

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS
MESTRADO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

**ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM
ÁCIDO ACÉTICO DILUÍDO EM SISTEMA PRESSURIZADO**

CARLOS ALBERTO PETERSEN DE OLIVEIRA

UBERLÂNDIA – MG

2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS
MESTRADO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

**ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM
ÁCIDO ACÉTICO DILUÍDO EM SISTEMA PRESSURIZADO**

CARLOS ALBERTO PETERSEN DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis. Área de Concentração: Pré-tratamento de biomassas.

UBERLÂNDIA – MG

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

O48e Oliveira, Carlos Alberto Petersen de , 1977--
2016 Estudo do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com ácido acético diluído em sistema pressurizado / Carlos Alberto Petersen de Oliveira. - 2016.
123 f. : il.

Orientador: Ricardo Reis Soares.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.
Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis - Teses. 2. Bagaço de cana - Teses. 3. Ácido acético - Teses. I. Soares, Ricardo Reis. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. III. Título.

CDU: 662.756

CARLOS ALBERTO PETERSEN DE OLIVEIRA

**ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM
ÁCIDO ACÉTICO DILUÍDO EM SISTEMA PRESSURIZADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis.

Uberlândia, 16 de Dezembro de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Universidade Federal de Uberlândia – UFU
Uberlândia – MG

Banca: Prof. Dr. Daniel Pasquini
Universidade Federal de Uberlândia – UFU
Uberlândia – MG

Banca: Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza
Instituição: Centro Federal de Educação Tecnológica - CEFET
Belo Horizonte – MG

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por me iluminar e me dar forças para seguir em frente, mesmo nos momentos mais difíceis;

À toda minha família, especialmente para minha querida mãe, Vera (te amo muito!!!), meu irmão Roberto e sua esposa Márcia. Agradeço a vocês pelo grande apoio e por me ajudarem nesta conquista, apesar da distância. Com certeza esta jornada seria muito mais complicada sem vocês;

Um agradecimento muito especial ao meu grande amor, Jhosiane (BB), que me motivou e sempre me deu forças quando mais precisei, e para toda sua família (Marta, Carlos, Cristiane e Luna) que me acolheram e deram todo o suporte para enfrentar esse desafio aqui em Uberlândia. Não tenho palavras para mostrar o quanto sou grato pela confiança que vocês depositaram em mim.

A todos os meus colegas de laboratório a outros amigos que indiretamente fizeram parte desta estória (Camilo, Ulisses, Fábio, Kallyu, Franciel, Nathacha, Glenda, Marina, Natan, Celson, João, Isabela, Juliana, Samuel, Piola, Marco, Humberto, Roberto, Marcelo, Laer, Léo, Ellen, Mara). Considero vocês como irmãos e agradeço pela amizade e parceria ao longo do tempo. Podem contar comigo sempre;

À Ione, uma grande pessoa com que tive o prazer de trabalhar e aprender, e que me ajudou muito nesta trajetória. Você merece tudo de bom e espero um dia poder retribuir tudo que fez por mim;

E finalmente ao professor Ricardo pela oportunidade em poder participar deste grupo e conhecer tantas pessoas que contribuíram para o meu crescimento pessoal e intelectual. Muito obrigado!

*Os grandes homens não são aqueles que resolveram os problemas,
mas aqueles que os descobriram”*

Albert Schweitzer

*“Nenhum dos segredos do sucesso funciona
a não ser que você trabalhe para isto”*

Provérbio Chinês

RESUMO

O bagaço de cana-de-açúcar representa uma importante fonte de materiais lignocelulósicos que podem ser convertidos, a partir de pré-tratamentos, em compostos com alto valor agregado, utilizados pelas indústrias de materiais, papel e celulose, cosmética, farmacêutica e de energia. Neste estudo, o bagaço de cana-de-açúcar (SCB) foi pré-tratado com ácido acético em reator batelada pressurizado. Inicialmente, foi realizado um estudo comparativo para avaliar os efeitos do uso da pressão sobre o pré-tratamento do bagaço de cana. Após esta etapa, um planejamento experimental avaliou os efeitos de tempo (15-100 min), temperatura (100-180°C), razão sólido-líquido (1:250 -1:62,5) e concentração de ácido acético (1-5 % v/v) sobre a perda de massa e a recuperação de açúcares e de produtos de degradação. O bagaço de cana pré-tratado foi caracterizado através das análises elementar, termogravimétrica, difração de raios-X, calorimetria exploratória diferencial, análise de superfície e de poder calorífico. Os hidrolisados foram analisados por cromatografia líquida para quantificação dos principais açúcares e produtos de degradação formados. O efeito da concentração de ácido acético e da razão sólido-líquido não apresentaram significância estatística, porém os efeitos do tempo e principalmente da temperatura, foram relevantes para a perda de massa, recuperação de açúcares e formação de produtos de degradação. A análise da superfície de resposta revelou que os maiores percentuais de perda de massa e recuperação de xilose, foram obtidos nas condições de 176 °C / 104 min (SCB1) e 155 °C / 62 min (SCB2), respectivamente. O uso de condições mais severas mostrou maior eficiência na deslignificação e recuperação de moléculas comercialmente relevantes, enquanto que condições mais brandas promoveram maior hidrólise e recuperação de açúcares. Ambos pré-tratamentos influenciaram a cristalinidade e o poder calorífico dos resíduos sólidos, e também sua estabilidade térmica e área superficial. A remoção de compostos oxigenados derivados das hemiceluloses e da lignina, também foram observadas. A análise dos hidrolisados revelou a formação de produtos com importante interesse comercial, como o furfural, hidroximetilfurfural, os ácidos lático, levulínico, glicólico e fórmico, além dos açúcares como xilose, arabinose e glicose. A partir dos resultados obtidos, observou-se a possibilidade de aplicação do método proposto em biorrefinarias, criando uma alternativa para o reaproveitamento desta biomassa pelas indústrias sucroalcooleiras.

Palavras-chave: Bagaço de cana-de-açúcar, ácido acético, pré-tratamento pressurizado; planejamento experimental.

ABSTRACT

Sugarcane bagasse represents an important source of lignocellulosic compounds, which can be converted, by pretreatments, in high added value chemicals, used by materials, paper and pulp, cosmetics, pharmaceutical and energy industries. In this study, sugarcane bagasse (SCB) was pretreated with acetic acid in a batch reactor pressurized. Initially, a comparative study was performed to evaluate the effects caused by pressure over sugarcane bagasse pretreatment. Then, an experimental design evaluated the effects of time (15-100 min), temperature (100-180 °C), solid-to-liquid ratio (1:250 -1:62.5) and acetic acid concentration (1-5 % v/v) over the weight loss, besides sugars and degradation products recovery. Sugarcane bagasse after pretreatment were characterized by elemental, thermogravimetric, X-ray powder diffraction, differential calorimetry scanning and calorific value analysis. The hydrolysates were analyzed by liquid chromatography to quantify the major sugars and degradation products formed. The influence of acetic acid concentration and solid-to-liquid ratio were not statistically significant, but time and mostly temperature showed significance over weight loss, xylose recovery and degradation products formation. The response surface analysis revealed that the highest percentages of weight loss and sugars recovery were obtained under conditions of 176 °C / 104 min (SCB1) and 155 °C / 62 min (SCB2), respectively. The use of severe conditions showed greater efficiency in the delignification and recovery of molecules commercially relevant, while milder conditions promoted greater hydrolysis and recovery of sugars. Both pretreatments influenced the crystallinity and the calorific value of the solid residues, as also their thermal stability and surface area. Oxygenated compounds removal from hemicellulose and lignin were also observed. Hydrolysates analysis revealed the formation of products with important commercial interest, such as furfural, hydroxymethylfurfural, lactic, levulinic, glycolic and formic acids, as well as sugars such as xylose, arabinose and glucose. From the obtained results, it was observed the possibility of application of the proposed method in biorefineries, creating an alternative for the reuse of this biomass by the sugar and alcohol industries.

Key Words: Sugarcane bagasse, acetic acid, pressurized pretreatment, experimental design.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AcA	Ácido acético
AcF	Ácido fórmico
AcG	Ácido glicólico
AcL	Ácido lático
AcV	Ácido levulínico
AFEX	Explosão de fibras com amônia
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de variância
Ara	Arabinose
ARP	Percolação com amônia reciclada
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Bruner-Emmet e Teller
CEN	Comitê Europeu de Padronizações
CHNS/O	Análise elementar
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DCS	Calorimetria exploratória diferencial
D.I	Diâmetro interno
DRX	Difração de Raios-X
EPE	Empresa de Pesquisas Energéticas
Exp.	Experimento
Fur	Furfural
GCAT	Grupo de Processos Catalíticos e Termoquímicos
Gli	Glicose
HMF	Hidroximetilfurfural
LHW	Água líquida quente
MDF	Painel de fibras de média densidade
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PCC	Planejamento Composto Central

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES (cont.)

PCS	Poder calorífico superior
PDA	Arranjo de fotodiodos
PET	Polietileno tereftalato
PLA	Ácido polilático
PPGB	Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis
OS	Poliestireno
RID	Detector de índice de refração
SCB	Bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>
SCB1	Condição otimizada para maior perda de massa
SCB2	Condição otimizada para maior recuperação de xilose
SIN	Sistema Interligado Nacional
TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Polpa e Papel
TGA	Análise termogravimétrica
TS	Especificações Técnicas
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
Xil	Xilose

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ângstrom
≈	Aproximadamente
ΔH_{deg}	Entalpia de degradação
°C	Graus celcius
λ	Lambda
<	Menor do que
µ	Micro
% m/m	Massa, em gramas, contida em 100 g de bagaço seco
%	Por cento
θ	Theta
[AMIM]Cl	Cloreto de 1-alil-3-metil-imidazol
atm	Atmosfera
bar	Unidade de pressão
[CH ₃ COOH]	Concentração de ácido acético
cm	Centímetro
g	Gramma
g L ⁻¹	Gramma por litro
h	hora
ha	Hectare
J	Joule
J g ⁻¹	Joule por grama
kg	Quilograma
kJ	Quilojoule
kJ kg ⁻¹	Quilojoule por quilograma
kV	Quilovolt
L	Litro
kWh	Quilowatt-hora
m	Metro
m ² g ⁻¹	Metro quadrado por grama
mA	Miliampére
mg mL ⁻¹	Miligrama por mililitro

LISTA DE SÍMBOLOS (cont.)

min	Minutos
mm	Milímetro
mL	Mililitro
nm	Nanometro
p	Para
pH	Potencial de hidrogênio
T	Temperatura
t	Tonelada
US\$	Dólar americano

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	48
Equação 2	53
Equação 3	53
Equação 4	54
Equação 5	55
Equação 6	56
Equação 7	57
Equação 8	58
Equação 9	59
Equação 10	59
Equação 11	60
Equação 12	61
Equação 13	61
Equação 14	61
Equação 15	61
Equação 16	62
Equação 17	63
Equação 18	63
Equação 19	63
Equação 20	65
Equação 21	68
Equação 22	70
Equação 23	71
Equação 24	78
Equação 25	79

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fluxograma do processo utilizado por usinas de cana-de-açúcar	21
FIGURA 2 - Produções estimadas de etanol e açúcar no Brasil em 2016/17	22
FIGURA 3 - Arranjo da parede celular de plantas superiores.....	25
FIGURA 4 - Cadeia linear da celulose.....	25
FIGURA 5 - Monossacarídeos constituintes das hemiceluloses	27
FIGURA 6 - Precursores da lignina	28
FIGURA 7 - Efeito esperado após o pré-tratamento de biomassas.....	31
FIGURA 8 - Mecanismo genérico da hidrólise ácida de ligações glicosídicas.....	33
FIGURA 9 - Esquema da acetilação de hexoses (I) e pentoses (II)	37
FIGURA 10 - Esquema conceitual de biorrefinarias	39
FIGURA 11 - Rotas de formação dos produtos de degradação	41
FIGURA 12 - Biorrefinaria baseada no pré-tratamento com ácidos orgânicos.....	44
FIGURA 13 - Esquema do reator batelada utilizado no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar	47
FIGURA 14 - Conjunto de peneiras e agitador para análise granulométrica	54
FIGURA 15 - Forno mufla para a determinação do teor de cinzas.....	56
FIGURA 16 - Sistema de Soxhlet para determinação do teor de extractivos	57
FIGURA 17 - Difratômetro de raios-X.....	64
FIGURA 18 - Balança termogravimétrica	66
FIGURA 19 - Calorímetro exploratório diferencial	67
FIGURA 20 - Analisador de área superficial BET	68
FIGURA 21 - Analisador CHNS/O	69
FIGURA 22 - Bomba calorimétrica	70
FIGURA 23 - Processo genérico de um balanço de massa simplificado.....	71
FIGURA 24 - Gráfico de Pareto para a variável dependente perda de massa.....	75
FIGURA 25 - Superfície de resposta para perda de massa	77
FIGURA 26 - Superfície de resposta para recuperação de xilose	78
FIGURA 27 - Distribuição granulométrica para o bagaço de cana.....	84
FIGURA 28 - Difratogramas de SCB, SCB1 e SCB2	88
FIGURA 29 - Curvas termogravimétricas de SCB, SCB1 e SCB2	89
FIGURA 30 – Curvas de DSC obtidas para SCB, SCB1 e SCB2.....	91

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Condições descritas por Rocha et al. (2011)	49
TABELA 2 - Condições cromatográficas para a análise dos hidrolisados	52
TABELA 3 - Tempos de retenção dos compostos analisados por CLAE	52
TABELA 4 - Resultados do estudo comparativo	73
TABELA 5 - Design do Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1} e resultados de perda de massa.....	74
TABELA 6 - Matriz utilizada no PCC e resultados de perda de massa (%) e recuperação de açúcares e produtos de degradação (% m/m).....	76
TABELA 7 - Composição de SCB (% m/m) e comparação com a literatura	79
TABELA 8 – Constituição dos polissacarídeos e de grupos acetil (%) presentes no bagaço de cana <i>in natura</i> (SCB)	80
TABELA 9 - Quantificação de açúcares e produtos de degradação (% m/m) em SCB1 e SCB2.....	81
TABELA 10 - Composição química do bagaço de cana <i>in natura</i> (SCB) e após o pré-tratamento (SCB1 e SCB2) (%)	85
TABELA 11 – Entalpias de degradação (ΔH_{deg}) de SCB, SCB1 e SCB2.....	92
TABELA 12 - Dados de análise elementar (%) e poder calorífico superior (kJ kg ⁻¹) obtidos para SCB, SCB1 e SCB2	93
TABELA 13 – Valores de recuperação (%) baseados nas frações de carbono dos compostos.....	94

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
3.1 A cana-de-açúcar	19
3.1.1 Produção e produtividade.....	20
3.2 Bagaço de cana-de-açúcar	23
3.2.1 Composição do bagaço de cana-de-açúcar	24
3.2.1.1 Celulose	25
3.2.1.2 Hemiceluloses.....	26
3.2.1.3 Lignina.....	28
3.2.1.4 Extrativos.....	29
3.3 Pré-tratamento	30
3.3.1 Pré-tratamento físico	31
3.3.2 Pré-tratamento químico	32
3.3.2.1 Pré-tratamento ácido.....	33
3.3.2.2 Pré-tratamento alcalino	35
3.3.2.3 Pré-tratamento oxidante.....	35
3.3.2.4 Pré-tratamento organossolve	35
3.3.2.5 Outros pré-tratamentos	37
3.3.3 Pré-tratamento biológico	38
3.4 Biorrefinarias	39
3.4.1 Biorrefinarias baseadas no pré-tratamento com solventes orgânicos	43

4 MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 Materiais	45
4.1.1 Equipamentos	45
4.1.2 Reagentes	45
4.1.3 Bagaço de cana-de-açúcar	46
4.2 Métodos.	46
4.2.1 Pré-tratamento	46
4.2.2 Estudo comparativo e efeitos da pressão.....	48
4.2.3 Planejamento experimental.....	50
4.2.4 Análise dos hidrolisados.....	51
4.2.5 Caracterização das frações sólidas.....	53
4.2.5.1 <i>Granulometria</i>.....	53
4.2.5.2 <i>Teor de umidade</i>.....	55
4.2.5.3 <i>Teor de cinzas</i>	55
4.2.5.4 <i>Teor de extractivos</i>.....	56
4.2.5.5 <i>Teor de holocelulose</i>	57
4.2.5.6 <i>Teor de celulose e hemiceluloses</i>.....	58
4.2.5.7 <i>Teor de lignina</i>.....	61
4.2.5.8 <i>Difração de raios-x (DRX)</i>	64
4.2.5.9 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	65
4.2.5.10 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	66
4.2.5.11 <i>Área superficial específica (BET)</i>.....	67
4.2.5.12 <i>Análise elementar (CHNS/O)</i>.....	68
4.2.5.13 <i>Poder calorífico superior (PCS)</i>.....	69
4.2.6 Balanço de carbono	70

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
5.1 Estudo comparativo e efeitos da pressão.....	73
5.2 Planejamento experimental.....	74
5.3 Análise dos hidrolisados.....	79
5.3.1 Hidrolisado obtido a partir do bagaço de cana <i>in natura</i> (SCB).....	79
5.3.2 Hidrolisados obtidos a partir das condições otimizadas (SCB1 e SCB2)	81
5.4 Caracterização das frações sólidas.....	83
5.4.1 Granulometria.....	83
5.4.2 Composição química do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (SCB) e pré-tratados (SB1 e SCB2)	84
5.4.3 Difração de Raios-X (DRX)	87
5.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)	89
5.4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	90
5.4.6 Área superficial específica (BET)	92
5.4.7 Análise elementar (CHNS/O) e poder calorífico superior (PCS).....	93
5.5 Balanço de carbono	94
6 CONCLUSÕES.....	96
7 SUGESTÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
REFERÊNCIAS.....	99
ANEXO A – Análise dos pontos de bolha e de orvalho da mistura ácido acético/água.....	112
ANEXO B – Dados das curvas de calibração, tempos de retenção e cromatograma utilizando detector de índice de refração.....	113
ANEXO C – Exemplo do cálculo detalhado para o balanço de carbono.....	114
ANEXO D – Estudo cinético aplicado a biomassas.....	115

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas ao uso de combustíveis fósseis, tal como as biomassas, apresenta grande destaque no cenário mundial, principalmente nos países em desenvolvimento e com grande atividade agrícola, no qual o Brasil faz parte. O investimento numa economia baseada nessas fontes, traz benefícios socioeconômicos quanto a geração de emprego e renda através do fortalecimento da agricultura familiar. Além disso, a substituição de matrizes não-renováveis por fontes alternativas acarreta em uma menor emissão de poluentes ao meio ambiente. (ROCHA et al., 2011; YOON et al., 2012).

Neste contexto, o estímulo ao desenvolvimento de biorrefinarias, é altamente relevante. Nestas, processos e operações unitárias podem converter uma larga variedade de biomassas, incluindo resíduos, para a produção de compostos com alto valor agregado, como carboidratos, óleos, lignina, combustíveis e moléculas precursoras de petroquímicos, atenuando a emissão de resíduos (CARVALHEIRO et al., 2008).

As biomassas são as fontes de energia renovável mais abundantes na natureza (produção mundial estimada em 1×10^{10} MT/ano), apresentando vantagens quanto ao menor risco no seu transporte (baixa inflamabilidade) quando comparado com produtos derivados de petróleo. (KLEINLEIN, 2010; AKHTAR et al. 2015). Uma biomassa abundante e passível de ser explorada para a produção destes compostos é o bagaço de cana-de-açúcar, subproduto oriundo da produção de açúcar e etanol, no qual o Brasil se destaca como o maior produtor mundial. As tecnologias para realizar a conversão de biomassas lignocelulósicas em açúcares, vêm sendo consideradas como alternativas promissoras para aumentar a produção de etanol e de produtos com alto valor agregado. O bagaço de cana apresenta quantidades representativas de compostos passíveis de serem separados em biorrefinarias, sendo uma prioridade a diversificação de seu uso (ROCHA et al., 2011; SANTOS, 2013a e YU et al., 2013).

As maiores dificuldades para esse tipo de produção esbarram nas viabilidades econômicas e técnicas, que são objeto de estudo para que pré-tratamentos sejam implementados em uma escala maior de produção. Isso poderia ajudar as indústrias sucroalcooleiras, que sofrem com oscilações cambiais e de

demandas, criarem alternativas para o aproveitamento dos resíduos gerados, a partir da produção de compostos com alto valor agregado, em vez de simplesmente utilizar o bagaço de cana na alimentação de caldeiras para a produção de energia (ROCHA et al., 2011; SANTOS, 2013c).

Apartir destas fontes renováveis é possível produzir o etanol de segunda geração (a partir da fermentação de açúcares), o ácido polilático (a partir do ácido láctico), considerado um substituto para o polietileno tereftalato (PET) e o poliestireno (PS), além de outros biopolímeros. A produção de biocompósitos a partir da extração da nanocelulose de fibras vegetais ou da lignina, e a produção de hidrogênio para a geração de energia, também são reportadas (PEREIRA, 2010; ROCHA et al., 2011; LORENCINI, 2013; ZHANG et al., 2013; POL et al., 2015).

Um dos processos utilizados para a realizar tais conversões consiste no pré-tratamento ácido de biomassas, que tem como objetivo romper as ligações do complexo lignocelulósico, disponibilizando açúcares e outros compostos resultantes de sua degradação (furfural, HMF, ácidos fórmico, levulínico e glicólico). Estes apresentam diversas aplicações como precursores nas indústrias química e farmacêutica (ROCHA et al., 2011; GIRISUTA et al., 2013; CLAUSER et al., 2016; POL et al., 2015).

Diversos ácidos minerais têm sido estudados em pré-tratamentos, sendo que o ácido sulfúrico é o reagente mais utilizado no pré-tratamento de biomassas por hidrolisar mais facilmente os carboidratos. Porém, seu alto poder corrosivo e a adição de íons sulfato ao meio podem inibir processos fermentativos. O mesmo efeito é observado pelo uso dos ácidos fosfórico e nítrico, através da liberação de íons fosfato e nitrito respectivamente. Além disso, esses ácidos são cerca de 20 vezes mais caros do que o ácido sulfúrico (GEDDES et al., 2010; ZHANG et al., 2011; ROCHA et al., 2011; LORENCINI, 2013).

Alternativamente, o ácido acético vem sendo estudado quanto à sua aplicação em pré-tratamentos. Sua vantagem está em uma maior remoção de lignina o que aumenta digestibilidade da celulose por enzimas. Outras vantagens estão relacionadas à hidrólise de hemiceluloses, com recuperação acentuada de xilose e pouca formação de furfural e HMF, que podem ser convertidos em outros derivados sob condições de temperaturas mais elevadas. O ácido acético ainda apresenta a vantagem de poder ser recuperado ao final do processo (YU et al., 2013 e ZHAO et

al., 2014a).

Nos estudos acima mencionados, normalmente são utilizados sistemas com pressão autógena, ou seja, a pressão de vapor da temperatura da reação. Desta forma não há como saber a composição das fases (líquidas e gasosas) no sistema reacional. Logo, a realização de pré-tratamentos em condições de pressão mais elevadas pode garantir que a reação seja conduzida somente na fase líquida, mantendo uma maior interação entre biomassa e solução ácida, o que pode favorecer a recuperação de compostos no hidrolisado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar os efeitos das condições reacionais do pré-tratamento do bagaço de cana *in natura* (SCB) com ácido acético em reator batelada pressurizado, quanto à viabilidade na extração de açúcares e outros compostos passíveis de serem utilizados como precursores para a produção de biocombustíveis, fármacos, polímeros, materiais, cosméticos ou outros compostos de interesse comercial.

2.2 Objetivos Específicos

Reprodução de metodologia descrita na literatura para avaliar o efeito da pressão sobre o pré-tratamento do bagaço de cana com ácido acético;

Realização de um planejamento fatorial, seguido de um planejamento composto central e análise de superfície de resposta visando otimizar as condições a serem empregadas no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar;

Caracterização físico-química do bagaço de cana *in natura* e pré-tratado quanto à granulometria, umidade, cinzas, extractivos, lignina solúvel e insolúvel, α-celulose, hemiceluloses, análise elementar (C, H, N, S e O), análise termogravimétrica (TGA), poder calorífico (PCS), difração de Raios-X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise de superfície (BET);

Identificação e quantificação dos principais compostos presentes no hidrolisado (açúcares, furanos e ácidos orgânicos) por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);

Cálculo do balanço de massas do pré-tratamento utilizado;

Avaliação da possibilidade de aplicação do método proposto em biorrefinarias, com base nos principais produtos obtidos após o pré-tratamento.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) é uma planta pertencente à família *Poacea* e a classe monocotiledônea. As principais espécies surgiram na Oceania e na Ásia, e as espécies cultivadas no Brasil e no mundo são híbridos multiespecíficos. Apresentam como principais características uma inflorescência em forma de espiga, o crescimento do caule em colmos, folhas com lâminas de sílica em suas bordas (SANTOS, 2013a).

A planta na forma nativa é perene, de hábito ereto e decumbente na fase inicial do desenvolvimento. Sofre seleção de perfilhos por autossombreamento e seu crescimento é contínuo até que ocorra alguma limitação no suprimento de água ou por conta de baixas temperaturas. Apresenta uma taxa alta de fotossíntese, ponto elevado de saturação de luz e muita afinidade por gás carbônico, sendo que mesmo à noite ela consegue sintetizar açúcares (SANTOS, 2013a; TOMAZ, 2013).

A cana-de-açúcar é constituída do colmo industrializável, folhas verdes, folhas secas e ponteiro. Em se tratando da composição química, a cana contém sólidos insolúveis (fibra), solúveis (caldo) e água. A composição da cana é muito variável, dependendo de condições edafoclimáticas da região, do sistema de cultivo, do estágio de maturação, da idade do cultivar, dentre outros fatores. O clima ideal para o cultivo da cana é aquele que apresenta duas estações distintas: uma quente e úmida, para proporcionar a germinação, o perfilhamento e o desenvolvimento vegetativo, seguida de outra fria e seca, para promover a maturação e o acúmulo de sacarose nos colmos (SCHOGOR, 2008; SANTOS, 2013a).

No Brasil, o ciclo é, geralmente, de seis anos, dentro do qual ocorrem cinco cortes, quatro tratos de soqueiras e uma reforma do canavial. De forma geral, o primeiro corte é feito 12 ou 18 meses após o plantio, quando se colhe a chamada cana-planta. Os demais cortes, quando se colhe a cana-soca resultante da rebrota, são feitos uma vez por ano, ao longo dos quatro anos consecutivos, com redução gradual da produtividade, até que se torne economicamente mais interessante reformar o canavial do que efetuar um novo corte. O período da colheita da cana varia de acordo com o regime de chuvas, de modo a tornar possíveis as operações de corte

e transporte e para permitir alcançar o melhor ponto de maturação e acumulação de açúcares (SCHOGOR, 2008; SANTOS, 2013a).

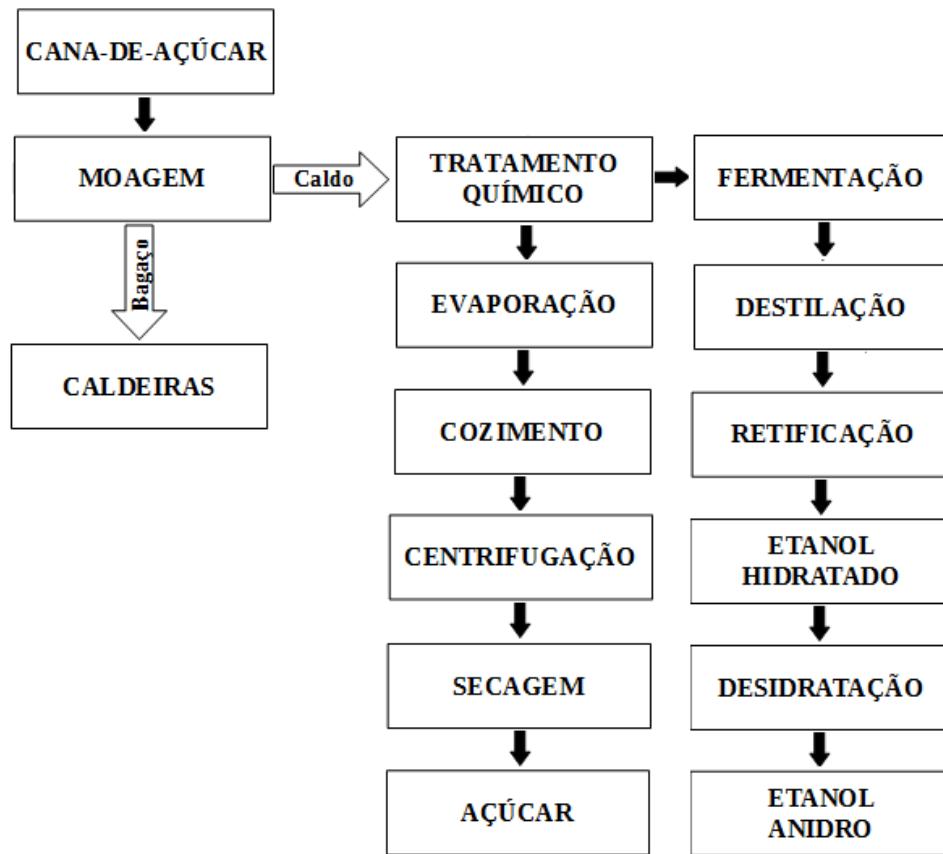
Após a colheita, a cana é transportada o mais rápido possível para a unidade produtora, a fim de evitar perdas de sacarose. A cana não deve ser armazenada por muito tempo e, independentemente do tipo de instalação, as usinas só operam durante o período de safra. As etapas iniciais do processamento para etanol, são basicamente as mesmas empregadas para a produção de açúcar (SANTOS, 2013a).

