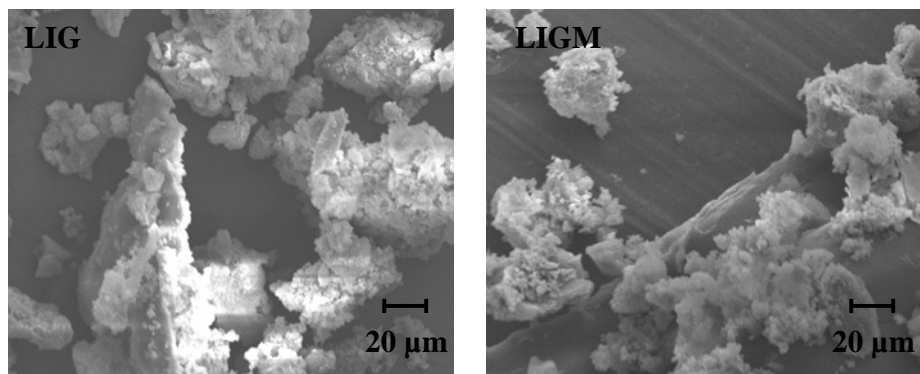


FIGURA 31. Fotomicrografia da lignina (LIG) e da lignina modificada (LIGM)

As modificações ocorridas na superfície dos materiais não são tão facilmente visíveis como no pergaminho, mesmo assim é possível observar algumas diferenças, como aparecimento de fissuras, achatamento e distanciamento das fibras de celulose.

4.4 Adsorções de óleo

As Tabelas 7, 8 e 9 mostram as adsorções de óleo (em diferentes temperaturas) no material não acetilado e acetilado.

TABELA 7 Adsorções de óleo no PM modificado e PM não modificado

T (° C)	PM	PM 0,2% NBS	PM 0,5% NBS
	g de óleo/ g material	g de óleo/ g material	g de óleo/ g material
25	1,21	1,59	1,66
40	1,19	1,36	1,72
50	1,19	1,36	1,69
60	1,04	1,57	1,59
70	1,15	1,34	1,49
80	1,01	1,26	1,59

TABELA 8 Adsorções em óleo na MN modificada e MN não modificada

T (° C)	MN	MN 0,2% NBS	MN 0,5% NBS
	g de óleo/ g material	g de óleo/ g material	g de óleo/ g material
25	5,15	5,47	7,13
40	4,46	5,80	7,27
50	4,47	5,74	6,68
60	4,36	5,60	6,16
70	4,30	6,00	6,00
80	4,52	6,15	6,84

TABELA 9 Adsorções em óleo na PF modificada e PF não modificada

T (° C)	PF	PF 0,2% NBS	PF 0,5% NBS
	g de óleo/ g material	g de óleo/ g material	g de óleo/ g material
25	2,99	4,22	4,08
40	2,72	4,01	4,68
50	2,69	4,15	4,95
60	2,58	4,03	5,09
70	2,74	4,31	4,64
80	3,04	3,74	5,51

A hidrofobicidade dos materiais lignocelulósicos está diretamente ligada às hidroxilas presentes nas celuloses, hemiceluloses e lignina. Com as reações de acetilação, a hidrofobicidade aumenta e surge um novo material com características lipofílicas. Os materiais modificados apresentam aumento nas adsorções de óleo comparado aos materiais não modificados, o que comprova a ocorrência da hidrofobização.

A temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) mostrou-se como sendo a melhor para se fazerem as adsorções, apesar da quantidade de óleo adsorvida ser um pouco mais baixa que a da temperatura de 40°C. A Figura 32 mostra o aumento da quantidade de óleo absorvida pelos materiais antes e após a reação de modificação (à 25°C):

