



Universidade Federal do Triângulo Mineiro – Uberaba – MG

Celson Pascoal Borges

Estudo do Processo Organosolv Aplicado ao Bagaço de Cana-de-
Açúcar para a Geração de Etanol de Segunda Geração

Uberaba
2018

Celson Pascoal Borges

Estudo do Processo Organosolv Aplicado ao Bagaço de Cana-de-
Açúcar para a Geração de Etanol de Segunda Geração

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado Profissional em Inovação
Tecnológica da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro como requisito parcial
para obtenção de título de Mestre

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Bacci da
Silva

Uberaba
2018

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

B731e Borges, Celson Pascoal
Estudo do processo organosolv aplicado ao bagaço de cana-de-
açúcar para a geração de etanol de segunda geração / Celson Pascoal
Borges. -- 2018.
76 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2018
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Bacci da Silva
Coorientadora: Profa. Dra. Mônica Hitomi Okura

1. Cana-de-açúcar - Derivados. 2. Biomassa. 3. Biocombustíveis. 4.
Álcool. 5. Planejamento da produção. I. Silva, Marcelo Bacci da. II.
Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 664.113

CELSON PASCOAL BORGES

ESTUDO DO PROCESSO ORGANOSOLV APLICADO AO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR PARA GERAÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA
GERAÇÃO

Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade Federal
do Triângulo Mineiro, como requisito para
obtenção do título de mestre.

Uberaba, 20 de março de 2018

Banca Examinadora:

Marcelo Bacci da Silva

Prof. Dr. Marcelo Bacci da Silva
Orientador – PMPIT – UFTM

Mônica Hitomi Okura

Prof. Dra. Mônica Hitomi Okura
Membro Titular – UFTM

David Maikel Fernandes

Prof. Dr. David Maikel Fernandes
Membro titular – UNIUBE

AGRADECIMENTOS

Saber que existem pessoas que dão suporte para os desafios, por si só é uma situação fantástica que devemos agradecer todos os dias. Por isso eu gostaria de dispor dos meus sinceros agradecimentos:

...à Lorena minha esposa, que fazendo chuva ou sol, se dispôs a me acompanhar nas viagens e ainda suportar os meus momentos ruins;

.... ao meu orientador Marcelo Bacci da Silva, pela paciência e ensinamentos;

.... ao meu pai Roldão, sua esposa Denise;

... à minha sogra Divina e meu sogro João;

.... aos meus irmãos Elson, Eliana, Lilian, Cinthia,

.... aos meus sobrinhos Letícia, Fernanda, Maria Clara, João Lucas;

.... aos meus afilhados Matheus, João Rafael, Camila, Isadora Valentina e Ana Maria;

.... aos meus cunhados Marco, Jaciara; Welington, Catarina, todos pelas alegrias e companheirismo;

.... à Maria de Fátima, Maria Aparecida, Dona Isa e Carlos pelos incentivos;

.... aos meus amigos, que não vou citar, pois são tantos que não caberiam nestas páginas;

.... aos meus colegas de trabalho Enzo e Amabile pela ajuda quando precisei;

.... à professora Monica Hitomi Okura pela presteza e disponibilização de recursos;

.... ao professor Luiz Pereira Ramos, pela generosidade em me receber em seu laboratório;

.... aos colegas do laboratório da UFPR, Douglas, Rafael, Fayver, Taylor, Vinícius e outros que generosamente me ensinaram em uma semana lições para a vida;

.... ao colega Victor que me ajudou muito nos experimentos no laboratório e contribuir com seu conhecimento;

.... aos meus colegas do mestrado Vany e Roberto, pelo auxílio nos trabalhos e estudos;

.... ao secretário Enio e a coordenação do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica;

.... à todas as pessoas que de alguma forma fizeram parte deste processo.

Muito obrigado

RESUMO

Variações de preços de combustíveis fósseis, aliada à sua possível escassez, tem proporcionado buscas por alternativas de produção de biocombustíveis gerados a partir de biomassa. Fibras lignocelulósicas do bagaço de cana-de-açúcar são compostas de celulose, hemicelulose e lignina. Três etapas são necessárias para se produzir o etanol de segunda geração desta biomassa: o pré-tratamento, a hidrólise enzimática e a fermentação. Os pré-tratamentos visam desagregar a matriz lignina-carboidrato e tornar acessível a celulose à sacarificação. A influência de três variáveis na etapa de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar foi investigada neste trabalho. Os catalisadores (ácido sulfúrico e ácido oxálico) representados por (X_1), os solventes (etanol e acetona) representados por (X_2) e os tempos de reação (30 e 90 minutos) representados por (X_3), foram avaliados através de planejamento fatorial 2^3 . O pré-tratamento Organosolv em bancada foi utilizado para verificar a eficiência de deslignificação, a solubilização da hemicelulose e celulose e produção de produtos de degradação. Resultados encontrados mostram influência significativa das variáveis estudadas, indicando possível otimização de processos para tratamento do bagaço de cana-de-açúcar. O catalizador ácido sulfúrico e o tempo de 90 minutos, foram significativos na deslignificação, fato que não foi observado em relação aos solventes acetona e etanol. A solubilização da hemicelulose foi melhor observada nos experimentos onde houve o emprego do catalizador ácido sulfúrico. Os solventes acetona e etanol, e tempo, não apresentaram solubilização da hemicelulose. A solubilização da celulose necessita de um modelo mais robusto de planejamento experimental para verificar as interações do processo. O catalizador ácido oxálico e o tempo de 90 minutos, apresentaram maior degradação do material lignocelulósico, acarretando produtos de degradação (ácido acético e furfural). As interações das variáveis foram significativas na concentração de glicose, tendo o melhor resultado com solvente etanol, o catalizador ácido sulfúrico e tempo 90 minutos.

Palavras-chave: Pré-tratamento, organosolv, biomassa, cana-de-açúcar, biocombustíveis, lignocelulósico, planejamento fatorial, etanol de segunda geração.

ABSTRACT

Too high a rise in fossil fuel prices, coupled with its possible shortage, has provided a search for alternative fuels, with an increase in the production and use of biofuels, which can be generated from biomass. The biomass fibers of sugarcane are lignocellulosic, that is, they are composed of cellulose, hemicelluloses and lignin and have a complex structure, which hinders the separation of their sugars. Biomass must then go through three stages to produce second-generation ethanol: pre-treatment, for the disassembly of fibers, enzymatic hydrolysis, the process in which enzymes "break" the sugars, and the fermentation, where these sugars are transformed into ethanol by yeast. Cellulose is one of the most interesting products and, when hydrolyzed, provides fraction rich in easily fermentable hexoses. However, it is protected by a barrier of lignin and hemicelluloses that hinders the action of microorganisms in their conversion to glucose monomers. The pretreatment steps, known as hydrolysis, aim to disintegrate the lignin-carbohydrate matrix and make the cellulose accessible to saccharification. Present work was developed, studying the influence of three variables in the stage of hydrolysis of the sugarcane bagasse by applying a factorial design 2^3 , where the catalyst (X1), the solvent (X2) and the reaction time (X3) were the variables investigated. Organosolv pretreatment was replicated on the workbench, verifying its efficiency in the delignification of the lignocellulosic material, structures present in the biomass. The results show a significant influence of the studied variables on the glucose removal and may indicate a possible route for improvements in the experimental procedures for treatment of bagasse. The sulfuric acid catalyst and time of 90 minutes were significant in the delignification, a fact that was not observed in relation to the acetone and ethanol solvents. The solubilization of hemicellulose was better observed in the experiments where the sulfuric acid catalyst was used. The solvents acetone and ethanol, and time, did not present solubilization of hemicellulose. The solubilization of the cellulose requires a more robust model of experimental planning to verify the interactions of the process. The catalyst oxalic acid and time of 90 minutes, presented greater degradation of the lignocellulosic material, causing degradation products (acetic acid and furfural). The highest concentration of glucose occurred when the solvent used was ethanol, the sulfuric acid as the catalyst and the longer reaction time.

Keywords: Pre-treatment, organosolv, biomass, sugarcane, biofuels, lignocellulosic, factorial planning, second generation ethanol

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AcA	Ácido acético
AcF	Ácido fórmico
AcS	Ácido sulfúrico
AcO	Ácido oxálico
AcV	Ácido levulínico
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
GA	Análise Gravimétrica
GEE	Gases de Efeito Estufa
HMF	Hidroximetilfurfural
Proálcool	Programa nacional do Alcool
PIB	Produto Interno Bruto
PMPMIT	Programa de Pós-graduação Profissional em Inovação Tecnológica
SBC	Bagaço de cana de açúcar
TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Polpa e Papel
TGA	Análise termogravimétrica
UFTM	Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Me	Acetona
NREL	National Renewable Energy Laboratory

LISTA DE SÍMBOLOS

m_1	Massa inicial de bagaço de cana-de-açúcar
m_2	Massa final de bagaço de cana-de-açúcar após o pré tratamento
%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
g	Gramas
pH	Potencial de hidrogênio
mol/L	Moléculas por litro de solução
T	Temperatura
t	Tonelada
mL	Mililitros
min	Minutos
US\$	Dólar americano
PIB	Produto Interno Bruto
NREL	National Renewable Energy Laboratory
Me	Acetona

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –Representação esquemática da estrutura lignocelulósica.	13
Figura 2 –Processamento de cana para produção conjunta de açúcar e etanol.	20
Figura 3 –Representação da parede celular de plantas superiores.	22
Figura 4 –Formação e cadeia linear da celulose.....	23
Figura 5 –Principais monossacarídeos que compõem a hemicelulose.	25
Figura 6 –Diferentes formas de lignina.....	26
Figura 7 –Representação esquemática dos efeitos dos pré-tratamentos em biomassa lignocelulósica.....	29
Figura 8 –Representação esquemática despolimerização.....	30
Figura 9 –Produtos de degradação.....	35
Figura 10 – Conjunto de peneiras e agitador para análise granulométrica.....	40
Figura 11 –Equipamento Shoxlet da UFPR.....	41
Figura 12 –Murfla da UFPR.....	42
Figura 13 –Experimento do pré-tratamento com o bagaço de cana-de-açúcar.	43
Figura 14 –Sólidos pré-tratados e licores filtrados.	44
Figura 15 –Espectrofotômetro.....	46
Figura 16 –Cartuchos de papel.....	47
Figura 17 – Moinho de trituração.....	47
Figura 18 – Tubos de ensaio utilizados nos ensaios e cadinhos prontos.....	48
Figura 19 –Equipamento para determinação do teor de umidade.....	48
Figura 20 –Equipamento para uso em banho Maria.	49
Figura 21 –Fracos de autoclave.....	49
Figura 22 –Autoclave.....	50
Figura 23 –Mufla.....	50
Figura 24 –Comparação bagaço de cana-de-açúcar por autor.....	52
Figura 25 –Retenção das frações por malha.....	53
Figura 26 –Resultado da análise granulométrica com o modelo GGS.....	54

LISTA DE FIGURAS (cont.)

Figura 27 –Rendimento e perda de massa por pré-tratamento.....	56
Figura 28 –Resultados obtidos nos pré-tratamentos.....	57
Figura 29 –Deslignificação e rendimento	59
Figura 30 –Diagrama de Pareto da deslignificação.....	60
Figura 31 – Rendimento e solubilização da hemicelulose.....	62
Figura 32 –Diagrama de Pareto da solubilização da hemicelulose.....	62
Figura 33 –Rendimento e solubilização da celulose	65
Figura 34 – Diagrama de Pareto da solubilização da Celulose.....	65
Figura 35 –Gráfico das médias dos produtos de degradação por pré-tratamento	67
Figura 36 –Diagrama de Pareto da soma dos produtos de degradação por pré-tratamento.....	67
Figura 37 –Gráfico da concentração de glicose no filtrado.	69
Figura 38 – Diagrama de Pareto da concentração de glicose nos filtrados dos pré-tratamentos.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da cana-de-açúcar.....	13
Tabela 2: Composição do bagaço de cana-de-açúcar padrão (CGEE).	22
Tabela 3: Níveis das 3 variáveis do planejamento 2 ³	37
Tabela 4: Matriz do Planejamento 2 ³	38
Tabela 5: Planejamento fatorial 2 ³ utilizado no experimento Organosolv	43
Tabela 6: Composição do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	51
Tabela 7: Comparação da composição do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	52
Tabela 8: Resultados da análise granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar	53
Tabela 9: Perda de massa e rendimentos após os pré-tratamentos	55
Tabela 10: Comparação do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> e após os pré-tratamentos.	57
Tabela 11: Comparação do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> e após os pré-tratamentos (Açúcares, produtos de degradação, extraíveis e cinzas).	58
Tabela 12: Deslignificação do material sólido pré-tratado.....	59
Tabela 13: Solubilização da hemicelulose do material sólido pré-tratado.....	61
Tabela 14: Solubilização da celulose do material sólido pré-tratado.....	64
Tabela 15: Produtos de Degradação Corrigidos pelo Rendimento.	66
Tabela 16: Resultados da Espectrometria..	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	JUSTIFICATIVA.....	14
3	OBJETIVO GERAL.....	16
3.1	Objetivos Específicos.....	16
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1	Cana-de-Açúcar	19
4.2	Bagaço de Cana-de-Açúcar	21
4.3	Celulose	23
4.4	Hemicelulose.....	24
4.5	Lignina.....	26
4.6	Extrativos	27
4.7	Etanol de Segunda Geração	27
4.8	Pré-Tratamentos	29
4.8.1	Pré-Tratamento Ácido.....	31
4.8.2	Pré-Tratamento Alcalino	31
4.8.3	Processo Organosolv	32
4.8.4	Pré-Tratamento Físico-Químico.....	32
4.8.5	Explosão a Vapor (SE)	33
4.8.6	Pré-Tratamento Biológico	33
4.8.7	Severidade dos Pré-Tratamentos.....	34
5	MATERIAIS E MÉTODOS	36
5.1	Processo Organosolv	36
5.2	Matéria Prima.....	36
5.3	Soluções Ácidas.....	37
5.4	Solventes	37
5.5	Método Experimental	37
5.6	Equipamentos	39
5.7	Material de Partida	40
5.8	Determinação do Teor de Umidade	41

5.9	Determinação dos Teores de Inorgânicos e Extrativos.....	41
5.10	Pré-Tratamento Proposto.....	42
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
6.1	Análise do Bagaço de Cana-de-açúcar in natura.....	51
6.1.1	Comparação da composição do bagaço de cana-de-açúcar in natura..	52
6.1.2	Análise Granulométrica	53
6.2	Análise do Bagaço de Cana-de-açúcar Pré-tratado.....	55
6.2.1	Perda de Massa e Rendimento	55
6.2.2	Quantificação dos Oligossacarídeos do Bagaço de Cana-de-Açúcar Pré-Tratado	56
6.2.3	Solubilização da lignina	58
6.2.4	Solubilização da hemicelulose.....	61
6.2.5	Solubilização da celulose	63
6.2.6	Produtos de degradação	66
6.3	Determinação da Concentração de Glicose no Filtrado.....	68
7	CONCLUSÕES.....	71
8	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

O racionamento de energia é um dos reflexos da crise financeira que afeta diversos países. Isso representa uma oportunidade para reorganizar o sistema energético, usando como base a eficiência, a maior participação das fontes renováveis e a descentralização de energia (AMATO, 2014).

Tendo em vista os cenários político, econômico e social, aliados a crescente demanda energética no país, faz-se necessário a busca por alternativas visando a sustentabilidade e o uso racional dos recursos. Baseado nesta premissa, foi criado o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), onde o álcool combustível ou etanol substituiria a gasolina, sendo este menos agressivo ao meio ambiente (BASSO, 2008).

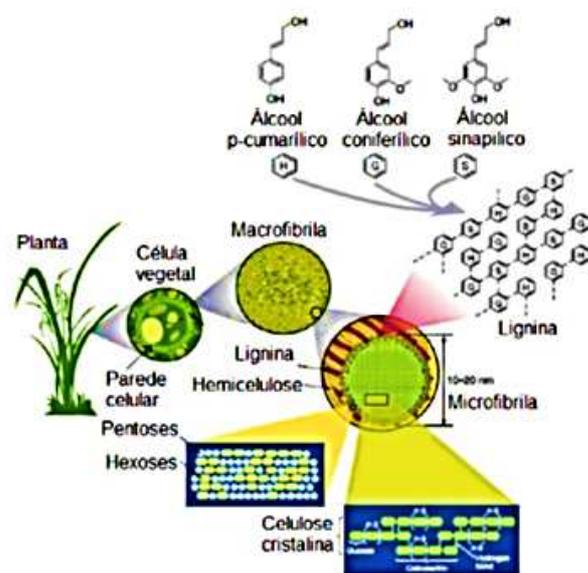
Neste contexto, uma das alternativas para a crise energética seria a produção de energia a partir de resíduos das indústrias, o que eleva o volume produzido de etanol. A produção de etanol utilizando resíduos de biomassa, como por exemplo bagaço de cana-de-açúcar, é conhecido na atualidade como etanol de segunda geração (2G) (RODRIGUES et al., 2012). A conversão de bagaço de cana-de-açúcar em etanol é, na realidade, a conversão de um resíduo lignocelulósico, sendo este um tema de grande interesse de pesquisadores na atualidade.

A biomassa lignocelulósica representa um recurso sustentável de baixo custo por ser um resíduo da produção de etanol tradicional; ela pode ser convertida em combustível e produtos químicos em escala industrial. Esta tecnologia reduz substancialmente os impactos do uso do petróleo. Matérias primas renováveis, são capazes de produzir novas moléculas e funcionalidades que hoje nas rotas químicas do petróleo são menos acessíveis ou totalmente inacessíveis (MUSSATTO 2016).

Contudo a utilização da biomassa lignocelulósica encontra um desafio essencial. Ainda falta um robusto e economicamente viável processo de fragmentação desta biomassa em seus constituintes (celulose, hemicelulose e lignina). Esta fragmentação pode ser alcançada quando a matéria prima lignocelulósica passa por um pré-tratamento. Este pré-tratamento hoje é foco de diversos estudos no sentido de maior eficiência de fragmentação (MUSSATTO, 2016).

Para um aperfeiçoamento da produção de etanol de segunda geração faz-se necessária a compreensão dos componentes da matéria-prima utilizada. O bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico não homogêneo, constituído por células esclerenquimáticas (fibras), células parenquimáticas (medula) e células epidérmicas (HENDRIKS; ZEEMAN, 2008). A Figura 1 representa um esquema da estrutura lignocelulósica (RUBIN, 2008).