3.1.1 Produção e produtividade

A safra 2016/17 para a cultura de cana-de-açúcar apresenta um aumento estimado em 3,7 % na área cultivada quando comparado com a safra anterior. As regiões Sudeste e Centro-Oeste representam cerca de 80 % do total cultivado no País. A área cultivada destinada a atividade sucroalcooleira na safra 2016/17 é estimada em 8,97 milhões de hectares (CONAB, 2016).

O total de cana-de-açúcar processado para a safra 2016/17 é estimado em 684,8 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, representando um acréscimo de 3,8 % com relação à safra 2015/16, que foi cerca de 660 milhões de toneladas (CONAB, 2016).

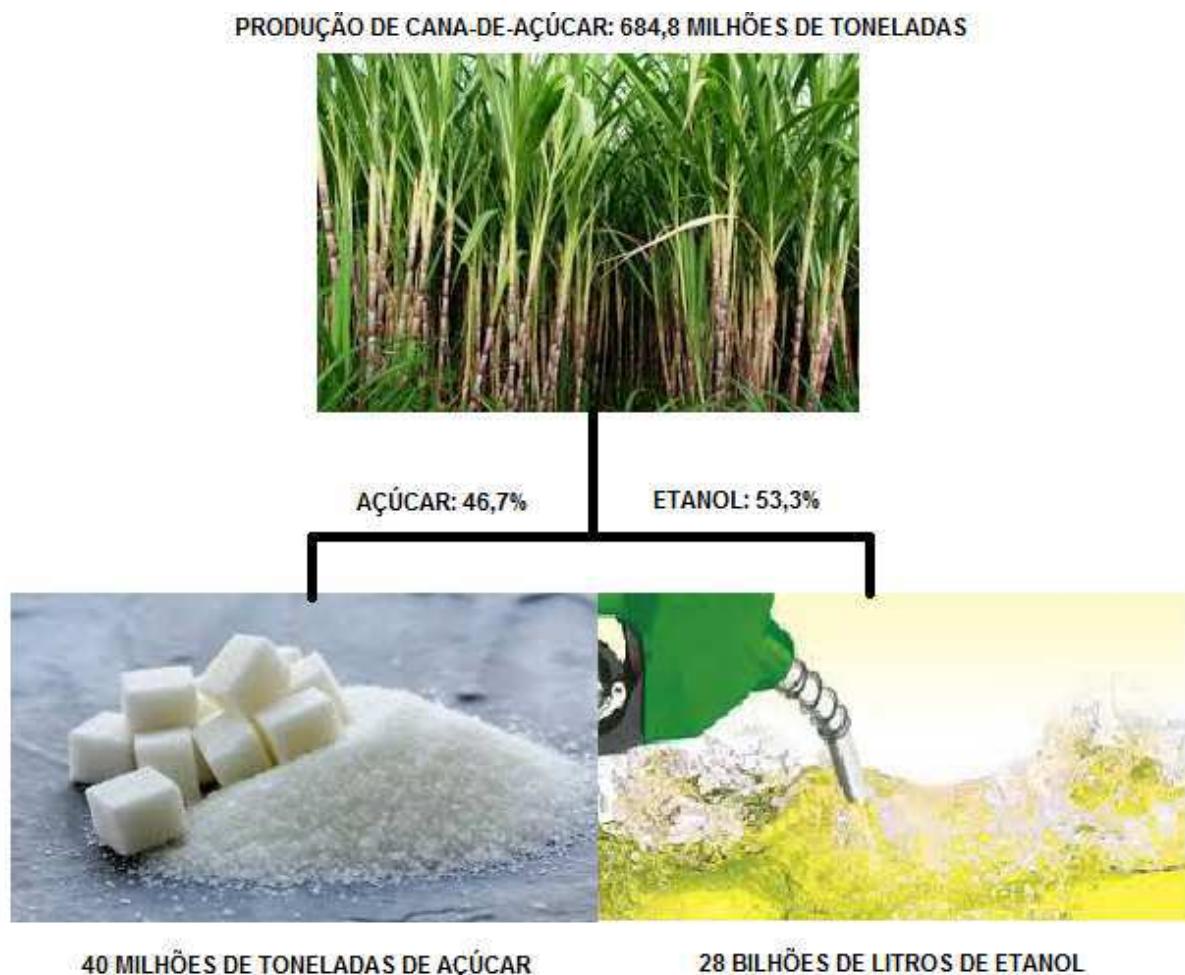
Quanto ao processo de produção de açúcar e etanol (Figura 1), a cana é transportada rapidamente para a usina após o corte, passando por um processo de lavagem para retirar as impurezas, seguindo para o preparo onde é picada e desfibrilada. A extração do caldo (melado) é feita sob pressão de rolos em moendas ou por difusão em água quente com passagem por um rolo de secagem, onde se obtém o caldo, que contém a sacarose destinada a produção de açúcar ou etanol. Deste processo se obtém o bagaço de cana, destinado em sua maior parte para a produção de energia através de sua queima (ALEIXO, 2012).



Fonte: ALEIXO (2012) adaptado

FIGURA 1 - Fluxograma do processo utilizado por usinas de cana-de-açúcar

Da produção total de cana-de-açúcar no Brasil, cerca de 46,7 % é destinada a produção de açúcar, e o restante destinado para a produção de etanol, conforme mostra a Figura 2 (CONAB, 2016).



Fonte: CONAB (2016) adaptado

FIGURA 2 - Produções estimadas de etanol e açúcar no Brasil em 2016/17

Comparando os dados das produções de açúcar e etanol com a safra anterior (2015/16), estima-se um aumento de 19 % na produção de açúcar e uma redução de 8,5 % na produção de etanol, devido à fatores cambiais que favorecem a produção de açúcar. Portanto, a utilização de uma fonte alternativa para a produção de etanol, como o bagaço de cana, pode ser uma alternativa para diminuir esta dependência, além da possibilidade de gerar receita extra para as indústrias sucroalcooleiras (EPE, 2015; CONAB, 2016).

3.2 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar é um material orgânico de origem vegetal, derivado do processo de extração nas indústrias sucroalcooleiras. Pode ser considerado uma fonte importante para a obtenção de diversos produtos, pois apresenta em sua estrutura uma grande quantidade de açúcares polimerizados, além de lignina e compostos inorgânicos (POL et al., 2015).

Estima-se que para cada tonelada de cana-de-açúcar processada, são gerados aproximadamente 140 kg de bagaço, o que corresponde a uma quantidade entre 9-12 toneladas de bagaço por hectare de cana-de-açúcar cultivado (SANTOS, 2013a).

A energia gerada pelas usinas de biomassa passou a ingressar a matriz energética nacional, através de leilões de energia. O bagaço de cana pode ser utilizado tanto para ingressar esta matriz, como para gerar energia na própria usina (EPE, 2015).

Cerca de 40 % das usinas sucroalcooleiras exportam energia para o Sistema Interligado Nacional (SIN). No ano de 2015, a participação da bioeletricidade na matriz energética através da biomassa de cana, aumentou cerca de 4,1 % com relação a 2014. Porém, esse incremento energético ocorre de forma sazonal, uma vez que depende diretamente da safra. Além disso, as usinas ainda estão sujeitas a constantes alterações no valor pago por kWh, que são definidos pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), e dependem de fatores como safra e de capacidade das hidrelétricas (EPE, 2015).

Alternativamente à produção de energia, o bagaço de cana (aproximadamente 96 milhões de toneladas/ano), pode ser explorado como uma nova fonte para a obtenção de diversos produtos com alto valor agregado, além da produção de etanol de segunda geração ou bio-hidrogênio (LORENCINI, 2013; PITARELO, 2013).

As cinzas do bagaço de cana geradas em processos de pirólise ou incineração, podem ser utilizadas para produzir adsorventes à base de carbono ativado e também como carga para cimentos, aumentando suas propriedades mecânicas (EMBONG et al., 2016; GONÇALVES et al., 2016).

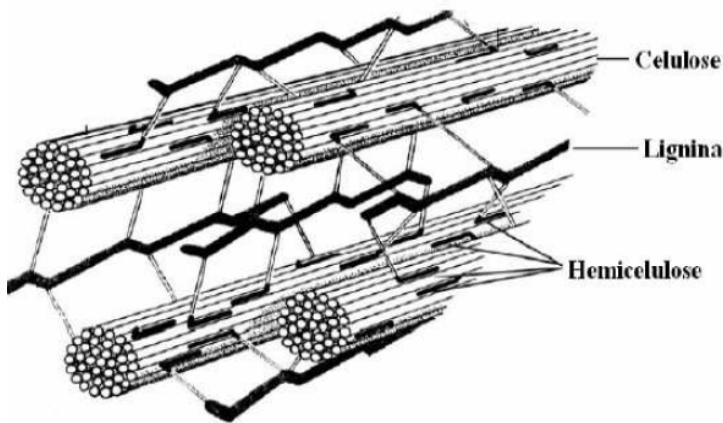
O bagaço ainda pode ser usado na indústria do papel e celulose em substituição ao eucalipto e ao pinho, e por apresentar boa digestibilidade, o bagaço passou a ser utilizado ainda como complemento na dieta de bovinos (ROCHA et al., 2011; CARVALHO, 2012; SANTOS, 2013a).

3.2.1 Composição do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana apresenta uma estrutura heterogênea composta por feixes de fibras, constituído majoritariamente por celulose (40-45 %), hemiceluloses (30-35 %) e lignina (20-30 %), além de outros componentes minoritários como extractivos (1,5-4,3 %) e cinzas (1,5-3,0 %). As proporções encontradas podem variar de acordo com a origem e as condições utilizadas durante o seu processamento (SOARES e ROSSELL, 2011?; PITARELO, 2013; KANG et al., 2015; SAMBUSITI et al., 2015).

Alguns fatores que influenciam na composição química do bagaço são a realização ou não da queima prévia do canavial anterior ao corte, menor ou maior arraste de terra e resíduo vegetal durante os procedimentos de colheita e carregamento, tipo de solo onde a cana é cultivada, diferentes processos de limpeza da cana e a eficiência dos equipamentos de extração (ALEIXO, 2012).

As hemiceluloses e a celulose estão agrupadas formando a holocelulose, a qual compõe as paredes das fibras da madeira. Pode-se dizer que a celulose é a parede propriamente dita e as hemiceluloses preenchem os espaços vazios. A lignina tem a finalidade de manter essas fibras juntas. Um esquema da estrutura de plantas superiores é mostrado na Figura 3.

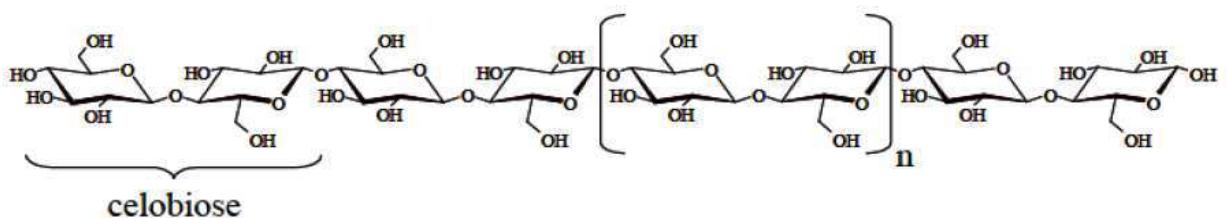


Fonte: MURPHY E McCARTHY (2005)

FIGURA 3 - Arranjo da parede celular de plantas superiores

3.2.1.1 Celulose

A celulose é um homopolissacarídeo linear, não ramificado e insolúvel na grande maioria dos solventes, que consiste em unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo β ($1\rightarrow 4$), cujo tamanho é determinado pelo grau de polimerização que varia de 100 a 2000, formada por várias unidades consecutivas de cellobiose com fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Figura 4). Sua arquitetura estrutural depende muito do tipo de planta e das camadas da parede celular (ARANTES e SADDLER, 2010; PEREIRA, 2010; SILVA, 2010).



Fonte: PITARELO (2013)

FIGURA 4 - Cadeia linear da celulose

A celulose apresenta em sua estrutura, regiões cristalinas altamente ordenadas estabilizadas por diversas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Possui também áreas menos ordenadas, ou amorfas, resultante da má formação estrutural ocasionada por alterações no processo de cristalização, representando a parte da cadeia mais suscetível a hidrólise devido à sua maior área superficial. (PITARELO, 2007; PEREIRA, 2010)

As longas cadeias de glicose combinadas, formam microfibrilas tornando a celulose bastante resistente. Essas microfibrilas são revestidas com hemiceluloses e embebidas em lignina formando os materiais lignocelulósicos. As microfibrilas são compostas por aproximadamente 30-36 cadeias de glucanas agregadas lateralmente por ligações de hidrogênio e forças de Van de Waals produzindo uma estrutura cristalina (ARANTES e SADDLER, 2010; SILVA, 2010).

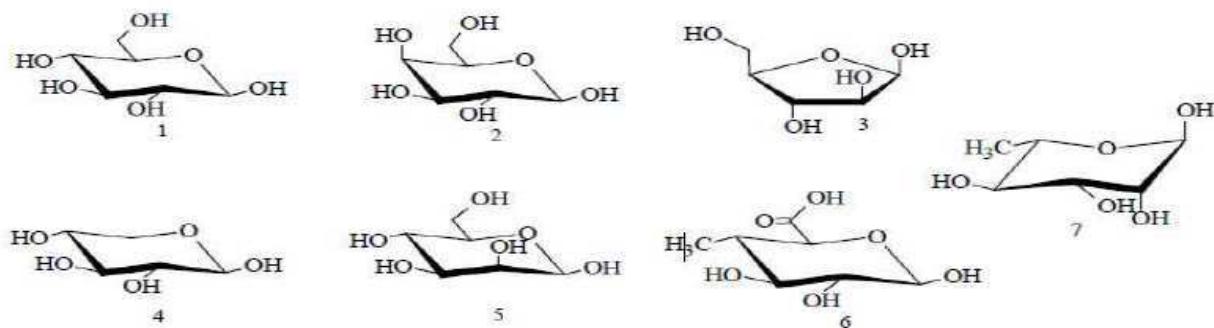
A celulose nativa mais abundante é denominada de celulose tipo I, que possui duas conformações, I_{α} e I_{β} . A partir dessas formas, consegue-se as celuloses dos tipos II, III₁, III₂, IV₁ e IV₂ dependendo do tratamento utilizado (PEREIRA, 2010).

A reatividade da celulose é determinada pelos grupos funcionais presentes em sua estrutura e pelas interações existentes entre as macromoléculas (celulose, hemiceluloses e lignina). As ligações de hidrogênio intramoleculares entre as hidroxilas conferem resistência a celulose, já as interações intermoleculares entre as hidroxilas são responsáveis pela formação da fibra vegetal, no qual entre seis e oito moléculas de celulose alinharam-se paralelamente para formar as microfibrilas, eliminando as moléculas de água e tornando a fibra extremamente longa e resistente (SANTOS, 2013a).

3.2.1.2 Hemiceluloses

Hemiceluloses são heteropolissacarídeos no qual sua estrutura química varia conforme o tecido e a espécie vegetal. São formados por uma grande variedade de monossacarídeos, incluindo pentoses (arabinose e xilose), metil pentoses (ramnose), hexoses (glicose, frutose, galactose e manose) e ácidos carboxílicos, altamente ramificados e aleatórios, apresentando peso molecular inferior à celulose (Figura 5). Apresenta uma estrutura amorfá e facilmente hidrolisável. Podem ser

divididas em quatro classes: cadeias sem ramificações, tais como (1-4) ligadas à xilanás ou mananas; cadeias helicoidais, tais como (1-3) ligadas à xilanás, cadeias ramificadas, tais como (1-4) ligadas galactoglucomananas e substâncias pécticas (RAMOS, 2003; PEREIRA, 2010; AKHTAR et al. 2015)



(1) D-Glicose; (2) D-Galactose; (3) L-Arabinose; (4) D-Xilose; (5) D-Manose; (6) Ácido 4-o-Metil-D-Glucorônio; (7) L-Ramnose

Fonte: PITARELO (2007)

FIGURA 5 - Monossacarídeos constituintes das hemiceluloses

A estrutura das hemiceluloses ($C_5H_8O_4)_n$ apresentam ramificações que interagem facilmente com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade ao conjunto. Sua estrutura impede que as moléculas de celulose, de fibras paralelas, colapsem entre si, mas permitem uma fraca interação entre essas fibras, formando uma rede. (SANTOS, 2013a).

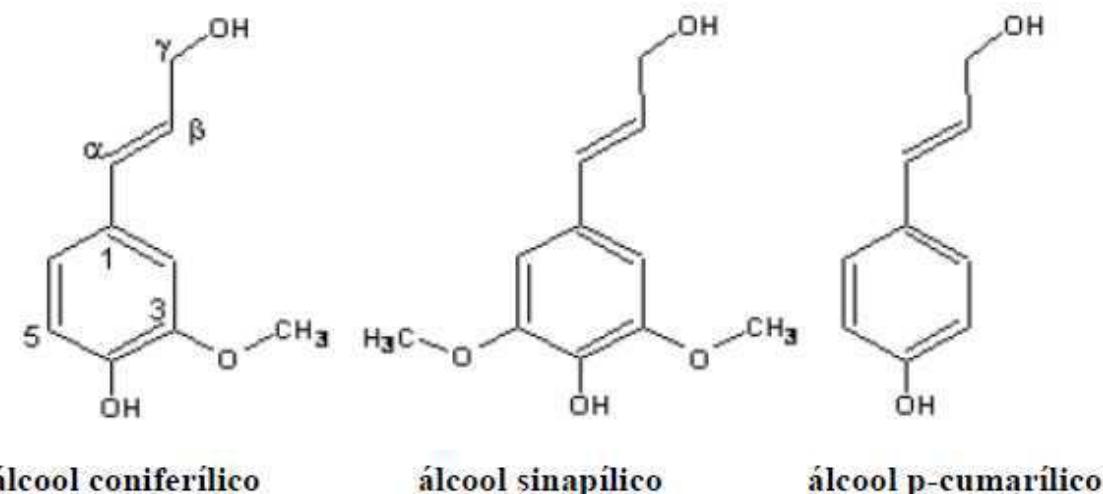
Hemiceluloses de plantas duras (principalmente pentoses) são relativamente lábeis a hidrólise ácida, podendo sofrer auto-hidrólise em condições brandas. Em contrapartida, hemiceluloses de plantas macias (principalmente hexoses) são mais resistentes a hidrólise ácida. (RAMOS, 2003)

A fração hemicelulósica do bagaço de cana é majoritariamente composta por xilose, o que representa cerca de 80 % dos açúcares totais presentes nesta fração (CANILHA et al., 2007).

3.2.1.3 Lignina

A lignina $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$, é um heteropolímero amorfó composto por três unidades de fenilpropano (Figura 6) que são mantidos juntos por diferentes tipos de ligação. Sua finalidade é dar suporte estrutural à planta, impermeabilidade e resistência a ataques microbianos. Apresenta uma estrutura amorfá, não solúvel em água e opticamente inativo. (ALEIXO, 2012; SANTOS, 2013a; AKHTAR et al., 2015)

Devido à sua estrutura recalcitrante e complexa, a lignina contribui para dificultar a produção de etanol de segunda geração, pois bloqueia o acesso enzimático como uma grande barreira física. A lignina é um composto natural com uma estrutura complexa, irregular e variável dependendo de sua origem (CHAVÉZ-SIFONTES e DOMINE, 2013; AKHTAR et al., 2015; KANG et al., 2015).



Fonte: PITARELO (2007)

FIGURA 6 - Precursors da lignina

Esses monolignóis sofrem oxidação catalisada por peroxidases, polimerizando e formando macromoléculas de lignina como o *p*-hidroxifenil (derivado do álcool *p*-cumarílico), guaiacil (derivado do álcool coniferílico) e siringil (derivado do álcool sinapílico) (PEREIRA, 2010).

A composição e a estrutura da lignina variam conforme a origem e o tipo de biomassa. Geralmente as coníferas (madeiras mais macias) apresentam um alto conteúdo de lignina na forma de guaiacil, enquanto espécies de madeiras mais duras

são ricas tanto em guaiacil quanto siringil. A estrutura de gramíneas e resíduos agrícolas costuma ser formada pelos três derivados na mesma proporção (CHAVÉS-SIFONTES e DOMINE, 2013; KANG et al., 2015).

Quanto as aplicações, as ligninas têm sido amplamente utilizadas como combustível sólido para caldeiras, produção de resinas fenólicas, poliésteres, espumas de poliuretano, dispersantes, surfactantes, além de material precursor para a obtenção de compostos fenólicos de baixa massa molecular (EMMEL, 1999, AKHTAR et al., 2015).

Ainda podem ser utilizadas como fonte de energia térmica e como insumo para a indústria química na obtenção de combustíveis e produtos químicos aromáticos, além de um grande potencial para a produção de biopolímeros (RAMBO, 2013; ZHANG et al., 2013).

3.2.1.4 Extrativos

Extrativos são componentes não glicídicos que não estão ligados à parede celular da planta, podendo ser extraídos por uma mistura de solventes polares e apolares, sendo classificados de acordo com o tipo de solvente utilizado na extração. São substâncias de baixa massa molecular, responsáveis pela defesa da planta contra organismos invasores, pela síntese de macromoléculas estruturais e de reserva e também por determinadas características das plantas, como cheiro, cor, sabor e propriedades abrasivas (PITARELO, 2007; RAMBO, 2013; SANTOS, 2013a).

Incluem-se como extrativos alguns sais, açúcares e polissacarídeos, ácidos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, ceras, resinas, esteróides, alcalóides, amidos, compostos fenólicos e glicosídicos. A quantificação destes produtos pode ser realizada utilizando técnicas de infravermelho com transformada de Fourier ou cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (BARBOSA et al., 2005; PINO, et al, 2007; CANILHA et al., 2007; RAMBO, 2013).

A retirada desses extrativos das biomassas é fundamental para a posterior determinação das quantidades de lignina e dos principais monômeros constituintes dos polissacarídeos, podendo afetar a precisão dos procedimentos analíticos. Os extrativos representam entre 5-20 % da composição do bagaço de cana (ALEIXO, 2012; RAMBO, 2013; SANTOS, 2013a).

3.3 Pré-tratamento

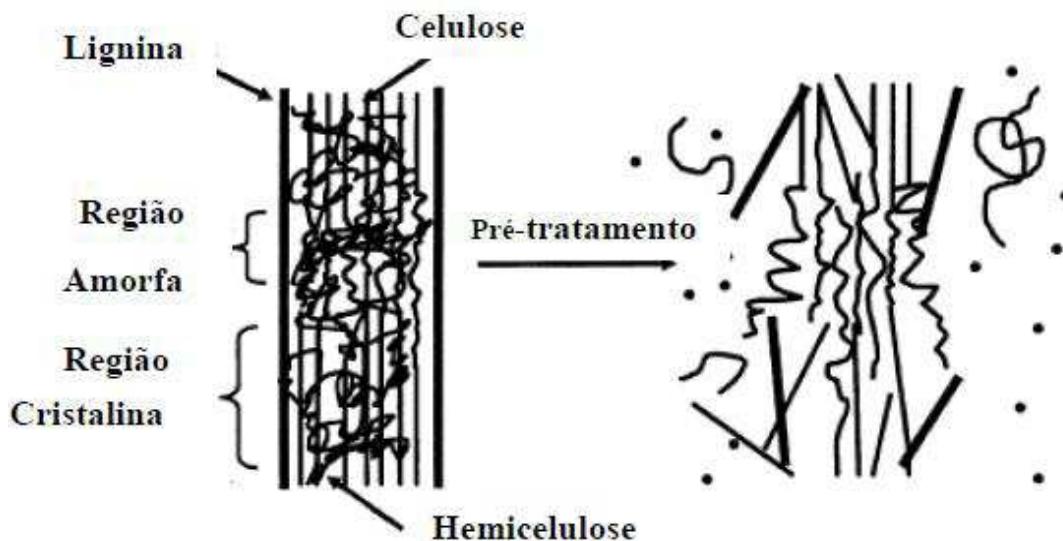
A etapa de pré-tratamento é considerada a mais onerosa para a conversão bioquímica de materiais lignocelulósicos, representando cerca de 20 % do custo total em biorrefinarias para a produção de etanol celulósico. O objetivo principal do pré-tratamento é desorganizar a estrutura da biomassa aumentando sua porosidade e rompendo as fortes ligações entre os compostos responsáveis pela sua formação (celulose, hemiceluloses e lignina), permitindo que enzimas, ácidos ou bases (dependendo do tipo de hidrólise) atuem melhor na degradação desses compostos aumentando a eficiência do processo. (MOSIER et al., 2005; SOARES e ROSSELL, 2011?; KANG et al., 2015; SAMBUSITI et al., 2015)

Características desejáveis para pré-tratamentos são:

- (i) Alta taxa de despolimerização de celulose e hemiceluloses;
- (ii) Evitar a degradação de carboidratos e/ou a formação de inibidores para processos de fermentação;
- (iii) Fácil recuperação de compostos presentes no hidrolisado e que apresentem alto valor agregado;
- (iv) Utilização de equipamentos e reagentes químicos com baixo custo;
- (v) Ser ambientalmente corretos permitindo a recuperação de reagentes ao final do processo, além de visar o uso racional de energia (ROCHA et al., 2011; ALEIXO, 2012; BADIEI et al., 2014 AKHTAR et al., 2015).

Incluem-se também como características desejáveis a remoção da lignina, aumento da superfície de contato e descristalização da celulose (MOSIER et al., 2005; LORENCINI, 2013; KANG et al., 2015).

Independentemente do tipo de pré-tratamento utilizado, o objetivo final é a desconstrução do complexo lignocelulósico, conforme demonstrado na Figura 7 (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; ALEIXO, 2012).



Fonte: MOSIER et al. (2005)

FIGURA 7 - Efeito esperado após o pré-tratamento de biomassas

Os principais métodos de pré-tratamento podem utilizar ácidos (fosfórico, sulfúrico, clorídrico, nítrico, fluorídrico, etc.), bases (hidróxidos de amônia, sódio, etc.) explosão de vapor, tratamento hidrotérmico, peroxidação, radiação ionizante, micro-ondas, fluidos supercríticos, organossolve ou ultrassom (GARROTE, DOMÍNGUES e PARAJÓ, 1999; PASQUINI et al., 2005; CARVALHEIRO et al., 2008; LORENCINI, 2013; ZHANG et al., 2013; BADIEI et al., 2014; CHIN et al., 2014; AKHTAR et al., 2015; SAMBUSITI et al., 2015).

3.3.1 Pré-tratamento físico

Os pré-tratamentos físicos podem ser divididos em mecânicos e não-mecânicos. Os procedimentos mecânicos são constituídos pelas etapas de moagem e Trituração, no qual forças de impacto reduzem o tamanho das partículas, o grau de polimerização e a cristalinidade aumentando a superfície e a densidade, tendo como objetivo desorganizar estruturalmente o material facilitando os processos químicos. Processos mecânicos não são economicamente vantajosos, pois consomem grande quantidade de energia (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; SANTOS, 2013a; AKTHAR et

al., 2015; POL et al., 2015).

Posteriormente, a biomassa pode ser encharcada após a sua moagem, utilizando água com temperaturas que variam entre 160-180°C. Esse tipo de pré-tratamento, conhecido como hidrotérmico, ocasiona a quebra das ligações de hemiceluloses e lignina, solubilizando-as. Esta técnica não utiliza reagentes químicos, somente água ou vapor de água, sendo considerado de grande importância econômica e ambiental, principalmente por trabalhar com reatores que não necessitam de grande resistência à corrosão. Por outro lado, as frações celulósicas e a lignina são pouco afetadas. Nesta técnica, os íons hidrônio são gerados *in situ* pela própria água e pelos ácidos presentes na estrutura das biomassas. (CARVALHEIRO et al., 2008; GARROTE, DOMÍNGUEZ e PARAJÓ, 1999; SANTOS, 2013a).