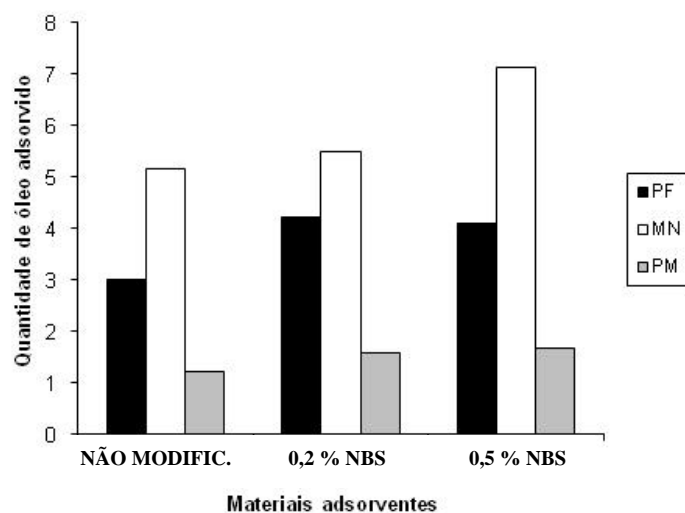


FIGURA 32. Quantidade de óleo adsorvido nos materiais a uma temperatura de 25°C

Observando as Tabelas 7, 8 e 9 e Figura 32, verifica-se que a MN e a PF adsorveram maiores quantidades de óleo, o que pode ser atribuído às características dos materiais (apresentam altos teores de EE), já que esses também adsorvem quantidades elevadas quando não estão modificados.

4.5 Ensaio de metabolismo

A Tabela 10 mostra os valores de energia metabolizável verdadeira (EMV) e corrigida (EMVn), coeficientes de digestibilidade de matéria seca (CDMS), de proteína bruta (CDPB), e de metabolização de energia bruta (CMEB).

TABELA 10 Valores de energia metabolizável, de coeficientes de digestibilidade e metabolização (base MS)

Tratamentos (ver pág. 33)	EMV (kcal/kg)	EMVn (kcal/kg)	CDMS (%)	CDPB (%)	CMEB (%)
1- 4,58% de óleo	3943 a	3593 a	86,65 a	40,06 ab	96,84 a
2- 4,58% de OSoL	3915 a	3514 b	89,38 a	51,78 b	97,56 a
3- 2/3 óleo+1/3 caulin	3796 b	3478 bc	90,41 a	54,78 a	97,83 a
4- 2/3 óleo+1/3 PM	3769 b	3463 c	90,76 b	64,51 c	94,14 b
Média	3856	3512	89,30	52,78	96,59
Coef. Variação, %	2,44	1,60	3,66	27,59	2,52
Erro-padrão	19,5872	11,7170	0,6806	3,0365	0,5084
Probabilidade	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001
Probabilidade para contrastes					
Sem resíduos vs com resíduos	0,0001	0,0001	0,8966	0,4493	0,5738
Trat.1 vs Trat.2	0,3255	0,0001	0,2872	0,0259	0,3215
Trat. 1 vs Trat.3	0,0001	0,0001	0,1536	0,4858	0,1710
Trat. 1 vs Trat.4	0,0001	0,0001	0,058	0,0009	0,0003

Médias com letras minúsculas diferentes na coluna diferem estatisticamente ($P < 0,05$) pelo teste de Tukey; EMV= energia metabolizável verdadeira; EMVn=energia metabolizável verdadeira corrigida; CDMS=coeficiente de digestibilidade de matéria seca; CDPB= coeficiente de digestibilidade de proteína bruta; CMEB=coeficiente de metabolização de energia bruta

Os valores de EMV foram superiores aos de EMVn o que pode ser atribuído às maiores perdas de nitrogênio endógeno pelas aves em jejum (Dale & Fuler, 1984; Wolynetz & Sibbald, 1984; Franchesch et al., 2002).

Freitas et al. (2005) estudando o efeito do processamento de soja integral sobre a energia metabolizável, analisaram uma mistura de farelo de soja e óleo de soja. Os autores obtiveram valores de 4143 kcal/ kg para EMV e 3527 kcal/ kg EMVn, próximos aos encontrados neste trabalho usando PM adsorvido no óleo de soja.