Figura 1: Representação esquemática da estrutura lignocelulósica.



Fonte: Rubin (2008).

Os materiais lignocelulósicos são compostos de três tipos de polímeros associados: celulose, hemicelulose e lignina (REIN, 2016). Estes componentes estão distribuídos na cana-de-açúcar da seguinte forma, conforme a Tabela 1:

Tabela 1: Composição da cana-de-açúcar.

Componentes	Fração (% m/m)
Celulose	34,1 ± 1,2
Hemicelulose	29,6 ± 1,4
Lignina	19,4 ± 0,4
Cinzas	7,9 ± 1,1
Umidade	4,4 ± 0,1
Total	95,5 ± 4,3

Fonte: (CGEE, 2009)

Os passos para obtenção do etanol de segunda geração (2G) passam por um pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar para extração dos açúcares, seguido de um tratamento para a conversão da celulose em glicose, que será convertida em etanol pela fermentação. As melhorias nesse processo são necessárias, visando a otimização de dados experimentais para uma produção industrial em grande escala.

Dentre as tecnologias para o tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, o processo *Organosolv* tem sido considerado um dos mais promissores pelos pesquisadores (MESA et al., 2011). Este processo envolve o uso de organosolventes, um líquido orgânico (etanol, acetona), com adição de um agente catalisador (ácido ou base). Essa mistura hidrolisa parcialmente as ligações de lignina-carboidrato, resultando num resíduo sólido, composto principalmente pela celulose e hemicelulose. O processo *Organosolv* tem por objetivo a remoção da lignina do material lignocelulósico, mas grande parte dos açúcares são solubilizados por esse processo.

Considerando as informações descritas anteriormente, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo *Organosolv*, onde um planejamento fatorial 2^3 será empregado para análise de diferentes condições operacionais para avaliar o rendimento de glicose e a lignina residual no sólido.

2 JUSTIFICATIVA

No Brasil, o etanol vem ganhando espaço no mercado, por ser um combustível limpo e economicamente viável. O país se encontra na vanguarda por possuir uma grande fonte de biomassa para a produção do biocombustível, a cana-de-açúcar. A primeira etapa da produção despreza o uso do bagaço, porém recentemente foi descoberto que essa biomassa pode ser reaproveitada, o que deu origem a denominação de etanol de segunda geração (2G) (MORAES et al., 2014).

O grande desafio da atualidade é estudar novos processos de aproveitamento dos resíduos industriais, principalmente aqueles relacionados à produção de biomassa (RODRIGUES et al., 2012).

O uso dos resíduos de biomassa para gerar combustíveis, por exemplo, etanol, representa um grande desafio para a engenharia química e demais áreas

envolvidas (RODRIGUES et al., 2012). A otimização de procedimentos experimentais, feitos em escala laboratorial, poderá ser uma ferramenta de grande importância como fonte de informações para que se possam tomar decisões quanto à implantação ou não desse processo. Este trabalho é justificado, pois pode contribuir para a escolha de parâmetros que podem maximizar a produção energética, como o aumento do uso de etanol.

3 OBJETIVO GERAL

- Estudar o pré-tratamento para o bagaço de cana-de-açúcar através do processo *Organosolv*.

3.1 Objetivos Específicos

- Aplicar um planejamento fatorial 2^3 para analisar a influência de três variáveis no processo de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar:

- a) Tempo de reação
- b) Catalisador
- c) Solvente

- Quantificar as proporções de açúcares de interesse para a produção de biocombustíveis entre outros produtos que possam oferecer valor comercial;

- Comparar a composição do bagaço de cana-de-açúcar com a literatura.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A biomassa lignocelulósica representa um recurso sustentável de baixo custo por ser um resíduo da produção de etanol tradicional; ela pode ser convertida em combustível e produtos químicos em escala industrial (MESA et al., 2011).

Reduzindo substancialmente os impactos do uso do petróleo, matérias-primas renováveis são capazes de produzir novas moléculas e funcionalidades, que hoje nas rotas químicas do petróleo são menos acessíveis ou totalmente inacessíveis (MUSSATTO 2016).

Contudo, a utilização da biomassa lignocelulósica encontra um desafio na atualidade. Ainda falta um robusto e economicamente viável processo de fragmentação desta biomassa em seus constituintes (celulose, hemicelulose e lignina). Esta fragmentação pode ser alcançada quando matérias-primas lignocelulósicas são submetidas a um pré-tratamento. (MUSSATTO, 2016).

O mais importante passo para converter uma biomassa em produtos de maior valor agregado é a obtenção de pré-tratamentos eficientes. Durante a hidrólise enzimática, são necessários que os sólidos estejam altamente disponíveis, digeríveis, ressaltando o rendimento dos açúcares através de um pré-tratamento adequado. No decurso deste pré-tratamento são imperativas que sejam observadas e evitadas as formações de ácido acético e furfural que são alguns dos compostos inibidores de fermentação (MUSSATO, 2016).

Também se devem evitar a degradação dos açúcares, pentoses derivadas da hemicelulose, devido à perda de fontes de carbono. A possível conversão da lignina em produtos com maior valor agregado mostra-se também como uma das principais metas dos estágios de pré-tratamento (MUSSATO, 2016).

Em uma biorefinaria, os mais caros processos são os de pré-tratamentos. Isso faz com que sejam avaliados os custos efetivos, para minimizar a quantidade de calor, o gasto energético e os insumos químicos. Vários produtos podem ser obtidos através da biomassa, entretanto muitos destes não se mostram economicamente atrativos para desenvolver a cadeia produtiva (MUSSATO, 2016).

Um produto, para ser viável economicamente, precisa observar necessidades regionais e os possíveis impactos ambientais de sua produção e utilização. Produtos de alto valor agregado, provenientes de componentes de biomassa, pode ser uma boa alternativa de mercado. Essa cadeia produtiva, quando estiver bem

estabelecida, será muito importante para aumentar a competitividade econômica das biorefinarias, tendo um grande impacto em ganhos futuros para os biocombustíveis e para a indústria de biomassa (MUSSATTO, 2016).

O etanol, extraído da sacarose e de açúcares redutores do caldo da cana-de-açúcar, figura hoje como um importante recurso energético renovável já estabelecido em nosso país (MARQUES, 2006).

O maior produtor e exportador de açúcar do mundo é o Brasil. O país ainda configura como o segundo maior produtor mundial de etanol. Além do uso do caldo na produção do etanol, novas tecnologias vêm sendo aprimoradas para o uso da biomassa (bagaço), na produção de energia elétrica. A cadeia sucroenergética movimenta recursos que superam US\$100 bilhões, tendo um lucro de aproximadamente US\$40 bilhões, o que representou 2% do PIB na safra 2015/2016 (ECOLÓGICO, 2016).

Com estes números, as reduções de gases de efeito estufa (GEE) atingiram a marca de 300 milhões de toneladas entre maio/2003 até meados de 2015. Estima-se que até 2024 o setor produzira 18,8 GW médios, superando em quatro vezes a hidrelétrica de Belo Monte (ECOLÓGICO, 2016).

A produção Brasileira na Safra 2016/2017 foi de 27 bilhões de litros de etanol total. A produção de cana-de-açúcar nesta safra atingiu 651 milhões de toneladas (UNICA, 2018).

Mesmo com o uso do bagaço para produção de energia elétrica, usos mais nobres para esta biomassa de excelente qualidade devem ser explorados. Estudos de operação combinada da produção do etanol com o etanol de segunda geração se mostram promissores em relação aos custos e impactos ambientais (CGEE, 2009).

Os processos de limpeza e preparo (diminuição através de facas rotativas niveladoras e desfibramento por meio de martelos) e extração do caldo de cana (por meio de ternos de moagem ou de difusores) tem como resíduos o bagaço de cana-de-açúcar. Devido a diferenças morfológicas, corte, e processos industriais, essa biomassa não é homogênea (CGEE, 2009).

O potencial uso da biomassa do bagaço de cana-de-açúcar, considerando uma tecnologia mediana, é de 69,1 litros de etanol por tonelada de bagaço. Otimizações efetuadas em tais processos, devem elevar a produção para cerca de 94 litros de etanol por tonelada de bagaço (CGEE, 2009).

Como relatado pela maior parte dos autores, os processos de pré-tratamento

são os processos mais onerosos da produção do etanol de segunda geração. Em revisão aos cenários apresentados, ainda existem lacunas a serem preenchidas na obtenção do etanol de segunda geração. Os materiais lignocelulósicos apresentam uma estrutura cristalina, que não oferece oportunidade para a ação efetiva das enzimas. As tecnologias para a produção ainda são caras e não são atrativas do ponto de vista prático, exigem grandes quantidades de energia e insumos.

4.1 Cana-de-Açúcar

A (*Saccharum sp*) conhecida popularmente como cana-de-açúcar é classificada da seguinte forma: Divisão – *Magnoliophyta*; Classe – *Liliopsida*; Ordem – *Graminales*; Família – *Poaceae*; Gênero – *Saccharum*; Espécies – *Saccharumofficianarum*, *Saccharumspontaneum*, *Saccharumsinensis*, *Saccharumbarbiri* e *Saccharumrobustum* (SILVA; SILVA, 2012).

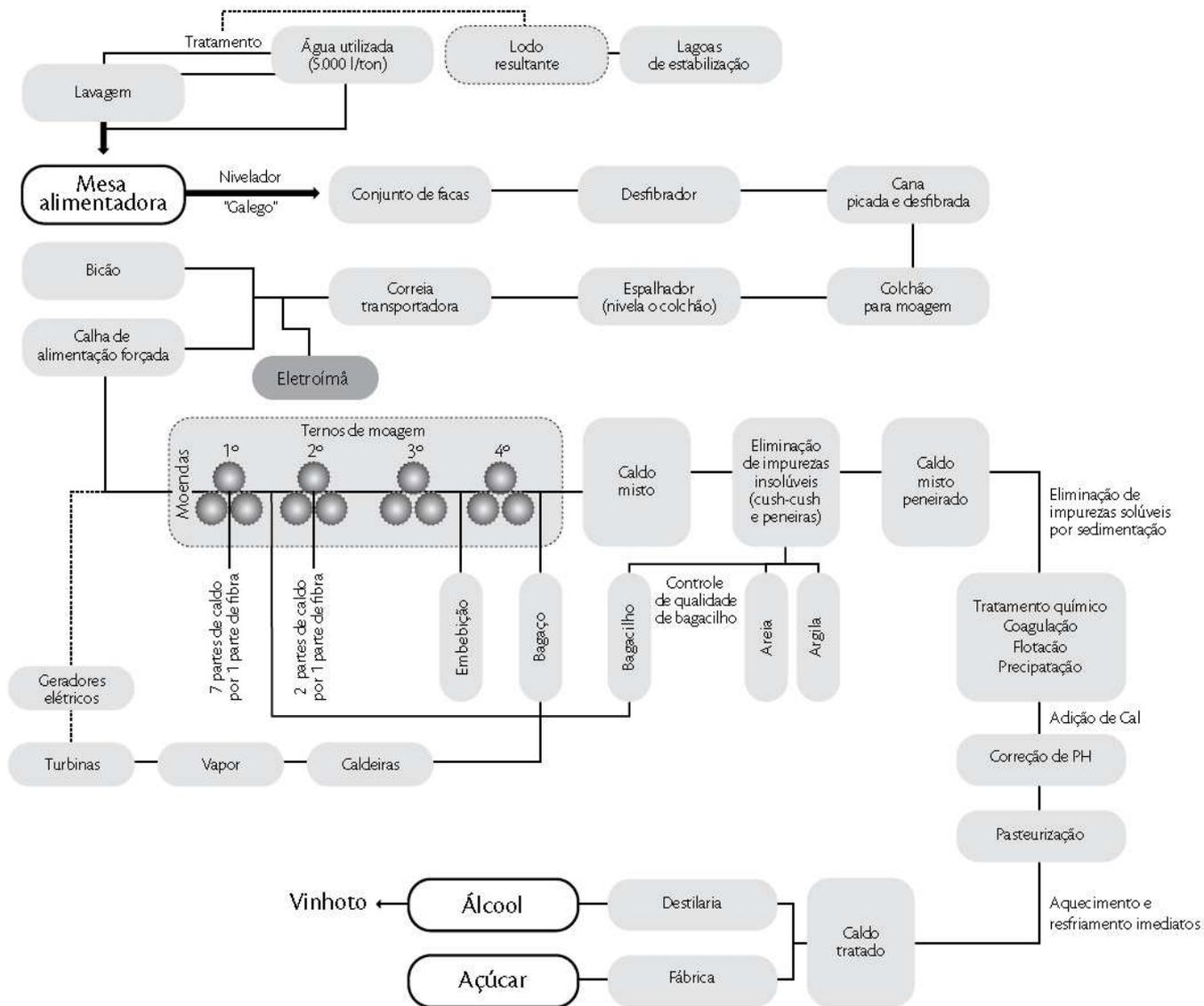
A cana-de-açúcar é da ordem das gramíneas. Tem colmos formando o caule, parte aérea típico das gramíneas. Apresenta folhas, inflorescências e frutos, em parte subterrânea, é formada por raízes e rizomas. Rizomas são bastões com abundante reserva nutritiva, apresentando nós e entrenós de crescimento horizontal (SILVA; SILVA, 2012).

As estimativas para a safra 2017/18 mostram um possível decréscimo de 3,4% na área de cultivo em relação à safra 2016/17. No total, as estimativas são de 8,7 milhões de hectares destinados a indústria sucroalcooleira na safra 2017/18. O estado de São Paulo tem a maior área plantada, cerca de 4,5 milhões de hectares (CONAB, 2018).

Para a safra 2017/18 a estimativa é que sejam processadas 635,6 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, representando um decréscimo de 3,3% referente à safra 2016/17 que foram de 657,2 milhões de toneladas processadas (CONAB, 2018).

O processo de produção de açúcar e álcool obedece a uma sequência ótima de fases, ilustrada na Figura 2. Cultivo e fornecimento para a indústria da matéria-prima; gestão dos insumos, resíduos, subprodutos e logística de produção de açúcar e ou álcool (SILVA; SILVA, 2012).

Figura 2 – Processamento de cana-de-açúcar para produção conjunta de açúcar e etanol.



Fonte: (CGEE, 2009);

Os percentuais do total da produção de cana-de-açúcar destinados a produção de açúcar estão estimados para a safra 2017/18 em 47,1%, e para a produção de etanol, os 52,9% restantes. Isso se traduz nos números de 39,5 milhões de toneladas de açúcar e 27 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2018).

4.2 Bagaço de Cana-de-Açúcar

O bagaço é um resíduo da extração do caldo da cana-de-açúcar, que apresenta na sua constituição açúcares polimerizados, lignina e compostos inorgânicos. Considerado uma biomassa lignocelulósica, estruturalmente é composto por celulose, hemicelulose e lignina. A maior parte deste resíduo é consumida nas usinas de açúcar e álcool para fornecimento de energia em ciclos de cogeração (VIANA et al., 2012).

Extraído o caldo, o bagaço tem constituição de 46% de fibra, 50% de água e 4% de sólidos dissolvidos. Utilizado nas caldeiras, o excedente é armazenado em pátios de estocagem. As quantidades de bagaço produzidas variam de 240kg a 280kg por tonelada de cana moída, constituindo-se no combustível para as caldeiras das usinas. As sobras variam entre 0 a 10%, destinadas a estocagem em pátios (CGEE, 2009).

A partir de 2004, o governo brasileiro instituiu leilões de oferta de energia e a participação do setor sucroalcooleiro tornou-se mais efetiva. A energia gerada pelo bagaço também entrou nestes leilões. Em 2016, 43,5% da energia ofertada no Brasil foi produzida através de fontes renováveis, deste percentual, 17,5% foi participação da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar (EPE, 2017).

As cinzas geradas nas caldeiras apresentam potencial, destacando-se sua utilização como agregado para a confecção de blocos de concreto. Este agregado melhora as propriedades de resistência à compressão, absorção e abrasão do concreto (LOPES et al., 2013; ANDRADE, 2014; MARTINS; ALTOÉ, 2015).

O bagaço de cana-de-açúcar pode ser usado ainda como complemento fibroso na dieta de bovinos, reduzindo a disponibilidade deste resíduo no ambiente. Polpas branqueadas e cozidas de bagaço de cana-de-açúcar se apresentaram com potencial para a produção de papéis de imprimir e escrever (LOPES et al., 2013; ANDRADE, 2014; MARTINS; ALTOÉ, 2015).

Diferenças morfológicas de corte e processos industriais fazem com que o bagaço de cana-de-açúcar não seja um material homogêneo. Predominantemente, o bagaço de cana-de-açúcar apresenta composição holocelulósica, fibras da parede celular (celulose – parede propriamente dita e hemicelulose – preenchimento dos espaços), seguida de lignina que mantém estas fibras juntas (Figura 3).

Com compilações dos resultados de autores distintos, obtém-se um bagaço

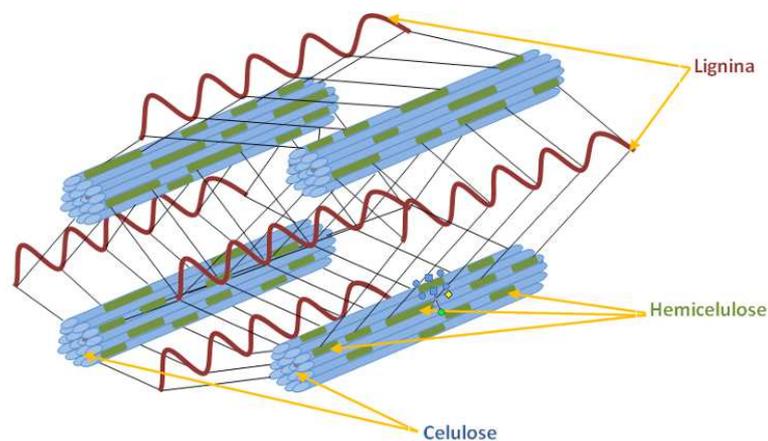
padrão, com composição química capaz de avaliar o potencial aproveitamento conforme a Tabela 2 (CGEE, 2009):

Tabela 2: Composição do bagaço de cana-de-açúcar padrão (CGEE).

Bagaço de cana-de-açúcar padrão	
Componentes	% (m/m)
Glicose	19,5
Xilose	10,5
Arabinose	1,5
Galactose	0,55
Lignina	9,91
Organossolúveis	2,7
Açúcares redutores	1,85
Ácidos Urônicos	1,91
Cinzas	1,6
Umidade	50
Hexoses totais	20,04
Pentoses totais	12

Fonte: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), 2009.