Os tratamentos hidrotérmicos também podem ser realizados por explosão a vapor, que combinam reagentes químicos (ácidos ou bases) com sistemas pressurizados, utilizando autoclaves ou reatores com pressões que variam entre 1,4-50 bar e temperaturas entre 150-290°C por um curto período de tempo. Os efeitos do pré-tratamento por explosão a vapor sobre a organização estrutural da celulose, aumenta consideravelmente sua área superficial, e consequentemente, sua suscetibilidade à hidrólise como rompimento de ligações inter e intramoleculares. (CARVALHEIRO et al., 2008; GOUVEIA, NASCIMENTO e SOUTO-MAIOR, 2009; HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; WONG et al., 2011)

Pré-tratamentos físicos consistem também em processos que utilizam raios gama, infravermelho e até mesmo a aplicação de campo elétrico pulsado (AKHTAR et al., 2015).

3.3.2 Pré-tratamento químico

O tipo de pré-tratamento químico dependerá da natureza do reagente utilizado, os quais incluem: ácidos, bases, reagentes oxidantes, solventes orgânicos (organossolve), líquidos iônicos ou a combinação destes (BADIEI et al., 2014; AKHTAR et al., 2015; WANG et al., 2015).

3.3.2.1 Pré-tratamento ácido

Pré-tratamentos ácidos geralmente utilizam os ácidos minerais como o sulfúrico, nítrico, fluorídrico, clorídrico e fosfórico. Concentrações entre 0,5-4,0 % e temperaturas em torno de 160°C são bem aceitas industrialmente por se obterem os melhores resultados de concentração de açúcares hemicelulósicos, aumentando sua monomerização e evitando a formação de produtos de degradação (EMMEL, 1999; AGUILAR et al, 2002; ALEIXO, 2012; BADIEI et al., 2014; AKHTAR et al., 2015; POL et al., 2015).

O mecanismo das reações de hidrólise ácida (Figura 8) consiste primeiramente na difusão dos prótons através da matriz lignocelulósica umedecida, protonando o oxigênio presente em uma ligação éter heterocíclica entre dois açúcares monoméricos, seguido da quebra desta ligação e formação de um carbocátion intermediário. Este carbocátion então é solvatado pela água presente no meio reacional, regenerando o próton e formando açúcares monoméricos, oligômeros ou polímeros, dependendo da posição da ligação éter. Por fim, caso não haja limitação devida a forma ou tamanho da estrutura formada ocorre a difusão dos produtos em fase líquida (FENGEL e WEGENER, 1989; HARRIS, 1952 apud AGUILAR et al., 2002).

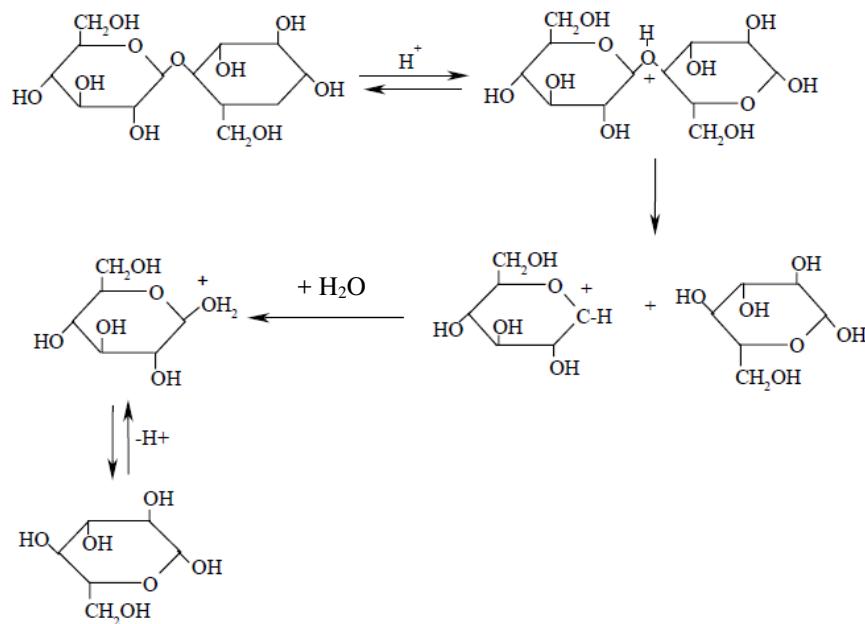


FIGURA 8: Mecanismo genérico da hidrólise ácida de ligações glicosídicas

Fonte: FENGEL e WEGENER (1989)

Ácidos diluídos favorecem a produção de monossacarídeos a partir das hemiceluloses, e são desejáveis por evitar corrosão em reatores. Ácidos concentrados rompem as ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose, convertendo-as para um estado completamente amorfo, porém faz-se necessária sua recuperação ao final do processo, visando uma redução de custos, uma vez que seu uso é extremamente caro, podendo causar problemas operacionais. Ainda apresentam a vantagem de utilizar temperaturas de trabalho moderadas, com pouca formação de produtos de degradação, porém os reatores devem ser resistentes à corrosão (AGUILAR et al., 2002; CARVALHEIRO et al., 2008; HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; RAMBO, 2013; CHIN et al., 2014; AKHTAR et al., 2015).

O ácido mais utilizado é o sulfúrico, pois possui uma grande capacidade de solubilizar polissacarídeos. A principal reação envolvida nesse tipo de pré-tratamento é a hidrólise de hemiceluloses, especialmente das xilanás e arabinanas e também dos monossacarídeos presentes na região amorfa da celulose (SANTOS, 2013a).

Guerra-Rodrígues et al. (2012) utilizando ácido sulfúrico diluído, obtiveram hidrólise de 99 % das hemiceluloses e 11 % de celulose no pré-tratamento da palha de trigo. Aguilar et al. (2002) realizaram a hidrólise do bagaço de cana com ácido sulfúrico (2-6 %), solubilizando cerca de 9 0% das hemiceluloses.

Este ácido, segundo Lavarack et al. (2002), apresenta uma maior capacidade de degradar a xilose quando comparado com o ácido clorídrico. O autor ainda ressalta a preocupação em se utilizar baixas concentrações deste ácido nos pré-tratamentos para evitar corrosões e problemas ambientais.

Outros ácidos minerais também são amplamente estudados no pré-tratamento de biomassas. Rodriguez-Chong et al. (2004) e Zhang et al. (2011) utilizaram o ácido nítrico no pré-tratamento do bagaço de cana e da palha de milho respectivamente. Os autores relatam que apesar do maior custo em se utilizar este ácido, este é um catalisador mais eficiente para a hidrólise do que os ácidos sulfúrico e clorídrico.

O ácido fosfórico foi utilizado por Geddes et al. (2010) no pré-tratamento do bagaço de cana, obtendo um total de 509 g de açúcares totais por quilo de bagaço seco. Relatam que apesar de ser um método eficiente na hidrólise de hemiceluloses, este ácido é cerca de 20 vezes mais caro do que o H_2SO_4 .

3.3.2.2 Pré-tratamento alcalino

Pré-tratamentos alcalinos aumentam a digestibilidade da celulose e a desacetilação das hemiceluloses. O reagente mais utilizado é o hidróxido de sódio, mas também se utilizam os hidróxidos de cálcio, potássio e amônio. Quando comparados com pré-tratamentos ácidos ou hidrotérmicos, sua efetividade na remoção da lignina é maior, porém solubiliza menos celulose e hemiceluloses. O processo com a utilização de compostos alcalinos é mais caro quando em comparação com os ácidos pelo fato do tratamento dos resíduos gerados. Outro ponto negativo é que a biomassa pode absorver esses compostos alcalinos, dificultando processos de fermentação. (HAMELINCK, 2004 apud ALEIXO, 2012; CARVALHEIRO et al., 2008; HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; BADIEI et al., 2014; AKHTAR et al., 2015; POL et al., 2015)

3.3.2.3 Pré-tratamento oxidante

O uso de reagentes oxidantes baseia-se na utilização de peróxido de hidrogênio, ácido peracético ou a mistura destes à biomassa em meio aquoso. Essa combinação proporciona diversas reações tais como substituições eletrofílicas, deslocamento de cadeias laterais e clivagens. Por não ser seletivo, os reagentes oxidantes podem causar perdas das celuloses e hemiceluloses, além de converter a lignina em ácidos orgânicos inibidores. Também podem ser utilizados o dióxido de cloro ou ozônio, porém os perácidos são mais utilizados por não conterem cloro e serem eficientes nos processos de deslignificação, preservando a celulose e hemiceluloses (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; SOUZA, 2012; BADIEI et al., 2014; AKHTAR et al., 2015).

3.3.2.4 Pré-tratamento organossolve

Solventes orgânicos (organossolve), também apresentam larga aplicação no pré-tratamento de biomassas. Um dos reagentes mais utilizados é o glicerol, capaz de remover em torno de 80-90 % de lignina. O uso de metanol, acetato de etila, etilenoglicol, butanol, etanol, benzeno, além dos ácidos acético e fórmico

também são relatados. Particularmente, o etanol pode ser reaproveitado a partir da sua produção em usinas sucroalcooleiras, barateando os custos. Solventes orgânicos são eficientes na solubilização de lignina e hidrólise da fração hemicelulósica, porém requerem sua remoção ao final do processo no caso de posterior fermentação (CARVALHEIRO et al., 2008; ZHANG et al., 2013; BADIEI et al., 2015; AKHTAR et al., 2015).

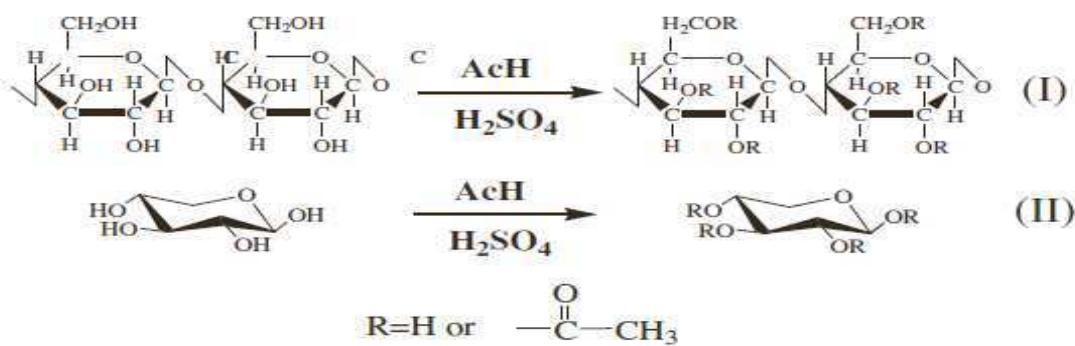
Estes reagentes ainda possuem a habilidade de facilitar o fracionamento de celulose, hemiceluloses e lignina com alto teor de pureza, podendo ainda serem recuperados ao final do processo por destilação. Alternativamente, podem ser utilizados em conjunto com ácidos minerais que atuam como catalisadores, facilitando a remoção de lignina e utilizando temperaturas mais brandas durante o pré-tratamento (ZHANG et al., 2016).

Zhao et al. (2014b), relata uma melhor solubilização de glucanas e xilanás utilizando uma combinação H_2SO_4 0,4 % e ácido acético 90 %, quando comparado somente com a utilização de H_2SO_4 1 % no pré-tratamento do bagaço de cana.

Ainda com relação à combinação de ácidos minerais e orgânicos, Rocha et al. (2011) realizaram o pré-tratamento do bagaço de cana utilizando a combinação ácido sulfúrico e acético, ambos com concentração de 1 %, obtendo uma solubilização de açúcares hemicelulósicos em torno de 90 %. Os autores relatam a importância de uma taxa de aquecimento linear e constante para os processos de pré-tratamento.

Os ácidos acético e fórmico, apresentam características desejáveis para os pré-tratamentos quando comparado com ácidos inorgânicos, tais como menor formação de produtos de degradação, hidrólise mais seletiva e maior capacidade de remoção de lignina (QIN et al., 2012; ZHAO et al., 2014a).

Como desvantagem, o ácido acético pode promover a acetilação de pentoses e hexoses, fazendo com que haja a formação de acetatos conforme ilustra a Figura 9 (ZHAO et al., 2014b).



Fonte: Zhao et al. (2014b)

FIGURA 9 - Esquema da acetilação de hexoses (I) e pentoses (II)

3.3.2.5 Outros pré-tratamentos

Pré-tratamentos envolvendo a utilização de líquidos iônicos permitem a utilização de temperaturas mais brandas. Diminuem significativamente a cristalinidade da celulose, tornando sua estrutura mais amorfada e porosa resultando em uma hidrólise mais eficiente. Apresentam como desvantagem a desativação de enzimas e um longo tempo de residência (YOON et al., 2012; JIANG et al., 2013; AKHTAR et al., 2015; KANG et al., 2015).

Ainda é possível combinar pré-tratamentos físicos e químicos, consistindo em sistemas que utilizam auto hidrólise e explosão de vapor simultaneamente, ou explosão de amônia (AFEX) ou percolação com amônia reciclada (ARP). Processos que envolvem o uso de micro-ondas, ultrassom e fluidos supercríticos também fazem parte deste tipo de pré-tratamento, porém apresentam um custo de operação mais elevado (PASQUINI et al., 2005; AKHTAR et al., 2015).

A utilização de micro-ondas combinada com ácidos é considerada eficiente, pois apresenta um aquecimento mais homogêneo, quando comparado com métodos convencionais de pré-tratamento. Porém tempos de residência muito elevados (acima 10 minutos) aumentam o risco de degradação total de açúcares (CHIN et al. 2014; ZHU et al. 2016).

Com relação ao uso de sistemas pressurizados no pré-tratamento de biomassas, associados ou não ao uso de reagentes químicos, muitos trabalhos não relatam as pressões de trabalho ou utilizam pressão atmosférica (ROCHA et al., 2011;

QIN et al., 2012; JIANG et al., 2013; ZHAO et al., 2014b; TIMUNG et al., 2015). Outros trabalhos informam apenas as pressões finais atingidas durante o processo, porém não relatam as vantagens e desvantagens no uso destes sistemas (WONG et al. 2011; ROCHA et al., 2012; ZHANG et al., 2013; BONDENSSON et al., 2014).

Walsum e Shi (2004) realizaram o pré-tratamento da palha de milho em um reator contendo água pressurizada CO₂ (55 bar), obtendo maiores concentrações de xilose quando comparado com sistemas de auto-hidrólise. Este gás em contato com a água forma ácido carbônico apresentando um comportamento melhor do que ácidos inorgânicos.

Yu et al. (2013) no pré-tratamento do bagaço de cana com água líquida quente (LHW), apontaram desvantagens do método relacionadas ao alto consumo de energia. O vapor saturado promove uma maior degradação dos açúcares pela formação de duas fases distintas (líquida e gasosa), porém, segundo o autor, a pressurização do sistema com nitrogênio aumentou a densidade do líquido, contribuindo para a formação de uma mistura monofásica, aumentando a interação sólido-líquido e ocasionando uma maior recuperação de xilose no sistema pressurizado.

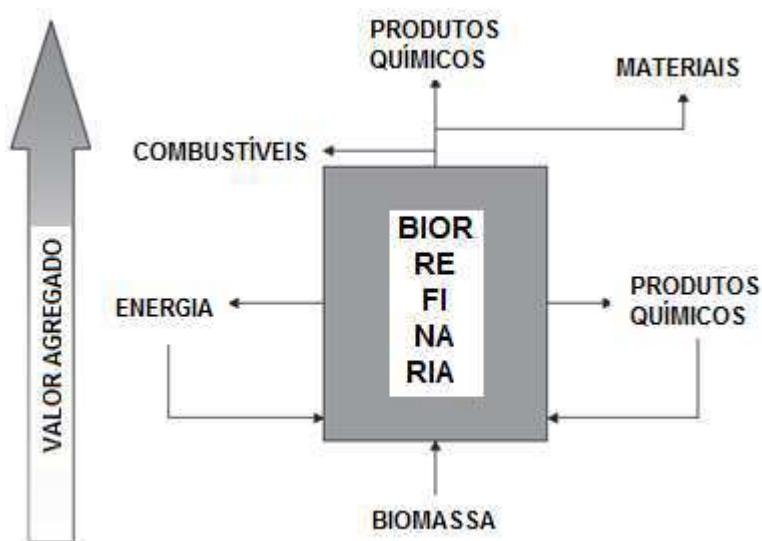
3.3.3 Pré-tratamento biológico

Nesse tipo de pré-tratamento são utilizados micro-organismos para despolimerizar a celulose e as hemiceluloses ou deslignificar a biomassa. Para cada um destes eventos, podem ser utilizadas cepas distintas para alcançar o resultado esperado. No caso do uso de bactérias, geralmente a combinação com enzimas é empregada para aumentar a deslignificação (AKHTAR et al., 2015).

Pré-tratamentos biológicos apresentam a vantagem de utilizar condições mais brandas durante o processo, quando comparado com outros tipos de pré-tratamento, requerendo menores quantidades de energia, evitando a degradação de açúcares. Como aspectos negativos, podem ser citados o baixo rendimento obtido ao final do processo, tempo de residência elevado e o risco de contaminação dos micro-organismos. (HAMELINCK, 2004 apud ALEIXO, 2012; SANTOS, 2013a; AKHTAR et al., 2015).

3.4 Biorrefinarias

De acordo com o Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL), biorrefinarias são complexos que realizam processos e operações unitárias de conversão de biomassas em combustíveis, energia e outros insumos químicos de alto valor agregado, a partir da extração de carboidratos, óleos, lignina e outros materiais que compõe sua estrutura (Figura 10).



Fonte: Carvalheiro et al. (2008)

FIGURA 10 - Esquema conceitual de biorrefinarias

Conceitualmente, biorrefinarias são análogas as refinarias tradicionais, porém ao invés de utilizarem óleo cru como matéria-prima, utilizam biomassas que inicialmente são separadas em seus componentes principais (celulose, hemiceluloses e lignina) sendo posteriormente refinadas com o objetivo de produzir biocombustíveis ou outros compostos passíveis de serem utilizados como precursores para as indústrias química, farmacêutica, alimentícia e de materiais (DRAPCHO, NHUAN e WALKER, 2008; SANTOS, 2013c).

A viabilidade econômica destes processos está relacionada diretamente com o tipo de biomassa utilizada, sua composição macromolecular e a escala de operação da planta (CARVALHEIRO et al., 2008).

Os açúcares presentes em materiais lignocelulósicos, como o bagaço de cana, correspondem entre 62-73 % do total desta biomassa, sendo que 90 % dos açúcares hidrolisados após a etapa de pré-tratamento, são provenientes das hemiceluloses. Açúcares hemicelulósicos podem ser fermentados para a produção de etanol de segunda geração ou utilizados para a produção de bio-hidrogênio através da fermentação escura, baseado na oxidação de carboidratos em ácidos orgânicos com liberação de CO₂ e H₂ (LORENCINI, 2013; POL et al., 2015).

A xilose pode ser convertida em xilitol através de processos de hidrogenação catalítica ou fermentação. O xilitol apresenta um grande interesse comercial, pois possui um baixo valor calórico, podendo ser usado no combate a problemas relacionados a obesidade e também na prevenção de cáries, por substituir açúcares convencionais. Também são associadas a este composto propriedades anticarcinogênicas (AGUILAR et al., 2002; SILVA, 2006; CANILHA et al., 2007; POL et al., 2015).

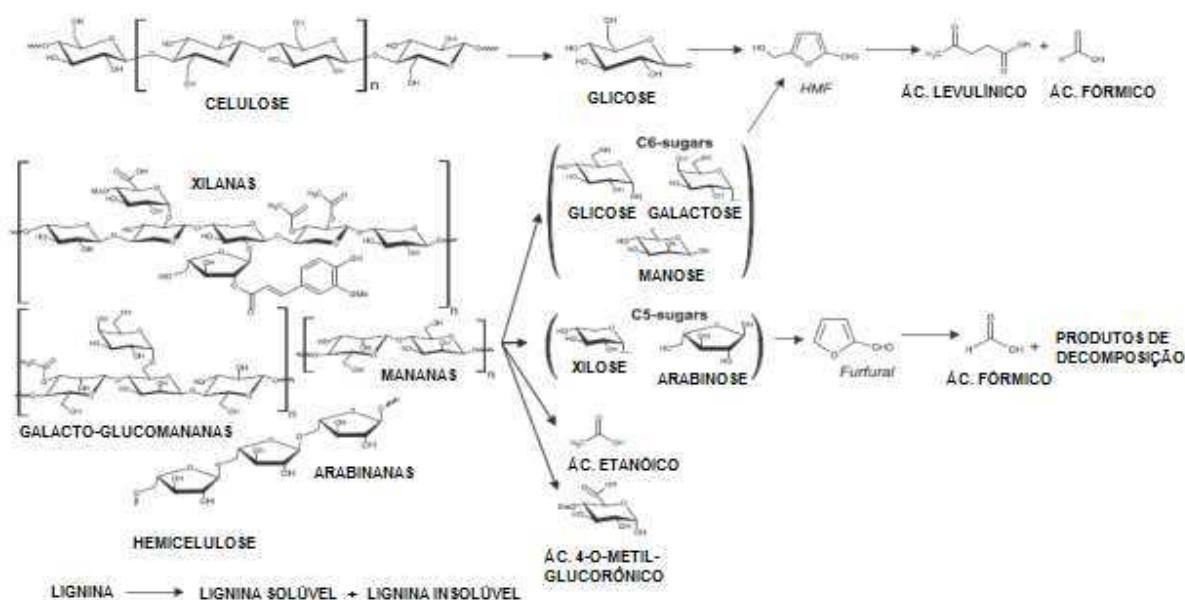
A fração celulósica pode ser isolada e utilizada para a produção de papel, ou convertida em glicose a partir de processos bioquímicos para a produção de etanol de segunda geração. Alternativamente, a celulose numa forma mais cristalina, pode ser utilizada para a produção de nano compósitos para a fabricação de embalagens, tintas, cosméticos, filmes antimicrobianos, implantes biomédicos ou na indústria automotiva (GURGEL, 2010; SANTOS, 2013c)

Após a etapa de pré-tratamento, ocorre a formação de diversos produtos de degradação, que podem ser indesejáveis para processos fermentativos. Leveduras como a *Saccharomyces cerevisiae*, toleram cerca de 1 g L⁻¹ de furfural e HMF e 6 g L⁻¹ de ácido acético. Concentrações de ácido acético entre 0,75-1,50 % podem aumentar a produtividade e o rendimento de etanol nestas conversões (WIKANDARI et al., 2010).

Ao mesmo tempo, estes produtos de degradação apresentam diversas aplicações industriais, o furfural pode ser utilizado como solvente ou como material de partida para a produção de álcoois, ácido levulínico e também do nylon 6,6. Também é muito utilizado para a produção de polímeros, pastilhas de freios e no refino de óleos lubrificantes. Já o HMF pode ser facilmente convertido em ácido levulínico (GURGEL, 2010; GIRISUTA et al., 2013; RAMBO, 2013; POL et al., 2015).

Quanto aos ácidos orgânicos formados após a etapa de pré-tratamento, destaca-se o ácido levulínico, um importante intermediário para as indústrias alimentícia, farmacêutica e química, sendo utilizado na síntese de precursores para a produção de polímeros, resinas, aditivos de combustíveis (éster levulinato), herbicidas biodegradáveis e ainda para reduzir o teor de alcatrão no tabaco. Também é possível produzir a partir da hidrogenação deste ácido, a γ -valerolactona. Santos (2013c) relata ser até 15 vezes mais rentável produzir ácido levulínico a partir do pré-tratamento do bagaço de cana, do que simplesmente vender a energia gerada por esta biomassa a partir de sua queima.

Ácidos orgânicos de cadeia curta podem se originar durante o pré-tratamento ou simplesmente estarem presentes na estrutura interna, como por exemplo, o ácido acético, ligado às hemiceluloses através de grupos acetila, sendo facilmente hidrolisado. O ácido fórmico geralmente é formado como subproduto das decomposições do HMF ou do furfural. Este ácido é utilizado extensivamente na produção medicamentos, corantes, inseticidas e refrigerantes (GIRISUTA et al., 2013; RAMBO, 2013; POL et al., 2015). As principais rotas de formação de produtos de degradação são mostradas na Figura 11.



Fonte: GIRISUTA et al. (2013)

FIGURA 11 - Rotas de formação dos produtos de degradação

Outro ácido com relevante aplicação comercial é o ácido láctico, utilizado para a produção do ácido polilático (PLA), considerado um polímero com características desejáveis de transparência, brilho e resistências mecânica e térmica, além de ser biodegradável. Apesar de ser encontrado em pequena quantidade no bagaço de cana, o ácido láctico também pode ser produzido a partir da fermentação da glicose com enzimas específicas. O ácido glicólico, típico em espécies ricas em açúcares, também tem aplicações nas áreas farmacêutica e biomédica na regeneração de tecidos (AGUILAR et al., 2002; DRAPCHO, NHUAN e WALKER, 2008; RODRIGUES, 2012; SHAHVERDI et al., 2014; POL, et. al, 2015).

A formação de compostos fenólicos derivados da degradação da lignina, em frações muito pequenas, também ocorre. Mesmo em baixa quantidade, estes compostos apresentam maior toxicidade aos micro-organismos do que os ácidos orgânicos em processos fermentativos. Para sua remoção, utilizam-se resinas de troca iônica, aumentando a eficiência da conversão de açúcares para a produção de etanol de segunda geração (CANILHA et al., 2007).

A lignina, por ser formada pela polimerização dos álcoois *p*-cumárico, coníferílico e sinapílico, forma uma estrutura complexa, passível de ser convertida em alguns compostos industrialmente importantes, tais como, siringaldeído, catecol e os ácidos *p*-hidroxibenzóico, cumárico e ferúlico (CHÁVEZ-SIFONTES e DOMINE, 2013; SANTOS, 2013a; POL et al., 2015).

Esta complexidade estrutural fornece à lignina diversas alternativas de aplicação. Em sua forma nativa, sem a necessidade de modificações químicas, pode ser utilizada como dispersante, quelante, emulsificante e também como copolímero incorporado a resinas (fenóis, poliésteres, poliuretanas). Outra possibilidade é a sua aplicação como precursor para a produção de carvão ativado, uma vez que sua estrutura contém um alto teor de carbono (CHÁVEZ-SIFONTES e DOMINE, 2013).

Alternativamente, a lignina ainda pode ser submetida a processos termoquímicos, como por exemplo a gaseificação, para produzir gás de síntese que pode posteriormente ser convertido em biocombustíveis ou outros insumos químicos, a partir da síntese de Fischer-Tropsch. (GURGEL, 2010; SANTOS, 2013c).

Com base na diversidade de compostos com alto valor agregado que podem ser obtidos a partir de biomassas, a implementação de biorrefinarias torna-se uma alternativa promissora para a obtenção de produtos a partir de fontes renováveis.

Porém, para ser economicamente viável, sua operação deve ser ambientalmente correta e sustentável, com emissão zero de resíduos e ter eficiência energética e produtiva, com alta recuperação dos coprodutos (DRAPCHO, NHUAN e WALKER, 2008).

Clauser et al., (2016) estudando a viabilidade da implementação de mini biorrefinarias para a produção de compostos com larga aplicação industrial, concluíram que estas exigem um menor investimento inicial. Relatam ainda que estas unidades são mais rentáveis quando seu objetivo é a produção de derivados das hemiceluloses, como o furfural e o xilitol, com o aproveitamento dos resíduos sólidos para a produção de MDF ou geração de energia. Dependendo do tipo de aplicação, o preço do quilo do xilitol pode variar entre US\$ 5-20 e do furfural entre US\$ 1,00-1,70.