Observa-se que houve diferença significativa ($P < 0,05$) para a EMVn entre os tratamentos, sendo que o tratamento 1 e 2 obtiveram valores superiores aos demais. Embora tenha havido diferença significativa ($P < 0,05$) entre os tratamentos 1 e 2, este resultado pode ser explicado pela redução no nível de óleo da ração do tratamento 2 (4,58% para 3,05%).

Quando realizados os contrastes para EMVn, percebe-se que apenas o tratamento 1 se mostrou maior ($P < 0,05$) aos outros. Também verifica-se que não houve alteração ($P > 0,05$) dos valores de EMV e EMVn, quando foi utilizado o óleo diretamente na ração ou utilizando o OSoL.

Na análise dos valores médios obtidos nos ensaios de digestibilidade, observa-se que valores médios assemelham-se nos tratamentos 1, 2 e 3.

Os valores da probabilidade de contrastes para o CDMS mostraram que não houve diferença significativa entre os tratamentos ($P > 0,05$). Já nos contrastes da CDPB foi observada diferença significativa nos tratamentos 2 e 4 quando comparados ao tratamento 1 ($P < 0,05$), sendo, portanto o aproveitamento de PB do tratamento 3 semelhante ao controle (tratamento 1).

Observando os valores de contrastes obtidos para a CMEB, percebe-se que os tratamentos 2 e 3 mostraram-se semelhantes ao tratamento 1, o tratamento 2 apresentou um maior valor.

Os resultados encontrados mostram que o OSoL pode ser adicionado às rações sem que haja diferença significativa nos valores de energia metabolizáveis, uma vez que assemelham-se estatisticamente aos valores encontrados para o controle.

6 CONCLUSÕES

Alguns dos resíduos lignocelulósicos utilizados nesse trabalho constituem um problema para a região, pois são gerados em grande quantidade. O desenvolvimento do projeto mostrou que esses resíduos, quando modificados quimicamente, produzem um material de valor econômico que pode ser utilizado na preparação de ração para aves, diminuindo os custos de produção do alimento.

O “OSoL” (óleo sólido = resíduo modificado + óleo adsorvido) é um material sólido que contém grande quantidade de óleo na sua constituição, podendo ser utilizado no preparo de rações para aves em substituição ao uso do óleo líquido. A troca do óleo líquido pelo “OSoL” na preparação das rações seria vantajosa, considerando-se que a adição de líquidos no processo é mais onerosa e necessita de atenção especial.

Além disso, testes realizados com o “OSoL” constataram que esse produto pode ser adicionado às rações de aves em substituição ao óleo líquido, sem que haja diferenças significativas nos valores de energia metabolizável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. Estudo químico da lignina de Paullinia rubiginosa. **Cerne**, Lavras, v. 5, n.1, p. 52-60, 1999.

ADLER, E. Lignin chemistry: past, present, and future. **Wood Science Technology**, Heidelberg, Alemanha, v. 11, n. 3, p. 169-218, Sept. 1977.

ALBINO, L. F. T.; DE BRUM, P. A. R.; FIALHO, F. B.; PAIVA, J. G.; HARA, C. Análise individual versus "pool" de excreta na determinação da energia bruta em ensaio de energia metabolizável. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 29, n. 3, p. 467-473, mar. 1994.

ARGYROPOULOS, D. S.; MENACHEM, E. S. B. Lignin. **Advances in Biochemical Engineering Biotechnology**, Eriksson, v. 57, p. 127-158, Jan.1997.

ASSIS, F. P.; NAUFEL, F.; ROCHA, G. M. Emprego do farelo de torta de mamona atoxicada em rações para vacas leiteiras. **Boletim da Indústria Animal**, Nova Odessa, v. 20, p. 39-45, 1962.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Normas técnicas ABTCP**. São Paulo, 1974.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 16. ed. Arlington, 1995. 1141 p.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. **Química da madeira**. Piracicaba, SP: ESALQ, 1985. 125 p.