Figura 3: Representação da parede celular de plantas superiores.



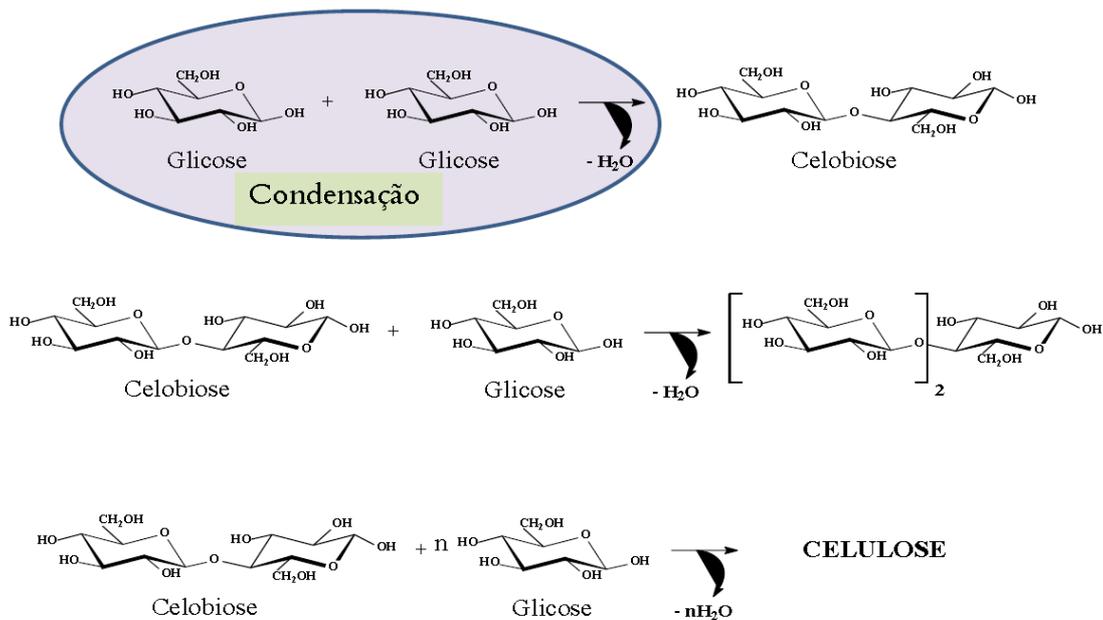
Fonte: Do autor.

4.3 Celulose

A celulose é a fibra estrutural encontrada em maior quantidade nas plantas, sendo o biopolímero em maior profusão no planeta. É um homopolissacarídeo de cadeia longa não ramificada, formada por monômeros de glicose, insolúvel na maior parte dos solventes (KLOCK, 2017).

Estes monômeros estão ligados entre si por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicas, formando subunidades de celobiose consecutivas de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Figura 4) (KLOCK, 2017).

Figura 4: Formação e cadeia linear da celulose.



Fonte: Klock (2017).

A celulose apresenta graus de polimerização diferentes, diretamente relacionados com a espécie da planta e a espessura da parede celular. Em plantas superiores, plantas que possuem vasos condutores de seiva, a celulose se une em cadeias através de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares entre os grupos hidroxila e em ligações de van Der Waals, formando microfibrilas de 3 a 5 nm de diâmetro (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015).

Alguns modelos indicam que a celulose é sintetizada em múltiplas unidades, no complexo enzimático Roseta na membrana plasmática da célula vegetal, onde

cada unidade polimeriza, secreta, alinha e possivelmente cristaliza as cadeias celulósicas em fibrilas (KLOCK, 2017);

Aproximadamente 2/3 da celulose disposta nas microfibrilas se expressam em zonas cristalinas, bastante ordenadas e estabilizadas pelas ligações de hidrogênio. Estas celuloses das regiões cristalinas são denominadas tipo I ($I\alpha$ e $I\beta$). O restante 1/3 da celulose das microfibrilas, se apresentam em zonas amorfas, onde o arranjo é desorganizado. Estas áreas cristalinas e amorfas se sucedem pela extensão das microfibrilas (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015);

A hidrólise da celulose é dificultada onde as fibrilas apresentam maior grau de cristalinidade, estando assim menos suscetíveis ao ataque das enzimas celulolíticas. A zona amorfa apresenta regiões com maior suscetibilidade ao ataque das enzimas celulolíticas (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015);

As microfibrilas estão ainda dispostas em ligações de hidrogênio com a hemicelulose em estruturas maiores denominadas macrofibrilas de 50 a 250nm de diâmetro. As macrofibrilas encontram-se ordenadas em uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina. Interações intramoleculares de celulose, hemicelulose e lignina determinam a resistência da celulose. Interações intermoleculares destas macromoléculas determinam a resistência da fibra vegetal (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015);

Devido a diferenças morfológicas de corte e processos industriais este percentual pode apresentar variações (CGEE, 2009);

4.4 Hemicelulose

As hemiceluloses são biopolímeros, que após a celulose, apresentam maior quantidade na parede celular das plantas. São heteropolissacarídeos que variam sua composição de acordo com o tecido e a espécie vegetal. Podem ser formadas por um grande número de monossacarídeos variando de pentoses (xilose, arabinose), hexoses (manose, glicose, galactose) ácidos orgânicos, e incluem xiloglucanos, xilanas, manose, glucomanose e $\beta(1\rightarrow3,1\rightarrow4)$ glucanas altamente ramificados (Figura 5) (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015).

Juntamente com a lignina, constituem a matriz amorfa das macrofibrilas, revestindo as microfibrilas de celulose, que estão ligadas por ligações covalentes.

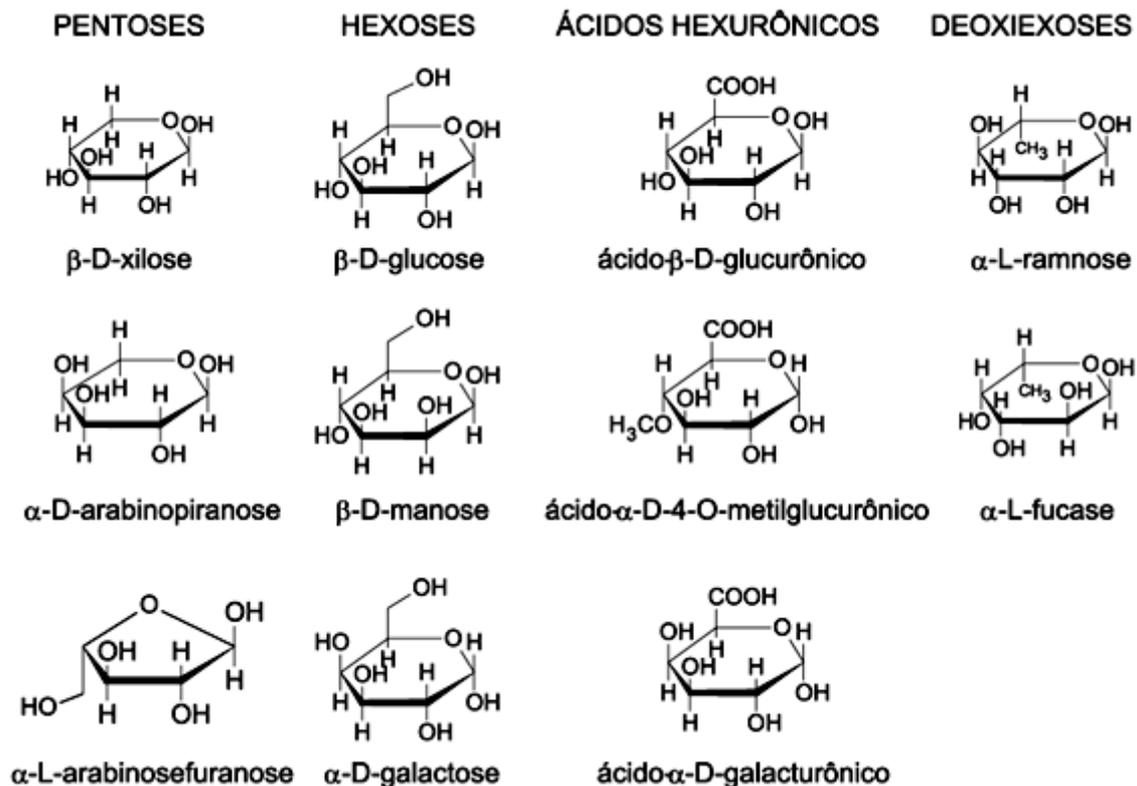
Estruturalmente se apresentam (principalmente pela ligação α -benzil éter). Este sistema é o responsável por dar rigidez das plantas. (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015).

Madeiras duras, em geral, apresentam em maior quantidade hemiceluloses do tipo O-acetil-4-O-metilglucurona- β -D-xilanas. Nas resinosas, a maior parte das hemiceluloses são galactoglucomananas acetiladas e nas gramíneas a maior parte das hemiceluloses é do tipo arabinoxilanas. (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015).

A hemicelulose é um componente de grande interesse para as biorefinarias na produção de biopolímeros catiônicos, hidrogéis, entre outros (MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016).

O bagaço de cana apresenta cerca de 30% hemicelulose de fórmula molecular $(C_5H_8O_4)_n$, que após hidrólise, é decomposto em xilose, arabinose, ácido urônico e furfural. Devido a diferenças morfológicas de corte e processos industriais este percentual pode apresentar variações (Figura 5) (CGEE, 2009).

Figura 5: Principais monossacarídeos que compõem a hemicelulose.



Fonte: Moraes, Nascimento e Melo (2005).

4.5 Lignina

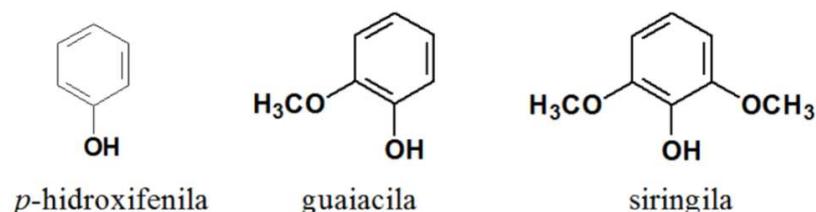
A lignina é composta por macromoléculas, presentes em maior quantidade na parede celular das plantas. Tem fórmula molecular $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$. São biopolímeros complexos e reticulados, formados por fenilpropanóides constituídos durante o arranjo da parede celular das plantas (ZHANG et al., 2012).

O bagaço de cana apresenta cerca de 30% de lignina. Devido a diferenças morfológicas de corte e processos industriais este percentual pode apresentar variações (CGEE, 2009).

É importante no transporte de água, nutrientes e metabólitos. Juntamente com a celulose e a hemicelulose, protege os tecidos vegetais contra o ataque de micro-organismos oferecendo resistência mecânica contra impacto, compressão, quebra e também protegendo do estresse oxidativo. Faz parte da matriz amorfa da parede, ligada de forma covalente aos outros polissacarídeos, realizando um enclausuramento destas frações, dificultando o acesso à hidrólise. É um heteropolímero amorfo formado por fenilpropanos de três diferentes unidades precursoras: álcool *p*-cumarílico (*p*-hidroxifenil), álcool coferílico (guaiacil) e álcool sinapílico (siringil). A lignina é insolúvel em água e é opticamente inativa, consequentemente de difícil degradação. É o principal responsável pela recalcitrância (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016).

A lignina varia em sua composição e estrutura conforme a origem e o tipo de biomassa. Coníferas, madeiras macias, têm uma alta predominância de lignina na forma de guaiacil. Madeiras mais duras apresentam guaiacil e siringil predominantemente. As gramíneas, que é o caso do bagaço de cana-de-açúcar é comumente formada pelos três derivados (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016).

Figura 6: Diferentes formas de lignina.



Fonte: Benini (2015).

4.6 Extrativos

Compostos intermediários do metabolismo dos vegetais, com baixo peso molecular, os extrativos proporcionam reserva energética e proteção contra-ataques externos de microrganismos e insetos. Podem determinar a cor, sabor e propriedades abrasivas do material lignocelulósico. Não são componentes diretos da parede celular (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016).

Estes compostos podem ser inibitórios nos processos de conversão da biomassa e são extraídos do material lignocelulósico através de solventes orgânicos e/ou aquosos. Classificados como extrativos, estão as ceras, gorduras, resinas, taninos, gomas, clorofila, terpenos e uma variedade de substâncias fenólicas, entre outras (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016).

4.7 Etanol de Segunda Geração

O etanol de segunda geração (2G), ou celulósico, é o etanol produzido através do uso dos carboidratos que compõem a biomassa lignocelulósica, por fermentação alcoólica (MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016).

Ainda existe a barreira da fermentação de algumas pentoses, açúcares com cinco carbonos derivados da hemicelulose, que exigem microrganismos específicos não comuns a produção de etanol de primeira geração. Os pré-tratamentos são vias muito importantes para obtenção do etanol de segunda geração, são os processos mais caros e representam 40% dos custos de produção (MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016).

Além disto, o país acumula grande expertise na produção do etanol de primeira geração a partir da cana-de-açúcar.

Com uma indústria sucroalcooleira completamente estabelecida e com grande disponibilidade de resíduos lignocelulósico de baixo custo, a produção de etanol de segunda geração torna o processo interessante do ponto de vista econômico. Além disto, o país acumula grande expertise na produção do etanol de primeira geração a partir da cana-de-açúcar (CGEE, 2017).

Integrar as duas gerações do etanol pode significar uma opção totalmente renovável de energia, podendo reduzir consideravelmente o uso de combustíveis

fósseis em todas as suas utilizações, mitigando as emissões de gases de efeito estufa GEE (CGEE, 2017).

Outro impacto positivo se expressa na redução de áreas plantadas complementando a produção de alimentos. Hoje já estão sendo realizados estudos genéticos com novas variedades de cana-de-açúcar que produzem maior quantidade de biomassa. Através do ciclo do etanol de segunda geração, estima-se que as reduções das emissões de gases de efeito estufa GEE superem a 100% reduzindo áreas plantadas. Nesta perspectiva, o uso destes biocombustíveis, não só eliminariam as emissões de combustíveis fósseis, mas também durante a sua produção poderiam gerar excedentes de energia elétrica nas usinas, que mitigariam emissões do setor elétrico (CGEE, 2017).

Os custos para a produção do etanol de segunda geração ainda são altos quando comparado com o de primeira geração. Estima-se que para produzir 1 litro de etanol de segunda geração o custo é de R\$ 1,50 enquanto o etanol de primeira geração tem o custo de aproximadamente, R\$ 1,15 (números de junho 2014). Entretanto, estudos avaliam que até 2025 o valor de produção de um litro de etanol de segunda geração poderá cair para R\$ 0,75, podendo chegar, até 2030, a R\$ 0,52 (CGEE, 2017).

No Brasil, país de dimensões continentais, a utilização da biomassa resultante da agroindústria em biorefinarias é um caminho extremamente importante. A atenção deve ser focada na utilização da biomassa em todo seu potencial em ciclos de coprodução paralelos aos processos agroindustriais completamente estabelecidos. A indústria sucroalcooleira é um grande exemplo deste potencial, tendo a o bagaço de cana-de-açúcar resíduo da produção de açúcar e etanol de primeira geração, uma excelente fonte de biomassa lignocelulósica para produção de biorefinados e etanol de segunda geração (MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016);

4.8 Pré-Tratamentos

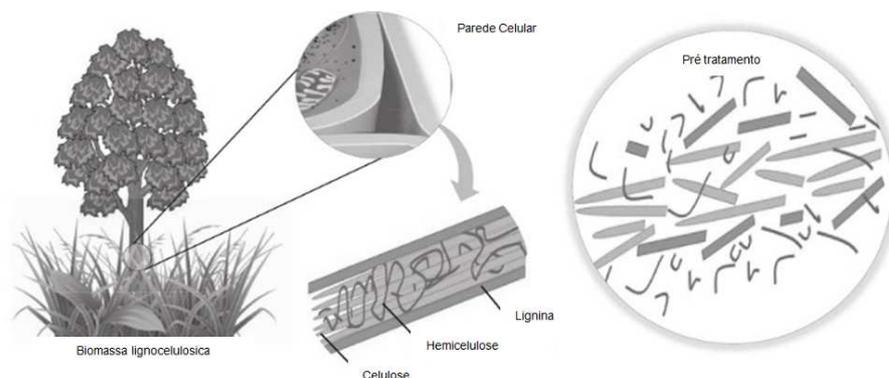
Os materiais lignocelulósicos são de baixo custo e possuem altas quantidades de polissacarídeos. Estes se mostram como uma excelente matéria-prima para a produção de biocombustíveis e produtos químicos biorefinados. Entretanto, a elevada cristalinidade da celulose, faz com que a hidrólise enzimática seja ineficiente (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016).

A cristalinidade da celulose é exercida pela lignina e a hemicelulose, diminuindo a superfície de contato da celulose. Outro fator que também reduz a hidrólise enzimática é o fato da hemicelulose apresentar pentoses, açúcares com cadeias de cinco carbonos que exigem microrganismos específicos não comuns a produção de etanol de primeira geração (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016).

As técnicas de pré-tratamentos e processos de fracionamento, são considerados os passos mais importantes para superar a cristalinidade destas biomassas (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016).

O objetivo do pré-tratamento é deixar a celulose mais suscetível à hidrólise enzimática, aumentando a velocidade da reação e os rendimentos. Estes devem reduzir a cristalinidade do material, promovendo a remoção da lignina e hemicelulose, aumentando a superfície de contato das enzimas com a celulose como mostrado na figura 7 (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015; MUSSATTO, 2016).

Figura 7: Representação esquemática dos efeitos dos pré-tratamentos em biomassa lignocelulósica.



Fonte: MUSSATTO (2016) adaptado.

Várias técnicas de pré-tratamentos estão sendo estudadas e desenvolvidas para modificar a estrutura química do material lignocelulósico, procurando melhorar a eficiência da separação da hemicelulose e lignina da fração celulósica, sem promover a degradação dos açúcares (Figura 8) (MUSSATTO, 2016).