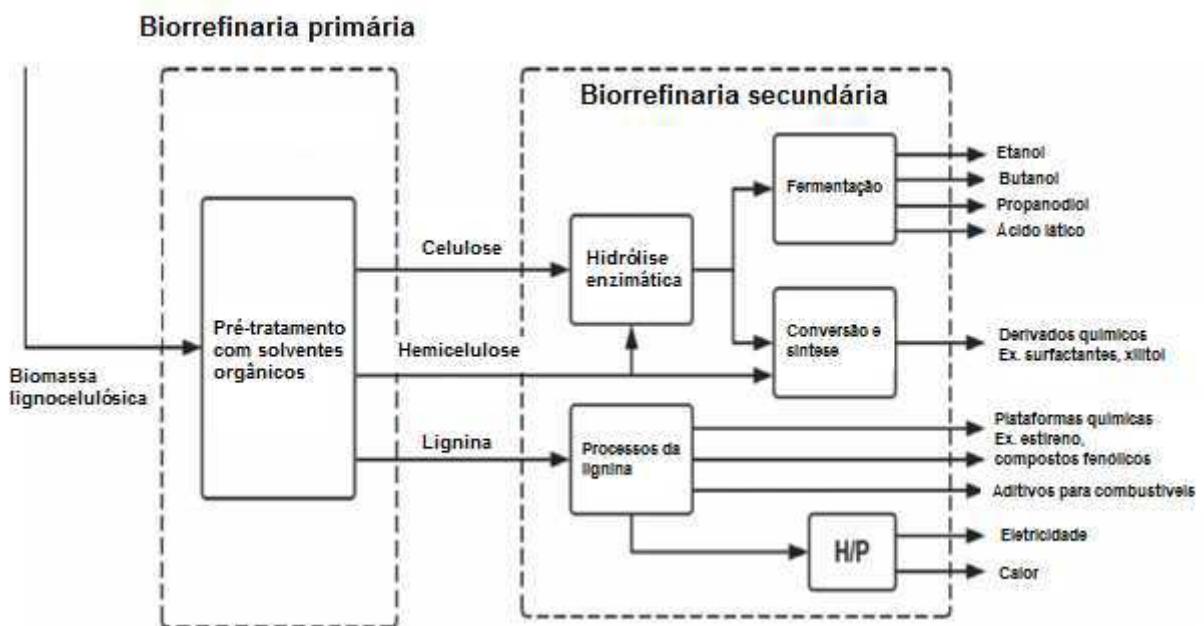
3.4.1 Biorrefinarias baseadas no pré-tratamento com ácidos orgânicos

Pré-tratamentos envolvendo a utilização de ácido acético, são capazes de solubilizar uma grande quantidade de lignina, o que é vantajoso para aumentar a digestibilidade da celulose por enzimas. Outra vantagem associada ao uso deste ácido é a capacidade hidrolisar as hemiceluloses (com recuperação acentuada de xilose e pouca formação de furfural), sob condições de temperaturas mais brandas, podendo também ser recuperado ao final do processo para reuso. Este tipo de tratamento quando submetido a temperaturas elevadas (170 °C), pode ser comparado ao pré-tratamento com ácido sulfúrico, com obtenção de excelentes rendimentos (YU et al., 2013; ZHAO et al., 2014a; ZHANG et al., 2016).

Além disso, o ácido acético não fornece íons sulfato, fosfato e nitrato, inibidores de processos fermentativos, evita a corrosão de reatores e permite uma excelente seletividade quando utilizado em condições brandas, devido à menor degradação de açúcares. Porém concentrações muito elevadas de ácido acético (acima de 9 g L⁻¹) podem inibir a ação de leveduras utilizadas em processos fermentativos (PALMQVIST et al., 1999; GARROTE et al., 2001; LORENCINI, 2013; BONDESSON et al., 2014)

Importante salientar também que, biorrefinarias que utilizam solventes orgânicos nas etapas de pré-tratamento, emitem menores taxas de CO₂ e SO₂ quando comparado com biorrefinarias tradicionais (ZHANG et al., 2016).

A Figura 12 ilustra o esquema de uma biorrefinaria composta por dois estágios, utilizando ácidos orgânicos.



Fonte: Zhang et al. (2016)

FIGURA 12 - Biorrefinaria baseada no pré-tratamento com ácidos orgânicos

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Equipamentos

- Conjunto de peneiras com malhas de 90, 150, 180, 250, 500 e 850 µm (Bertel,Caieiras/SP, Brasil);
- Estufa de secagem (Odontobrás, EL 2.2, Ribeirão Preto/SP, Brasil)
- Mufla (Fornitec, F2-DM, São Paulo/SP, Brasil)
- Agitador magnético (IKA, RH Basic 1, Staufen, Alemanha)
- Manta de aquecimento (Fisatom, 102E, São Paulo/SP, Brasil)
- Analisador CHNS/O (Perkin Elmer, 2400 Serie II, Connecticut, Estados Unidos)
- Balança de precisão (Perkin Elmer, AD 6 Autobalance, Connecticut, Estados Unidos)
- Bomba calorimétrica (IKA, C-2000 Basic, Staufen, Alemanha)
- Analisador termogravimétrico (Shimadzu, DTG-60H, Kyoto, Japão)
- Balança de precisão (Shimadzu, AUW220D, Kyoto, Japão)
- Difratômetro de raios-X (Shimadzu, XRD 6000, Kyoto, Japão)
- Balança analítica (Bel Engineering, MG214Ai, Milão, Itália)
- Calorímetro exploratório diferencial (TA Instruments, DSC 2010, New Castle, EUA)
- Analisador de propriedades superficiais ASAP 2020 (Micrometrics, Ottawa, Canadá)
- Espectrofômetro UV/VIS (Shimadzu, 2501 PC, Kyoto, Japão)
- Controlador de temperatura (Therma, TH90DP, Santo Amaro/SP, Brasil)
- Deionizador de água (Union, DAU 100, Curitiba/PR, Brasil)
- Cromatógrafo líquido (Shimadzu, UFCP Prominence, Kyoto, Japão)
- Ultrassom (Thornton -Inpec Eletrônica Ltda, T7, Vinhedos/SP, Brasil)
- Moinho de martelos (Nogueira, TN 8, Itapira/SP, Brazil)

4.1.2 Reagentes

- Álcool etílico 98 % P.A (Vetec, Rio de Janeiro/RJ, Brasil)
- Ciclohexano 99 % P.A (Vetec, Rio de Janeiro/RJ, Brasil)
- Hidróxido de sódio micropérola P.A (Synth, Diadema/SP, Brasil)

- Ácido sulfúrico 95-98 % P.A (Vetec, Rio de Janeiro/RJ, Brasil)
- Ácido o-fosfórico 85 % P.A (Vetec, Rio de Janeiro/RJ, Brasil)
- Ácido acético glacial P.A (Vetec, Rio de Janeiro/RJ, Brasil)
- Clorito de sódio 80 % P.A (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos)
- Argônio 5.0 (IBG, Jundiaí/SP, Brasil)
- Ácido fórmico 99 % (Acros Organics, Geel, Bélgica)
- Ácido lático 99 % (Fluka, St. Gallen, Suíça)
- Ácido glicólico 99 % (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos)
- Ácido levulínico 98 % (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos)
- Furfural 99 % (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos)
- Hidroximetilfurfural 98 % (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos)
- (D+) Xilose (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos)
- (D+) Arabinose (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos)
- (D+) Glicose (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos)

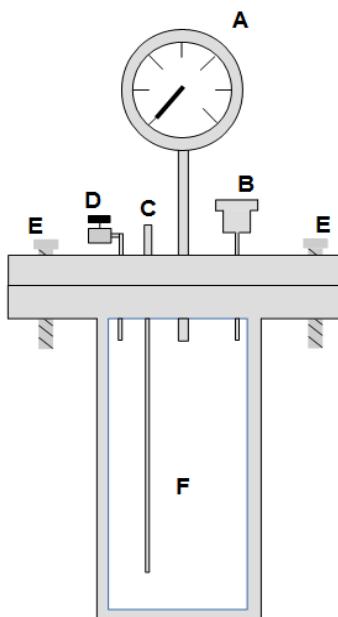
4.1.3 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar, gentilmente cedido por usina de álcool localizada no Estado de São Paulo, foi recebido com umidade residual em torno de 10 %, sendo posteriormente triturado em moinho de martelos. A biomassa triturada foi peneirada para separação granulométrica e acondicionada em sacos plásticos ao abrigo da luz.

4.2 Métodos

4.2.1 Pré-tratamento

O pré-tratamento do bagaço de cana foi realizado em reator batelada (124 mm altura x 63 mm diâmetro externo x 58 mm diâmetro interno), fabricado em aço inox, com capacidade total de 325 mL. O reator é composto por uma tampa com manômetro acoplado (**A**), poço para entrada do termopar (**C**) e válvulas para entrada (**B**) e saída (**D**) de gases (Figura 13).



A: Manômetro; **B:** Engate rápido para entrada de gases; **C:** Entrada termopar; **D:** Válvula para despressurização; **E:** Parafusos de fixação; **F:** Parte interna do reator

FIGURA 13 - Reator batelada utilizado no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar

O pré-tratamento consistiu em pesar o bagaço de cana em balança analítica e adicioná-lo ao reator contendo 125 mL de solução de ácido acético glacial e uma barra magnética para agitação. A massa de bagaço de cana e a concentração de ácido adicionados variaram conforme determinado pelo planejamento experimental. Logo após, o reator foi hermeticamente fechado, pressurizado com argônio (de modo que a pressão final permanecesse em 20 bar), acoplado a um forno, envolto em lã de vidro e mantido sob agitação (250 rpm). O controle da temperatura e do tempo foram realizados através de um controlador automático. O tempo de reação começou a ser contado a partir do momento que o sistema atingiu a temperatura desejada.

Para garantir que a solução do pré-tratamento permanecesse em fase líquida durante todo o processo, a pressão final e a faixa de temperatura utilizadas foram definidas com base em diagramas de fases da mistura ácido acético/água (**Anexo A**), obtidos com o software UniSim® Design Thermoworkbench R400 (Honeywell International Inc., Minnesota, EUA). Neste diagrama, verifica-se que o uso de uma pressão de 20 bar foi capaz de manter o sistema em fase líquida numa

temperatura de 205 °C, considerando uma fração molar menor do que 0,3.

Após o término da reação, o aquecimento do forno foi interrompido e o sistema imediatamente resfriado com o auxílio de um banho de gelo até temperatura ambiente. Após o resfriamento, a válvula (**D**) foi aberta para aliviar a pressão interna. Finalmente, a tampa do reator foi retirada e a mistura (hidrolisado + resíduo sólido) foi filtrada a vácuo, utilizando papel-filtro quantitativo previamente tarado (ILT, Unifil C40, Ruppichteroth, Alemanha). O resíduo sólido retido no papel-filtro foi lavado com duas porções (300 mL + 300 mL) de água a 60 °C, previamente destilada e deionizada. Após a lavagem, o papel-filtro foi deixado para secar em temperatura ambiente e a perda de massa foi calculada conforme a Eq. (1). Os ensaios foram realizados em triplicata. A lavagem a quente tem a função de ajudar na remoção de ácidos orgânicos, furanos e compostos fenólicos do resíduo sólido (POL et al., 2015).

$$\text{Perda de Massa (\%)} = 100 - \left(\frac{m_2}{m_1} \times 100 \right) \quad (1)$$

onde:

m_1 é a massa inicial de bagaço de cana (g);

m_2 é a massa final de bagaço de cana recuperado após o pré-tratamento (g).

O hidrolisado foi recolhido juntamente com a primeira porção de água de lavagem, transferido para um frasco de polietileno e pesado em balança semi analítica. A massa do filtrado, serviu como base para calcular o percentual em massa dos compostos quantificados por cromatografia líquida. Após a pesagem, os frascos foram armazenados sob refrigeração (4 °C) até o momento das análises. A segunda porção de lavagem foi descartada, sendo utilizada somente para remoção do resíduo ácido.

Os resíduos sólidos recuperados após a filtração foram caracterizados conforme descrito em 4.2.5.

4.2.2 Estudo comparativo e efeitos da pressão

Na literatura, têm sido publicadas diversas técnicas relacionadas ao pré-tratamento de biomassas, no qual os mecanismos envolvidos nos processos de

hidrólise são elucidados através de caracterizações físico-químicas ou de estudos cinéticos (XU et al., 2009; GEDDES et al., 2010; BADIEI et al., 2014; ZHAO et al., 2014b).

Essas técnicas muitas vezes incluem o uso de autoclaves, reatores comerciais ou fabricados especialmente para esta finalidade, que por serem sistemas fechados, pressurizam devido a formação de gases quando submetidos ao aquecimento. Alguns trabalhos omitem ou não monitoram a pressão de trabalho utilizada, enquanto outros relatam, mas não fazem uma discussão mais aprofundada sobre os efeitos ocasionados pela pressão sobre o pré-tratamento (ROCHA et al., 2011; GIRISUTA et al., 2013; ZHANG et al., 2013; BONDENSSON et al., 2014; POL et al., 2015).

Yu et al. (2013), otimizando o pré-tratamento do bagaço de cana com água líquida quente (LHW) em reator pressurizado com nitrogênio, relata que a utilização de um sistema pressurizado contribui para a formação de uma fase mais homogênea, aumentando desta forma a densidade do líquido e mantendo uma maior interação sólido-líquido durante a reação, obtendo desta forma uma maior recuperação de açúcares.

Um estudo comparativo foi realizado para verificar a eficiência do reator utilizado neste trabalho e os efeitos exercidos por um sistema pressurizado sobre o pré-tratamento proposto. Para isto, as condições descritas por Rocha et al. (2011) (Tabela 1) foram reproduzidas e comparadas com ensaios adicionais

TABELA 1 - Condições descritas por Rocha et al. (2011)

Parâmetro	Condição
Tempo	10 min
Temperatura	190 °C
Razão sólido-líquido	1:10 (m/v)
Concentração de ácido	H ₂ SO ₄ 1 % v/v + CH ₃ COOH 1 % v/v
Pressão	Não informada
Reator	Rotativo (20 L)

Abaixo, estão relacionados os ensaios realizados para o estudo comparativo:

Ensaio 1: H_2SO_4 1 % + CH_3COOH 1 % v/v (pressão endógena: 11 bar);

Ensaio 2: CH_3COOH 1 % v/v (pressão endógena: 12 bar);

Ensaio 3: CH_3COOH 2 % v/v (pressão endógena: 15 bar);

Ensaio 4: CH_3COOH 1 % v/v (pressurizado com argônio: 20 bar).

O ensaio 1 referiu-se à reprodução da metodologia descrita por Rocha et al. (2011), o que permitiu verificar a eficiência do reator utilizado neste estudo. Nos ensaios 2 e 3 foi possível avaliar os efeitos ocasionados pela ausência de ácido sulfúrico e pelo aumento na concentração de ácido acético, respectivamente. Os ensaios 2 e 3 foram conduzidos sem a pressurização do sistema, e a pressão indicada em cada caso, foi aquela desenvolvida durante a reação.

No ensaio 4 o sistema foi pressurizado com argônio, permitindo comparar os efeitos da pressão sobre o pré-tratamento do bagaço de cana. Em todos os ensaios, as variáveis temperatura, razão sólido-líquido e tempo foram fixadas conforme descrito na tabela 1 acima.

Os hidrolisados obtidos em cada ensaio foram analisados por cromatografia líquida para a quantificação de açúcares e produtos de degradação, conforme descrito no item 4.2.4. A perda de massa após os ensaios, calculada pela Eq. (1), também foi avaliada para fins de comparação.

O volume da solução ácida e a quantidade inicial de bagaço de cana utilizados, foram proporcionais à capacidade do reator, respeitando-se a razão sólido/líquido de 1:10.

4.2.3 Planejamento experimental

Para definir as condições ótimas do pré-tratamento pressurizado do bagaço de cana, realizou-se um planejamento experimental, utilizando o software Statistica versão 7.1 (Statsoft Inc., Oklahoma, EUA). Inicialmente foi delineado um planejamento fatorial fracionado (2^{k-p}) com dois níveis experimentais e duplicata no ponto central, gerando um total de 10 ensaios. As variáveis independentes tempo (15-

100 min), temperatura (100-180 °C), concentração de ácido acético (1-5 % v/v) e razão sólido-líquido (1:250 - 1:62,5), foram avaliadas quanto a sua influência sobre a variável dependente perda de massa.

O objetivo deste tipo de planejamento é definir quais fatores são importantes e estudar os efeitos destes sobre a variável de resposta escolhida. Esta técnica indica as principais tendências e determina a direção para experimentos posteriores (GALDÁMEZ, 2002). A otimização de metodologias utilizando planejamentos multivariados, reduz o tempo e o número de experimentos a serem realizados, pois permite uma combinação dos parâmetros estudados, identificando os efeitos ocasionados e determinando suas condições ideais (SILVA et al., 2008; TIMUNG et al., 2015).

A partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial, foi delineado um Planejamento do Composto Central (PCC), com triplicata no ponto central e dois níveis experimentais, gerando um total de 11 ensaios, seguido de uma análise de superfície de resposta, com o objetivo de definir as condições ótimas para perda de massa e recuperação de açúcares. Os modelos foram obtidos a partir de regressões não lineares (modelo quadrático) dos dados experimentais.

4.2.4 Análise dos hidrolisados

Os hidrolisados obtidos após a etapa de pré-tratamento foram filtrados em membrana Durapore® de Polivinidileno (PVDF) com 0,22 µm de poro (Millipore, Cork, Suíça) e analisados por cromatografia líquida (Shimadzu, UFCP Prominance, Kyoto, Japão) utilizando detectores de índice de refração (RID-10A) e de arranjo de fotodiodo (SPD-M20A). Como os açúcares são estruturalmente semelhantes, o que dificulta a sua separação pela coluna, um detector de índice de refração se faz necessário para uma melhor identificação destes compostos (CORRADINE et. al, 2012).

Para a separação dos compostos, utilizou-se uma coluna Supelcogel C-610H 6 % (comprimento 30 cm x D.I. 7,8 mm x partícula 9 µm) (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA), com recheio de resinas copoliméricas de poliestireno sulfonado e divinilbenzeno, própria para realizar a separação de carboidratos, álcoois e ácidos orgânicos presentes na mesma amostra.

As condições analíticas utilizadas, são apresentadas na Tabela 2 (SANTOS et al., 2006; FERRER et al., 2002, GIRISUTA et al., 2013, LORENCINI, 2013, POL et al., 2015).

TABELA 2 - Condições cromatográficas para a análise dos hidrolisados

Temp. (°C)	Loop (μL)	Fase móvel	Tempo (min)	Vazão (mL min ⁻¹)	Detektors	Compostos
32	20	H ₃ PO ₄ 0,1 % v/v	30	0,5	RID PDA 210 nm	Xil, Ara e Gli AcF, AcL e AcA
55	20	H ₂ SO ₄ 5 mM	60	0,6	PDA 190 nm PDA 274 nm	AcG e AcV Fur e HMF

Xil: xilose; Ara: arabinose; Gli: glicose; AcF: ácido fórmico; AcL: ácido láctico; AcA: ácido acético; AcG: ácido glicólico; AcV: ácido levulínico; Fur: furfural; HMF: hidroximetilfurfural.

As fases móveis foram previamente filtradas em conjunto de filtração (Millipore, Darmstadt, Alemanha) utilizando membrana de acetato de celulose com 0,45 μm de poro e diâmetro 47 mm de diâmetro (Sorblime, Santa Maria, Brasil) e sonicadas por 20 minutos.

Para quantificar os compostos presentes no hidrolisado, foram construídas curvas de calibração a partir de padrões com alto grau de pureza (**Anexo B**). As áreas foram obtidas a partir do software LC Solutions versão 1.24 (Shimadzu, Kyoto, Japão), com base nos tempos de retenção para cada molécula analisada (Tabela 3).

TABELA 3 - Tempos de retenção dos compostos analisados por CLAE

	Gli	Xil	Ara	AcA	AcF	AcG	AcL	AcV	Fur	HMF
Tempo de retenção (min)	12,81	13,62	14,89	20,40	18,74	13,70	17,25	17,60	49,68	32,90

Xil: xilose; Ara: arabinose; Gli: glicose; AcF: ácido fórmico; AcL: ácido láctico; AcA: ácido acético; AcG: ácido glicólico; AcV: ácido levulínico; Fur: furfural; HMF: hidroximetilfurfural.

Para o cálculo das concentrações, utilizou-se a Eq. (2) abaixo.

$$\text{Concentração (g L}^{-1}) = (a \times A) - b \quad (2)$$

onde:

a é o coeficiente angular da reta;

A é a área do pico gerado no cromatograma para cada molécula;

b é o coeficiente linear da reta.

Os resultados obtidos pela Eq. (2), expressos em g L⁻¹, foram convertidos para valores de massa do composto contida em 100 g de bagaço de cana seco (% m/m), a partir da Eq. (3).

$$\% \text{ m/m} = \frac{C \times M_f}{m_1} \times 100 \quad (3)$$

onde:

C é a concentração do composto no hidrolisado (g L⁻¹), calculada pela Eq. (2);

M_f é a massa do hidrolisado obtida após o pré-tratamento (kg), convertida para litro (L) considerando densidade do hidrolisado 1 kg L⁻¹;

m_1 é a massa inicial de bagaço de cana seco utilizado no pré-tratamento (g).

4.2.5 Caracterização das frações sólidas

4.2.5.1 Granulometria (ABNT NBR 7402/1982)

Para esta etapa utilizou-se um conjunto de peneiras com abertura de malha entre 90-850 µm. A base do conjunto é uma peneira cega que coleta os sólidos que passaram pelas peneiras anteriores. As peneiras vazias foram pesadas individualmente e colocadas em ordem decrescente de abertura de malha.

No topo do conjunto, foram adicionados cerca de 100,0 gramas de bagaço de cana seco que foram agitados (Figura 14) por 20 minutos. Finalizada a agitação, pesou-se o bagaço retido em cada peneira.

A partir dos resultados obtidos determinou-se o diâmetro de Sauter (\bar{D}), que é o diâmetro médio da partícula, calculado pela Eq. (4) (HONORIO, 2013).

$$\bar{D} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{d_{x_i}}{D_i}} \quad (4)$$

onde:

d_{x_i} é a massa retida em cada peneira i (g);

D_i é o diâmetro médio obtido em cada peneira, calculado como a média entre a abertura da peneira $i-1$ e abertura da peneira i ;



FIGURA 14 - Conjunto de peneiras e agitador para análise granulométrica

4.2.5.2 Teor de umidade (TAPPI T264 om-88)

Pesou-se 1,0000 grama de bagaço de cana (triplicata) em cadinho de porcelana (isento de umidade), os quais foram colocados em estufa de secagem a 105°C por 2 horas.

Após este tempo, os cadinhos foram retirados da estufa e colocados em dessecador até atingir temperatura ambiente, sendo finalmente pesados.

Com base nas massas iniciais e finais, foi calculado o teor de umidade conforme a Eq. (5):

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (5)$$

onde:

m_1 é a massa de inicial de bagaço de cana utilizada no ensaio (g);

m_2 é a massa final da amostra obtida após secagem (g);

4.2.5.3 Teor de cinzas (TAPPI T211 om-02)

Em cadinho de porcelana isento de umidade, pesou-se em triplicata, cerca de 1,0000 g de amostra também isenta de umidade. O conjunto (cadinho + bagaço) foi calcinado em mufla (Figura 14) a 800 °C por 2 horas. O tempo de calcinação começou a ser contado a partir do momento que a mufla atingiu a temperatura desejada.

Após a calcinação, a temperatura da mufla foi reduzida para 150 °C, sendo aguardada sua estabilização. Posteriormente, transferiu-se os cadinhos para um dessecador até atingirem temperatura ambiente, sendo finalmente pesados. A partir dos valores das massas obtidas antes e após a calcinação, calculou-se do teor de cinzas conforme a Eq. (6).

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (6)$$

onde:

m_1 é a massa inicial de bagaço de cana, isenta de umidade (g);
 m_2 é a massa final do resíduo obtido após calcinação (g);



FIGURA 15 - Forno mufla para a determinação do teor de cinzas

4.2.5.4 Teor de extractivos (TAPPI T204 cm-97)

A extração foi realizada com uma mistura de ciclohexano e etanol na proporção 1:1. Para o procedimento, 3,0000 g do bagaço de cana isento de umidade, foram pesados (triplicata) em papéis de filtro previamente tarados. Os papéis de filtro foram inseridos em extrator tipo Soxhlet, o qual foi acoplado a um balão de fundo redondo contendo 150,0 mL da mistura (ciclohexano/etanol) e a um condensador.

O conjunto (Figura 16) foi montado sobre uma manta de aquecimento, permanecendo sob refluxo por um período de 24 horas após o início do primeiro refluxo. Terminado este tempo, o aquecimento foi interrompido e o sistema resfriado até temperatura ambiente. Os papéis de filtro foram retirados do extrator, colocados em capela de exaustão para evaporação dos solventes e depois em estufa a 105 °C por 3 horas para finalizar a secagem.

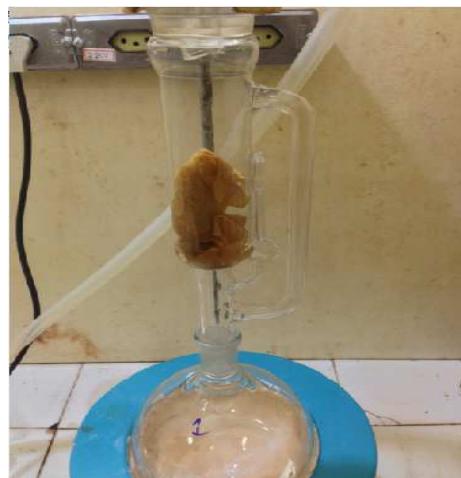


FIGURA 16 - Sistema de Soxhlet para determinação do teor de extractivos

Os papéis de filtro foram posteriormente colocados em dessecador até atingir temperatura ambiente, sendo finalmente pesados. A Eq. (7) foi utilizada para o cálculo do teor de extractivos solúveis na mistura ciclohexano/etanol.

$$\text{Extractivos (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (7)$$

onde:

m_1 é a massa inicial de bagaço de cana, isenta de umidade (g);

m_2 é a massa final contida no papel-filtro após a extração (g);

4.2.5.5 Teor de holocelulose (TAPPI T203 cm-99)

O termo holocelulose é geralmente usado para designar os carboidratos totais presentes em uma célula vegetal. Conhecendo-se os valores de holocelulose e de alfacelulose de um material, pode-se por meio do cálculo da diferença, determinar o teor de hemiceluloses. O método mais utilizado para esta determinação, está baseado na solubilização da lignina em meio ácido.

Para este ensaio, pesou-se cerca de 1,5000 g da biomassa livre de extractivos e umidade (triplicata) em erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 100,0 mL de água deionizada, sendo posteriormente colocado em banho-maria, sob agitação constante a 70 °C (Salazar et al., 2005). Após atingir a temperatura desejada,

adicou-se 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5000 g de clorito de sódio P.A. A mistura permaneceu por 1 hora sob as mesmas condições descritas anteriormente. Os erlenmeyers foram cobertos com um bêquer para evitar a fuga dos vapores formados. O experimento foi realizado em capela de exaustão.

Após este tempo, adicou-se mais 1,0 mL de ácido acético glacial e 3,0000 g de clorito de sódio, permanecendo por mais 1 hora. Finalmente, mais 1,0 mL de ácido acético e 3,0000 g de clorito de sódio foram adicionados. Após 3 horas desta última adição, a reação foi interrompida colocando-se os erlenmeyers em banho de gelo por 30 minutos até atingir uma temperatura inferior a 10 °C. A mistura foi filtrada ainda gelada, em funil de Büchner utilizando papel-filtro quantitativo. O sólido retido foi lavado com água deionizada a 10 °C, até remoção completa do resíduo ácido, monitorado através de medições do pH do efluente. O papel-filtro foi colocado em estufa de secagem a 105 °C por 2 horas, sendo transferido para um dessecador até atingir temperatura ambiente e finalmente pesado.

O teor de holocelulose corrigido, descontando-se umidade e extrativos, foi calculado conforme a Eq. (8) abaixo (Pereira, 2010):

$$\text{Holocelulose (\%)} = \frac{m_2 \times [100 - (\text{Extrativos (\%)} + \text{Umidade (\%)})]}{m_1} \quad (8)$$

onde:

Holocelulose (%) é o teor de holocelulose corrigido, contido no bagaço de cana;

Extrativos (%) é o teor de extrativos calculado pela Eq. (7);

Umidade (%) é o teor de umidade calculado pela Eq. (5);

m₁ é a massa inicial de bagaço de cana utilizada no ensaio (g);

m₂ é a massa final retida no papel-filtro após secagem (g).

4.2.5.6 Teor de celulose e hemiceluloses (TAPPI T203 cm-99)

A determinação do conteúdo de celulose foi realizada conforme descrito no protocolo TAPPI T203 cm-99, com adaptações. Para realizar este ensaio, cerca de 0,5000 g de holocelulose isenta de umidade (ensaio 4.2.5.5) foi pesada (em triplicata) e transferida para um almofariz. Ao almofariz contendo a holocelulose, adicou-se

15,0 mL de hidróxido de sódio 17,5 % (m/v) e deixou-se a mistura permanecer em repouso por 2 minutos, sendo posteriormente macerada por mais 8 minutos.

Tratamentos alcalinos com bases fortes, são capazes de remover toda hemicelulose, restando apenas a α -celulose, insolúvel nesta condição (PEREIRA, 2010).

Após a maceração, a mistura foi filtrada em funil de Büchner, utilizando papel de filtro faixa branca. O sólido retido no papel-filtro foi lavado com água desionizada até pH neutro da solução de filtragem. O papel de filtro contendo o sólido foi colocado em estufa de secagem a 105 °C por 4 horas, sendo posteriormente transferido para dessecador e pesado após atingir temperatura ambiente.