BARTHOLO, G. F.; MAGALHÃES FILHO, A. A. R.; GUIMARÃES, P. T. G.; CHALFOUN, S. M. Cuidados na colheita, no preparo e no armazenamento do café. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 14, n. 162, p. 33-34, 1989.

BAUER, M. O.; GOMIDE, J. A.; SILVA, E. A. M. da; REGAZZI, A. J.; CHICHORRO, J. F. Características anatômicas e valor nutritivo de quatro gramíneas predominantes em pastagem natural de Viçosa, MG. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 37, n. 1, p. 9-17, jan. 2008.

BRAHAM, J. E. Pulpa y pergamino de café: III. utilización de pulpa de café en forma de ensilaje. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, San José, n. 23, p. 379-388, 1973.

BROWING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. p. 574.

BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. 138 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

BRUM, S. S.; SILVA, V. L.; BIANCHI, M. L.; REIS, M. C. Caracterização química do resíduo da colheita de feijão (palha de feijão). In: CONGRESSO DOS PÓS-GRADUANDOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS, 15., 2006, Lavras. **Anais...** Lavras: UFLA, 2006. 1 CD-ROM.

BRYDSON, J. A. **Cellulose plastics in plastics materials**. [S.l.: s.n.], 1982. p. 572.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos orgânicos da indústria madeireira. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 399-403, maio/jun. 2004.

CÂNDIDO, M. J. D.; BOMFIM, M. A. D.; SEVERINO, L. S.; OLIVEIRA, S. Z. R. Utilização de coprodutos da mamona na alimentação animal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 3., 2008, Salvador. **Anais...** Campina Grande: Embrapa - Algodão, 2008. 1 CD-ROM.

CASTRO, G. R. de. **Síntese, e caracterização aplicação de celulose funcionalizada como ligante p-aminobenzóico em pré-concentração de íons metálicos**. 2003. 57 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Destaque**: levantamento de café safra 2008/2009. Disponível em: < http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/6graos_08.09.pdf > Acesso em: 5 jan. 2009.

CONNORS, K. A.; ALBERT, K. S. Determination of hydroxy compounds by 4-dimethylaminopyridine-catalyzed acetylation. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Arlington, v. 62, n. 5, p. 845-846, Jan. 1973.

CORTI, G. S.; BOTARO, V. R.; GIL, F. L.; GIL, R. P. F. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} usando celulose modificada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 14, n. 5, p. 313-317, out./dez. 2004.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, jul./ago. 2000.

COSTA, N. L. Alternativas agroflorestais para os sistemas de produção agrícola e pecuário da Amazônia Ocidental. **Revista Electrónica Latinoamericana de Desarrollo Sustentable**, México, v. 7, p. 1-6, set. 2005.

DALE, N.; FULLER, H. L. Correlation of protein content of feedstuffs with the magnitude of nitrogen correction in true metabolizable energy determination. **Poultry Science**, Champaign, v. 63, n. 5, p. 1008-1012, 1984.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Destaque:** mamona. Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/index.html>>. Acesso em: 6 jan. 2009.

EVTUGUIN, D. V.; PASCOAL NETO, C.; SILVA, A. M. S.; DOMINGUES, P. M.; AMADO, F. M. L.; ROBERT, D.; FAIX, O. Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation eucalyptus globulus wood. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, Pennsylvania, v. 49, n. 9, p. 4252-4261, Sept. 2001.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: W. Gruyter, 1989. 613 p.

FERNANDES, J. I. M.; ROCHADELLI, R.; FREITAG, A.; CORDEIRO, C. P.; BURIN, A. M. Resíduo gorduroso da indústria de óleos vegetais em substituição ao óleo de soja em rações para frangos de corte. **Archives of Veterinary Science**, Curitiba, v. 7, n. 2, p. 135-141, out. 2002.

FERREIRA, D. F. Análises estatísticas por meio do SISVAR para Windows versão 4.0. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE BIOMETRIA, 45., 2000, São Carlos. **Anais...** São Carlos: UFSCar, 2000. p. 255-258.