Segundo Mussatto (2016), um pré-tratamento economicamente viável deve apresentar:

1. Desconstrução das moléculas tridimensionais da biomassa lignocelulósica, modificando o grau de polimerização e diminuindo a cristalinidade da celulose;
2. Aumentar a área de superfície e a porosidade do material;
3. Aumentar a digestibilidade dos sólidos pré-tratados e promover aumento do rendimento dos açúcares fermentescíveis após a hidrólise (conversões ideais da celulose estão acima de 90%);
4. Evitar a formação de inibidores da fermentação (ácido acético da hemicelulose, furfural e hidroximetilfurfural da degradação dos açúcares e compostos fenólicos da degradação da lignina);
5. Permitir a recuperação da hemicelulose e da lignina após o processo para o uso em produção de compostos de valor agregado;
6. Reduzir demandas de lavagens e neutralizações;
7. Aperfeiçoar o uso de energia, produtos químicos e água, com reatores de tamanho razoável e de baixo custo.

Os pré-tratamentos podem ser classificados em quatro categorias: Físicos, químicos, físico-químicos e biológicos (MUSSATTO, 2016).

Figura 8: Representação esquemática despolimerização.



Fonte: Do autor (2017).

Métodos físicos de pré-tratamentos são os que envolvem adição de energia (vapor, ação mecânica, radiação, micro-ondas entre outros). Tem como objetivo a redução no tamanho de partícula e aumento de área superficial ao ataque enzimático. Podem ser realizados através de moagem, trituração e esmerilhamento, irradiação (ultrassom ou radiação ionizante), exposição ao vapor entre outras alternativas de redução das partículas da biomassa lignocelulósica. São pré-tratamentos que usam grandes quantidades de energia, não deslignificam o material e não aumentam a taxa de conversão dos açúcares (ZHANG et al., 2012; MUSSATTO, 2016).

Métodos químicos de pré-tratamentos são os que envolvem reagentes (ácidos, bases, reagentes oxidantes, solventes orgânicos, líquidos iônicos ou a combinação destes) que realizam o fracionamento do material lignocelulósico. Dentre estes, se destacam os pré-tratamentos ácidos e básicos (RESENDE, 2016).

4.8.1 Pré-Tratamento Ácido

Os pré-tratamentos ácidos são muito estudados e utilizados por apresentarem resultados satisfatórios. Apresentam uma alta eficiência na recuperação de açúcares fermentáveis. Por outro lado, pode ocorrer a formação de subprodutos inibidores dos processos fermentativos como o ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural. Para evitar a formação destes inibidores, as temperaturas menores que 120°C são indicadas. São mais utilizados os ácidos: sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4) entre outros (RESENDE, 2016);

Este pré-tratamento pode alcançar altas taxas na hidrólise da celulose, sendo quase 100% da hemicelulose hidrolisada. A partir da hemicelulose, os ácidos diluídos proporcionam a produção de monossacarídeos e são indicados por evitar a corrosão dos reatores (RESENDE, 2016).

4.8.2 Pré-Tratamento Alcalino

O pré-tratamento alcalino proporciona o amolecimento e solubilização da lignina, possibilitando que hemicelulose e a celulose estejam mais acessíveis aos processos de hidrólise. Ocorre um inchaço nas fibras que interferem nas ligações da

hemicelulose e celulose, aumentando assim a porosidade do material lignocelulósico. São mais utilizados os seguintes compostos alcalinos: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e amônia. Pode ocorrer a absorção dos compostos alcalinos pela a biomassa formando inibidores da fermentação (RESENDE, 2016).

4.8.3 Processo Organosolv

O processo Organosolv pode ter variações em seus parâmetros de temperatura, tempo de reação, solvente, porcentagem de solvente, catalisador e porcentagem de catalisador. Temperaturas ótimas estão descritas entre 180°C a 210°C. Tempos de reação apresentaram bons resultados entre 20 a 90 minutos. (MESA 2011, AMENDOLA 2012, WILDSCHUT 2013, ZHANG 2014, SIDIRAS 2015, ASADI 2016);

São usados solventes, (etanol, acetona, 1,4-butanodiol, metanol, dietileno glicol) em concentrações de 20 a 75% em solução aquosa e catalisadores (ácidos, ácido sulfúrico, ácido acético ou outros ácidos), de 1 a 5% da mistura (MESA 2011, AMENDOLA 2012, WILDSCHUT 2013, ZHANG 2014, SIDIRAS 2015, ASADI 2016);

O pré-tratamento Organosolv, tem como resultado de 63 a 84% de deslignificação do bagaço tratado, e até 86% de glicoses enzimáticas (WILDSCHUT 2013).

4.8.4 Pré-Tratamento Físico-Químico

Os pré-tratamentos físico-químicos utilizam agentes químicos como: ácidos, bases, reagentes oxidantes, solventes orgânicos, líquidos iônicos ou a combinação destes, juntamente com processos físicos tais como: vapor, ação mecânica, radiação, micro-ondas entre outros. Com o objetivo de aumentar a superfície de contato do material lignocelulósico facilitando a ação enzimática e hidrolisar a biomassa (RESENDE, 2016).

4.8.5 Explosão a Vapor

O pré-tratamento explosão a vapor utiliza vapor em elevadas temperaturas (190 °C a 240 °C) e pressões (20 bar a 50 bar) em tempos de 3 a 20 minutos, subsequente a uma descompressão rápida que fraciona a estrutura do material fibroso. Este processo faz com que o material apresente uma maior superfície de contato, facilitando a ação enzimática. Produzem compostos inibitórios para os processos fermentativos (ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural) devido às altas temperaturas e pressão (RESENDE, 2016).

4.8.6 Pré-Tratamento Biológico

O pré-tratamento biológico realiza a degradação seletiva da lignina e da hemicelulose, mantendo a fração celulósica através do emprego de microrganismos. Este processo faz com que o material fique mais suscetível à hidrólise reduzindo o grau de polimerização de regiões cristalinas. Neste pré-tratamento a deslignificação ocorre de forma satisfatória, e a hemicelulose é muito hidrolisada. Várias cepas de microrganismos mediadas por uma série de pequenas moléculas estão envolvidas deixando o processo complexo. Fungos, bactérias ou enzimas produzidas por estes microrganismos, têm a capacidade de realizar a etapa (RESENDE, 2016).

São realizados em condições mais brandas quando comparados a outros pré-tratamentos. Demandam menores quantidades de energia, o que se reflete em menor degradação dos açúcares de interesse. Podem ocorrer problemas de contaminação dos microrganismos, além de apresentarem baixos rendimentos e necessitarem de tempos de residência elevados (RESENDE, 2016).

As determinações de lignina são de grande importância para melhorar a eficiência dos tratamentos. Os métodos de determinação da lignina não são totalmente satisfatórios. Estas determinações podem ser diretas ou indiretas (MARABEZI 2009).

As determinações de celulose e hemicelulose, após a hidrólise ácida, geram monômeros solúveis em água que são convertidos em ácido fórmico podendo ser quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência. A caracterização química de bagaço e palha de cana-de-açúcar é baseada em uma hidrólise ácida, realizada

em duas etapas, visando a fragmentação da biomassa em frações de mais fácil quantificação. A hidrólise ácida da celulose e da hemicelulose gera monômeros solúveis em água como a xilose, ácido acético, furfural, glicose e hidroximetilfurfural (HMF) que, por sua vez, pode ser convertido a ácido fórmico e são quantificados por meio de cromatografia líquida de alta eficiência. A lignina, por sua vez, é quantificada de dois diferentes modos: como lignina solúvel e insolúvel em meio ácido (ROCHA; NASCIMENTO, ROSSELL, 2014).

4.8.7 Severidade dos Pré-Tratamentos

O fator de severidade é uma medida da intensidade do pré-tratamento. É utilizado para confrontar, verificar e antever a solubilização dos componentes da biomassa durante o processo de pré-tratamento. Calcula-se este fator em função da temperatura do pré-tratamento, do tempo de residência (na temperatura constante) e uma temperatura de referência de 100°C (KIM 2018).

De acordo com Kim (2018), a severidade do pré-tratamento é um dos fatores, se não o fator principal para a criação dos inibidores da hidrólise enzimática. A severidade para o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar está diretamente envolvida na formação de produtos de degradação (Hidroximetilfurfural, furfural, ácido acético, ácido levulinico, ácido fórmico e fenóis). Estes por sua vez são os maiores responsáveis pelo retardamento da hidrólise enzimática conforme mostrado na Figura 9.

A severidade é calculada de acordo com a equação Eq. (2):

$$\text{Log}R_o = t \times \exp\left(\frac{T-100}{\omega}\right) \quad (2)$$

LogR_o : fator de severidade do pré tratamento

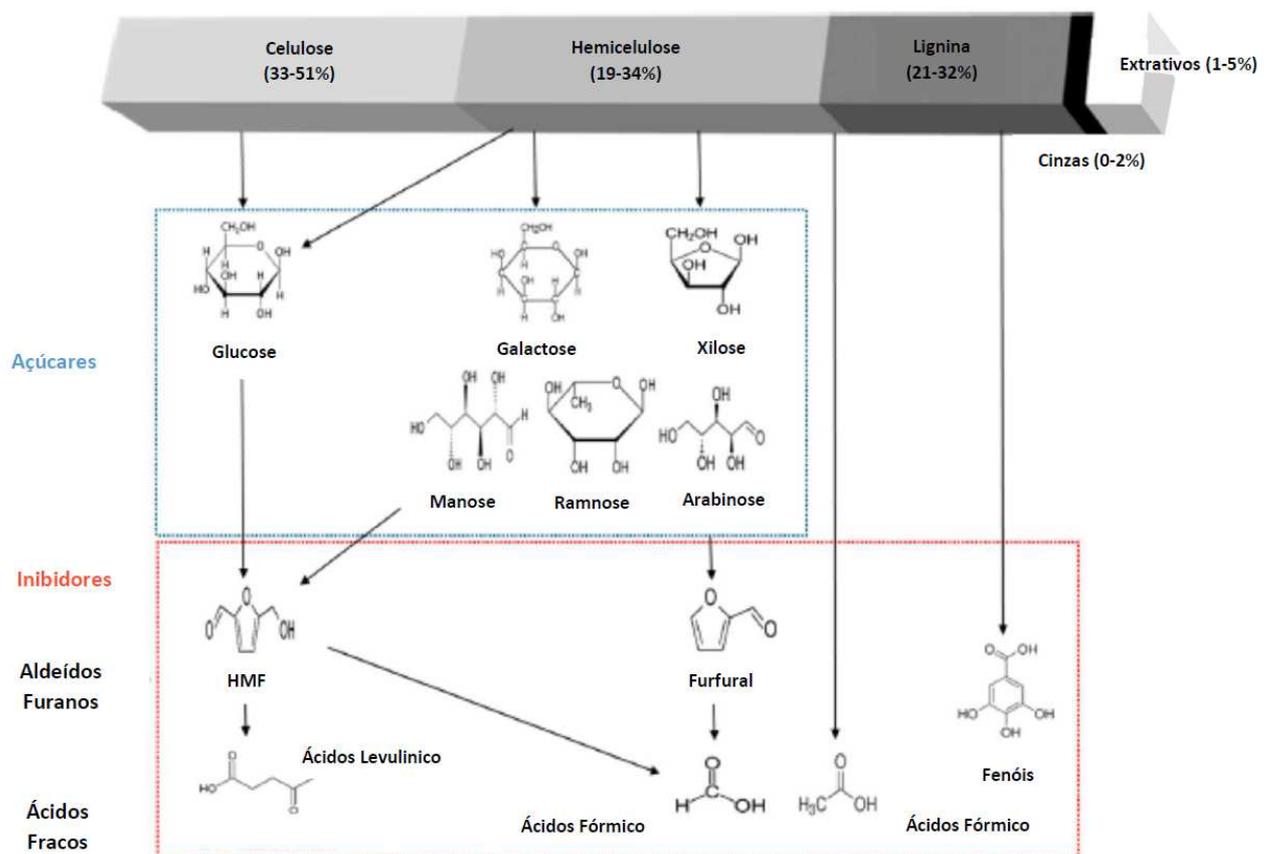
t : tempo de residência

T : temperatura do pré tratamento

ω : constante de energia de ativação (14,75)

Pré-tratamentos com fatores de severidade mais baixos ($\log R_0 = 3,83$), recuperam maiores quantidades de polissacarídeos e decompõem a priori a hemicelulose, esta produz inibidores em menores quantidades. Pré-tratamentos com fatores de severidade mais altos ($\log R_0 = 4,42$), produzem maiores quantidades de inibidores pelo fato de decompor a lignina em fenóis e a celulose em Hidroximetilfurfural (KIM, 2018).

Figura 9: Produtos de degradação.



Fonte: Kim (2018).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental do trabalho envolveu a observação e a aplicação de técnicas analíticas e foi desenvolvida no Laboratório de Bioprocessos - G2, localizado no Campus ICTE I da UFTM.

5.1 Processo Organosolv

O processo Organosolv apresenta variações dos parâmetros: temperatura, tempo de reação, solvente e catalisador. A temperatura utilizada nos testes foi 90°C. Esta é uma temperatura recomendada para o estudo, conforme descrito em Mesa et al. (2011). No processo Organosolv são comuns os seguintes solventes: etanol e acetona cujas concentrações podem variar de 20% a 70% (v/v) em solução aquosa e catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico e ácido oxálico. Esses mesmos solventes e catalisadores foram utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

5.2 Matéria Prima

Foi selecionada uma amostra do bagaço de cana-de-açúcar da variedade mais utilizada nas usinas sucroalcooleiras localizadas na região do Triângulo Mineiro.

Uma análise granulométrica foi realizada utilizando peneiras, cujas aberturas correspondem à escala Tyler, e que se encontram disponíveis para uso no Laboratório de Fenômenos de Transportes da UFTM. Os resultados encontrados nos testes foram ajustados por um Modelo de Análise Granulométrica para a determinação do diâmetro médio da amostra. Os materiais necessários para essa análise foram:

- a) Conjunto de peneiras Tyler;
- b) Agitador mecânico das peneiras;
- c) Balança analítica;
- d) Béquer;
- e) Moinho de facas.

5.3 Soluções Ácidas

Para a realização do trabalho, foram escolhidas soluções dos ácidos sulfúrico e oxálico, nas seguintes concentrações:

- a) Ácido Sulfúrico: Solução 0,5 mol/L;
- b) Ácido Oxálico: Solução 0,5 mol/L.

5.4 Solventes

Este trabalho utilizou as soluções PA de acetona e etanol, as quais se encontram disponíveis no Laboratório de Bioprocessos do ICTE I.

5.5 Método Experimental

Para o estudo da influência das variáveis no processo Organosolv, inicialmente realizou-se um planejamento experimental fatorial a dois níveis, do tipo 2^K , de acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010), onde K representa o número de variáveis do sistema a ser estudado, tomadas a 2 níveis ou valores cada, tendo como finalidade determinar quais variáveis selecionadas exercem significativa influência no processo Organosolv. Através deste planejamento experimental fatorial foram selecionadas 3 variáveis, tomadas a 2 níveis, sendo os níveis máximo (+) e mínimo (-). Portanto, para o desenvolvimento do trabalho, um planejamento fatorial 2^3 foi aplicado, onde as 3 variáveis a serem analisadas e seus respectivos valores de máximo (+) e de mínimo (-) são apresentados na Tabela 3:

Tabela 3: Níveis das 3 variáveis do planejamento 2^3 .

Variável	Valor máximo (+)	Valor mínimo (-)
X ₁ : Solvente	Álcool	Acetona
X ₂ : Catalisador	Ácido Oxálico	Ácido Sulfúrico
X ₃ : Tempo	90 min	30 min

O planejamento 2³ efetuado é uma etapa preliminar da análise experimental do processo Organosolv.

Os resultados encontrados com este planejamento permitiram uma avaliação da influência das 3 variáveis no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar.

Para o desenvolvimento da parte experimental, foi utilizado para os testes um modelo simples, de bancada, um béquer e um bastão de vidro para agitação.

Como a temperatura escolhida para as análises foi 90°C, um banho térmico, com agitação, foi devidamente adaptado para permitir o aquecimento das soluções e a realização dos experimentos. As concentrações dos ácidos, que são os catalisadores, e os solventes álcool e acetona, seguiram as recomendações encontradas no trabalho de Mesa et al. (2011), sendo apropriado uma diluição de 1/10 em massa (1 parte de bagaço triturado para 10 de partes de solução contendo solvente e catalizador).

A matriz do planejamento 2³ é apresentada na Tabela 4. A partir dos resultados foi administrado um diagrama de Pareto que muito simples, ideal para priorizar atividades e foco. Desta forma foram verificadas as interações das variáveis com os resultados das determinações.

Tabela 4: Matriz do Planejamento 2³

Experimento	X1	X2	X3
RR1	-	-	-
RR2	+	-	-
RR3	-	+	-
RR4	+	+	-
RR5	-	-	+
RR6	+	-	+
RR7	-	-	+
RR8	+	+	+

O bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido diluído foi submetido às diferentes condições operacionais no reator batelada de bancada. As variáveis

listadas na Tabela 4, forneceram resultados que foram avaliados. Através das etapas de filtração e tratamento do material pré-tratado, as determinações de sucederam usando espectrofotômetro, Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, em inglês: High performance liquid chromatography, HPLC) e estufa para secagem. As diferentes condições do pré-tratamento resultaram em variações na composição química dos materiais pré-tratados e nas concentrações de glicose no filtrado.

5.6 Equipamentos

Para o desenvolvimento da parte experimental os seguintes equipamentos foram necessários:

- Conjunto de peneiras com malhas 106-250µm
- Estufa de secagem
- Mufla (Quimins)
- Balança de precisão (Shimadzu, AUW220D, Kyoto, Japão)
- Autoclave Av 75 (Digitale)
- Espectrofotômetro UV/VIS (Cary 100 scan)
- Deionizador de água
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência
- Banho Maria
- Moinho de facas (Marconi)
- Condensador de balão
- Agitador de peneiras (Lucadena)
- Fotocolorímetro
- Tubos de ensaio, frascos herméticos, balões volumétricos entre outras vidrarias.

5.7 Material de Partida

Neste trabalho, o bagaço de cana *in natura* foi cedido pela Usina Bunge, localizada nas dependências da Fazenda Santa Barbara, s/n - Zona Rural, na cidade de Santa Juliana - MG. O bagaço de cana foi seco ao ar em temperatura ambiente até que sua umidade relativa atingisse cerca de 10% de sua massa total. Foi acondicionado em um local seco em recipiente fechado até o uso por cerca de 6 meses. Posteriormente foi triturado em moinho de facas.