Para obter o teor de celulose corrigido, a Eq. (9) foi utilizada (Pereira, 2010):

$$\text{Celulose (\%)} = \frac{\text{Holocelulose (\%)} \times m_2}{m_1} \quad (9)$$

onde:

Celulose (%) é o teor de celulose corrigido, contido no bagaço de cana;

Holocelulose (%) é o teor de holocelulose corrigido, calculado pela Eq. (8);

m_1 é a massa inicial de bagaço utilizada no ensaio (g);

m_2 é a massa final retida no papel-filtro após secagem (g).

A partir dos valores corrigidos para celulose e holocelulose, foi possível calcular o percentual de hemiceluloses contido no bagaço de cana através da Eq. (10).

$$\text{Hemiceluloses (\%)} = \text{Holocelulose(\%)} - \text{Celulose(\%)} \quad (10)$$

onde:

Hemiceluloses (%) é o teor de hemiceluloses contido no bagaço de cana;

Holocelulose (%) é o teor de holocelulose corrigido, calculado pela Eq. (8);

Celulose (%) é o teor de celulose corrigido, calculado pela Eq. (9).

Alternativamente, o teor de celulose pode ser calculado a partir dos açúcares e produtos de degradação quantificados por cromatografia líquida. Para isso, o bagaço de cana foi submetido à hidrólise total dos carboidratos utilizando ácido sulfúrico 72 % v/v, conforme metodologia descrita por Gouveia, Nascimento e Souto-Maior (2009).

Aos resultados obtidos, foram aplicados fatores de correção correspondentes à adição de água às unidades monoméricas durante a hidrólise ácida (GOUVEIA, NASCIMENTO e SOUTO-MAIOR, 2009; BENJAMIN et al., 2013; CAPAREDA, 2013).

A soma dos teores de glicose, HMF, ácido fórmico e ácido levulínico, após a hidrólise ácida, corresponde ao total de glucanas, que são polissacarídeos formados por monômeros de glicose presentes na estrutura da celulose. Logo este somatório, conforme mostra a equação abaixo, equivale ao teor de celulose.

$$\% \text{ Glu} = (\% \text{ Gli} \times 0,90) + (\% \text{ HMF} \times 1,29) + (\% \text{ AcF} \times 3,09) + (\% \text{ AcV} \times 1,40) \quad (11)$$

onde:

$\% \text{ Glu}$ é o teor total de glucanas, que corresponde ao teor de celulose no bagaço de cana;

$\% \text{ Gli}$ é o teor de glicose, multiplicado pelo seu respectivo fator de correção;

$\% \text{ HMF}$ é o teor de hidroximetilfurfural, multiplicado pelo seu respectivo fator de correção;

$\% \text{ AcF}$ é o teor de ácido fórmico, multiplicado pelo seu respectivo fator de correção;

$\% \text{ AcV}$ é o teor de ácido levulínico, multiplicado pelo seu respectivo fator de correção.

O teor de hemiceluloses também foi calculado a partir dos resultados obtidos por cromatografia líquida. As cadeias de hemiceluloses são compostas principalmente por xilanás (xilose + furfural), arabinanas (arabinose) e grupos acetil (ácido acético). Para os cálculos, foram utilizados fatores de correção baseados na adição de água às unidades monoméricas durante a hidrólise ácida (GOUVEIA, NASCIMENTO e SOUTO-MAIOR, 2009; BENJAMIN et al., 2013; CAPAREDA, 2013).

$$Xilanás (\%) = (\% Xil \times 0,88) + (\% Fur \times 1,37) \quad (12)$$

$$Arabinanas (\%) = (\% Ara \times 0,88) \quad (13)$$

$$Acetil (\%) = (\% AcA \times 0,72) \quad (14)$$

onde:

% *Xil* é o teor de xilose, multiplicado pelo seu respectivo fator de correção;

% *Fur* é o teor de furfural, multiplicado pelo seu respectivo fator de correção;

% *Ara* é o teor de arabinose, multiplicado pelo seu respectivo fator de correção;

% *AcA* é o teor de ácido acético, multiplicado pelo seu respectivo fator de correção.

Portanto, a soma das Eq. (12) a (14) possibilita calcular o teor de hemiceluloses presente na estrutura do bagaço de cana.

$$Hemiceluloses (\%) = Xilanás(\%) + Arabinanas(\%) + Acetil(\%) \quad (15)$$

4.2.5.7 Teor de lignina (TAPPI T222 om-02, TAPPI T13m-54 e TAPPI UM-250)

Neste procedimento, todos os carboidratos são hidrolisados numa solução contendo ácido sulfúrico concentrado, restando como produto apenas a lignina insolúvel (HATFIELD e FUKUSHIMA, 2005).

Para este ensaio, cerca de 0,5000 g de amostra (triplicata), isenta de umidade e de extractos, foi pesada e transferida para um almofariz. Em seguida, adicionou-se 24,0 mL de H₂SO₄ 72 % v/v à amostra, macerando-a cuidadosamente para promover seu desfibramento, permanecendo em repouso por 2 horas.

Após este tempo, a mistura foi transferida para um balão de fundo redondo com capacidade de 1000 mL, e então adicionados 575,0 mL de água deionizada. A concentração final de ácido após esta adição fica em torno de 3,0 %. O balão foi colocado sobre uma manta de aquecimento e conectado a um condensador. O sistema foi aquecido até ebulação, permanecendo nessa condição por um período

de 4 horas, sob refluxo.

Ao final deste tempo o aquecimento foi interrompido e o balão deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente. O conteúdo foi filtrado a vácuo em funil de placa sinterizada nº 4 sendo este hidrolisado armazenado sob refrigeração para posterior determinação da lignina solúvel.

O resíduo retido na placa sinterizada, foi lavado com 500,0 mL de água deionizada a 60 °C para remoção do excesso de ácido. Este acompanhamento foi realizado através de medições do pH do efluente. Após a lavagem, o funil foi colocado em estufa de secagem a 105 °C por 12 horas, sendo transferido para um dessecador e posteriormente pesado.

O teor de lignina insolúvel foi calculado conforme a Eq. (16):

$$Lig_{ins} (\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (16)$$

onde:

Lig_{ins} (%) é o teor de lignina insolúvel contido no bagaço de cana;

m_1 é a massa inicial utilizada no ensaio (g);

m_2 é a massa final retida no funil de placa sinterizada após secagem (g).

Como uma fração da lignina solubiliza (lignina solúvel) quando submetida à hidrólise ácida, sua determinação se faz necessária para a obtenção do conteúdo total de lignina presente no bagaço de cana. Para esta etapa, os protocolos TAPPI T13m-54 e TAPPI UM-250 foram seguidos.

Para a determinação da lignina solúvel, o hidrolisado coletado na etapa anterior foi analisado em espectrofotômetro UV/VIS em comprimento de onda de 280 nm. Porém, furfural e HMF resultantes da degradação de açúcares durante o processo de hidrólise, também absorvem radiação neste comprimento de onda, e suas absorbâncias devem ser descontadas para resultados mais precisos (HATFIELD e FUKUSHIMA, 2005; SLUITER et al., 2008; GOUVEIA, NASCIMENTO e SOUTO-MAIOR, 2009; ROCHA et al., 2012).

O procedimento consistiu em preparar uma solução contendo H_2SO_4 3 %, utilizada como branco da amostra. Para a leitura das absorbâncias, o branco e as

amostras foram colocados em cubeta de quartzo (caminho óptico de 1 cm) e analisados no comprimento de onda de 280 nm. A concentração de lignina solúvel presente no hidrolisado foi calculada a partir da Eq. (17).

$$Lig_{sol} = 4,187 \times 10^{-2} (A_{lig\ 280} - A_{pd\ 280}) - 3,279 \times 10^{-4} \quad (17)$$

onde:

Lig_{sol} é a concentração de lignina solúvel no hidrolisado (g L^{-1});

$A_{lig\ 280}$ é a absorbância da lignina contida no hidrolisado em 280 nm;

$A_{pd\ 280}$ é a absorbância referente aos produtos de degradação em 280 nm;

Para calcular $A_{pd\ 280}$ utilizou-se a Eq. (18) abaixo:

$$A_{pd\ 280} = c_1 e_1 + c_2 e_2 \quad (18)$$

onde:

c_1 é a concentração de furfural no hidrolisado, quantificado por CLAE (g L^{-1});

e_1 é a absorvidade molar experimental do furfural em 280 nm ($146,85 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

c_2 é a concentração de HMF no hidrolisado, quantificado por CLAE (g L^{-1});

e_2 é a absorvidade molar experimental do HMF em 280 nm ($114 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

O percentual de lignina solúvel presente no bagaço de cana foi calculado a partir da Eq. (19).

$$Lig_{sol} (\%) = \frac{Lig_{sol} \times V_{hid}}{m_1} \times 100 \quad (19)$$

onde:

$Lig_{sol} (\%)$ é o percentual de lignina solúvel contido no bagaço de cana;

Lig_{sol} é a concentração de lignina solúvel no hidrolisado calculada pela Eq. (17);

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

m_1 é a massa inicial de bagaço de cana utilizada no ensaio (g);

Somando as Eq. (16) e (19), se obtém o conteúdo total de lignina presente no bagaço de cana.

4.2.5.8 Difração de raios-X (DRX)

Para esta análise, amostras isentas de umidade (secadas em estufa a 105 °C por 12 horas), foram acondicionadas no porta amostra do difratômetro (Figura 17), sendo programado para incidir Raios-X a partir de uma fonte de Cu K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) sobre a amostra com variação de ângulos 2θ entre 5-50° com intervalos de 0,02°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA (THYGESEN et al., 2005; SAMBUSITI et al., 2015).



FIGURA 17 - Difratômetro de raios-X

Para o cálculo da cristalinidade, as alturas máximas do pico 2 0 0 ($2\theta = 22,5^\circ$) e do vale localizado entre os picos 1 1 0 e 2 0 0 ($2\theta = 18^\circ$), foram calculadas com o auxílio do software Origin® 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, USA), a partir da deconvolução destes picos. Aplicando os valores destas alturas, após descontar a linha de base, a Eq. (20), foi possível calcular o índice de cristalinidade do bagaço de cana (SEGAL et al., 1959; FINGER et al., 1994; THYGESEN et al., 2005; MALIGER et al., 2011; MANDAL e CHAKRABARTY, 2011; JIANG et al., 2013; RAMBO, 2013).

$$I_{Cr} (\%) = \frac{(I_{200} - I_{amf})}{I_{200}} \times 100 \quad (20)$$

onde:

I_{Cr} (%) é o índice de cristalinidade do bagaço de cana;

I_{200} é a intensidade do pico que representa as regiões cristalinas e amorfas do material ($22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$);

I_{amf} é a intensidade do vale entre os picos 1 1 0 e 2 0 0, que representa as regiões amorfas do material ($18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$).

Este resultado refere-se à cristalinidade do material considerando também os componentes não-celulósicos. Alguns estudos mostram que o índice de cristalinidade de materiais lignocelulósicos aumenta após as etapas de pré-tratamento (LIU & WYMAN, 2003; ZHAO et al, 2008; RAMLI et al., 2015) justificado pela remoção das partes amorfas do material.

4.2.5.9 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica utilizada para medir a perda de massa sofrida por uma amostra em função da temperatura. Esta perda de massa é resultante de transformações físicas e/ou químicas. A partir dessas informações, é possível realizar uma análise detalhada a respeito de sua estabilidade térmica (KLEINLEIN, 2010 e MALIGER et al., 2011).

Para o experimento, cerca de 6,000 mg de amostra foram pesadas em cadiinhos de α -alumina, com volume de 140,0 μL , em balança analítica com precisão de 10^{-6} g. Para a obtenção das curvas termogravimétricas, um analisador termogravimétrico (Figura 18) foi programado para uma dinâmica de 25-600 $^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} . (RAAD et al., 2006; RUDNIK, 2007; MALIGER et al., 2011).

A medida que a temperatura aumenta, as amostras são termicamente degradadas, e uma curva de perda de massa em função da temperatura é gerada, fornecendo informações a respeito da sua decomposição.

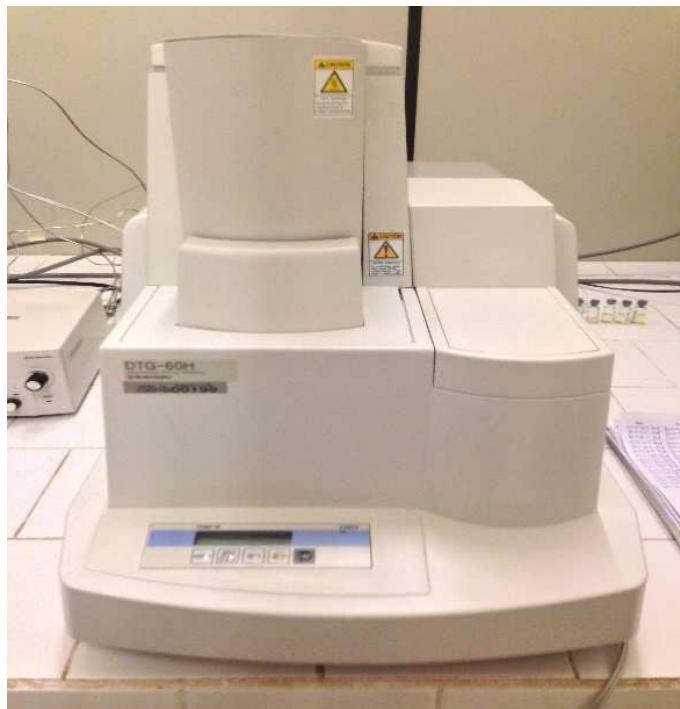


FIGURA 18 - Balança termogravimétrica

4.2.5.10 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Nesta técnica, a diferença entre a energia fornecida à amostra e a um material de referência, é medida em função do fluxo de energia em um calorímetro (Figura 19). A partir destes dados, pode-se acompanhar os efeitos do calor sobre as alterações físicas ou químicas das amostras, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação) e determinadas reações (desidratação, dissociação, decomposição, oxirredução) (Ionashiro, 2004).

Para a análise, cerca de 5,0000 mg de amostra foram pesadas em cadinho de alumínio, sendo posteriormente selados. A faixa de temperatura para as análises foi de 30-600 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹. A calibração foi realizada utilizando-se um padrão de índio metálico ($T_{\text{fusão}} = 156,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,7 \text{ J g}^{-1}$). O cálculo da energia liberada durante o processo de degradação térmica, foi realizado a partir das áreas obtidas desde o início da decomposição das hemiceluloses até o ponto final de degradação da lignina. As áreas foram calculadas utilizando o próprio software do equipamento (BAZZO e SILVA, 2005; SANTOS et al., 2011; MORETTI et al., 2014).



FIGURA 19 - Calorímetro exploratório diferencial

4.2.5.11 Área superficial específica (BET)

A etapa de pré-tratamento é responsável pela fragmentação estrutural em biomassas. Essa desestruturação pode ocasionar um aumento na área superficial do substrato, o que pode ser vantajoso para processos de sacarificação e hidrólise enzimática. Uma diminuição na área superficial pode indicar uma estrutura mais organizada devido à remoção das frações amorfas (JIANG et al., 2013; MORETTI et al., 2014).

A Figura 20 mostra o equipamento usado na análise superficial do material. Pesou-se cerca de 0,7000 g de amostra isenta de umidade e previamente desgaseificada a 90 °C por 4 horas. As isotermas de adsorção-dessorção foram obtidas utilizando o método Brunauer-Emmet-Teller (BET) em nitrogênio líquido para o cálculo da área superficial específica.



FIGURA 20 - Analisador de área superficial BET

4.2.5.12 Análise elementar (CHNS/O) (CEN/TS 15104; ASTM E755, E777 e E778)

A técnica é baseada na oxidação da amostra, por combustão, dentro de uma câmara de quartzo com atmosfera de oxigênio e temperatura de 975 °C. Este processo converte a biomassa em moléculas gasosas (CO_2 , H_2O , NO_2 e SO_x).

Essa mistura de gases flui através de um tubo que contém grânulos de cobre para reter o excesso de oxigênio, causando a redução destes gases, que são posteriormente separados em uma coluna e detectados em função de sua condutividade térmica. (PERKIN ELMER, 2003).

Para a análise, pesou-se cerca de 1,500-2,500 mg de amostra (triplicata) em cadiinhos de estanho, com auxílio de uma balança de precisão, sendo posteriormente colocados no auto amostrador.

Os resultados fornecidos pelo software do equipamento (Perkin Elmer EA 2400 Data Manager, Connecticut, EUA, Figura 21) são expressos em percentual contido na biomassa, sendo os valores para o oxigênio calculados por diferença conforme Eq. (22).

$$\% O = 100 - (\% C + \% H + \% N + \% S) \quad (21)$$

onde:

% O é o teor de oxigênio presente no bagaço de cana;
 % C é o teor de carbono presente no bagaço de cana;
 % H é o teor de hidrogênio presente no bagaço de cana;
 % N é o teor de nitrogênio presente no bagaço de cana;
 % S é o teor de enxofre presente no bagaço de cana.

Para minimizar erros de cálculo, o teor de cinzas contido no bagaço de cana deve ser descontado.



FIGURA 21 - Analisador CHNS/O

4.2.5.13 Poder calorífico superior (PCS) (ASTM E711-87)

O princípio do método está baseado na combustão da biomassa em ambiente com alta pressão de oxigênio (20 a 30 atm).

Inicialmente, a amostra isenta de umidade, foi pesada (1,0000 g), prensada e colocada em cadinho de quartzo. Na sequência, o cadinho foi colocado dentro de uma bomba calorimétrica (Figura 22) pressurizada a 30 bar com oxigênio.

A bomba foi mergulhada em uma câmara contendo água a 20 °C sob agitação. A ignição da amostra foi realizada através de um fio de algodão conectado a uma haste de platina. Os resultados do PCS fornecidos pelo equipamento são

expressos em J g^{-1} .

Alternativamente, o PCS pode ser calculado a partir da Eq. (22), que utiliza o percentual de carbono obtido na análise elementar. Tillmann (1991) comparou os resultados obtidos experimentalmente em bomba calorimétrica com aqueles calculados a partir da Eq. (23), utilizando madeiras de origem europeia. Os erros médios entre as duas técnicas ficaram em torno de 2,5 %.

$$PCS = (437,1 \times \% C) - 1669,40 \quad (22)$$

onde:

PCS é o poder calorífico superior do bagaço de cana (kJ kg^{-1})

$\% C$ é teor de carbono determinado através da análise elementar



FIGURA 22 - Bomba calorimétrica

4.2.6 Balanço de carbono

Conceitualmente, o balanço de carbono é uma aplicação da lei de conservação das massas, ela preconiza que a matéria não é criada e nem destruída. Para realizar um balanço para qualquer processo, o sistema necessita ser especificado e suas fronteiras delimitadas.

Sistema é uma porção arbitrária ou o todo de um processo escolhido para análise, delineado por uma fronteira. Podem ser abertos (fluxo contínuo), no qual o material é transferido através das fronteiras do sistema, ou fechados (batelada), onde um reator é carregado com os reagentes, e os produtos são retirados ao término da reação. Portanto, um balanço de carbono (Figura 23) nada mais é do que uma contabilidade, no qual a diferença entre os balanços inicial e final representam o acúmulo ou o esgotamento dos materiais (HIMMELBLAU, 1999).



Fonte: Himmelblau, 1999 (Adaptado)

FIGURA 23 - Processo genérico para de balanço de massa simplificado

O balanço de carbono para o pré-tratamento proposto, foi realizado através do quociente entre as massas totais de carbono adicionadas ao reator e recuperadas após o processo.

As fontes de carbono adicionadas ao sistema (entrada) são provenientes do bagaço de cana *in natura* e do ácido acético utilizado como catalisador. Os elementos de saída são compostos pelo bagaço de cana pré-tratado, além dos açúcares e produtos de degradação presentes no hidrolisado.

Os teores de carbono contidos no bagaço de cana, antes e após o pré-tratamento, foram obtidos por análise elementar, (item 4.2.5.12). Os teores de carbono dos açúcares e produtos de degradação foram calculados a partir de suas respectivas composições percentuais e de suas concentrações obtidas por CLAE. Os valores de recuperações foram obtidos a partir da Eq. (23).

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{(M_3 \times C_3) + \sum(M_4 \times C_4)}{(M_1 \times C_1) + (M_2 \times C_2)} \times 100 \quad (23)$$

onde:

M_1 é a massa inicial do bagaço de cana *in natura* usado no pré-tratamento (g);

C_1 é o percentual de carbono contido no bagaço de cana *in natura*;

M_2 é a massa de ácido acético usado no pré-tratamento (g);

C_2 é o percentual de carbono contido no ácido acético adicionada ao sistema;

M_3 é a massa do resíduo sólido pré-tratado (g);

C_3 é o percentual de carbono contido no resíduo sólido pré-tratado;

M_4 é a massa dos compostos contidos no hidrolisado, quantificados por CLAE (g);

C_4 é o percentual de carbono dos compostos contidos no hidrolisado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo comparativo e efeitos da pressão

Os resultados obtidos com o estudo comparativo e do efeito da pressão estão apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 - Resultados do estudo comparativo

Ensaio	Compostos hidrolisados (g L⁻¹)						Perda de massa (%)
	Xil	Ara	Gli	AcF	Fur	HMF	
Rocha et al. (2011) Pressão: não relatada	9,33	1,00	3,09	0,80	0,10	0,02	37,00
1 Pressão: 11 bar	12,60	1,83	3,22	1,94	2,16	1,19	61,57
2 Pressão: 12 bar	15,30	2,12	3,78	0,72	1,13	0,39	36,94
3 Pressão: 15 bar	15,84	2,25	3,85	0,87	1,41	0,42	37,12
4 Pressão: 20 bar	22,15	2,98	4,15	1,41	1,92	0,52	40,68

No ensaio 1 (Tabela 4), notou-se que os valores obtidos tanto para os compostos hidrolisados como para perda de massa, foram maiores do que aqueles obtidos por Rocha et al. (2011), indicando que o reator utilizado neste estudo foi mais eficiente na hidrólise de hemiceluloses. Esta diferença observada pode ser atribuída ao menor volume morto contido no reator utilizado neste estudo (cerca de 225 mL), enquanto para Rocha et al. (2011) este volume foi de 10 L, ocasionando uma pressurização mais rápida do sistema e consequentemente um maior contato sólido-líquido.

A ausência de H₂SO₄ (comparação entre os ensaios 1 e 2) permitiu uma maior recuperação dos açúcares, principalmente xilose, além de uma diminuição na formação de produtos de degradação e também na perda de massa. Esta condição

experimental pode ter contribuído para uma preservação dos açúcares e consequentemente uma menor formação de produtos de degradação. Por outro lado, a maior perda de massa no ensaio 1 pode ser justificada pela maior capacidade do ácido sulfúrico em hidrolisar polissacarídeos.

Com relação aos ensaios 2 e 3, nota-se que um aumento na concentração de ácido acético não apresentou influência sobre os compostos hidrolisados e a perda de massa.

A comparação entre os ensaios 2 e 4, mostrou que o aumento da pressão do sistema, provocou um aumento tanto nas concentrações de açúcares e produtos de degradação como na perda de massa. De acordo com Yu et al. (2013), o uso de pressão evita a formação de um sistema multifásico durante a reação entre a biomassa e o líquido, através do aumento de sua densidade, proporcionando uma maior interação sólido-líquido, e consequentemente, melhorando a eficiência do método (YU et al., 2013).

De acordo com os resultados obtidos, o uso da pressão no pré-tratamento do bagaço de cana com ácido acético torna-se vantajoso.

5.2 Planejamento experimental

A Tabela 5 apresenta a matriz utilizada para o planejamento fatorial fracionário e os resultados obtidos para a variável de resposta perda de massa (%).

TABELA 5 - Design do Planejamento Fatorial Fracionário 2⁴⁻¹ e resultados de perda de massa

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura (°C)	[CH ₃ COOH] (%)	Sólido/Líquido	Perda de massa (%)
1	15 (-1)	100 (-1)	1 (-1)	1:250 (-1)	8,57
2	100 (1)	100 (-1)	1 (-1)	1:62,5 (1)	7,86
3	15 (-1)	180 (1)	1 (-1)	1:62,5 (1)	37,69
4	100 (1)	180 (1)	1 (-1)	1:250 (-1)	44,83
5	15 (-1)	100 (-1)	5 (1)	1:62,5 (1)	6,91

TABELA 5 - Design do Planejamento Fatorial Fracionário 2⁴⁻¹ e resultados de perda de massa (cont.)

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura (°C)	[CH ₃ COOH] (%)	Sólido/Líquido	Perda de massa (%)
6	100 (1)	100 (-1)	5 (1)	1:250 (-1)	9,85
7	15 (-1)	180 (1)	5 (1)	1:250 (-1)	44,46
8	100 (1)	180 (1)	5 (1)	1:62,5 (1)	43,44
9	57,5 (0)	140 (0)	3 (0)	1:100 (0)	29,53
10	57,5 (0)	140 (0)	3 (0)	1:100 (0)	30,11

Os valores de perda de massa obtidos (Tabela 5) variaram de 6,91-44,83 %. O melhor resultado (44,83 %) foi obtido com tempo de 100 min, temperatura de 180 °C, 1 % v/v de ácido acético e razão sólido/ líquido de 1:250.

A partir dos resultados obtidos para perda de massa, foi gerado um gráfico de Pareto (Figura 24), utilizando análise de variância (ANOVA) e probabilidade estatística de p<0,05.

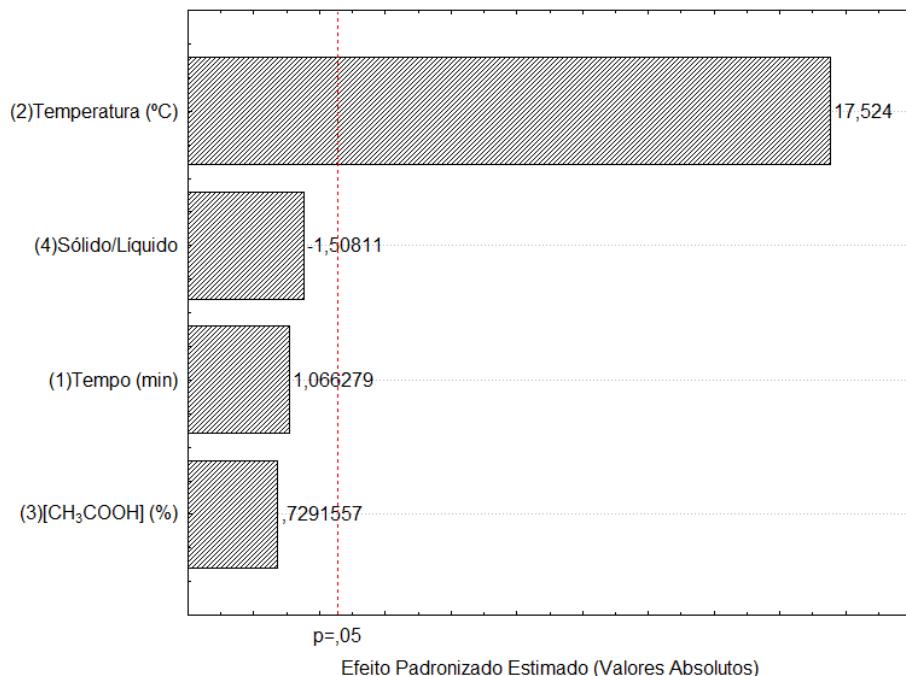


FIGURA 24 - Gráfico de Pareto para a variável dependente perda de massa

A Figura 24 acima mostra que somente a temperatura foi estatisticamente significante sobre a perda de massa, e que as variáveis tempo, concentração de ácido acético e razão sólido-líquido não foram relevantes, considerando um intervalo de confiança de 95 %.

Para o Planejamento do Composto Central (PCC), a matriz foi construída variando-se a temperatura e o tempo (que apresentou o segundo maior efeito e ainda foi positivo). As demais variáveis, concentração de ácido acético e a razão sólido-líquido, foram fixadas em 1 % v/v e 1:250 respectivamente.

De acordo com Geddes et al. (2010), pré-tratamentos que utilizam concentrações de ácido acima de 1 %, têm influência negativa sobre a recuperação de açúcares, e dependendo do ácido utilizado, pode sofrer uma diminuição na recuperação devido à maior formação de produtos de degradação.

A Tabela 6 apresenta a matriz utilizada no PCC e os resultados obtidos para a perda de massa e recuperação de açúcares e produtos de degradação.