FONTELES, N. O. L.; BOMFIM, M. A. D.; SEVERINO, L. S.; PINHEIRO, R. R.; BRITO, R. L. L.; OLIVEIRA, S. L. Avaliação da casca de mamona na alimentação de ovinos: parâmetro de função hepática e renal. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE CAPRINOS E OVINOS DE CORTE, 3., 2007, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: SINCORTE, 2007. 1 CD-ROM.

FRANCHESCH, M.; BERNARD, K.; MCNAB, J. M. Comparison of two direct bioassays using 3-week-old broilers to measure the metabolizable energy of diets containing cereals high in fiber: differences between true and apparent metabolizable energy values. **British Poultry Science**, London, v. 43, n. 4, p. 580-587, Aug. 2002.

FREITAS, E. R.; SAKOMURA, N. K.; NEME, R.; SANTOS, A. L.; FERNANDES, J. B. K. Efeito do processamento da soja integral sobre a energia metabolizável e a digestibilidade dos aminoácidos para aves. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 34, n. 6, p. 1938-1949, nov./dez. 2005.

FRY, S.C. **The growing plant cell wall: chemical and metabolic analysis**. New York: Longman, 1988. 333 p.

GOES, R. H.T. B.; TRAMONTINI, R. C. M.; ALMEIDA, G. D.; CARDIM, S. T.; RIBEIRO, J.; OLIVEIRA, L. A.; MOROTTI, F.; BRABES, K. C. S.; OLIVEIRA, E. R. Degradabilidade ruminal da matéria seca e proteína bruta de diferentes subprodutos agroindustriais utilizados na alimentação de bovinos. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, Salvador, v. 9, n. 3, p. 715-725, out./dez. 2008.

HERGENT, H. L. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, 1971. p. 267-297.

HILL, C. A. S.; JONES, D.; STRICKLAND, G.; CETIN, N. S. Kinetic and mechanistic aspects of the acetylation of wood with acetic anhydride. **Holzforschung**, Berlin, v. 52, n. 6, p. 623-629, 1998.

HILLIS, W. E. Properties of eucalypt woods of importance to the pulp and paper industry. **Appita Journal**, Melbourne, v. 26, n. 2, p. 113-122, 1972.

HOFLE, G.; STEGLICH, W.; VORBRUGGEN, H. 4-Dialkylaminopyridines as highly active acylation catalyst. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Germany, v. 17, n. 8, p. 569-583, Aug. 1978.

HON, D. S. N. **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: M. Dekker, 1996. 370 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Destaque:** produção agrícola 2008/2009. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default.shtm>> Acesso em: 6 jan. 2009.

JEFFRIES, R.; ROBERTS, J. G.; ROBISON, R. N. Accessibility and reaction sites in cotton. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 38, n. 3, p. 234-244, Mar. 1968.

KARIMI, B.; SERADJ, H. N-bromosuccinimide (NBS), a novel and highly effective catalyst for acetylation of alcohols under mild reaction conditions. **Synlett**, New York, n. 4, p. 519-520, 2001.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Wood and cellulose:** industrial utilization, biotechnology, structure and properties. West Sussex, England: E. Horwood, 1987. 1130 p.

KUMOR, S.; AGARWAL, S. C. Chemical modification of wood with thioacetic acid. In: _____. **Graft copolymerization of lignocellulosic fibers**. New York: American Chemical Society, 1982. cap. 19, p. 303-320.

LAI, Y. Z. Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins. In: HON, D. N. S.; SHIRAISHI, N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: M. Dekker, 1996. chap. 2, p. 35-96.

LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition**. New York: M. Dekker, 1991. 488 p.

LI, S.; SAUER, C. The effect of dietary fat content on amino acid digestibility in young pigs. **Journal of Animal Science**, Champaign, v. 72, n. 7, p. 1737-1743, July 1994.

MATIELLO, J. B. **O café: do cultivo ao consumo**. São Paulo: Globo, 1991. 320 p.

MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A. de; MELO, D. C. de. Análise da madeira de *pinus oocarpa* parte 1: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 461-470, maio/jun. 2005.

MORRISON, F. B. **Alimentos e alimentação dos animais**. 2. ed. São Paulo: USP, 1966. 891 p.

MOSHKIN, V. A. **Castor**. New Delhi: Amerind, 1986. 315 p.

OLIVEIRA, S. L. **Avaliação da casca de café melosa em rações para suínos em terminação**. 2001. 74 p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

OST, P. R. **Energia metabolizável verdadeira e aminoácidos digestíveis de alguns alimentos, determinados com galos adultos e por equações de predição**. 2004. 181 p. Tese (Doutorado em Zootecnia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PANSHIN, A. J. **Textbook of wood technology**. New York: MacGraw-Hill, 1964. v. 1, 643 p.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. 964 p.

RACHID, R.; BIANCHI, M. L.; BRUM, S. S.; CÂNDIDO, M. E. Caracterização do tecido vegetal da mamona (*Ricinus communis*) para produção de novos materiais. In: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 21., 2007, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia: SBQ, 2007. 1 CD-ROM.

ROWELL, R. M. Chemical modification of wood: a review. **Commonwealth Forestry Bureau**, Oxford, England, v. 6, n. 12, p. 363-382, 1983.

ROWELL, R. M. Chemical modification of nonwood lignocellulosic. In: HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: M. Dekker, 1996. chap. 2, p. 35-96.

ROWLAND, S. P.; BERTONIERE, N. R. Chemical methods of studying supramolecular structure. In: NEVEL, T. P.; ZERONIAN, S. H. **Cellulose chemistry and its applications**. West Sussex, England: E. Horwood, 1985. chap. 2, p.112-125.

RUGGIERO, R.; MACHADO, A. E. H.; HOAREAU, W.; GARDRAT, C.; NOURMAMO, A.; GRELIERB, S.; CASTELLAN, A. Photodegradation of sugarcane bagasse fibers: influence of acetylation or grafting UV-Absorber and/or hindered nitroxide radical on their photostability. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 17, n. 4, p. 763-770, Aug. 2006.

RYDHOLM, S. A. **Pulping processes**. London: Interscience, 1965. 1269 p.

SATCHELL, D. P. N. An outline of acylation. **Quarterly Reviews, Chemical Society**, London, v. 17, n. 2, p. 160-203, 1963.

SCHANG, M. J. Valor nutritivo de ingredientes y racione para aves: energia disponible. **Revista Argentina de Produccion Animal**, Bueno Aires, v. 7, n. 6, p.599-608, jul. 1987.

SEGAL, L.; CREELY, J. I.; MARTIN JÚNIOR, A. E.; CONRAND, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 29, n. 10, p. 786-794, Oct. 1959.

SEVERINO, L. S.; MORAES, C. R. A.; FERREIRA, G. B.; CARDOSO, G. D.; GONDIM, T. M. S.; BELTRÃO, N. E. M.; VIRIATO, J. R. **Crescimento e produtividade da mamoneira sob fertilização química em região semi-árida**. Campina Grande: Embrapa - Algodão, 2005. 20 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 62).

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMES, E. O. Estudos cinéticos da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. **Anais...** Campinas: Agrener, 2000. 1 CD-ROM.

SIBBALD, I. R. A bioassay for true metabolizable energy in feedingstuffs. **Poultry Science**, Champing, v. 55, n. 1, p. 303-308, Jan. 1976.

SIBBALD, I. R.; MORSE, P. M. Effects of the nitrogen correction and feed intake on true metabolizable energy values. **Poultry Science**, Champing, v. 61, n.1, p. 138-142, Jan. 1982.

SIBBALD, I. R.; WOLYNETZ, M. S. Estimates of retained nitrogen used to correct estimates of bioavailable energy. **Poultry Science**, Champing, v. 64, n. 1, p. 1506-1513, Jan. 1985.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry, fundamentals and applications**. New York: Academic, 1981. 51 p.