Para verificar o diâmetro médio das partículas do bagaço após a trituração, foi utilizado um conjunto de peneiras com abertura de malha entre 106-250 μ m. Após a montagem do conjunto foram adicionados 50,0 gramas de bagaço de cana seco. O equipamento foi ligado e permaneceu assim por 20 minutos no sistema de agitação apresentado na Figura 10. Após a agitação, determinou-se a massa do bagaço que ficou retida em cada peneira.

A partir dos resultados fornecidos pelos testes com as peneiras, uma análise granulométrica permitiu a determinação do diâmetro médio de Sauter, que representa o diâmetro médio das partículas do bagaço, conforme especificado pela norma ABNT/BR7402 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.

Figura 10: Conjunto de peneiras e agitador para análise granulométrica.



Fonte: Do autor, 2017

5.8 Determinação do Teor de Umidade

As determinações da umidade do bagaço de cana-de-açúcar foram realizadas em uma balança medidora de umidade com aquecimento alógeno (SHIMADZU, Modelo MOC63u) a 105°C. Todas as determinações do teor de umidade, tanto do bagaço *in natura* quanto dos materiais pré-tratados, foram realizadas em triplicata, e as médias foram utilizadas posteriormente para o cálculo das massas.

5.9 Determinação dos Teores de Inorgânicos e Extrativos

Para os teores de extrativos presentes no bagaço, que são os compostos fenólicos, taninos, ceras, flavonoides e traços de outros, e as cinzas, foram seguidas as normas do *National Renewable Energy Laboratory* – NREL:

- NREL/TP-510-42619 (Determination of Extractives in Biomass)
- NREL/TP-510-42622 (Determination of Ash in Biomass)

O equipamento Soxhlet para retirar os extrativos e mufla para calcinar as cinzas são apresentados nas Figuras 11 e 12.

Figura 11: Equipamento Soxhlet da UFPR.



Fonte: Do autor, 2017

Figura 12: Mufla da UFPR



Fonte: Do autor, 2017

5.10 Pré-Tratamento Proposto

Os experimentos previstos para o pré-tratamento Organosolv, foram realizados no Laboratório de Bioprocessos do Programa de Pós-Graduação em Inovação Tecnológica - PMPMIT, do Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas - ICTE da Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM, de acordo com a seguinte descrição:

1. Moagem das amostras de bagaço de cana-de-açúcar em um moinho de facas até a espessura de 20 mesh;
2. Análise granulométrica das amostras de bagaço de cana-de-açúcar;
3. Pesagem de 2g de bagaço de cana-de-açúcar em uma balança de precisão (SHIMADZU, Modelo Marte Ay220);
4. Preparo das soluções diluídas a serem utilizadas nos testes experimentais: H_2SO_4 , ácido sulfúrico em 5mol/L e $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$, ácido oxálico em 5mol/L. Como solventes foram utilizados etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) e acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

Cada experimento descrito na matriz de planejamento foi realizado usando 2 g de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, 14 g de solvente na proporção 1/7 (m/v) e com 20 g de catalisador na proporção 1/10 (m/v) em tempos de 30 e 90 minutos.

A Figura 13 apresenta uma amostra do experimento.

Figura 13: Experimento do pré-tratamento com o bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Do autor, 2017

A Tabela 5 apresenta as variáveis dos experimentos realizados.

Tabela 5: Planejamento fatorial 2^3 utilizado no experimento Organosolv.

Experimentos	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3
RR1	-1	-1	-1	Etanol	Sulfúrico	30
RR2	+1	-1	-1	Acetona	Sulfúrico	30
RR3	-1	+1	-1	Etanol	Oxálico	30
RR4	+1	+1	-1	Acetona	Oxálico	30
RR5	-1	-1	+1	Etanol	Sulfúrico	90
RR6	+1	-1	+1	Acetona	Sulfúrico	90
RR7	-1	+1	+1	Etanol	Oxálico	90
RR8	+1	+1	+1	Acetona	Oxálico	90

X_1 : Solvente; X_2 : Catalizador; X_3 : Tempo.

O pré-tratamento foi realizado à pressão atmosférica. O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (2g) foi colocado em um béquer, levado a um banho Maria já estabilizado na temperatura de 90°C. Neste momento, foi acrescentado o solvente (14g) e o catalisador (20g). O conteúdo foi levemente agitado com um bastão de vidro, e em seguida foram contabilizados os tempos (30 e 90 minutos). Após o término do tempo de reação, foi realizada uma filtração (300mL + 300mL de água destilada). Os materiais sólidos, retidos no papel filtro, foram armazenados em estufa a 80°C para secagem e posteriores determinações. Os licores filtrados, primeiros 300mL, foram armazenados em geladeira a 4°C para conservação dos

açúcares e posteriores determinações de glicose. Os outros 300mL foram descartados. A Figura 14 mostra os sólidos pré-tratados e licores filtrados.

Figura 14: Sólidos pré-tratados e licores filtrados.



Fonte: Do autor, 2017

a) Determinação do Rendimento mássico das Reações

Os rendimentos foram obtidos conforme a equação Eq. (3)

$$\% \text{ perda de massa} = 100 - \left(\frac{m_2}{m_1} \times 100 \right) \quad (3)$$

Onde :

m_1 : massa inicial do bagaço (g)

m_2 : massa do bagaço recuperada após o pré tratamento

b) Determinação do Teor de Celulose

Os teores de celulose foram determinados através do cálculo entre a soma da glucose, hidroximetilfurfural, ácido levulínico e ácido fórmico, juntamente com seus fatores de correção utilizados segundo as normas do *National Renewable Energy Laboratory* – NREL. Estas quantidades foram obtidas através de cromatografia líquida de alta eficiência, após hidrólise ácida dos materiais sólidos pré-tratados. De acordo com a equação Eq. (4) em seguida, a soma é igual aos teores de celulose.

$$\%Glucanas = (\%Glic \times 0,90) + (\%HMF \times 1,29) + (\%AcF \times 3,09) + (\%AcV \times 1,40) \quad (4)$$

Onde :

%Glucanas : é o teor total de glucanas corresponde a celulose do Bagaço

%Gli : é o teor de glicose multiplicado pelo fator de correção

%HMF : porcentagem de hidroximetilfurfural multiplicado por seu fator de correção

%AcFporcentagem de ácido fórmico multiplicado pelo seu fator de correção

%AcV : porcentagem de ácido levulinico multiplicado por seu fator de correção

c) Determinação do Teor de Hemicelulose

Os teores de hemicelulose foram determinados através da soma da xilose, arabinose, furfural e ácido acético (grupo acetila) levulínico e ácido fórmico, juntamente com seus fatores de correção utilizados segundo as normas do *National Renewable Energy Laboratory – NREL*. Estas quantidades foram obtidas através de cromatografia líquida de alta eficiência, após hidrólise ácida dos materiais sólidos pré-tratados.

De acordo com a equação Eq. (5) a soma é igual aos teores de hemicelulose.

$$\%Hemicelulose = (\%Xil \times 0,88) + (\%Arb \times 0,88) + (\%F \times 1,37) + (\%AcA \times 0,72) \quad (5)$$

Onde :

%Hemicelulose : é o teor total de xilanas, arabinose, furfural e ácido acético

%Xil : é o teor de xilana multiplicado pelo fator de correção

%Arb : porcentagem de Arabinose multiplicado por seu fator de correção

%F : porcentagem de fufural multiplicado pelo seu fator de correção

%AcA : porcentagem de ácido acético multiplicado por seu fator de correção

d) Teor de Lignina

Os teores de lignina foram determinados através da soma da lignina solúvel e insolúvel conforme as normas NREL/TP-510-42617 - NREL/TP-510-42618 do *National Renewable Energy Laboratory*– NREL. Estas quantidades foram obtidas através de cromatografia líquida de alta eficiência, após hidrólise ácida dos materiais sólidos pré-tratados e da absorvância.

A determinação da lignina solúvel foi realizada no hidrolisado coletado na etapa anterior com o uso de um espectrofotômetro UV/VIS (Cary 100 scan) em comprimento de onda de 360 nm (Figura 15).

De acordo com a equação Eq. (6) a soma é igual aos teores de lignina do material pré-tratado. A soma das equações Eq. (7) e Eq. (8) fornece a lignina total.

Figura 15: Espectrofotômetro



Fonte: Do autor, 2017

$$Lig_{sol} = 4,187 \times 10^{-2} (A_{lig360} - A_{pd360}) - 3,270 \times 10^{-2} \quad (6)$$

Onde:

Lig_{sol} : é a concentração de lignina solúvel no hidrolisado (gL^{-1})

A_{lig} : é a absorvância da lignina contida no hidrolisado em 360 nm

A_{pd} : é a absorvância referente aos produtos de degradação em 360 nm

$$\%Lig_{sol} = \frac{lig_{sol} \times V_{hid}}{ml} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

$\%Lig_{sol}$: é o percentual de lignina solúvel contido no bagaço

Lig_{sol} : é a concentração da lignina solúvel contida no hidrolisado calculada Eq.(6)

V_{hid} : é o volume total obtido após a hidrólise ácida do bagaço(L)

$$\%Lig_{ins} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (8)$$

Onde :

$\%Lig_{sol}$: é o percentual de lignina insolúvel contido no bagaço

m_1 : é a massa de lignina utilizada no teste (g)

m_2 : é a massa retida no cadinh após hidrolise ácida do bagaço (g)

As determinações ocorreram no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná- UFPR e seguiram a seguinte sequência:

1. Foram feitos três cartuchos de papel para colocar o material *in natura* no equipamento Soxhlet. O bagaço de cana-de-açúcar foi colocado nestes cartuchos na quantidade de 3,0 g, utilizando-se dois tipos de materiais como solventes na recirculação (água/etanol), conforme a Figura 16;

Figura 16: Cartuchos de papel



Fonte: Do autor, 2017

2. O material pré-tratado foi submetido à moagem de 20 μ m no moinho apresentado na Figura 17;

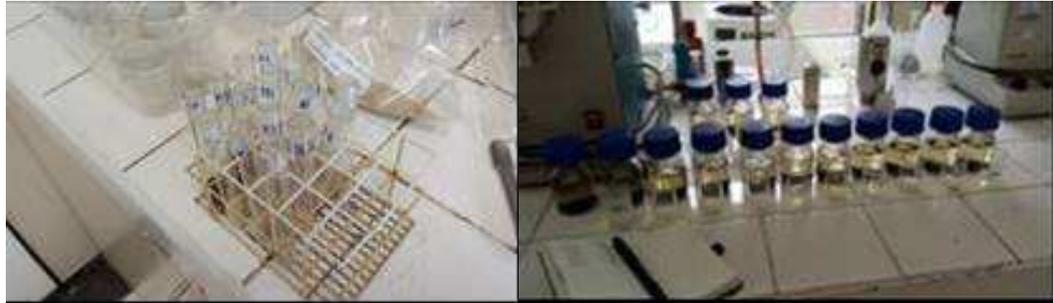
Figura 17: Moinho de trituração.



Fonte: Do autor, 2017

3. Realizada a pesagem do material em 0,3 g e dispostos em tubos de ensaio em duplicata, conforme a Figura 18;

Figura 18: Tubos de ensaio utilizados nos ensaios e cadinhos prontos.



Fonte: Do autor, 2017

4. Os cadinhos/filtro foram lavados, calcinados e pesados, o que pode ser visualizado na Figura 18;

5. Foi realizada a determinação do teor de umidade, em duplicata, das amostras pré-tratadas utilizando o equipamento apresentado na Figura 19;

Figura 19: Equipamento para determinação do teor de umidade.



Fonte: Do autor, 2017

6. Foram acrescentados 3 mL de ácido sulfúrico a 72% ao material previamente pesado e disposto em tubos de ensaio, conforme é ilustrado na Figura 20;

7. O material foi em seguida levado a banho Maria em 30°C por cerca de uma hora, conforme é ilustrado na Figura 20;

Figura 20: Equipamento para uso em banho Maria.



Fonte: Do autor, 2017

8. Após a etapa da autoclave, o material filtrado e os cadinhos foram levados à estufa até estabilizarem a sua massa;

Figura 21: Frascos de autoclave.



Fonte: Do autor, 2017

9. Os filtrados foram avolumados em 300 mL de água destilada. Neste filtrado foram realizados os testes de absorvância no espectrofotômetro para lignina solúvel e no cromatógrafo de alta eficiência para determinação dos açúcares e materiais de decomposição;

Figura 22: Autoclave.



Fonte: Do autor, 2017

10. Os cadinhos forma pesados para a determinação da lignina insolúvel e foram colocados na Mufla para a determinação das cinzas, conforme a Figura 23.

Figura 23: Mufla



Fonte: Do autor, 2017

11. No hidrolisado foi realizada uma avaliação da glicose no solubilizado, através da fotolorimetria.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Análise do Bagaço de Cana-de-açúcar *in natura*

O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* teve sua composição determinada de acordo com as normas da *National Renewable Energy Laboratory*– NREL, sendo sua composição mostrada na Tabela 6

Tabela 6: Composição química do bagaço de cana-de-açúcar

Bagaço de cana-de-açúcar <i>In natura</i> caracterizado neste trabalho		
Componentes	Média %	DP
¹ Anidroglicose	37.2	± 0.2
² Anidroxilose	13.3	± 0.0
² Anidroarabinose	1.4	± 0.1
² Grupo acetila	6.5	± 0.1
³ HMF	0.4	± 0.0
⁴ Furfural	6.9	± 0.3
⁵ Lignina Total	24.7	± 0.7
Lignina solúvel	1.3	± 0.2
Lignina Insolúvel	23.4	± 0.5
Cinzas	2.0	± 0.1
Extraíveis	6.6	± 1.1
⁶ Total	99.1	
¹ Componente das β -(1→4) - D-glucanas (celulose) ² Componentes das heteroxilanas (hemiceluloses) ³ Desidratação de hexoses: hidroximetilfurfural (HMF) ⁴ Desidratação de pentoses: furfural ⁵ Lignina insolúvel e lignina solúvel em ácido sulfúrico diluído ⁶ Para 100%, foi registrada a diferença de 0,9%, que podem decorrer de possíveis perdas nas determinações		

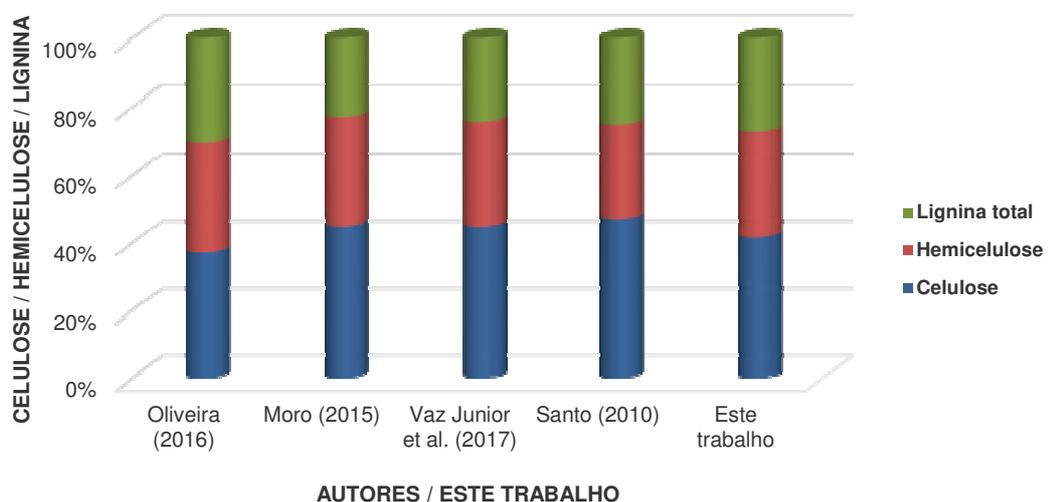
6.1.1 Comparação da composição do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*

A comparação das quantidades de celulose, hemicelulose e lignina com resultados obtidos em trabalhos de outros autores é observada na Tabela 7 Figura 24.

Tabela 7: Comparação da composição do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

Bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (Comparativo entre autores)						
Celulose	Hemicelulose	Lignina total	Extrativos	Umidade	Cinzas	Referências
32,68 ±1,10	28,23 ±0,50	26,98 ±2,91	10,32 ±1,76	7,37 ±0,60	1,94 ±0,20	Oliveira (2016)
39,90 ±0,58	28,34 ±0,01	20,39 ±0,12	-	-	3,39 ±0,40	Moro (2015)
41,40 ±0,50	28,26 ±0,10	22,50 ±0,43	4,01 ±0,06	-	4,62 ±0,50	Vaz Junior et al. (2017)
46,40 ±0,30	27,20 ±0,20	24,80 ±1,00	-	-	1,60 ±0,20	Santo (2010)
37,61 ±0,22	28,09 ±0,12	24,70 ±0,72	6,64 ±0,57	9,00 ±0,82	2,03 ±0,06	Este trabalho

Figura 24: Comparação das composições do bagaço de cana de açúcar por autor.



Os valores de hemicelulose encontrados neste trabalho estão bem próximos dos resultados publicados pelos autores. A celulose demonstra uma discrepância de quantidades considerável. A lignina também apresentou alguma variação, porém menor que os resultados da celulose. Santo (2010) apresentou em seu estudo um teor de celulose 23% acima do valor médio dos outros autores. Moro (2015) demonstrou nos seus ensaios um resultado de lignina 17,6% menor que a média

dos outros autores. Mesmo com variações de alguns teores, a caracterização deste trabalho apresentou-se satisfatória, as proporções de 37,6% de celulose, 28,0% de Hemicelulose e 24,7% de lignina, estão bem próximas do bagaço padrão determinado pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos CGEE, (2009).

Provavelmente, estas variações podem ser devido às diferenças morfológicas de corte e processos industriais da cana-de-açúcar (CGEE, 2009).

6.1.2 Análise Granulométrica

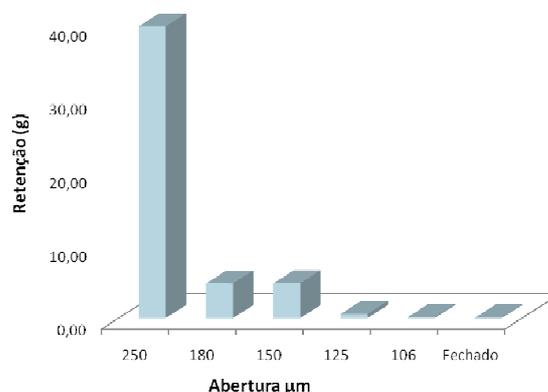
Através da análise granulométrica pode-se obter as curvas de frequência cumulativa de distribuição de tamanho das partículas do bagaço de cana-de-açúcar.