TABELA 6 - Matriz utilizada no PCC e resultados de perda de massa (%) e recuperação de açúcares e produtos de degradação (% m/m)

Exp	Tempo (min)	Temp (°C)	Açúcares			Furanos		Ácidos orgânicos				Perda de massa
			Xil	Ara	Gli	Fur	HMF	AcF	AcL	AcG	AcV	
1	60	140	1,70	0,44	-	0,04	-	2,44	-	-	0,20	26,60
2	100	140	2,79	0,46	-	0,18	0,02	2,11	-	-	0,34	30,47
3	60	180	8,78	0,29	-	3,11	0,13	1,92	1,12	0,93	3,47	43,54
4	100	180	3,17	0,76	0,63	5,10	0,36	1,65	1,35	0,98	3,98	45,36
5	80	132	2,04	0,38	-	0,08	-	2,57	-	-	0,18	23,33
6	80	188	1,03	0,33	0,39	5,62	1,01	0,81	1,22	1,02	4,08	50,82
7	52	160	10,38	0,12	-	0,37	0,03	2,02	0,55	0,62	3,12	40,78
8	108	160	8,20	0,36	-	1,40	0,04	1,84	0,93	0,79	3,25	44,62
9	80	160	8,81	0,30	-	0,43	0,04	1,81	0,83	0,72	3,18	41,86
10	80	160	8,14	0,26	-	0,48	0,02	1,79	0,85	0,68	3,15	42,93
11	80	160	7,98	0,32	-	0,32	0,05	1,56	0,82	0,69	3,10	43,38

Xil: xilose; Ara: arabinose; Gli: glicose; AcF: ácido fórmico; AcL: ácido lático; AcA: ácido acético; AcG: ácido glicólico; AcV: ácido levulínico; Fur: furfural; HMF: hidroximetilfurfural.

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 6), se observa que a temperatura teve uma maior influência tanto sobre a perda de massa quanto a formação de açúcares e de produtos de degradação. A perda de massa variou entre 23,33-50,82 %, sendo o melhor resultado obtido no Exp. 6 (80 min e 188 °C). Nesta mesma condição, houve uma maior formação de produtos de degradação (13,76 %) com destaque para o furfural (5,62 %) e o ácido levulínico (4,08 %). Isto pode ser justificado pela maior degradação de açúcares nesta condição, que apresentou uma baixa recuperação (1,75 %) ocasionada pelo uso de uma condição mais severa.

A influência da temperatura sobre os compostos hidrolisados fica perceptível quando se compara os resultados obtidos no Exp. 7 (52 min e 160 °C), com aqueles do Exp. 6. Nota-se que em condições mais brandas, houve uma maior recuperação de açúcares (10,50 %), com destaque para a xilose (10,38 %), e uma menor formação de produtos de degradação (6,71 %).

Se observa ainda na Tabela 6, que os açúcares presentes na fração hemicelulósica (xilose e arabinose) foram hidrolisados em todas as condições do planejamento. Este comportamento é esperado em pré-tratamentos que utilizam ácidos como catalisador (POL et al., 2015).

Os valores críticos determinados a partir da análise da superfície de resposta (Figuras 25 e 26), foram de 104 min e 176 °C para uma maior perda de massa (SCB1) e de 62 min e 155°C quando se deseja obter uma maior recuperação de xilose (SCB2).

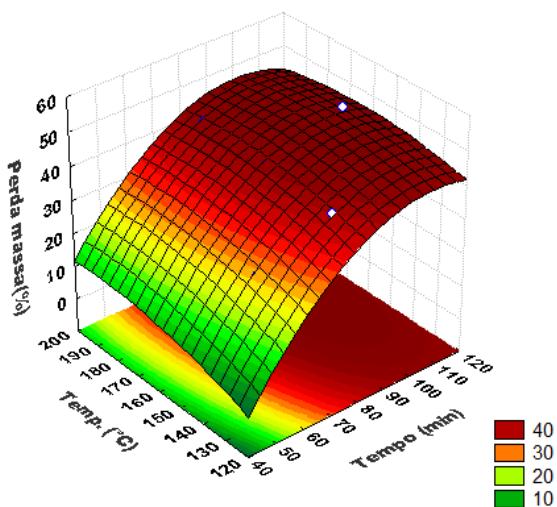


FIGURA 25 - Superfície de resposta para perda de massa

Para perda de massa, os resultados mostraram que apenas a temperatura apresentou um efeito significativo a 95 % de confiança. O modelo estatístico mostrou ser significativo, conseguindo explicar 96,0 % dos resultados da variável dependente em relação as variáveis independentes. O modelo estatístico pode ser descrito pela Eq. (24).

$$\text{Perda de massa (\%)} = -304,76 + 0,63 X - 0,002 X^2 + 3,55 Y - 0,009 Y^2 - 0,001 XY \quad (24)$$

onde:

X é o tempo (min)

Y é a temperatura (°C)

A condição otimizada foi reproduzida e o valor experimental para perda de massa (42,58 %) ficou próximo ao valor predito (48,19 %).

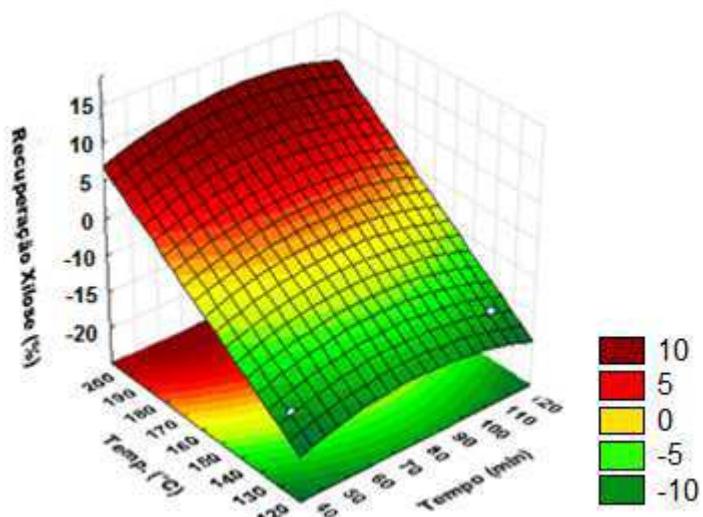


FIGURA 26 - Superfície de resposta para recuperação de xilose

Para a recuperação de xilose, os resultados mostraram que apenas temperatura quadrática apresentou um efeito significativo a 95 % de confiança. O modelo estatístico neste caso também mostrou ser significativo, conseguindo explicar 89,1 % dos resultados da variável dependente em relação as variáveis independentes.

O modelo estatístico pode ser descrito pela Eq. (25).

$$\text{Xilose (\%)} = -286,82 + 0,55 \text{ X} + 0,0004 \text{ X}^2 + 3,39 \text{ Y} - 0,009 \text{ Y}^2 - 0,004 \text{ XY} \quad (25)$$

onde:

X é o tempo (min)

Y é a temperatura (°C)

A condição otimizada foi reproduzida e o valor experimental para recuperação de xilose (10,98 %) ficou próximo ao valor predito (7,48 %).

O pré-tratamento do bagaço de cana foi realizado nas duas condições experimentais indicadas pela análise de superfície de resposta (SCB1 e SCB2). Tanto os hidrolisados quanto os resíduos sólidos obtidos após estas reações, foram caracterizados como o objetivo de investigar os principais compostos hidrolisados e possíveis alterações estruturais. Os resultados dessas caracterizações foram comparados com dados descritos na literatura.

5.3 Análise dos hidrolisados

5.3.1 Hidrolisado obtido a partir do bagaço de cana *in natura* (SCB)

A composição do bagaço de cana *in natura* (SCB) foi determinada a partir de sua hidrólise total com H₂SO₄ 72 % (v/v), conforme metodologia descrita por Sluiter (2008) e Gouveia, Nascimento e Souto-Maior (2009). Os resultados são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 - Composição de SCB (% m/m) e comparação com a literatura

Referência	Xil	Ara	Gli	Fur	HMF	AcF	AcA	AcV
Canilha et al. (2007)	24,21	1,70	46,20	1,25	0,30	0,56	2,64	-
Carvalho (2012)	24,80	2,27	41,80	-	-	-	-	-
Pitarelo (2007)	17,20	2,60	42,10	-	-	-	-	-

TABELA 7 - Composição de SCB (% m/m) e comparação com a literatura (cont.)

Referência	Xil	Ara	Gli	Fur	HMF	AcF	AcA	AcV
Maliger et al. (2011)	14,12	0,70	41,10	-	-	-	-	-
Geddes et al. (2010)	23,40	5,60	41,20	-	-	-	-	-
SCB	26,05	3,78	28,20	0,52	0,95	1,47	2,94	1,50

A comparação dos resultados (Tabela 7) mostrou que as concentrações de xilose e arabinose em SCB ficaram bem próximas às relatadas, porém a concentração de glicose foi inferior. Esta diferença observada pode ser atribuída as degradações ocasionadas por micro-organismos durante o seu armazenamento. Condições favoráveis de umidade e temperatura podem ocasionar o crescimento de fungos e bactérias, tornando as fibras suscetíveis ao seu ataque (AMMAYAPPAN et al., 2013).

A formação dos ácidos fórmico, acético e levulínico, além de furfural e HMF também foi observada. Estes produtos foram formados a partir da degradação dos açúcares durante a hidrólise do bagaço de cana utilizando um ácido mineral forte.

Aplicando-se as Eq. (11), (12), (13) e (14) aos resultados descritos na Tabela 7, foi possível determinar os teores de xilananas, arabinanas, glucanas e grupos acetil presentes no bagaço *in natura*. Os resultados são mostrados na Tabela 8:

TABELA 8 – Constituição dos polissacarídeos e de grupos acetil (%) presentes no bagaço de cana *in natura* (SCB)

	Xilananas (Eq. 12)	Arabinanas (Eq. 13)	Acetil (Eq. 14)	Glucanas (Eq. 11)
SCB	24,07	3,33	2,12	33,25
Aguilar et al. (2002)	20,60	5,56	-	38,90
Benjamin et al. (2013)	12,67-20,33	1,73-2,77	-	32,60-40,70

Os conteúdos de arabinanas e glucanas encontrados para SCB (Tabela 8), ficaram próximos aos descritos na literatura, enquanto que o conteúdo de xilananas ficou um pouco acima dos valores relatados para o bagaço de cana *in natura*.

5.3.2 Hidrolisados obtidos a partir das condições otimizadas (SCB1 e SCB2)

A composição dos hidrolisados obtidos sob as condições otimizadas, maior perda massa (SCB1) e recuperação de xilose (SCB2), foi comparada com resultados descritos na literatura (Tabela 9). Como grande parte dos resultados para os compostos hidrolisados são expressos em g L⁻¹, estes foram convertidos para % m/m (Eq. 3) para fins de comparação, tomando como base a razão sólido-líquido descrita em cada estudo.

Na literatura, são relatados o uso de diversas condições e reagentes químicos, que apresentam vantagens e desvantagens quanto à hidrólise do material lignocelulósico. O ácido nítrico, por exemplo, é relatado como um catalisador mais eficiente do que o ácido sulfúrico, sendo este por sua vez, mais efetivo do que o ácido fosfórico, em baixas concentrações, na hidrólise de açúcares celulósicos. Por outro lado, pré-tratamentos que utilizam os ácidos fosfórico e clorídrico, tendem a formar menos produtos de degradação do que o ácido sulfúrico (LAVARACK et al., 2002; RODRÍGUES-CHONG et al. 2004; GEDDES et al., 2010).

Para Qin et al. (2012), pré-tratamentos que utilizam ácidos orgânicos são menos eficientes na hidrólise de açúcares do que o ácido sulfúrico, porém conduzem a uma menor formação de produtos de degradação.

TABELA 9 - Quantificação de açúcares e produtos de degradação (% m/m) em SCB1 e SCB2

Referências	Xil	Ara	Gli	Fur	HMF	AcF	AcL	AcG	AcV
Lorencini (2013) ¹	9,20	1,08	1,85	0,39	0,60	-	-	-	-
Lorencini (2013) ²	2,06	1,51	-	-	-	-	-	-	-
Rocha et al (2011) ³	9,33	1,00	3,09	0,10	0,02	0,80	-	-	-
Pol et al. (2015) ⁴	7,90	0,97	0,73	0,77	0,98	0,12	-	0,45	0,84
Rodríguez-Chong et al. (2004) ⁵	18,60	2,04	2,87	1,32	-	-	-	-	-

¹HCl 6 % / 90 °C / 360 min; ²H₃PO₄ 6 % / 90 °C / 360 min; ³H₂SO₄ 1 % + CH₃COOH 1 % / 190 °C / 10 min; ⁴H₂SO₄ 0,76% / 170 °C / 15 min; ⁵HNO₃ 6 % / 122 °C / 9,3 min

TABELA 9 - Quantificação de açúcares e produtos de degradação (% m/m) em SCB1 e SCB2 (cont.)

Referências	Xil	Ara	Gli	Fur	HMF	AcF	AcL	AcG	AcV
Qin et al. (2012)	14,20 ⁶	-	4,10	3,80	0,70	-	-	-	-
	18,70 ⁷	-	3,00	1,80	0,70	-	-	-	-
	12,10 ⁸	-	1,40	1,20	0,50	-	-	-	-
	12,10 ⁹	-	1,40	1,40	0,60	-	-	-	-
	1,20 ¹⁰	-	0,80	0,10	0,10	-	-	-	-
Zhao et al. (2014a) ¹¹	9,29	2,80	-	0,26	-	-	-	-	-
SCB1 ¹²	5,38	0,27	0,75	3,85	0,19	1,68	1,19	1,40	4,09
SCB2 ¹³	10,98	0,33	-	0,22	0,02	2,05	0,42	1,09	3,12

⁶H₂SO₄ 50 mM / 170 °C / 30 min; ⁷C₂H₂O₄ (oxálico) 50 mM / 170 °C / 30 min; ⁸C₆H₈O₇ (cítrico) 50 mM / 170 °C / 30 min; ⁹C₄H₆O₆ (tartárico) 50 mM / 170 °C / 30 min; ¹⁰CH₃COOH 50 mM / 170 °C / 30 min; ¹¹CH₃COOH 0,25 % / 180 °C / 10 min; ¹²CH₃COOH 1 % / 176 °C / 104 min; ¹³CH₃COOH 1 % / 155 °C / 62 min.

A Tabela 9 mostrou que em condições mais brandas (SCB2), a formação de xilose foi maior do que em pré-tratamentos que utilizaram H₃PO₄, HCl, H₂SO₄ e CH₃COOH. Para arabinose e glicose, este efeito não foi observado, indicando que o método proposto foi mais seletivo para xilose. Além disso, a arabinose é praticamente toda degradada em pré-tratamentos que utilizam ácido acético (XU et al., 2009).

O HNO₃ se mostrou mais eficiente na recuperação de xilose, porém quando utilizado em concentrações muito elevadas, pode ser prejudicial a processos enzimáticos.

A comparação entre SCB2 com pré-tratamentos que utilizaram ácidos orgânicos (oxálico, cítrico e tartárico), demonstrou que o método proposto obteve uma menor formação de produtos de degradação, mas foi menos efetivo na recuperação de xilose.

Com relação aos produtos de degradação, nota-se que em condições mais severas (SCB1), ocorreu uma maior formação destes compostos, e que as recuperações de furfural e dos ácidos fórmico, glicólico e levulínico, foram mais acentuadas do que em qualquer das metodologias comparadas. Além destes compostos, também foram identificados o HMF e o ácido lático, importantes

precursores para as indústrias petroquímica, farmacêutica e de materiais.

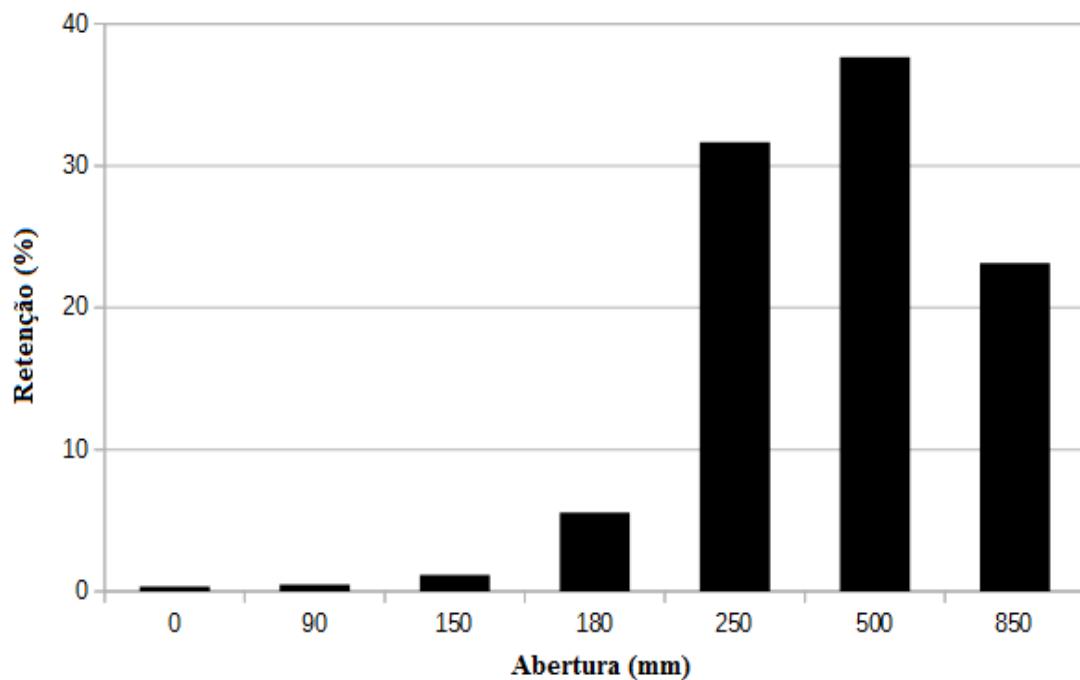
Os efeitos ocasionados pelas condições otimizadas (SCB1 e SCB2) sobre os hidrolisados, corroboram com os resultados descritos anteriormente, no qual condições mais brandas são capazes de recuperar maiores quantidades de açúcares, com menor formação de produtos de degradação. Com base nisto, pode-se afirmar que dependendo das condições utilizadas no pré-tratamento, o método pode ser direcionado para maximizar a produção de açúcares ou formar compostos com relevante interesse comercial.

5.4 Caracterização das frações sólidas

A caracterização físico-química do bagaço de cana *in natura* e dos resíduos sólidos obtidos após os pré-tratamentos, teve a finalidade de investigar possíveis alterações estruturais e avaliar o potencial energético destes materiais para a produção de briquetes.

5.4.1 Granulometria

A Figura 27, que apresenta os resultados obtidos na análise granulométrica, mostrou que as maiores frações se concentraram nas malhas de 250 (31,67 %) e 500 µm (37,66 %). O diâmetro médio da partícula (Sauter) obtido foi de 564,97 µm, e com base nesses resultados, o bagaço de cana com granulometria entre 500-850 µm foi utilizado nos ensaios.



*O valor 0 (zero) representa o fundo do conjunto

FIGURA 27 - Distribuição granulométrica para o bagaço de cana

5.4.2 Composição química do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (SCB) e pré-tratados (SB1 e SCB2)

Os resultados obtidos para os teores de extractivos, cinzas, umidade, celulose, hemiceluloses e lignina total para o bagaço de cana antes e após o pré-tratamento são mostrados na Tabela 10.

TABELA 10 – Composição química do bagaço de cana *in natura* (SCB) e após o pré-tratamento (SCB1 e SCB2) (%)

Componente	SCB	SCB1	SCB1 (corr.) ²	SCB2	SCB2 (corr.) ³
Celulose	32,68 ± 1,14	38,62 ± 1,53	22,17	36,20 ± 1,50	21,38
Hemiceluloses	28,23 ± 0,53	23,32 ± 1,53	13,39	21,52 ± 0,70	12,71
Lignina total	26,98 ± 2,91	22,77 ± 0,57	13,07	25,75 ± 0,05	15,21
Extrativos	10,32 ± 1,78	9,70 ± 0,75	5,57	9,78 ± 0,09	5,77
Umidade	7,37 ± 0,56	5,37 ± 0,25	-	4,34 ± 0,74	-
Cinzas	1,94 ± 0,18	1,67 ± 0,03	0,96	1,70 ± 0,11	1,00
Total¹	100,15	96,08	-	94,95	-

¹Para o total, a umidade não foi considerada; ²Correção baseada no rendimento obtido de 57,42 %;

³Correção baseada no rendimento obtido de 57,07 %.

O resultado de umidade obtido para o bagaço *in natura* (SCB) neste estudo, ficou próximo ao valor relatado por Katyal et al. (2003). A armazenagem tem influência direta sobre a umidade acumulada em biomassas. Determinados materiais quando expostos às intempéries, podem acumular entre 40-55 % de umidade, porém em média, esses valores ficam entre 15-30 %. Teores de umidade muito elevados são indesejáveis para processos de queima, necessitando de maior energia para a realização deste processo. Por outro lado, umidade abaixo de 8 % pode iniciar processos de decomposição molecular, através da ligação das moléculas de água às paredes da celulose (RENDEIRO e NOGUEIRA, 2008). Quanto aos efeitos do pré-tratamento, observou-se uma pequena redução nos teores de umidade em relação ao material *in natura*. Acredita-se que alterações estruturais ocorridas após a etapa de pré-tratamento, tenham ocasionado uma menor retenção de água pelo bagaço de cana.

Para o teor de cinzas, pequenas variações foram observadas na comparação do valor obtido para SCB com os valores da literatura (VIEIRA, 2012; KATYAL et al., 2003; CANILHA et al., 2007; CASTRO, 2008; GARCIA, 2009). Estas

variações ocorrem devido à dependência da composição mineral do bagaço de cana com a localização geográfica. Tipo de solo, práticas durante o manejo e até mesmo o clima podem influenciar nesses resultados (MALIGER et al., 2011; VIEIRA, 2012; CARVALHO, 2012). Assim como ocorreu com a umidade, foi observada uma pequena redução no teor de cinzas após os pré-tratamentos. Provavelmente parte dos minerais contidos na estrutura do bagaço de cana tenham solubilizado após esta etapa.

Os fatores climáticos e geográficos também podem influenciar o teor de extrativos. Além disso, na literatura são descritas diferentes metodologias para a realização deste ensaio, com variação das condições e dos solventes empregados para extração. Estas variações podem resultar em extrações mais ou menos eficientes, o que pode explicar as diferenças nos valores encontrados para o bagaço deste estudo com aqueles da literatura. Após os pré-tratamentos (SCB1 e SCB2), observou-se uma leve diminuição no teor de extrativos, provavelmente ocasionada pela solubilização destes para o hidrolisado.

Para celulose, o valor encontrado para SCB ficou próximo ao obtido por Garcia (2009) e um pouco abaixo dos valores citados por Canilha et al. (2007), Rocha et al. (2011), Yoon et al. (2012), Moretti et al. (2014) e Sambusiti et al. (2015). O cálculo do teor de celulose (método alternativo), baseado na Eq. (11) (ítem 4.2.5.6) foi de 33,25 %, valor este muito próximo ao apresentado na Tabela 10 (32,68 %), o que descarta possíveis erros analíticos no ensaio gravimétrico. A quantidade de celulose no bagaço pré-tratado (Tabela 10), considerando os valores corrigidos, diminuiu em relação ao material *in natura*, indicando que o ácido acético promoveu uma maior remoção das frações amorfas da celulose (32,16 % e 34,57 % respectivamente), preservando sua estrutura cristalina. Esta maior remoção deixa a celulose mais exposta, sendo desejável para processos de conversão enzimática.

As hemiceluloses contidas no bagaço *in natura* (28,23 %) ficaram próximas aos valores relatados por Canilha et al. (2007), Garcia (2009), Rocha et al. (2011) e Yoon et al. (2012), indicando um possível potencial para sua conversão em açúcares ou compostos que apresentem relevância comercial. O baixo valor (16,30 %) relatado por Moretti et al. (2014), em comparação com aqueles citados anteriormente, pode estar associado a fatores como local de plantio, manejo e variedade entre as espécies. O conteúdo de hemiceluloses obtido (29,52 %) pelo método alternativo (Eq. 15) ficou próximo ao encontrado para SCB pela via gravimétrica (28,23 %) (Tabela 10).

Com relação aos efeitos do pré-tratamento, segundo Akhtar et al. (2015), a fração hemicelulósica é mais facilmente hidrolisada do que a fração celulósica, devido às menores forças de interação existentes entre as moléculas presentes na estrutura. Porém, um maior grau de acetilação de hemiceluloses pode influenciar na quebra de ligações de grupos acetila entre hemiceluloses e lignina, dificultando a hidrólise desse polissacarídeo (AKHTAR et al, 2015). Para as condições otimizadas (SCB1 e SCB2), os resultados ficaram próximos aos descritos nos pré-tratamentos pesquisados, porém, com a vantagem de utilizar condições mais brandas e um catalisador menos concentrado e agressivo. As condições mais brandas de temperatura utilizadas em SCB2 favoreceram uma maior hidrólise das hemiceluloses (SCB1: 52,56 % e SCB2: 54,97 %).

Assim como ocorre com a celulose e as hemiceluloses, o conteúdo de lignina também é influenciado por fatores externos, tais como, manejo, condições climáticas, tipo de solo, etc. O valor de lignina total presente no SCB foi de 26,98 %, valor próximo aos descritos na literatura (CANILHA et al. 2007; GARCIA, 2009; NOVO et al., 2011; ROCHA et al., 2011; YOON et al., 2012; YU et al., 2013; MORETTI et al., 2014; SAMBUSITI et al., 2015).

Os resultados deste estudo mostraram que o uso de condições mais severas (SCB1: 51,55 %) foi mais eficaz na deslignificação do bagaço de cana do que em condições mais brandas (SCB2: 43,62 %). Cada uma das condições utilizadas no pré-tratamento de biomassas, ocasiona diferentes alterações estruturais na lignina, o que pode diminuir a acessibilidade dos solventes, prejudicando sua solubilidade (KANG et al., 2015).

5.4.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas do bagaço in natura (SCB) e do material pré-tratado (SCB1 e SCB2) são mostrados na Figura 28, onde foi possível observar a presença de dois picos em $2\theta = 18,5$ e $22,4^\circ$, relativos às regiões cristalinas da estrutura dos materiais. Tais bandas são características da celulose tipo I. Os demais picos detectados entre $2\theta= 25-45^\circ$ podem ser referentes às substâncias inorgânicas (cinzas) ou até mesmo interferência do porta amostra (GUIMARÃES et al., 2009; RAMBO, 2013).

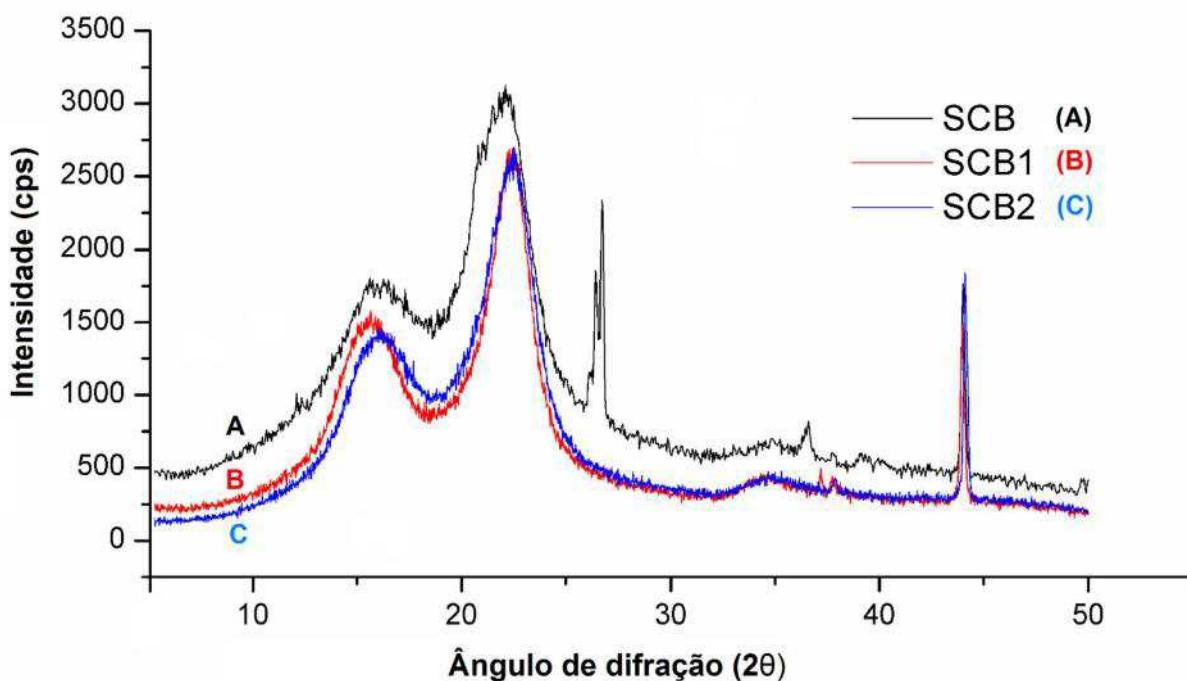


FIGURA 28 - Difratogramas de SCB, SCB1 e SCB2

Para SCB, a cristalinidade encontrada (55,67 %) ficou próxima aos valores descritos na literatura. As pequenas variações observadas podem ser atribuídas às diferentes composições das frações amorfas entre as espécies (MALIGER et al., 2011; YU et al., 2013; JIANG et al., 2013; RAMBO, 2013).