SOEST, P. J. van. Development of a comprehensive system of feed analysis its application to forage. **Journal of Animal Science**, Champaign, v. 26, n.1, p.119-120, Jan. 1967.

SOUZA, O. **Aproveitamento de resíduos e subprodutos agropecuários pelos ruminantes**. Disponível em: <<http://www.cpatc.embrapa.br/index.php?idpagina=artigos&artigo=4049&showaquisicao=true>>. Acesso em: 03 nov. 2008.

SOUZA, S. P. L.; SILVA, J. F. M.; MATTOS, M. C. S. *N*-HALOSSACARINAS: reagentes úteis (e alternativos) em síntese orgânica **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 1061-1064, set./out. 2006.

SUN, F. X.; SUN, C. R.; SUN, X. J. Acetylation of rice straw with or without catalysts and characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, Pennsylvania, v. 50, n. 22, p. 6428-6433, Oct. 2002.

SUN, F. X.; SUN, C. R.; SUN, X. J. Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalysts under mild reaction conditions for the production of oil sorption- active materials. **Bioresource Technology**, Essex, Chelmsford, England, v. 95, n. 3, p. 343-350, Dec. 2004.

TAMANINI, C.; HAULY, M. C. O. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 25, n. 4, p. 315-330, 2004.

TIMELL, T. E. Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins. In: HON, D. N. S.; SHIRAISHI, N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: M. Dekker, 1996. chap. 2, p. 35-96.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: N. Reinold, 1991. 494 p.

VALADARES FILHO, S. C.; ROCHA JÚNIOR, V. R.; CAPELLE, E. R. **Tabelas brasileiras de composição de alimentos para bovinos**. Viçosa: UFV/DZO/DPI, 2002. 297 p.

VILELA, F. G.; PEREZ, J. R. O.; TEIXEIRA, J. C.; REIS, S. T. Uso da casca de café melosa em diferentes níveis na alimentação de novilhos confinados. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 25, n. 1, p. 198-205, jan./fev. 2001.

WOLYNETZ, M. N.; SIBBALD, I. R. Relationships between apparent and true metabolizable energy and the effects of a nitrogen correction. **Poultry Science**, Champaign, v. 63, n. 7, p. 1386-1399, July 1984.

XU, F.; JIANG, J. X.; SUN, R. C.; PENG, D. S. B.; SUN, J. X.; KENNEDY, J. F. Rapid esterification of wheat straw hemicelluloses induced by microwave irradiation. **Carbohydrate Polymers**, Beijing, v. 73, n. 4, p. 612-620, Sept. 2008.

ANEXO

1 Preparo de soluções

1.1 Preparo da solução FDN

Cerca de 18,61 g de EDTA, 6,81 g de borato de sódio hidratado e 400 mL de água foram colocados em um béquer de 1000 mL. O béquer foi levado ao aquecimento até a solubilização dos reagentes (solução 1). Durante o processo, 30 g de sulfato láurico de sódio anidro foram solubilizadas em 300 mL de água e, posteriormente, 10 mL metoxietanol foram adicionados à solução (solução 2). As soluções 1 e 2 foram colocadas em um balão volumétrico de 1000 mL e volume completado.

1.2 Preparo da solução FDA

Aproximadamente 20 g de brometo-cetil-trimetilamonia foram solubilizadas em 100 mL de solução 1 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico.

1.3 Preparo da solução indicadora

Aproximadamente, 0,5 g de vermelho de metila e 0,75 g de bromocresol foram solubilizados em 100 mL de etanol. Foram adicionados à solução 10 mL de tritrisol e 20 gotas de alaranjado de metila 0,1%. A solução foi colocada no balão volumétrico de 1L juntamente com 20 g de ácido bórico. Completou-se o volume com água.

2 Composição do OSoL (Pergaminho acetilado usando 0,2% de NBS)

TABELA 1A. Composição do OSoL.

	(%)
FDN	29,8
FDA	24,6
Fibra bruta	22,1
Proteína bruta	1,4