Os resultados obtidos na análise com as peneiras são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados da análise granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar.

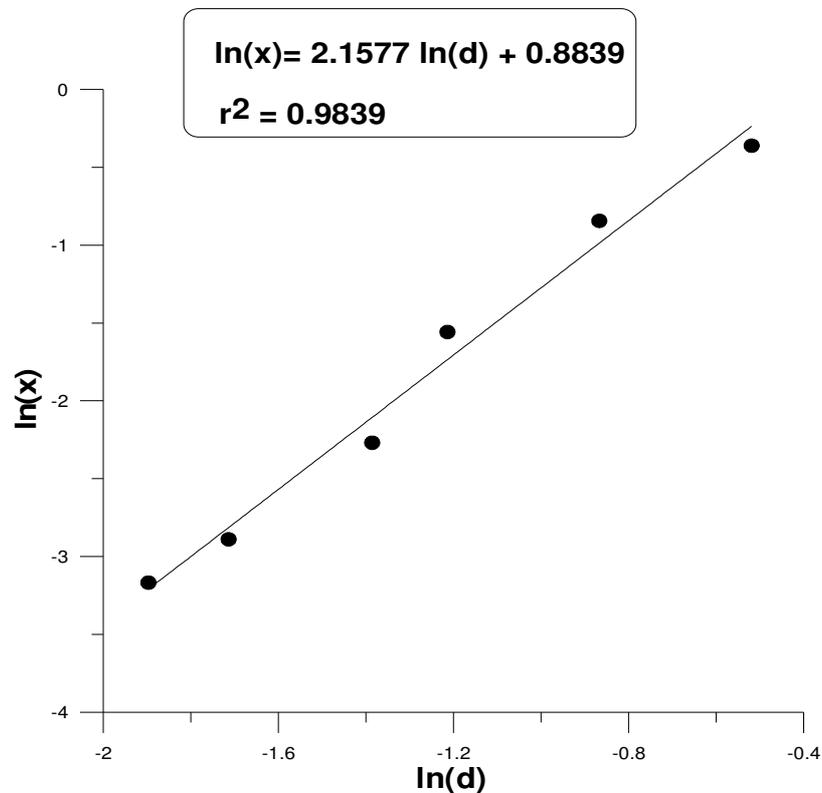
Teste granulométrico de 50g de Bagaço de cana-de-açúcar in natura moído em 40 μ m					
Malha /Tyler	Abertura [μ m]	m _o [kg]	m _o [g]	m _{final} [g]	m _{retida}
60	250	0,315	316,61	356,41	39,80
80	180	0,300	302,01	306,71	4,70
100	150	0,300	301,00	305,71	4,71
120	125	0,290	288,48	289,03	0,55
140	106	0,290	292,02	292,15	0,13
Fundo		0,385	384,36	384,41	0,05

Figura 25: Retenção das frações por malha.



Fonte: Do autor

Figura 26: Resultado da análise granulométrica com o modelo GGS.



O diâmetro médio das partículas de bagaço de cana-de-açúcar que foi encontrado pela análise granulométrica foi 1,2985mm. Esse resultado foi determinado usando a equação do modelo GGS, que melhor representou a amostra analisada, conforme se pode observar na Figura 26.

O diâmetro médio de Sauter das partículas do bagaço de cana-de-açúcar foi determinado usando a equação linearizada do modelo GGS, conforme é apresentada na equação Eq. (9):

$$\ln(x) = m \ln(d) - m \ln(K) \quad (9)$$

$$d_{\text{MÉDIO}} = \frac{(m-1)K}{m} = \frac{(2,1577-1)2,4203}{2,1577} = 1,2985 \text{ mm}$$

6.2 Análise do Bagaço de Cana-de-açúcar Pré-tratado

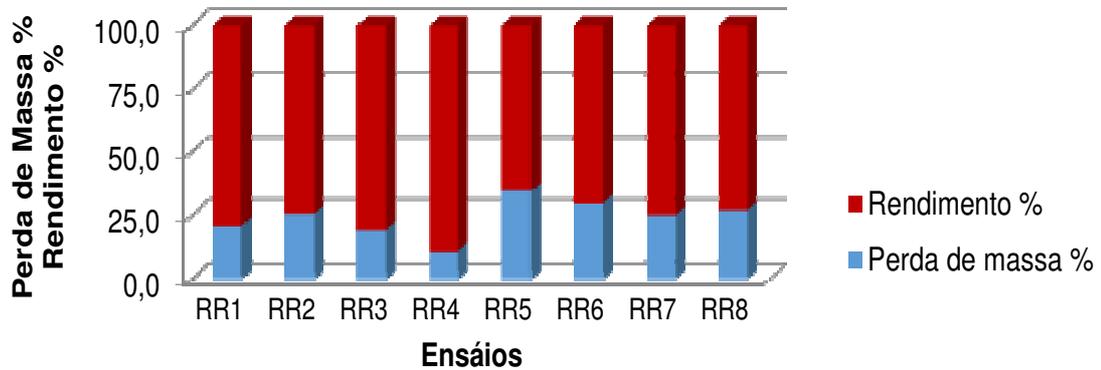
6.2.1 Perda de Massa e Rendimento

Os resultados obtidos no estudo comparativo entre os pré-tratamentos são apresentados na Tabela 9. O rendimento e a perda de massa são relativos à quantidade de material *in natura* que foi utilizada. Para melhor avaliação visual, um gráfico com os pré-tratamentos e as respectivas perdas de massa e rendimentos do bagaço de cana-de-açúcar recuperados após os ensaios, são apresentados na Figura 27.

Tabela 9: Perda de massa e rendimentos do bagaço de cana-de-açúcar após os pré-tratamentos realizados.

Perda de Massa e Rendimento dos Pré-Tratamentos					
ENSAIO	PERDA DE MASSA (%)	RENDIMENTO (%)	SOLVENTE	CATALISADOR	TEMPO (min)
RR1	21,0	79,0	Ac	Sul	30
RR2	25,5	74,5	Et	Sul	30
RR3	19,5	80,5	Ac	Ox	30
RR4	10,5	89,5	Et	Ox	30
RR5	34,5	65,5	Ac	Sul	90
RR6	29,5	70,5	Et	Sul	90
RR7	25,0	75,0	Ac	Ox	90
RR8	27,0	73,0	Et	Ox	90
SOLVENTES – Ac: Acetona; Et: Etanol					
CATALISADORES – Sul: Ac. Sulfúrico; Ox: Ac. Oxálico					

Figura 27: Rendimento e perda de massa por pré-tratamento.



Fonte: Do autor

Os resultados apresentados na Tabela 9 e na Figura 27 mostram que os rendimentos variaram entre 65,5%, obtido no pré-tratamento RR5, até 89,5%, obtido no pré-tratamento RR4. A média de todos os rendimentos foi de 76%, enquanto que o desvio padrão foi de $\pm 7,21\%$.

Através desses resultados é possível verificar que o maior tempo de residência (90 minutos / $\text{LogR}_0 = 1,32$) provocou perdas de massa maiores nos ensaios, RR5, RR6 e RR8. Os ensaios com o ácido sulfúrico também apresentaram significância do ponto de vista de perda de massa, mesmo nos testes com o menor tempo de residência (30 minutos/ $\text{LogR}_0 = 1,00$).

Perdas de massa maiores por maiores tempos de residência e o uso de ácido sulfúricos, também foram observados em trabalhos de outros autores (ZHANG et al., 2012; MARTINS, 2015).

6.2.2 Quantificação dos Oligossacarídeos do Bagaço de Cana-de-Açúcar Pré-Tratado

A efetividade dos pré-tratamentos se comprova através da quantificação dos oligossacarídeos recuperados na desconstrução da molécula tridimensional da biomassa (redução da cristalinidade), evitando a formação dos produtos de degradação e aumentando a área de contato das enzimas ao material (porosidade da molécula). Além de ser efetivo nestes pontos, devem também proporcionar o

menor gasto energético possível, produzir o mínimo possível de poluentes e reduzir etapas de processo entre outros aspectos (MUSSATTO, 2016).

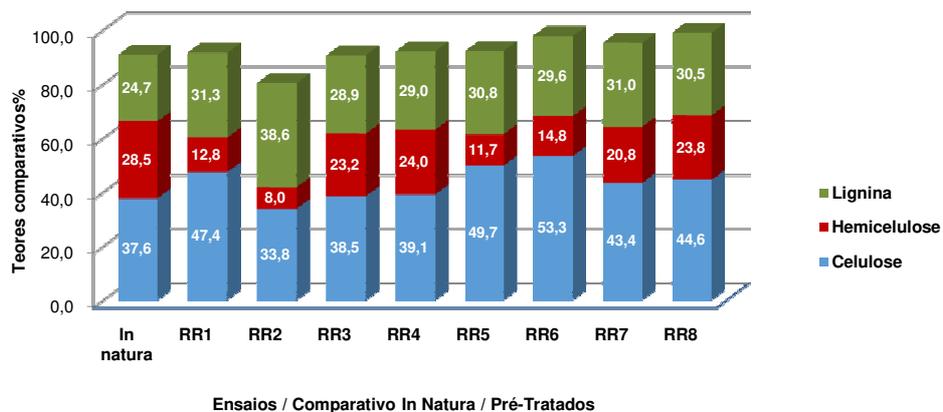
Os resultados da hidrólise do material pré-tratado são apresentados na Tabela 10 e na Figura 28, nas frações celulose, hemicelulose e lignina.

Tabela 10: Comparação do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e após os pré-tratamentos.

*BCA In Natura / Pré-tratados			
Ensaio	Celulose	Hemicelulose	Lignina
<i>In natura</i>	37,6	28,5	24,7
RR1	47,4	12,8	31,3
RR2	33,8	8,0	38,6
RR3	38,5	23,2	28,9
RR4	39,1	24,0	29,0
RR5	49,7	11,7	30,8
RR6	53,3	14,8	29,6
RR7	43,4	20,8	31,0
RR8	44,6	23,8	30,5

*BCA- Bagaço de cana-de-açúcar

Figura 28: Resultados obtidos nos pré-tratamentos.



Fonte: Do autor

Os resultados da hidrólise do material pré-tratado são apresentados na Tabela 11, nas frações Açúcares, produtos de degradação, extraíveis e cinzas.

Tabela 11: Comparação do bagaço de cana-de-açúcar in natura e após os pré-tratamentos (Açúcares, produtos de degradação, extraíveis e cinzas).

Açúcares, produtos de degradação, extraíveis e cinzas do bagaço de cana-de-açúcar in natura e pré-tratado									
	<i>In natura</i>	RR1	RR2	RR3	RR4	RR5	RR6	RR7	RR8
Componentes	Média	Média	Média	Média	Média	Média	Média	Média	Média
Anidroglicose	37,2	47,0	33,4	38,1	38,6	49,3	52,8	42,8	44,2
Anidroxilose	13,3	8,2	2,8	11,1	11,4	6,0	6,2	9,4	10,3
Anidroarabinose	1,4	0,6	0,2	1,0	1,0	0,3	2,6	0,6	0,7
Grupo acetila	6,5	1,2	2,7	5,0	5,9	1,5	1,6	4,7	5,8
HMF	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	0,4
Furfural	6,9	2,4	1,9	5,7	5,2	3,4	3,9	5,6	6,5
Lignina Total	24,7	31,3	38,6	28,9	29,0	30,8	29,6	31,0	30,5
Lignina solúvel	1,3	1,2	0,9	1,3	1,6	1,3	1,4	1,6	1,8
Lignina Insolúvel	23,4	30,2	37,7	27,6	27,4	29,5	28,2	29,4	28,7
Cinzas	2,0								
Extraíveis	6,6								
Água	5,1								
Etanol	1,5								
Total	99,1	91,2	80,0	90,2	91,6	91,8	97,2	94,6	98,5

6.2.3 Solubilização da lignina

A deslignificação, e a porcentagem de lignina que é solubilizada após o pré-tratamento do material lignocelulósico.

Este parâmetro é dado pela equação Eq. (10):

$$\text{Deslignificação}(\%) = \frac{L_{\text{innat}} - (L_{\text{trat}} \times R/100)}{L_{\text{trat}}} \times 100 \quad (10)$$

Onde:

Deslignificação(%): quantidade de lignina solubilizada

L_{innat} : lignina total do material in natura

L_{trat} : lignina total do material pré tratado

R : rendimento do pré tratamento

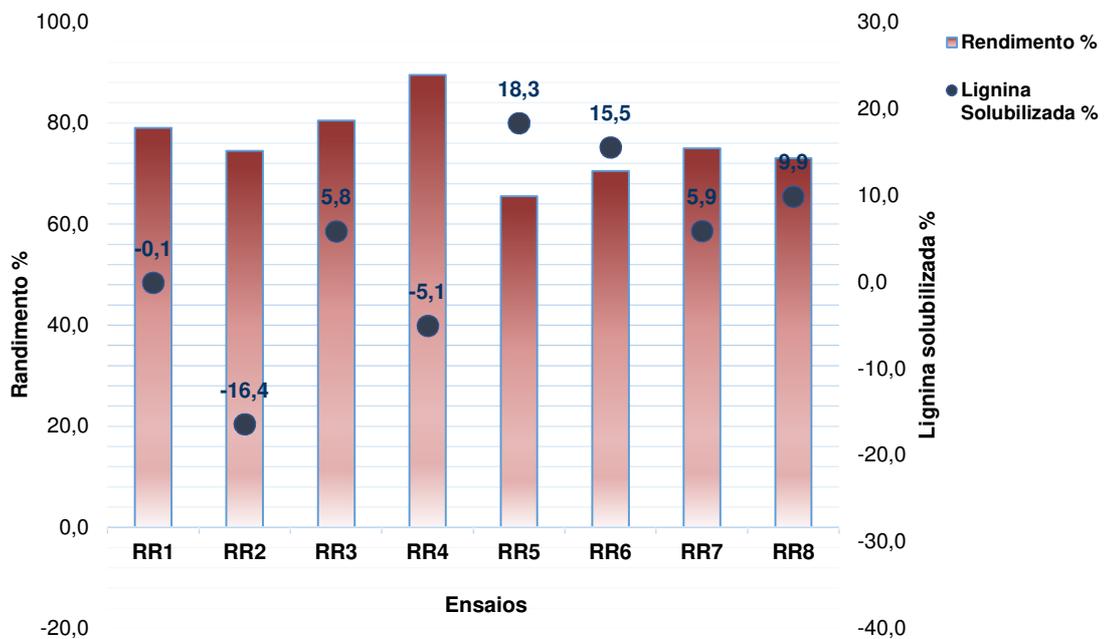
Trabalhos anteriores descrevem a deslignificação como o parâmetro mais importante dos pré-tratamentos (RESENDE, 2016; MUSSATTO, 2016).

Através da Tabela 12, fica evidente a quantidade de lignina que foi solubilizada em cada pré-tratamento. A figura 28 compara o rendimento dos pré-tratamentos e a deslignificação. A figura 29 representa um diagrama de Pareto que demonstra as diferenças entre os ensaios.

Tabela 12: Deslignificação do material sólido pré-tratado.

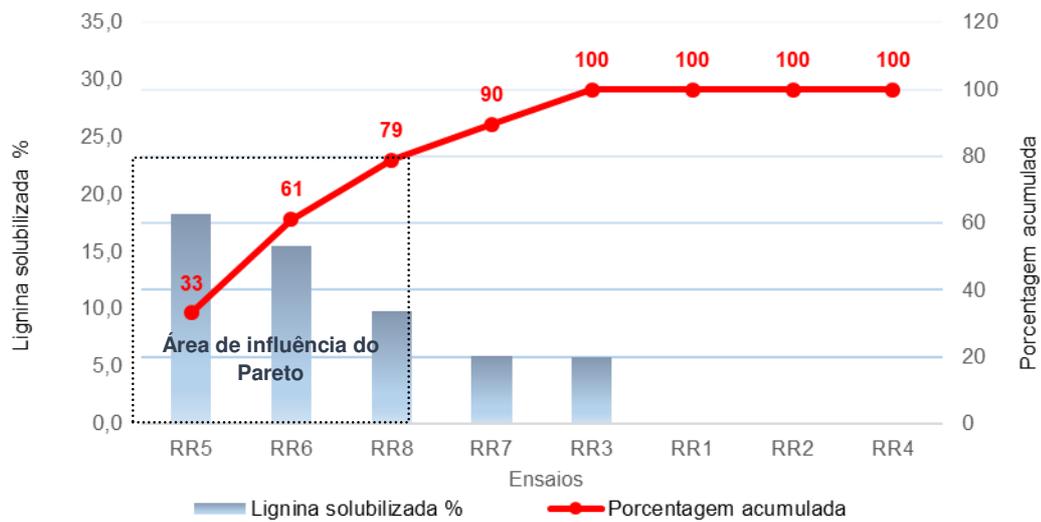
Deslignificação dos Pré-tratamentos		
Ensaio	Rendimento %	Deslignificação %
RR1	79,0	-0,1
RR2	74,5	-16,4
RR3	80,5	5,8
RR4	89,5	-5,1
RR5	65,5	18,3
RR6	70,5	15,5
RR7	75,0	5,9
RR8	73,0	9,9

Figura 29: Deslignificação e rendimento.



Fonte: Do autor

Figura 30: Diagrama de Pareto da deslignificação.



Fonte: Do autor

A partir da avaliação do diagrama de Pareto da Figura 30, fica evidenciado o comportamento ou a resposta do sistema às modificações efetuadas nos valores das variáveis.

Os pré-tratamentos RR5 e RR6, que utilizaram o ácido sulfúrico diluído a 5mol/l e tempos de residência de 90 minutos, tiveram um papel importante na solubilização da lignina. O ensaio RR8 onde foi utilizado o ácido oxálico a 5mol/l e tempo de residência de 90 minutos, também apresentou, em menor proporção que os ensaios RR5 e RR6, importante influência na solubilização da lignina. Estes três ensaios representam 80% de toda a lignina que foi solubilizada pelo total dos experimentos.

Os ensaios RR7 e RR3 solubilizaram o restante dos 20% de toda lignina solubilizado pelo total de experimentos.

Não reduzindo as concentrações, os ensaios RR4, RR2 e RR1 não solubilizaram a lignina. Apresentaram acréscimo de lignina polimerizada, por este motivo, obtiveram resultados negativos de deslignificação. Estes resultados podem significar menores quantidades de produtos de degradação (KIM, 2018).