Após as etapas de pré-tratamento, observou-se um aumento na cristalinidade destes materiais (SCB1: 67,43 %; SCB2: 62,26 %), atribuído à remoção de compostos amorfos, como hemiceluloses e lignina. O uso de ácidos diluídos contribui para uma hidrólise mais eficiente destes compostos, porém apresentam uma menor capacidade em romper as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares entre as fibras da celulose cristalina (THYGESEN et al., 2005; JIANG et al., 2013; YU et al., 2013; KANG et al., 2015).

Sambusiti et al. (2015) observou uma diminuição na cristalinidade, atribuindo este efeito ao uso de um sistema que combina a redução do tamanho de partícula (moinho de bolas) com reagentes químicos. Para Jiang et al. (2013), o uso de um líquido iônico contribuiu para uma alteração no polimorfo da celulose, diminuindo a cristalinidade do material.

Com base nos resultados apresentados, pode-se inferir que um aumento na cristalinidade de materiais lignocelulósicos, é devido a uma maior exposição da celulose ocasionada pela remoção de componentes amorfos. Por outro lado, sua diminuição significa uma desorganização estrutural da celulose, o que pode favorecer processos de hidrólise enzimática (RABELO, 2010; YOON et al., 2012; JIANG et al., 2013; AKHTAR et al., 2015).

5.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 29 para o bagaço de cana *in natura* e pré-tratados, apresentaram um perfil de degradação característico para esta biomassa.

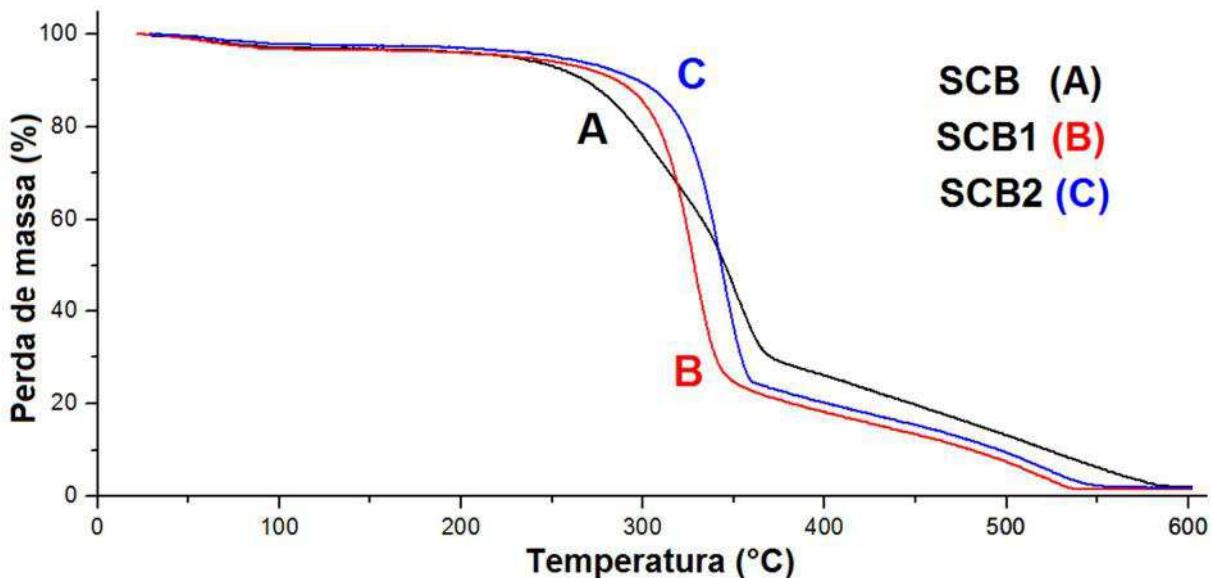


FIGURA 29 - Curvas termogravimétricas de SCB, SCB1 e SCB2

A pequena variação observada entre 40-120°C (3-5 %) (Figura 29), foi resultado da evaporação gradual da umidade contida no bagaço de cana. Uma degradação mais lenta ocorreu no intervalo entre 120-200 °C, que apresentou uma perda de massa de apenas 2 %. Nesta faixa de temperatura ocorre a degradação de compostos orgânicos voláteis com baixa massa molar (RENDEIRO e NOGUEIRA, 2008).

A partir de 200 °C, iniciaram-se as decomposições de celulose e hemiceluloses, porém, em temperaturas abaixo de 230 °C predominou a degradação

das hemiceluloses. Acima 230 °C, celulose e hemiceluloses são igualmente degradadas, ocorrendo uma maior perda de massa após 260 °C. A lignina, em atmosfera inerte, também começa a sua decomposição em temperaturas em torno de 200 °C, assim como ocorre com as hemiceluloses (HEIKKINEN et al., 2004; PEREIRA, 2010).

No intervalo compreendido entre 260-370 °C, aproximadamente 70 % do bagaço de cana foi degradado. Em 320 °C ocorre as desidratações de celulose e hemiceluloses, sendo estes polissacarídeos totalmente degradados em 360 °C, valor um pouco abaixo daquele reportado por Pereira (2010), no qual foi observada uma temperatura de 400 °C para a degradação completa da celulose no bagaço de cana. (RUDNIK, 2007; SANTOS et al., 2011).

Comparando as curvas termogravimétricas do bagaço de cana *in natura* (SCB) com os pré-tratados (SCB1 e SCB2), se observa que no intervalo entre 260-340 °C (degradação de polissacarídeos), SCB degradou mais rapidamente do que SCB1 e SCB2, indicando uma maior estabilidade térmica nos materiais pré-tratados neste intervalo. É possível que a remoção de hemiceluloses e também de lignina após os pré-tratamentos tenha contribuído para este evento.

Em temperaturas acima de 340 °C se observa o oposto, SCB degradou mais lentamente do que SCB1 e SCB2. O maior teor de lignina em SCB pode ter sido o responsável por conferir uma maior estabilidade a este material. Perdas de massa mais lentas ocorreram no intervalo entre 340-580 °C, devido à degradação da lignina. A partir de 580 °C, restaram somente cinzas e carvão (RAAD et al., 2006; MORÁN et al., 2008; RENDEIRO e NOGUEIRA, 2008; PEREIRA, 2010; MALIGER et al., 2011).

5.4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O gráfico obtido na análise calorimétrica para o bagaço *in natura* e pré-tratados é apresentado na Figura 30.

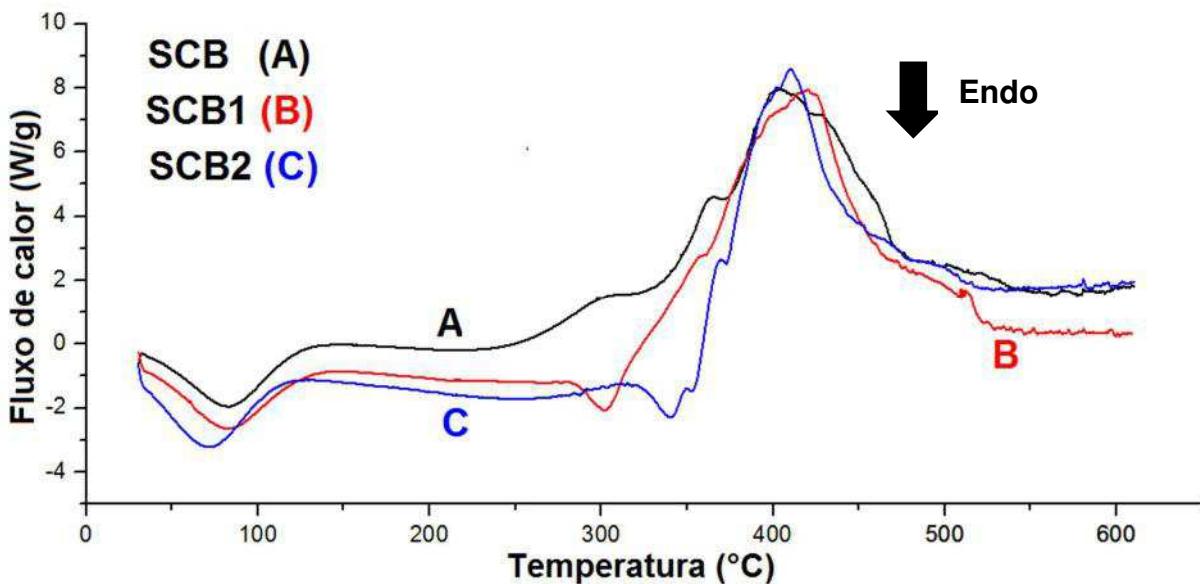


FIGURA 30 – Curvas DSC obtidas para SCB, SCB1 e SCB2

Os picos endotérmicos próximos a 100 °C, obtidos para todas as amostras, referem-se à perda de umidade, conferindo com os resultados apresentados na análise de TGA. As pequenas diferenças observadas, podem ser relacionadas às variações na quantidade de moléculas hidrofílicas em cada amostra, capazes de reter a umidade (MANDAL E CHAKRABARTY, 2011; MORETTI et al., 2014).

Entre 260-340 °C apareceram picos resultantes das degradações de celulose e hemiceluloses, fato também evidenciado na análise termogravimétrica (Figura 29). Os picos endotérmicos em 300 e 340 °C que aparecem para as amostras pré-tratadas (SCB1 e SCB2), podem ter sido gerados por moléculas de água que ficaram aprisionadas na estrutura do complexo lignocelulósico, após o pré-tratamento (MANDAL E CHAKRABARTY, 2011). Este pico não é observado em SCB.

Em 360 °C, todas as amostras apresentaram picos exotérmicos não resolvidos, referentes à degradação total da celulose. Os picos em 410 °C, observados em todas as amostras, referem-se à energia liberada na degradação da lignina. Picos exotérmicos geralmente são ocasionados por reações de oxidação de materiais orgânicos (IONASHIRO, 2004).

As energias liberadas nos processos de degradação térmica para as amostras analisadas, são mostradas na Tabela 12.

TABELA 11 - Entalpias de degradação (ΔH_{deg}) de SCB, SCB1 e SCB2

Amostra	ΔH_{deg} (J g⁻¹)
SCB	1.173,00
SCB1	721,60
SCB2	742,60

Na Tabela 11, observa-se uma redução nas entalpias de degradação térmica (ΔH_{deg}) após os pré-tratamentos (SCB1: 38,40 % e SCB2: 36,70 %). Esse efeito pode ter sido ocasionado pela deslignificação, hidrólise de polissacarídeos e remoção de outros compostos nos materiais pré-tratados, exigindo uma menor energia para sua decomposição, quando comparados com o SCB (SANTOS et al., 2011).

Utilizando glicerol no pré-tratamento do bagaço de cana, Moretti et al. (2014) obteve uma redução de 26,50 % na ΔH_{deg} deste material.

5.4.6 Área superficial específica (BET)

Os valores das áreas superficiais do bagaço de cana *in natura* (SCB) e dos materiais pré-tratados (SCB1 e SCB2), calculadas pelas isotermas utilizando método BET, foram de 0,74, 0,67 e 0,70 m² g⁻¹, respectivamente.

A área superficial obtida para SCB ficou próxima a encontrada por Moretti et al. (2014) (0,81 m² g⁻¹). Porém esses valores são cerca de 7 vezes menores do que aquele relatado por Jiang et al. (2013) para o bagaço de cana *in natura* (5,80 m² g⁻¹).

A diminuição da área superficial observada neste estudo, após o pré-tratamento com ácido acético, também foi relatada por Moretti et al. (2014). Pré-tratamentos que utilizam ácidos diluídos são pouco eficientes na quebra de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares entre as fibras de celulose. Nestas condições, a celulose é pouco hidrolisada, o que aumenta sua cristalinidade e reduz sua área superficial (JIANG et al., 2013).

5.4.7 Análise elementar (CHNS/O) e poder calorífico superior (PCS)

Dados sobre a composição elementar e poder calorífico superior (PCS) do bagaço *in natura* e pré-tratados sob as condições otimizadas, são mostrados na Tabela 12.

TABELA 12 - Dados de análise elementar (%) e poder calorífico superior (kJ kg^{-1}) obtidos para SCB, SCB1 e SCB2

Materiais	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Oxigênio	PCS
SCB	46,33±1,58	6,20±0,18	0,35±0,14	0,82±0,02	46,30±1,63	17.886
SCB1	49,45±0,16	6,60±0,15	0,19±0,02	0,84±0,02	42,92±0,35	19.354
SCB2	47,09±0,38	6,40±0,11	0,17±0,01	0,83±0,04	45,51±0,52	18.385

Os dados de análise elementar (Tabela 12) mostraram que os principais componentes das biomassas pré-tratadas (SCB1 e SCB2) são carbono (49,45 e 47,09 %) e oxigênio (42,92 e 45,51 %), respectivamente. Observou-se um aumento no conteúdo de carbono e uma pequena diminuição no teor de oxigênio em relação ao material *in natura* (maior para SCB1). A maior queda no teor de oxigênio observada em SCB1, pode ter sido resultado da maior remoção de açúcares e lignina ocorrida neste ensaio (GENG et al., 2009).

Os resultados de carbono, hidrogênio e oxigênio obtidos para SCB ficaram muito próximos aos descritos na literatura (SEYE et al., 2003; PAULA et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2011; CARVALHO, 2012). As variações observadas quanto aos teores de nitrogênio e enxofre, são decorrentes da disponibilidade desses nutrientes nos solos onde os materiais foram coletados. A presença de nitrogênio está relacionada à incorporação de compostos nitrogenados à planta, tais como, aminoácidos ou ureia (MILÉO et al. 2016).

O poder calorífico superior obtido para SCB (17.886 kJ kg^{-1}) foi similar aos relatados na literatura por Chrisostomo, (2011) (17.380 kJ kg^{-1}), Paula et al. (2011) (17.823 kJ kg^{-1}), Protásio et al. (2011) (18.890 kJ kg^{-1}) e Carvalho, 2012 (19.002 kJ kg^{-1}). Pequenas variações observadas no PCS, podem ser em decorrência dos teores de lignina e extractivos que variam conforme a espécie utilizada (CHRISOSTOMO, 2011;

CARVALHO, 2012; RAMBO, 2013). Um valor de PCS menor ($15.550 \text{ kJ kg}^{-1}$) foi observado por Vieira (2012), devido ao alto teor de umidade ($\approx 50\%$) contido no bagaço de cana utilizado por este autor. Um aumento no PCS dos materiais pré-tratados (SCB1 e SCB2) em relação a SCB foi verificado. A acentuada remoção de compostos oxigenados (Tabela 18), observada para SCB1, pode ter provocado um aumento no número de ligações do tipo carbono-carbono, mais energéticas do que ligações do tipo carbono-oxigênio, justificando o maior valor do PCS (CARMONA et al., 2015).

De acordo com Rendeiro e Nogueira (2008) e Chrisostomos (2011), biomassas que possuem PCS acima de $19.200 \text{ kJ kg}^{-1}$ aliado a um baixo de teor de cinzas ($< 2\%$) e de umidade ($< 12\%$) apresentam uma excelente qualidade como combustível. Baseado nisto, o resíduo gerado em SCB1 atende a estes requisitos, podendo ser uma alternativa para a geração de energia, através da produção de briquetes.

5.5 Balanço de carbono

Na Tabela 14 são mostrados os valores de recuperação para os ensaios obtidos no PCC e sob as condições otimizadas (SCB1 e SCB2). Um detalhamento do cálculo é mostrado no **Anexo C**.

TABELA 13 - Valores de recuperação (%) baseados nas frações de carbono dos compostos

Exp.	$M_1 \times C_1$	$M_2 \times C_2$	$M_3 \times C_3$	$M_4 \times C_4$	Recuperação (%) [*]
1	0,237	0,525	0,178	0,517	91,21
2	0,234	0,525	0,159	0,560	94,73
3	0,232	0,525	0,133	0,604	97,36
4	0,234	0,525	0,128	0,606	96,71
5	0,233	0,525	0,208	0,487	91,69
6	0,233	0,525	0,118	0,601	94,85

TABELA 15 - Valores de recuperação (%) baseados nas frações de carbono dos compostos (cont.)

Exp.	M₁ x C₁	M₂ x C₂	M₃ x C₃	M₄ x C₄	Recuperação (%)[*]
7	0,232	0,525	0,140	0,653	104,76
8	0,233	0,525	0,131	0,571	92,61
9	0,232	0,525	0,135	0,608	98,15
10	0,232	0,525	0,134	0,600	96,96
11	0,233	0,525	0,127	0,613	97,62
SCB1	0,234	0,525	0,145	0,616	100,26±0,10
SCB2	0,233	0,525	0,140	0,682	108,44±3,12

*Valores de recuperação obtidos a partir da Eq. (23)

Os valores de recuperações obtidos ficaram entre 91,21 e 108,44 %, com desvios padrão abaixo de 10 %, indicando uma excelente performance do pré-tratamento proposto neste estudo.

6 CONCLUSÕES

O teor de hemiceluloses do bagaço de cana utilizado neste estudo, é comparável ao de outras variedades relatadas, representando uma importante fonte para obtenção dos açúcares constituintes desta fração.

O estudo comparativo demonstrou que sistemas pressurizados são mais eficientes na hidrólise de açúcares do que aqueles que não utilizam pressão, por manter o contato entre a biomassa e a fase líquida durante todo o tempo de residência.

A otimização do pré-tratamento revelou que tempo e principalmente a temperatura, são os principais fatores a serem considerados para a obtenção de moléculas-alvo.

Em condições mais brandas de temperatura (SCB2), a hidrólise da fração hemicelulósica foi favorecida, obtendo-se maior formação de açúcares. Condições mais severas (SCB1) apresentaram uma maior capacidade de deslignificação e formação de produtos resultantes da degradação de açúcares.

A análise dos hidrolisados obtidos após os pré-tratamentos, permitiu identificar a formação de açúcares (principalmente xilose) e de produtos de degradação com ampla aplicação comercial, como o furfural, HMF, e os ácidos fórmico, lático, levulínico e glicólico. Porém, ambas condições não foram eficientes para a hidrólise da fração celulósica do bagaço de cana.

Em SCB2, a formação de xilose foi superior aos pré-tratamentos que utilizaram ácidos minerais, mas foi menor do que pré-tratamentos que utilizaram outros ácidos orgânicos. Em SCB1 a formação de produtos resultantes da degradação de açúcares foi mais acentuada do que a maioria dos pré-tratamentos que utilizaram outros ácidos.

A cristalinidade do bagaço de cana aumentou após os pré-tratamentos, indicando uma maior remoção das frações amorfas de sua estrutura.

Os perfis das decomposições térmicas evidenciadas pelas análises de TGA e DSC, foram característicos para esta biomassa, apresentando perda de massa e picos endo e exotérmicos bem definidos em suas respectivas temperaturas de degradação.

Uma menor energia foi requerida para a degradação dos materiais pré-tratados, o que facilita eventuais processos de conversão térmica. Efeitos pouco

significativos foram observados sobre as áreas superficiais, ocorrendo apenas uma pequena diminuição após os pré-tratamentos, devido à baixa capacidade do ácido acético em hidrolisar a fração celulósica.

A análise elementar evidenciou uma maior retirada de compostos oxigenados da estrutura do bagaço de cana, principalmente derivados das hemiceluloses, lignina e extractos. Como consequência, houve um aumento no PCS nos materiais pré-tratados, desejável para geração de energia térmica.

O balanço de carbono apresentou valores de recuperações satisfatórios ($RSD < 10\%$). O pré-tratamento proposto se mostrou uma alternativa promissora, passível de aplicação em biorrefinarias para a produção de biocombustíveis e/ou precursores com aplicações nas indústrias química, farmacêutica, cosmética e de materiais.

7 SUGESTÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Utilizar as técnicas de infravermelho ou de cromatografia gasosa para identificar e quantificar os principais compostos presentes nos extrativos;
- Estudar e desenvolver métodos de separação para recuperação das moléculas de interesse contidas no hidrolisado, bem como testar suas respectivas aplicabilidades;
- Utilizar os resíduos sólidos obtidos após o pré-tratamento proposto em processos de pirólise ou gaseificação, para a obtenção de bio-óleos e/ou biogases;
- Determinar o modelo cinético da reação com o objetivo de se obter as equações de velocidade de reação, fatores pré-exponenciais e energias de ativação para simular e otimizar o processo para aplicação em biorrefinarias. Esta etapa foi iniciada conforme apresentado no **Anexo D**.

Esta dissertação já produziu os seguintes trabalhos:

- XXIX Encontro Regional da SBQ-MG;
- Aceite para o XXI Congresso Nacional de Engenharia Química (COBEQ);
- I Workshop do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis (PPGB-UFU/UFVJM);
- I Workshop em Biorrefinaria da Rede Mineira de Química (RQMG)
- Artigo submetido à revista Biomass and Bioenergy.

REFERÊNCIAS

- AGUILAR, R., RAMIREZ, J. A., GARROTE, G., VÁZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**. v. 55, p. 309-18, 2002.
- AKHTAR, N., GUPTA, K., GOYAL, D., GOYAL, A. Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Environmental Progress and Sustainable Energy**. v. 35, p. 489-511, 2016.
- ALEIXO T. R. T. **Aproveitamento da biomassa de cana para a produção de bioetanol**. 2012. 63 f. Monografia. Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba, 2012.
- AMMAYAPPAN, L., NAYAK, L. K., RAY, D. P., DAS, S., ROY, A. K. Functional finishing of jute textiles: an overview in India. **Journal of Natural Fibers**. v. 10, p. 390-413, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter**: ASTM E 711-87. West Conshohocken, 1992.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for total sulfur in the analysis sample of refuse-derived fuel**: ASTM E 775-87. West Conshohocken, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for carbon and hydrogen in the analysis sample of refuse-derived fuel**: ASTM E 777-08. West Conshohocken, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for nitrogen in the analysis sample of refuse-derived fuel**: ASTM E 778-08. West Conshohocken, 2008.
- ARANTES, V., SADDLER, J. N. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. **Biotechnology for Biofuels**. v. 3, n. 4, 2010. Disponível em: <<https://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/1754-6834-3-4>>. Acesso em: 03 fev. 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Carvão vegetal - determinação granulométrica**: NBR 7402. Rio de Janeiro, 1982
- BADIEI, M., ASSIM, N., JAHIM, J. M., SOPIAN, K. Comparision of chemical pretreatment for cellulosic biomass. **APCBEE Procedia**. v. 9, p. 170-74, 2014.
- BARBOSA, L. C. A., MALTHA, C. R. A., CRUZ, M. P. Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeiras de *Eucalyptus grandis*. **Science and Engineering Journal**. v.15, n. 2, p. 13-20, 2005.

BAZZO, G. C., SILVA, M. A. S. Estudo termoanalítico de comprimidos revestidos contendo captopril através de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 41, n. 3, p. 315-22, 2005.

BENJAMIN, Y., CHENG, H., GÖRGENS, J. F. Evaluation of bagasse from different varieties of sugarcane by dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis. **Industrial Crops and Products**. v. 51, p. 7-18, 2013.

BONDENSSON, P., GALBE, M., ZACCHI, G. Comparison of energy potentials from combined ethanol and methane production using steam pretreated corn stover impregnated with acetic acid. **Biomass and Bioenergy**. v. 67, p. 413-24, 2014.

CANETTIERI, E. V. **Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos resíduos florestais de eucalipto**. 2004. 146 f. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

CANILHA, L., CARVALHO, W., ROCHA, G. J. M., ALMEIDA E SILVA J. B. Caracterização do bagaço de cana de açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. In: Congresso Brasileiro de Química, 47, 2007, Natal. **Anais eletrônicos**...Natal: ABQ, 2007. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.html> Acesso em: 19 mar. 2015.

CAPAREDA, S. C. **Introduction to Biomass Energy Conversions**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2013.

CARMONA, R. NUÑES, T., ALONSO, M. F. Biomass yield and quality of an energy dedicated crop of poplar (*Populus spp.*) clones in the Mediterranean zone of Chile. **Biomass and Bioenergy**. v. 74, p. 96-102, 2015.

CARVALHEIRO, F., DUARTE, L. C., GÍRIO, F.M. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. **Journal of Scientific and Industrial Research**. v. 67, p. 849-64, 2008.

CARVALHO, D. M. **Caracterização físico-química e polpação etanol/soda do bagaço e da palha decana-de-açúcar**. 2012. 166 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Ciência Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

CASTRO, P. F., BARBOSA, L. D. F. O., CANILHA, L., CARVALHO, W., **Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar extraído com água, etanol e água seguida de etanol**. In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 16. São Paulo, 2008.

CHÁVEZ-SIFONTES, M., DOMINE M. E. Lignina, estrutura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés comercial. **Avances em Ciencias e Ingeniería**. v. 4, n. 4, p. 15-46, 2013.

CHIN, S. X., CHIA, C. H., FANG, Z., ZAKARIA, S., LI, X. K., ZHANG, F. A Kinetic Study on Acid Hydrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibers Using a Microwave Reactor System. **Energy and Fuels**. v. 28, p. 2589-97, 2014.

CHRISOSTOMO, W. **Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido**. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Ciências dos Materiais. Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

CLAUSER, N. M., GUTIÉRRES, S., AREA, M. C., FELISSIA, F. E., VALLEJOS, M. E. Small-sized bioferineries as strategy to add value to sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 107, p. 137-146, 2016.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar, v.3, Safra 2016/17. Brasília, 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_08_18_12_03_30_boletim_cana_portugues_-_2o_lev_-_16-17.pdf>. Acesso em: 02 set. 2016.

CONNER, A. H., LORENZ, L. F. Kinetic modeling of hardwood prehydrolysis: part iii - water and dilute acetic acid prehydrolysis of southern red oak. **Wood and Fiber Science**. v. 18, n. 2, p. 248-63, 1986.

CORRADINE, C., CAVAZZA, A., BIGNARDI, C. High performance anion-exchange chromatography coupled with pulsed electrochemical detection as a powerful tool to evaluate carbohydrates of food interest: principles and applications. **International Journal of Carbohydrate Chemistry**. 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2012/487564>>. Acesso em: 08 Mai. 2015.

DRAPCHO, C. M., NHUAN, P. N., WALKER, T. H. **Biofuels engineering process technology**. Nova Iorque: McGraw Hill, 2008.

EKEN-SARACBOGLU, N., FERDA, D., DILMA, G., CBAVSBUOGLU, H. A comparative kinetic study of acidic hemicellulose hydrolysis in corn cob and sunflower seed hulls. **Bioresource Technology**. v. 65, p. 29-33, 1998.

EMBONG, R., SHAFIQ, N., KUSBIANTORO, A., NURUDDIN, M. F. Effectiveness of low-concentration acid and solar drying as pretreatment features for producing pozzolanic sugarcane bagasse ash. **Journal of Cleaner Production**. v. 112, p. 953-62, 2016.

EMMEL, A. **Caracterização do efeito da explosão a vapor sobre as propriedades físico-químicas da lignina de *Eucalyptus grandis***. 1999. 141 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Análise de conjuntura dos biocombustíveis (2015)**. Brasília, 2015. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/An%C3%A1lise%20de%20Conjuntura%20dos%20Biocombust%C3%Adveis%20-%20boletins%20peri%C3%B3dicos/An%C3%A1lise%20de%20Conjuntura%20-%20Ano%202014.pdf>. Acesso em: 05 set. 2016.

ESTEVES, P. J. **Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com H₂SO₄ diluído em reator piloto aquecido por vapor direto.** 2011. 92 f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia. Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

EUROPEAN COMMITTE FOR STANDARDIZATION. **Solid biofuels: determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen:** CEN/TS 15104:2005. Bruxelas, 2005.

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions.** Nova Iorque: de Gruyter, 1989.

FERRER, E., ALEGRÍA, A., FARRÉ, R., ABELLÁN, P., ROMERO, F. High performance liquid chromatographic determination of furfural compounds in infant formulas: changes during heat treatment and storage. **Journal of Chromatography A.** v. 947, p. 85-95, 2002.

FILHO, M. M. S., CORDEIRO, E. M. S., ROSA, M. F., ITO, E. N., MORAIS, J. P. S., FIGUEIREDO G. I., NOBRE, P. A. **Obtenção de nanocelulose extraída das fibras do caroço de manga Tommy Atkins.** 2012. 4 f. Comunicado Técnico 192, EMBRAPA, Fortaleza, 2012. Disponível em: <<https://sigaa.ufrn.br/sigaa/verProducao?idProducao=1367156&key=79fdbd821622760b57d48de81ad2ed61>>. Acesso em: 18 jul. 2015.

FINGER, L. W., COX, D. E., JEPHCOAT, A. P. A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. **Journal of Applied Crystallography.** v. 27, p. 892-900, 1994.