Fatores de severidade mais altos, usados para deslignificar a biomassa, degradam fração de lignina (fenóis). Estes produtos de degradação da lignina apresentam maior inibição da hidrólise enzimática (KIM, 2018).

6.2.4 Solubilização da hemicelulose

A solubilização da hemicelulose é a porcentagem de hemicelulose verificada após o pré-tratamento do material lignocelulósico corrigido pelo rendimento

Este parâmetro é dado pela equação Eq. (11):

$$\text{Sol.Hemicelulose}(\%) = \frac{H_{\text{innat}} - (H_{\text{trat}} \times R/100)}{H_{\text{trat}}} \times 100 \quad (11)$$

Onde:

Sol.Hemicelulose(%): quantidade de hemicelulose solubilizada

H_{innat} : hemicelulose total do material in natura

H_{trat} : hemicelulose total do material pré tratado

R : rendimento do pré tratamento

Os estudos de Kim (2018) relatam que pré-tratamentos mais efetivos estão ligados a redução da fração hemicelulósica. Esta fração produz menores quantidades de produtos de degradação (furfural e ácido acético) inibidores de hidrólise enzimática, isso devido a menores fatores de severidades.

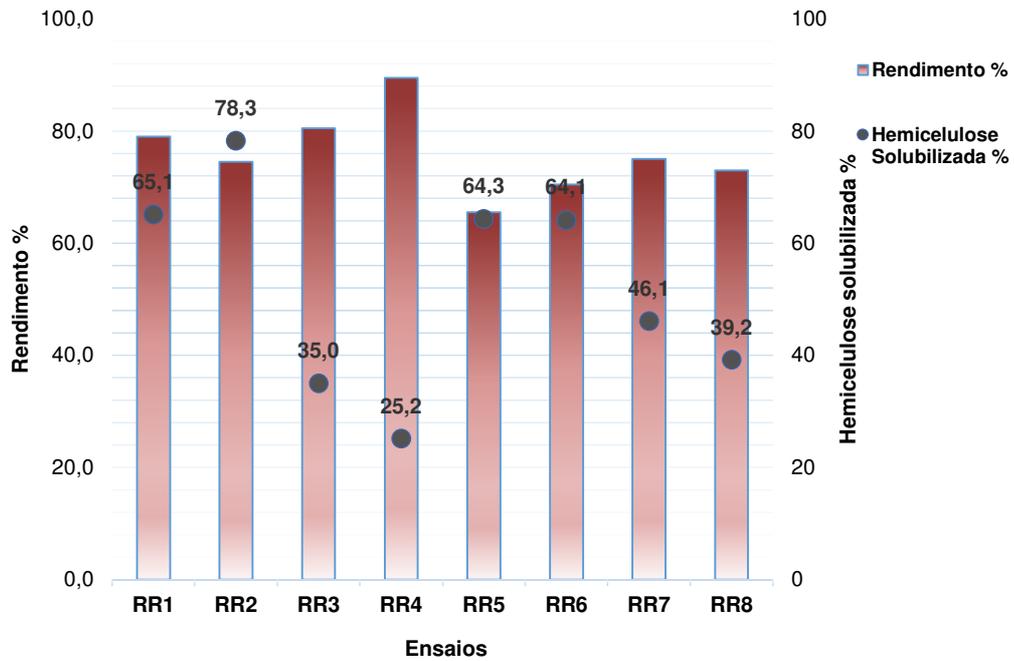
Através da tabela 13, é observada a quantidade de hemicelulose que foi solubilizada em cada pré-tratamento.

Tabela 13: Solubilização da hemicelulose do material sólido pré-tratado.

Solubilização da hemicelulose dos pré-tratamentos		
Ensaio	Rendimento %	Hemicelulose solubilizada %
RR1	79,0	65,1
RR2	74,5	78,3
RR3	80,5	35,0
RR4	89,5	25,2
RR5	65,5	73,8
RR6	70,5	64,1
RR7	75,0	46,1
RR8	73,0	39,2

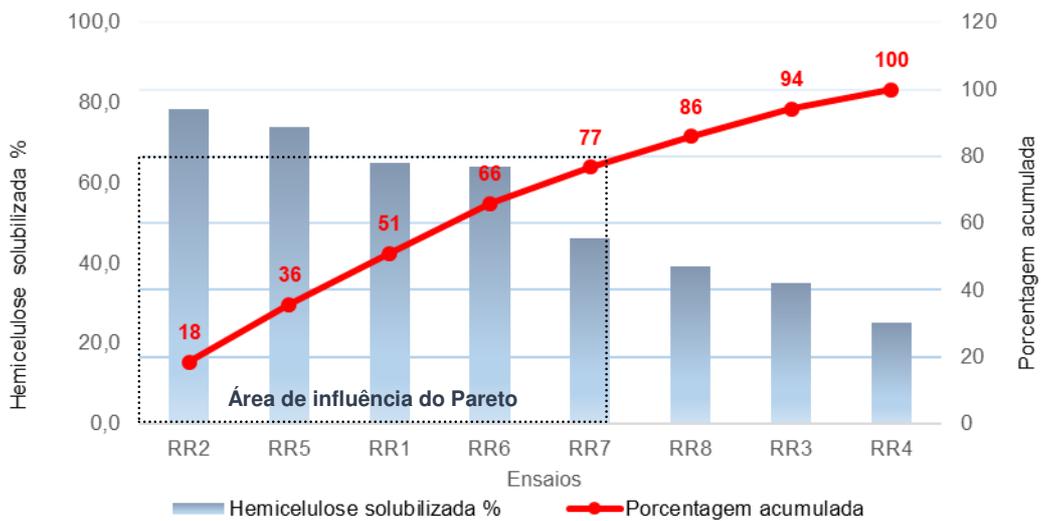
A figura 31 compara o rendimento dos pré-tratamentos e a solubilização da hemicelulose. A figura 32 representa um diagrama de Pareto que evidencia às diferenças entre os ensaios.

Figura 31: Rendimento e solubilização da hemicelulose.



Fonte: Do autor

Figura 32: Diagrama de Pareto da solubilização da hemicelulose.



Fonte: Do autor

A partir da avaliação do digrama de Pareto da Figura 32, fica evidenciado o comportamento ou a resposta do sistema às modificações efetuadas nos valores das variáveis.

Os pré-tratamentos RR2, RR5, RR1 e RR6, onde foram utilizados o ácido sulfúrico diluído a 5mol/L, apresentaram eficiência maior em solubilizar a hemicelulose. Destes quatro ensaios, os ensaios RR2 e RR1, foram realizados com tempos de residência de 30 minutos, enquanto os ensaios RR5 e RR6 foram realizados com tempos de residência de 90 minutos.

Foi verificado que ácido sulfúrico diluído foi efetivo na solubilização da hemicelulose, conforme a literatura (KIM, 2018).

O tempo de experimento não foi significativo para esta variável, bem como o solvente. O ensaio RR7 que utilizou o ácido oxálico a 5mol/L e tempo de residência de 90 minutos, também apresentou importante influencia na solubilização da hemicelulose, porém menor que os ensaios RR2, RR5, RR1 e RR6 respectivamente. Estes cinco ensaios representam 80% de toda a hemicelulose que foi solubilizada pelo total dos experimentos.

Os ensaios RR8, RR3 e RR4, solubilizaram o restante dos 20% de toda a hemicelulose solubilizada pelo total de experimentos.

6.2.5 Solubilização da celulose

A solubilização da celulose é a porcentagem de celulose que é verificada após o pré-tratamento do material lignocelulósico corrigida pelo rendimento. Este parâmetro é dado pela equação Eq. (12):

$$Sol.Celulose(\%) = \frac{C_{innat} - (C_{trat} \times R/100)}{C_{trat}} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

Sol.Celulose(%): quantidade de hemicelulose solubilizada

C_{innat}: celulose total do material in natura

C_{trat}: celulose total do material pré tratado

R: rendimento do pré tratamento

Os pré-tratamentos devem solubilizar a hemicelulose, conservar as frações de lignina (evitar a formação de produtos de degradação) e manter também as frações de celulose. Os açúcares mais facilmente fermentáveis para a produção de etanol são as hexoses que estão presentes na fração celulósica da biomassa lignocelulósica.

A fração celulósica, quando solubilizada, também se transforma em produtos de degradação que podem inibir a hidrólise enzimática e a fermentação.

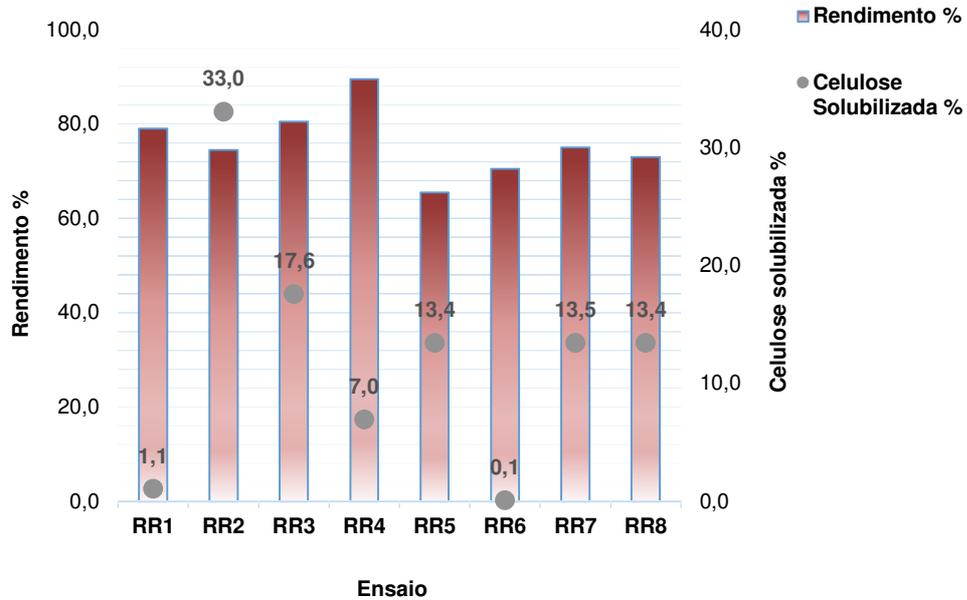
Através da tabela 14, fica evidente a quantidade de celulose que foi solubilizada em cada pré-tratamento.

Tabela 14: Solubilização da celulose do material sólido pré-tratado.

Solubilização da Celulose dos pré-tratamentos		
Ensaio	Rendimento %	Celulose solubilizada %
RR1	79,0	1,1
RR2	74,5	33,0
RR3	80,5	17,6
RR4	89,5	7,0
RR5	65,5	13,4
RR6	70,5	0,1
RR7	75,0	13,5
RR8	73,0	13,4

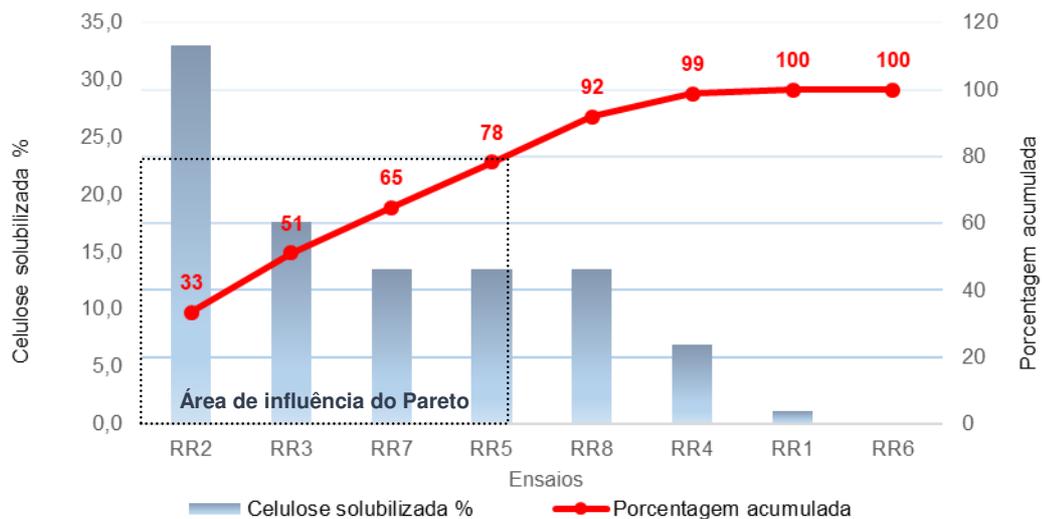
A figura 33 compara o rendimento dos pré-tratamentos e a solubilização da celulose. A figura 34 representa um diagrama do Pareto que evidencia as diferenças entre os ensaios.

Figura 33: Rendimento e solubilização da celulose.



Fonte: Do autor

Figura 34: Diagrama de Pareto da solubilização da Celulose.



Fonte: Do autor

A partir da avaliação do diagrama de Pareto da figura 34, fica evidenciado o

comportamento ou a resposta do sistema às modificações efetuadas nos valores das variáveis.

Os pré-tratamentos RR2, RR3, RR7 e RR5, apresentaram maior solubilização da celulose. Não foi verificada uma direção onde as variáveis pudessem interferir isoladamente. São necessários novos experimentos para que se possa afirmar se a variação do solvente, do catalisador ou do tempo de residência, pode isoladamente provocar o aumento da solubilização da celulose.

6.2.6 Produtos de degradação

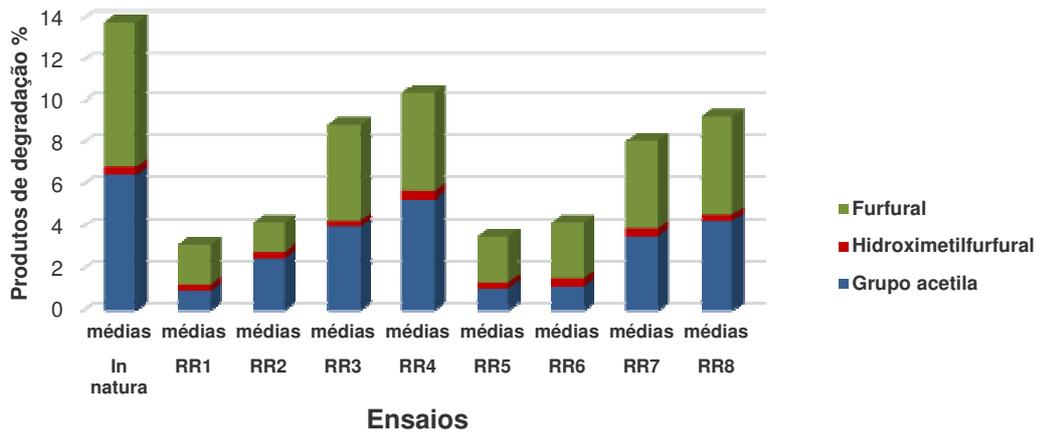
Na intenção de desorganizar a estrutura da molécula do material lignocelulósico, alguns produtos indesejáveis são formados. Estes produtos de degradação são o furfural, ácido acético, hidroximetilfurfural. Os pré-tratamentos eficientes, devem evitar tal formação. A Tabela 15 mostra as quantidades destes produtos que foram formados nos pré-tratamentos deste trabalho, corrigidos pelo rendimento.

Tabela 15: Produtos de degradação corrigidos pelo rendimento.

Produtos de degradação dos açúcares e da lignina									
Produtos	<i>In natura</i>	RR1	RR2	RR3	RR4	RR5	RR6	RR7	RR8
	médias	médias	médias	médias	médias	médias	médias	médias	médias
Grupo acetila	6,5	0,9	2,5	4,0	5,3	1,0	1,1	3,5	4,3
Hidroximetilfurfural	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3
Furfural	6,9	1,9	1,4	4,6	4,7	2,2	2,7	4,2	4,7

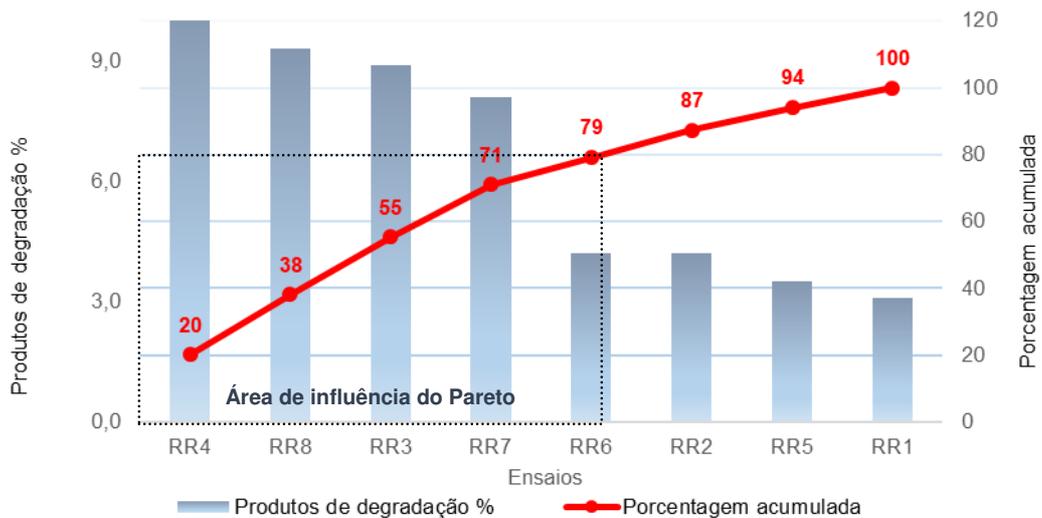
A figura 35 mostra a representação gráfica da formação dos produtos de degradação por pré-tratamento. A figura 36 representa um diagrama do Pareto que evidencia as diferenças entre os ensaios na formação dos produtos de degradação.

Figura 35: Gráfico das médias dos produtos de degradação por pré-tratamento.



Fonte: Do autor

Figura 36: Diagrama de Pareto da soma dos produtos de degradação por pré-tratamento.



Fonte: Do autor

A partir da avaliação do diagrama de Pareto da Figura 36, fica evidenciado o comportamento ou a resposta do sistema às modificações efetuadas nos valores das variáveis.

Os pré-tratamentos RR4, RR8, RR3 e RR7, onde foram utilizados o ácido oxálico diluído em 5mol/L, demonstraram uma importante influência do ácido oxálico na formação dos produtos de degradação. Juntamente com o ensaio RR6, representam 80% de todos os produtos de degradação formados pelo total dos experimentos.

6.3 Determinação da Concentração de Glicose no Filtrado

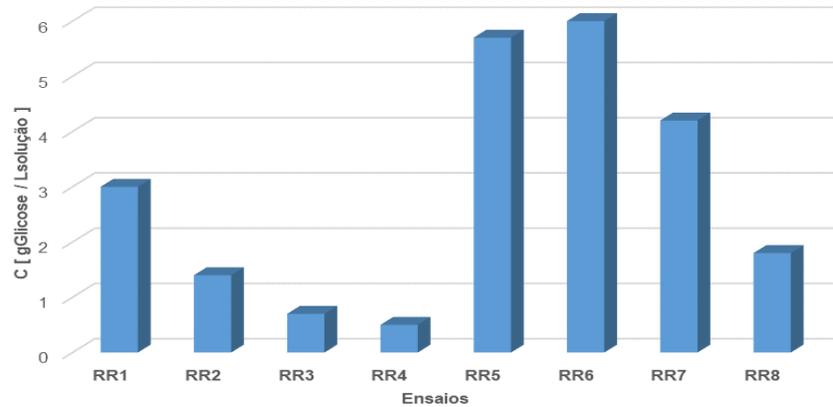
As amostras do material filtrado foram submetidas à análise de espectrometria e os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 16:

Tabela 16: Resultados da espectrometria.

Exp.	X ₁	X ₂	X ₃	C _[gGlicose/Lsolução]
RR1	-	-	-	3,0
RR2	+	-	-	1,4
RR3	-	+	-	0,7
RR4	+	+	-	0,5
RR5	-	-	+	5,7
RR6	+	-	+	6,0
RR7	-	+	+	4,2
RR8	+	+	+	1,8

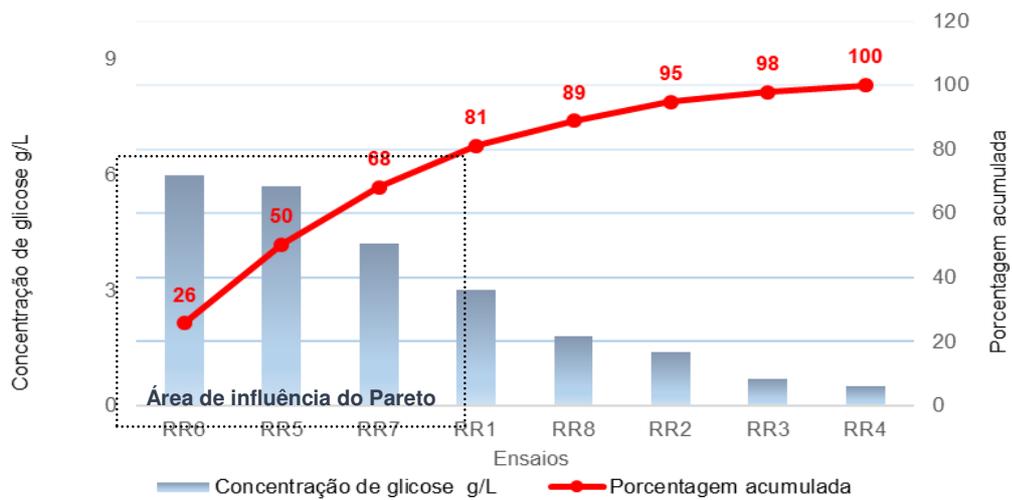
A figura 37 mostra a representação gráfica da concentração de glicose no filtrado por pré-tratamento. A figura 38 representa um diagrama do Pareto que evidencia as diferenças entre os ensaios na concentração de glicose no filtrado.

Figura 37: Gráfico da concentração de glicose no filtrado.



Fonte: Do autor

Figura 38: Diagrama de Pareto concentração de glicose dos filtrados dos pré-tratamentos.



Fonte: Do autor

Os resultados apresentados na Tabela 16 mostram o comportamento ou a resposta do sistema às modificações efetuadas nos valores das variáveis. Uma análise pode ser feita com base apenas nas respostas obtidas diretamente dos experimentos.

Analisando a variável solvente, X_1 , verifica-se que um aumento nessa variável provoca uma diminuição na concentração de glicose. Isto pode ser observado quando X_1 passa do nível (-) para o nível (+) na Tabela 16, mantendo todas as outras variáveis constantes: com todas as variáveis mantidas no nível (-), quando X_1

passa do nível (-) para (+), a concentração de glicose passa de 2,98 para 1,42, conforme os experimentos RR1 e RR2 da Tabela 16. Com todas as variáveis mantidas no nível (+), quando X_1 passa do nível (-) para (+), a concentração de glicose passa de 4,17 para 1,76, conforme os experimentos RR7 e RR8 da Tabela 16.

Com a variável catalisador, X_2 , verifica-se na Tabela 16, que um aumento nessa variável provoca uma diminuição na concentração de glicose. Isto pode ser observado quando a variável X_2 passa do nível (-) para o nível (+), mantendo todas as outras variáveis constantes: com todas as variáveis mantidas no nível (-), quando X_2 passa do nível (-) para (+), a concentração de glicose passa de 2,98 para 0,678, conforme os experimentos 1 e 3 da Tabela 16. Com todas as variáveis mantidas no nível (+), quando X_2 passa do nível (-) para (+), a concentração de glicose passa de 6,03 para 1,76, conforme os experimentos RR6 e RR8 da Tabela 16.

Analisando a variável tempo de reação, X_3 , verifica-se que um aumento nessa variável provoca uma diminuição na concentração de glicose. Recorrendo à Tabela 16, quando a variável X_3 passa do nível (-) para o nível (+), mantendo todas as outras variáveis constantes ocorre o seguinte: com todas as variáveis mantidas no nível (-), quando X_3 passa do nível (-) para (+), a concentração de glicose passa de 2,98 para 5,74, conforme os experimentos RR1 e RR5. Com todas as variáveis mantidas no nível (+), quando X_3 passa do nível (-) para (+), a concentração de glicose passa de 0,509 para 1,76, conforme os experimentos RR4 e RR8 da Tabela 16.

Esses resultados mostram que todas as variáveis estudadas exercem uma influência na resposta do sistema, que nesse caso é a concentração de glicose, pois um aumento nas variáveis X_1 e X_2 significa mudar o solvente e o catalisador, enquanto que a variável X_3 refere-se ao tempo de reação. Um aumento no tempo de reação provoca maior conversão de glicose, resultado esperado. Entretanto é possível verificar na Tabela 16 que a maior concentração de glicose foi obtida no experimento RR6, quando foi usado o solvente etanol, o catalisador ácido sulfúrico e no maior tempo de reação, nesse caso 90 minutos. Essa combinação precisa ser mais bem explorada para que se possa compreender melhor a influência dessas variáveis. Alguma forma de análise mais rigorosa deve ser realizada com todos os resultados experimentais apresentados na Tabela 16, para melhor compreender a interação entre as variáveis.

7 CONCLUSÕES

Avaliando os resultados obtidos, verificou-se que a aplicação do pré-tratamento, realizada em escala de bancada, forneceu dados suficientes para que fosse feita uma análise preliminar da influência das variáveis estudadas.

De acordo com a análise de deslignificação, os experimentos que utilizaram ácido sulfúrico e tempo de residência de 90 minutos, foram significativos. A variável solvente não apresentou influência direta nos teores de lignina solubilizada.

A hemicelulose foi mais bem solubilizada no experimento onde houve o emprego do ácido sulfúrico, sendo que as variáveis solventes e tempo de residência não apresentaram interação direta sobre esta variável resposta. Neste caso não foi possível criar um modelo para avaliar as interações.

No caso da solubilização da celulose, não houve destaque de nenhuma das variáveis de forma isolada, assim podemos constatar que existe a necessidade de um modelo mais robusto de planejamento e experimentação para verificar as interações.

Verificou-se que o ácido oxálico, variável catalizador, teve papel importante na degradação das frações do material lignocelulósico, tendo uma maior produção de produtos de degradação (ácido acético e furfural). O tempo de residência se mostrou importante para esta variável resposta, não observando interações diretas relacionadas ao solvente.

Observou-se que o melhor resultado, em termos de concentração de glicose, foi alcançado com o etanol como solvente, o ácido sulfúrico como catalisador e o tempo de reação de 90 minutos. O trabalho mostrou ainda que as variáveis estudadas, inclusive a interação entre elas, foram significativas na quantidade final de glicose encontrada.

Não foi possível prever um modelo para melhor identificar a influência dessas variáveis, sendo aqui sugerida a aplicação de um planejamento mais completo, usando as mesmas variáveis, mas com valores intermediários aos investigados neste trabalho.

A escolha de um pré-tratamento é de fundamental importância no processo de produção de etanol de segunda geração, visto que é nesta etapa que ocorre efetivamente a produção de açúcares fermentescíveis, os quais serão convertidos em etanol em etapas posteriores. Uma determinação em escala de bancada, como a

que foi realizada no trabalho, pode mostrar caminhos inovadores na busca da otimização de tais processos. Um planejamento experimental, quando bem elaborado, pode ajudar na escolha de etapas que realmente influenciam processos mais complexos.

O trabalho também contribuiu para mostrar a importância de alguns fatores processuais, tais como a escolha correta da matéria-prima, o tipo mais adequado do catalisador e o solvente mais efetivo nas etapas.

Quanto ao tempo de reação, conforme foi previsto no trabalho, já era esperado que um maior tempo proporcione um melhor rendimento de glicose. Mas somente a interação complexa entre tantas variáveis é que pode realmente mostrar este fato. Para reduzir este tempo e economizar energia, talvez uma temperatura mais elevada possa ser investigada em trabalhos futuros.

8 REFERÊNCIAS

AMATO, F. Nível dos reservatórios do sudeste e centro-oeste é o menor desde 2001. **G1**, Brasília, 2014. Disponível em: <<http://goo.gl/WiRFQo>>. Acesso em: 29 abril de 2016.

AMENDOLA, D. et al. Auto hydrolysis and organosolv process for recovery of hemicelluloses, phenolic compounds and lignin from grape stalks. **Bioresource Technology**. Piacenza, p. 267-274. abr. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411018888>>. Acesso em: 05 fev. 2017.

ANDRADE, M. F. **Caracterização e utilização do bagaço de cana-de-açúcar e capim-elefante para produção de polpa solúvel e papel de impressão e escrita**. 2014. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa Mg, 2014.

ASADI, N.; ZILOUEI, H. Optimization of organosolv pretreatment of rice straw for enhanced biohydrogen production using *Enterobacter aerogenes*. **Bioresource Technology**. Isfahan, p. 335-344. dez. 2016. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/biortech>. Acesso em: 013 jan.2017.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: aplicações na ciência e na indústria**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414p. ISBN: 9788577806522.

BASSO, L. C.; AMORIN, H. V.; OLIVEIRA, A. J.; LOPES, M. Yeast selection for fuel ethanol production on Brazil. **Federation of European Microbiological Societies**, FEMS Yeast Res v.8, p.1155–1163, ago. 2008.

BENINI, S. M. (Org.). **Fórum Ambiental: uma visão multidisciplinar da questão ambiental**. Tupã: Anap, 2015. 400 p.

CALDAS, C. **Teoria básica das análises sucroalcooleiras**. Maceio: Central Analítica, 2005. 172 p.

(CGEE), Center for Strategic Studies and Management (Org.). **Second-generation sugarcane bioenergy & biochemicals: Advanced low-carbon fuels for transport and industry**. Brasília, DF: 2017. 124 p.

(CGEE), Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (Org.). **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**. Brasília: Corporate Financial Center, 2009. 538 p.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento (Org.). **Perfil do setor do açúcar e do etanol no Brasil / Companhia Nacional de Abastecimento**. v.1(2017) Brasília: Conab, 2017. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 11 nov. 2017.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética (Org.). **Balço Energético Nacional 2017** Brasília: EPE, 2017. Disponível em: <http://epe.gov.br/pt> Acesso em: 20 nov. 2017.

GOUVEIA, E. R., NASCIMENTO, R. T., SOUTO-MAIOR, A. M., Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar, **Quim. Nova**, vol. 32, n. 6, p. 15001503, 2009.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, p.10-18, 2008.

KIM, D. Physico-Chemical Conversion of Lignocellulose: Inhibitor Effects and Detoxification Strategies. **Molecules**, [s.l.], v. 23, n. 2, p.309-309, 1 fev. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules23020309>. Disponível em: <www.mdpi.com/1420-3049/23/2/309/pdf>. Acesso em: 10 fev. 2018.

KLOCK, U. **CELULOSE**: Curitiba: Slid, 2017. 14 slides, color. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/celulose2013.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2108.

LOPES, M. P. et al. Caracterização nutricional da silagem de bagaço de cana de açúcar (*Saccharumofficinarum* L.) adicionada ou não de soro de queijo e/ou grão de milho. **Arq. Ciênc. Vet. Zool.**, UNIPAR, Umuarama, v. 16, n. 1, p. 41-46, jan. /jun. 2013.

MARQUES, M. O. et al. **Tópicos em tecnologia sucroalcooleira**. Jaboticabal: Gráfica Multipress, 2006. 191 p.

MARTINS, C. H.; ALTOÉ, S. P. S. Avaliação da Utilização da Cinza de Bagaço de Cana-de-Açúcar na Confecção de Blocos de Concreto para Pavimentação. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, Maringá (PR), Brasil, v. 8, p.39-54, 20 maio 2015. Centro Universitário de Maringá. <http://dx.doi.org/10.17765/2176-9168.2015v8ned.esp.p39-54>. Disponível em: <<http://periodicos.unicesumar.edu.br/index.php/rama/article/view/3102>>. Acesso em: 10 dez. 2017.

MARTINS, L. H. S. **Avaliação de diferentes pré-tratamentos do bagaço de cana de açúcar considerando altas cargas de sólidos**. 2015. 260 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

MESA, L.; GONZÁLEZ, E.; CARA, C.; GONZÁLEZ, M.; CASTRO, E.; MUSSATTO, S. I. The effect of organosolvpretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **ChemicalEngineeringJournal** 168, 2011, 1157-1162. DOI: 10.1016/jcej.2011.02.003.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. **Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis**. **Revista Árvore**, [s.l.], v. 29, n. 3, p.461-470, jun. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-67622005000300014>.

MORAES, B. S.; JUNQUEIRA, T. L.; PAVANELLO, L. G.; CAVALETT, O.; MANTELATTO, P. E.; BONOMI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugar cane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: profit or expense? **Applied Energy**, vol. 113, pp. 825-835, january 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.07.018>.

MORO, M. K. **PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR POR EXTRUSÃO COM DUPLA-ROSCA**. 2015. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química., Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

MUSSATTO, S. I. **Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery**. Amsterdam: Elsevier, 2016. 648 p.

NOVO, L. P. Novas perspectivas para uma biorrefinaria de cana-de-açúcar no Brasil, **ScientificFigureonResearchGate**. Available from: https://www.researchgate.net/320024074_Figura-2-Fluxograma-simplificado-da-producao-de-acucar-e-etanol-1G [accessed 6 Feb, 2018]

RAMOS, L. et al. The effect of Trichodermacellulases on the fine structure of a bleached softwood kraft pulp. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 24, n. 7, p.371-380, maio 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-0229\(98\)00157-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-0229(98)00157-4).

RESENDE, R. R. (Org.). **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria: Fundamentos e Aplicações**. São Paulo: Editora Edgard BlücherLtda, 2016. 1069 p.

OLIVEIRA, C. A. P. **ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM ÁCIDO ACÉTICO DILUÍDO EM SISTEMA PRESSURIZADO**. 2016. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis, Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

REIN, P. **Cane Sugar Engineering**, VerlagDr. Albert Bartens KG. Berlim, 2017.

ROCHA, G. J. M.; NASCIMENTO, V. M.; ROSSELL, C. E. V. **Caracterização Físico-Química de Bagaço de Cana-de-Açúcar**. Campinas: Ctbe / Cnpem, 2014. 18 p. Disponível em: <<http://ctbe.cnpem.br/pt-br/publicacoes-ctbe/documentos-tecnicos/>>. Acesso em: 05 fev. 2017.

RODRIGUES, A.; SANTOS, R. F.; AVACI, A. B.; ROSA, H. A.; CHAVES, L. I.; GASPARIN, E. Estimativa do potencial de geração de energia elétrica a partir da vinhaça. **Acta Iguazu**, Cascavel, v. 1, nº 2, p. 80-93, 2012. Disponível em: [e-revista.unioeste.br/index.php/actaiguazu/article/view/7040/5192](http://revista.unioeste.br/index.php/actaiguazu/article/view/7040/5192). Acesso em 14 maio de 2016.

RUBIN, E. M. Genomicsofcellulosicbiofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 841-845, 2008.

SANTO, V. T. O. **Composição e Digestibilidade Enzimática do Bagaço de Cana-de-Açúcar Pré-Tratado com Ácido Sulfúrico Diluído em Reatores Estáticos**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2010.

SIDIRAS, D. K.; SALAPA, I. S. Organosolv Pretreatment as a Major Step of Lignocellulosic Biomass Refining. **Chemical Engineering Commons**. Chania, p. 134-153. out. 2015. Disponível em: <http://dc.engconfintl.org/cgi/viewcontent.cgi?article=1020&context=biorefinery_I>. Acesso em: 10 dez. 2016.

SILVA, J. P. N.; SILVA, M. R. N. **Noções da Cultura da Cana-de-Açúcar**. Inhumas - Go: E-tec Brasil, 2012. 105 p. Disponível em: <http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos/ifgo/tecnico_acucar_alcool/nocoes_cultura_cana_acucar.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2017.

UNICA, União da Indústria de Cana-de-Açúcar. **Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol – safra 2016/2017**: Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php>. Acesso em: 10 fev. 2018.

VAZ JUNIOR, S. et al. **Pré-tratamento com Ácido Diluído do Bagaço de Cana-de-açúcar para a Máxima Recuperação de Xilose**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2017. 25 p. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/agroenergia/publicacoes>>. Acesso em: 11 jan. 2018.

VIANA, A. N. C. et al. **Eficiência Energética: Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Elektro, 2012. 250 p.

WILDSCHUT, J. et al. Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose. **Bioresource Technology**. Amsterdam, p. 58-66. maio 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412015520>>. Acesso em: 05 fev. 2017.

ZHANG, H.; WU, S. Efficient Sugar Release by Acetic Acid Ethanol-Based Organosolv Pretreatment and Enzymatic Saccharification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Guangzhou, p. 11681-11687. 13 nov. 2014.

ZHANG, Z. et al. **Organosolv Pretreatment of Plant Biomass for Enhanced Enzymatic Saccharification**. The Royal Society of Chemistry: Green Chemistry. Brisbane, p. 1-22. jan. 2012.