GALDÁMES, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos.** 2002. 133 f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GARCIA, D. R. **Determinação de dados cinéticos do pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio alcalino e da hidrólise enzimática posterior.** 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

GARROTE, G., DOMÍNGUEZ, H., PARAJÓ, J. C. Mild auto-hydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology.** v. 74, p. 1101-09, 1999.

GARROTE, G., DOMÍNGUEZ, H., PARAJÓ, J. C. Kinetic modelling of corncob autohydrolysis. **Process Biochemistry.** v. 36, p. 571-78, 2001.

GEDDES, C. C., PETERSON, J. J., ROSLANDER, C., ZACCHI, G., MULLINNIX, M. T., SHANMUGAM, K. T., INGRAM, L. O. Optimizing the saccharification of sugar cane bagasse using dilute phosphoric acid followed by fungal cellulases. **Bioresource Technology.** v. 101, p. 1851-57, 2010.

- GENG, W., KUMABE, Y., NAKAJIMA, T., TAKNASHI, H., OHKI, A. Analysis of hydrothermally-treated and weathered coals by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). **Fuel**. v. 88, p. 644-49, 2009.
- GIRISUTA, B., DUSSAN, K., HAVERTY, D., LEAHY, J. J., HAYES, M. H. B. A kinect study of acid catalysed hydrolysis of sugarcane bagasse to levulinic acid. **Chemical Engineer Journal**. v. 217, p. 61-70, 2013.
- GONÇALVES, G. C., PEREIRA, N. C., VEIT, M. T. Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. **Biomass and Bioenergy**. v. 85, p. 178-86, 2016.
- GOUVEIA, E. R., NASCIMENTO, R. T., SOUTO-MAIOR, A. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**. v. 32, n. 6, p. 1500-03, 2009)
- GUERRA-RODRÍGUEZ, E., PORTILLA-RIVERA, O. M., JARQUÍN-ENRÍQUEZ, L., RAMÍREZ, J. A., VÁZQUEZ, M. Acid hydrolysis of wheat straw: a kinetic study. **Biomass and Bioenergy**. v. 36, p. 346-355, 2012.
- GUIMARÃES, J. L., FROLLINI, E., SILVA, C. G., WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**. v. 30, p. 407-15, 2009.
- GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol. 2010. 315 f. Tese (Doutorado) Instituto de Química. Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2010.
- HATFIELD, R., FUKUSHIMA, R. S. Methods for lignin analysis. **Crop Science**. v. 45, 2005. Disponível em: <<http://naldc.nal.usda.gov/download/3268/PDF>>. Acesso em: 12 Ago. 2015.
- HEIKKINEN, J. M., HORDIJK, J. C., JONG, W., SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 71, p. 883-900, 2004.
- HENDRIKS, A. T. W. M., ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource and Technology**. v. 100, p. 10-18, 2009.
- HIMMELBLAU, D. M. **Engenharia química**: princípios e cálculos. 6. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1999.
- HONORIO, J. F. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado). Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 2013.
- IONASHIRO, M. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara: Giz Editorial, 2004.

JIANG, L., FANG, Z., LI, X., LUO, J., FAN, S. Combination of dilute acid and ionic liquid pretreatments of sugarcane bagasse for glucose by enzymatic hydrolysis. **Process Biochemistry**. v. 48, p. 1942-46, 2013.

KANG, Y., REALFF, M. J., SOHN, M., LEE, J. H., BOMMARIUS, A. S. An effective chemical pretreatment for lignocellulosic biomass with substituted imidazoles. **Biotechnology Progress**. v. 31, p. 25-34, 2015.

KATYAL, S., THAMBIMUTHU, K., VALIX, M. Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics. **Renewable Energy**. v. 28, p. 713-725, 2003.

KLEINLEIN, W. A. **Caracterização energética de biomassas amazônicas**. 2010. 63 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

KUMAR, S., DHEERAN, P., SINGH, S. P., MISHRA, I. M., ADHIKARI, D.K. Kinetic studies of two-stage sulphuric acid hydrolysis of sugarcane bagasse. **Renewable Energy**. v. 83, p. 850-58, 2015.

LAVARACK, B. P., GRIFFIN, G. J., RODMAN, D. Measured kinetics of the acid-catalysed hydrolysis of sugarcane bagasse to produce xylose. **Catalysis Today**. v. 63, p. 257-65, 2000

LAVARACK, B. P., GRIFFIN, G. J., RODMAN, D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. **Biomass and Bioenergy**. v. 23, p. 367-80, 2002.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**: Cinética química aplicada. 3 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1988.

LIU, C., WYMAN, C.E. The effect of flow rate of compressed hot water on xylan, lignina and total mass removal from corn stover. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 42, p. 5409-16, 2003.

LORENCINI, P. **Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana para a sua utilização como substrato na produção biológica de hidrogênio**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.

MALIGER, V. R., DOHERTY, W. O. S., FROST, R. L., MOUSAIOUN, P. Thermal decomposition of bagasse: effect of different sugarcane cultivars. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 50, p. 791-98, 2011.

MANDAL, A., CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**. v. 86, p. 1291-1299, 2011.

MILÉO, P.C., OLIVEIRA, M.F., LUZ, S.M. Thermal and chemical characterization of sugarcane bagasse cellulose/lignin-reinforced composites. **Polymer Bulletin**. v. 73, p. 3163-174, 2016.

MOKA, V. K. **Estimation of caloric value of biomass from its elementary components by regression analysis**. 2012. 37 f. Monografia. Departament of Mechanical Engineering. National Institute of Technology Rourkela, Odisha, 2012.

MORÁN, J. I., AALVAREZ, V. A., CYRAS, V. P., VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**. v. 15, p. 149-159, 2008.

MORETTI, M. M. S., BOCCHINI-MARTINS, D. A., NUNES, C. C. C., VILLENA, M. A., PERRONE, O. M., SILVA, R., BOSCOLO, M., GOMES, E. Pretreatment of sugarcane bagasse with microwaves irradiation and its effects on the structure and on enzymatic hydrolysis. **Applied Energy**. v. 122, p. 189-95, 2014.

MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y. Y., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**. v. 96, p. 673-86, 2005.

MURPHY, J. D, McCARTHY, K. Ethanol production from energy crops and wastes for use as a transport fuel in Ireland. **Applied Energy**. v. 82, p. 148-166, 2005.

NOVO, L. P., GURGEL, L. V. A., MARABEZI, K., CURVELO, A. A. S. Delignification of sugarcane bagasse using glycerol–water mixtures to produce pulps for saccharification. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 10040–46, 2011.

OLIVEIRA, J. A. R., KOMESU, A., MARTINS, L. H. S., FILHO, R. M. Evaluation of microstructure of açaí seeds biomass untreated and treated with H_2SO_4 and $NaOH$ by SEM, RDX and FTIR. **Chemical Engineering Transactions**. v. 50, p. 379-84, 2016.

PALMQVIST, E., ALMEIDA, J. S., HAHN-HAGERDAL, B. Influence of furfural on anaerobic glycolytic kinetics of *Saccharomyces cerevisiae* in batch culture. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 62, p. 447-454, 2009.

PASQUINI, D., PIMENTA, M. T. B., FERREIRA, L. H., CURVELO, A. P. S. Sugar cane bagasse pulping using supercritical CO_2 associated with co-solvent 1-butanol/water. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 34, n. 2, p. 125-131, 2005.

PEREIRA, A. L. S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. 2010. 54 f. Monografia. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PERKIN ELMER. **CHNS/O Analyzer 2400 Series II user's manual**. Waltham, 2003

PILATH, H. M., NIMLOS, M. R., MITTAL, A., HIMMELAND, M. E., JOHNSON, D. K. Glucose reversion reaction kinetics. **Journal of Agricultural Food Chemistry**. v. 58, n. 10, p. 6131-40, 2010

PINO, V., AYALA, J. H., GONZÁLEZ, V., AFONSO, A. M. Determination of the alkyl- and methoxy-phenolic content in wood extractives by micellar solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Talanta**. v. 73, p. 505-13, 2007.

PITARELO A. P. **Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática**. 2007. 142 f. Dissecação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

PITARELO A. P. **Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor**. 2013. 162 f. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

POL, E., BAKKER, R., ZEELAND, A., GARCIA, D. S., PUNT, A., EGGINCK, G. Analysis of by-products formation and sugar monomerization in sugarcane bagasse pretreated at pilot plant scale: differences between autohydrolysis, alkaline and acid pretreatment. **Bioresource Technology**. v. 181, p. 114-23, 2015.

PROTÁSIO, T. P., BUFALINO, L., TONOLI, G. H. D., COUTO, A. M., TRUGILHO, P. F., GUIMARÃES, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**. v. 31, n. 66, p. 113-22, 2011.

QIN, L., LIU, Z., LI, B., DALE, B. E., YUAN, Y. Mass balance and transformation of corn stover by pretreatment with different dilute organic acids. **Bioresource Technology**. v. 112, p. 319-26, 2012.

RAAD, T. J., PINHEIRO, P. C., YOSHIDA, M. I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *Eucalyptus spp*. **Cerne**. v. 12, n. 2, p. 93-106, 2006.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. 2010. 447 f. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

RABELO, S. C., FILHO, R. M., COSTA, A. C. Lime pretreatment and fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 169, p. 1696-1712, 2013.

RAMBO, M. K. D. **Caracterização de resíduos lignocelulósicos por espectroscopia NIR aliada à quimiometria para a obtenção de insumos químicos**. 2013. 182 f. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

RAMLI, R., JUNADI, N., BEG, M. D. H., YUNUS, R. M. Microcristalline cellulose (MCC) from oil palm empty fruit bunch (EFB) fiber via simultaneous ultrasonic and alkali treatment. **International Journal of Chemical Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**. v. 9, p. 8-11, 2015.

- RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**. v. 26, n. 6. p. 863-871, 2003.
- RAMOS e PAULA, L. E., TRUGILHO, P. F., NAPOLI, A., BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**. v. 17, p. 237-46, 2011.
- RENDEIRO, G., NOGUEIRA, M. F. M., BRASIL, A. C. M., CRUZ, D. O. A., GUERRA, D. R. S., MACÊDO, E. N., ICHIHARA, J. A. **Combustão e gasificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia**. 22 ed. Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2008.
- RESENDE, F. L. P. **Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para a pirólise de biomassa**. 2003. 159 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- ROCHA, G. J. M., MARTIN, C., SOARES, I. B., MAIOR, A. M. S., BAUDEL, H. M., ABREU, C. A. M. Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. **Biomass and Bioenergy**. v. 70, p. 663-70, 2011.
- ROCHA, G. J. M., MARTÍN, C., SILVA, V. F. N., GÓMEZ, E. O., GONÇALVES, A. R. Mass balance of pilot-scale pretreatment of sugarcane bagasse by steam explosion followed by alkaline delignification. **Bioresource Technology**. v. 111, p. 447-52, 2012.
- RODRIGUES, G. A. **Produção de ácido láctico a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 2012. 172 f. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- RODRÍGUEZ-CHONG, A., RAMÍREZ, J. A., GARROTE, G., VÁZQUEZ, M. Hydrolysis of sucarcane bagasse using nitric acid: a Kinect assessment. **Journal of Food Engineering**. v. 61, p. 143-52, 2004.
- RUDNIK E. Thermal properties of biocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 88, p. 495-498, 2007.
- SAEMAN, J. F. Kinetics of wood saccharification: hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. **Industrial and Engineering Chemistry**. v. 37, n. 1, p. 43-52, 1945.
- SAMBUSITI, C., LICARI, A., SOLHY, A., ABOULKAS, A., CACCIAGUERRA, T., BARAKAT, A. One-Pot dry chemo-mechanical deconstruction for bioethanol production from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. v. 181, p. 200-06, 2015.

SANTOS, A. F., RIBEIRO, C. A., POLESE, L., ERNANDES, J. R., KESSERLINGH, S. M., NONATO, R. V. Determinação de parâmetros de validação de métodos cromatográficos para análise de 5-hidroximetilfurfural e açúcares em amostras de processo de produção de polímero biodegradável. **Eclética Química**. v. 31, n. 1, p. 13-20, 2006.

SANTOS, M. L., LIMA, O. J., NASSAR, E.J., CIUFFI, K. J., CALEFI, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**. v.34, n. 3, p. 507-11, 2011.

SANTOS, F. A. **Avaliação do pré-tratamento hidrotérmico de palha de cana-de-açúcar para produção de etanol de segunda geração**. 2013. 112 f. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Bioquímica Agrícola. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013a

SANTOS, R. M. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir das folhas de abacaxi**. 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013b.

SANTOS, V. E. N. **Proposta metodológica para criação de biorrefinarias de bagaço de cana produtora de bioplataformas químicas**: um ensaio preliminar como parte de um sistema de simbiose industrial em Campos dos Goytacazes/RJ. 2013. 254 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Planejamento Energético. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013c.

SCHOGOR, A. L. B. Avaliação agronômica da cana-de-açúcar submetida a métodos de colheita para produção animal. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Agronomia. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

SEGAL, L., CREELY, J. J., MARTIN Jr., A. E, CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**. v. 29, p. 786-94, 1959.

SEYE, O., CORTEZ, L. A. B., GÓMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: Encontro de Energia no Meio Rural, 3. 2003. Campinas. **Anais eletrônicos**...Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200022&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 01 Set. 2015

SHAHVERDI, S., HAJIMIRI, M., ESFANDIARI, M. A., LARIJANI, B., ATYABI, F., RAJABIANI, A., DEHPOUR, A. R., GHAREHAGHAJI, A. A., DINARVAND, R. Fabrication and structure analysis of poly(lactide-co-glycolic acid)/silk fibroin hybrid scaffold for wound dressing applications. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 473, p. 345-55, 2014.

SILVA, J. A., DAMASCENO, B. P. G. L., SILVA, L. F. H., MADRUGA, M. S., SANTANA, D. P. Aplicação da metodologia de planejamento fatorial e análise de superfície de resposta para otimização da fermentação alcoólica. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1073-77, 2008.

SILVA, V. F. N. **Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico.** 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Biotecnologia Industrial. Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

SILVA, N. L. C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose.** 2010. 123 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D., CROCKER, D. **Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass:** TP-510-42618. National Renewable Energy Laboratory: Golden, 2008.

SOARES, P. A., ROSSELL, C. E. V. **Conversão da celulose pela tecnologia Organosolv.** 2011?. v. 3, 29 f. Núcleo de Análise Interdisciplinar de Políticas e Estratégias, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011?. Disponível em: <http://www.naippe.fm.usp.br/arquivos/livros/Livro_Naippe_Vol3.pdf>; Acesso em: 12 mai. 2015.

SOUZA, N. F., PINHEIRO, J. A., VASCONCELOS, N. F., NOBRE A. N. C. O., BRÍGIDA, A. I., ROSA, M. F. Comparação de metodologias para a obtenção de polpas branqueadas a partir de fibras da prensagem do mesocarpo do dendê. In: Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, 7, 2012, Palmas. **Anais eletrônicos...** Palmas, 2012. Disponível em: <<http://propi.ifto.edu.br/ocs/index.php/connepi/vii/paper/view/4037>>. Acesso em: 18 Jul. 2015.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Acid insoluble lignin in wood and pulp:** T222 om-02. Atlanta, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Acid soluble lignin in wood and pulp:** UM-250. Atlanta, 1985.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Alpha, beta and gamma cellulose in pulp:** T203 cm-99. Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard:** T211 om-02. Atlanta, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Lignin in wood:** T13m-54. Atlanta, 1991.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Preparation of wood for chemical analysis:** T264 om-88: Atlanta, 1996.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Solvent extractives of wood and pulp:** T204 cm-97. Atlanta, 1997.

THYGESEN, A., ODDERSHEDE, J., LILHOLT, H., THOMSEN, A. B., STAHL, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**. v. 12, p. 563-76, 2005.

TILLMAN, D. A. **The combustion of solid fuels and wastes**. 1. ed. San Diego: Academic Press, 1991.

TIMUNG, R., MOHA, M., CHILUKOTI, B., SASMAL, S., BANERJEE, T., GOUD, V. V. Optimization of dilute acid and hot water pretreatment of different lignocellulosic biomass: a comparative study. **Biomass and Bioenergy**. v. 81, p. 9-18, 2015.

TOMAZ, H. V. Q. **Sistema de preparo profundo do solo e sua influência no desenvolvimento da cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Ciências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

WALSUM, G. P., SHI, H. Carbonic acid enhancement of hydrolysis in aqueous pretreatment of corn stover. **Bioresource Technology**. v. 93, p. 217-226, 2004.

WIKANDARI, R., MILLATI, R., SYAMSIYAH, S., MURIANA, R., AYUNINGSIH, Y. Effect of furfural, hydroxymethylfurfural and acetic acid on indigenous microbial isolate for bioethanol production. **Agricultural Journal**. v. 5, n. 2, p. 105-109, 2010.

WANG, G., ZHANG, S., XU, W., QI, W., YAN, Y., XU, Q. Efficient saccharification by pretreatment of bagasse pith with ionic liquid and acid solutions simultaneously. **Energy Conversion and Management**. v. 89, p. 120-26, 2015.

WONG, H. H., ALBERTSON, P. L., O'HARA, I. M. An update on the MacKay renewable biocommodities pilot plant: preliminary trial results. **Proceedings of the Australian Society of Sugarcane Technology**. v. 33, 2011. Disponível em: <<https://www.assct.com.au/media/pdfs/M%202006%20Wong%20et%20al.pdf>>. Acesso em: 13 Ago. 2015.

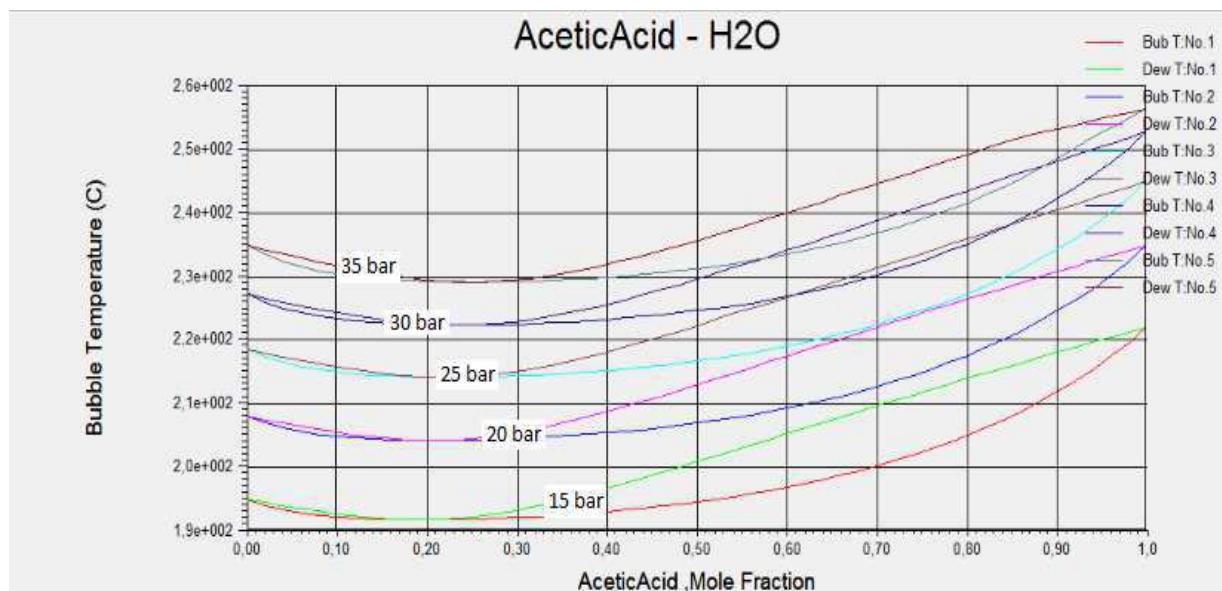
XU, J., THOMSEN, M. H., THOMSEN, A. B. Recovery of arabinan in acetic acid-catalyzed hydrothermal pretreatment on corn stover. **Biomass and bioenergy**. n. 33, p. 1660-1663, 2009.

YAT, S. C., BERGER, A., SHONNARD, D. R. Kinetic characterization for dilute sulfuric acid hydrolysis of timber varieties and switchgrass. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 3855-63, 2008.

YOON, L. W, ANG, T. N, NGOH, G. C., CHUA, A. S. M. Regression analysis on ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse and assessment of structural changes. **Biomass and Bioenergy**. v. 36, p. 160-69, 2012.

- YU, Q., ZHUANG, X., LV, S., HE, M., ZHANG, Y., YUAN, Z., QI, W., WANG, Q., WANG, W., TAN, X. Liquid hot water pretreatment of sugarcane bagasse and its comparison with chemical pretreatment methods for the sugar recovery and structural changes. **Bioresource Technology**. v. 129, p. 592-98, 2013.
- ZHANG, R., LU, X. B., SUN, Y. S., WANG, X. Y., ZHANG, S. T. Modeling and optimization of dilute nitric acid hydrolysis on corn stover. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 86, p. 306-314, 2011.
- ZHANG, Z., WONG, H. H., ALBERTSON, P. L., DOHERTY, W. O. S., O'HARA, I. M. Laboratory and pilot scale pretreatment of sugarcane bagasse by acidified aqueous glycerol solutions. **Bioresource Technology**. v. 138, p. 14-21, 2013.
- ZHANG, K., PEI, Z., WANG, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review. **Bioresource Technology**. v. 199, p. 21-33, 2016
- ZHAO, X. B., WANG, L., LIU, D. H. Peracetic acid pretreatment of sugar bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 38, p. 950-56, 2008.
- ZHAO, X. WANG, L., LU, X., ZHANG, S. Pretreatment of corn stover with dilute acid acetic for enhancement of acidogenic fermentation. **Bioresource Technology**. v. 158, p. 12-18, 2014a.
- ZHAO, X., MORIKAWA, Y., QI, F., ZENG, J., LIU, D. A novel kinetic model for polysaccharide dissolution during atmospheric acetic acid pretreatment of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. v. 151, p. 128-36, 2014b.
- ZHU, Z., REZENDE, C. A., SIMISTER, R., McQUEEN-MASON, S. J., MACQUARRIE D. J., POLIKARPOV, I., GOMEZ, L. D. Efficient sugar production from sugarcane bagasse by microwave assisted acid and alkali pretreatment. **Biomass and Bioenergy**. v. 93, p. 269-78, 2016.

ANEXO A - Análise dos pontos de bolha e de orvalho da mistura ácido acético/água



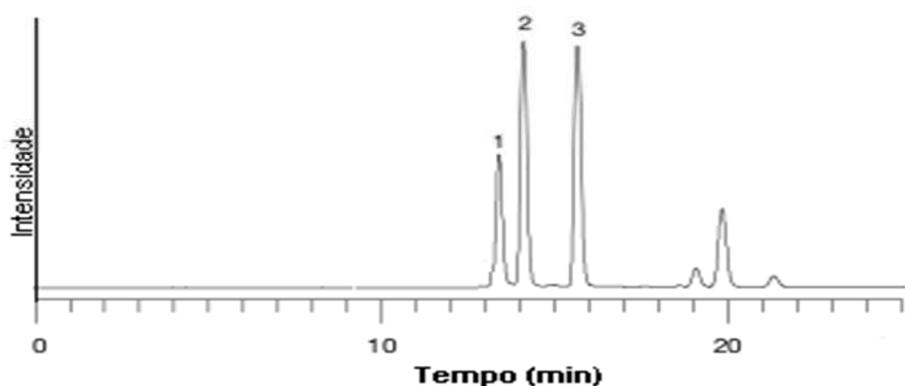
Para cada pressão avaliada (15 a 35 bar) foram geradas curvas referentes ao ponto de bolha, indicando a temperatura máxima que pode ser utilizada para que a solução permaneça em fase líquida.

Nota-se que conforme a pressão aumenta, a temperatura para que a solução permaneça em fase líquida também é maior. De acordo com o diagrama acima, uma pressão de trabalho de 20 bar é suficiente para manter o sistema em fase líquida em uma temperatura de 205 °C.

ANEXO B – Dados das curvas de calibração, tempos de retenção e cromatograma utilizando detector de índice de refração

Moléculas	Tempo de Retenção (min)	Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)	Linearidade (R ²)	Equação da reta f(x)
Gli	12,81	1-20	0,9945	$3,02 \cdot 10^{-6}x - 0,188$
Xil	13,62	10-200	0,9998	$2,92 \cdot 10^{-6}x - 0,001$
Ara	14,89	1-10	0,9998	$2,83 \cdot 10^{-6}x - 0,017$
AcA	20,40	10-50	0,9995	$7,52 \cdot 10^{-7}x - 0,001$
AcF	18,74	10-50	0,9988	$1,13 \cdot 10^{-6}x - 0,008$
AcG	13,70	5-25	0,9839	$4,55 \cdot 10^{-4}x + 2,396$
AcL	17,25	1-20	0,9991	$5,53 \cdot 10^{-7}x - 0,003$
AcV	17,60	20-100	0,9980	$3,52 \cdot 10^{-4}x + 4,341$
Fur	49,68	1-80	0,9998	$3,57 \cdot 10^{-6}x - 0,091$
HMF	32,90	0,1-10	0,9962	$4,51 \cdot 10^{-6}x - 0,146$

Detector RID



1: Glicose; 2: Xilose; 3: Arabinose

ANEXO C – Exemplo do cálculo detalhado para o balanço de carbono

Para um melhor entendimento do cálculo utilizado no balanço de carbono (Eq. 23), é mostrado a seguir um detalhamento baseado nos resultados obtidos no Exp. 7 (Tabela 13):

M₁ = massa de bagaço de cana utilizada no ensaio (0,5005 g);

C₁ = percentual de carbono determinado pela análise elementar (46,33 % ou 0,4633);

M₂ = massa de ácido acético adicionada ao reator (1,313 g); para M₂, foram adicionados 125 mL de solução de ácido acético 1 % v/v sendo a densidade do ácido 1,05 g mL⁻¹.

C₂ = percentual de carbono contido no ácido acético (39,96 % ou 0,3996), conforme tabela abaixo;

M₃ = massa de bagaço de cana recuperada após o pré-tratamento (0,2964 g);

C₃ = percentual de carbono determinado pela análise elementar (47,25 % ou 0,4725);

M₄ = massa dos compostos quantificados por CLAE (**xilose**: 0,0520 g; **arabinose**: 0,0006 g; **glicose**: 0,0000 g; **furfural**: 0,0019 g; **HMF**: 0,0001 g; **ácido fórmico**: 0,0000 g; **ácido acético**: 1,5459 g; **ácido glicólico**: 0,0155; **ácido lático**: 0,0000 g; **ácido levulínico**: 0,0155 g)

C₄ = percentual de carbono de cada composto hidrolisado, conforme tabela abaixo

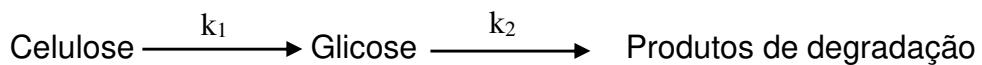
Composto	Fórmula molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)	%C
Xilose	C ₅ H ₁₀ O ₅	150,13	39,96
Arabinose	C ₅ H ₁₀ O ₅	150,13	39,96
Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,16	39,96
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	60,04	39,96
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	46,01	26,08
Ácido lático	C ₃ H ₆ O ₃	90,08	39,96
Ácido glicólico	C ₂ H ₄ O ₃	76,05	31,56
Ácido levulínico	C ₅ H ₈ O ₃	116,11	51,67
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96,07	62,45
Hidroximetilfurfural	C ₆ H ₆ O ₃	126,11	57,09

ANEXO D – Estudo cinético aplicado a biomassas

Estudar a cinética de uma reação é de suma importância para se observar a conversão de reagentes em produtos em função do tempo, além de fornecer os parâmetros cinéticos. A cinética de uma determinada reação também pode ser utilizada para otimizar as condições de um experimento (CONNER e LORENZ, 1985; ZHAO et al., 2014b).

De acordo com Levenspiel (1988), reações de materiais sólidos em solução devem ser classificadas como heterogêneas. Porém, para fins de simplificação de cálculos, o pré-tratamento de biomassas em suas respectivas soluções, é considerado como uma reação pseudo-homogênea de primeira ordem e irreversível. O modelo mais simples que representa tanto a hidrólise da celulose quanto das hemiceluloses, envolve uma série de reações irreversíveis, resultando em um hidrolisado que contém açúcares e produtos de degradação (AGUILAR et al., 2002; SEYE et al, 2003; GURGEL, 2010; CHIN et al, 2014).

A primeira modelagem utilizada com sucesso para a hidrólise da celulose foi proposta por Saeman (1945):



Fonte: Aguilar et al. (2002)

Contudo, este modelo pode ser escrito de uma forma genérica para a hidrólise de polissacarídeos.

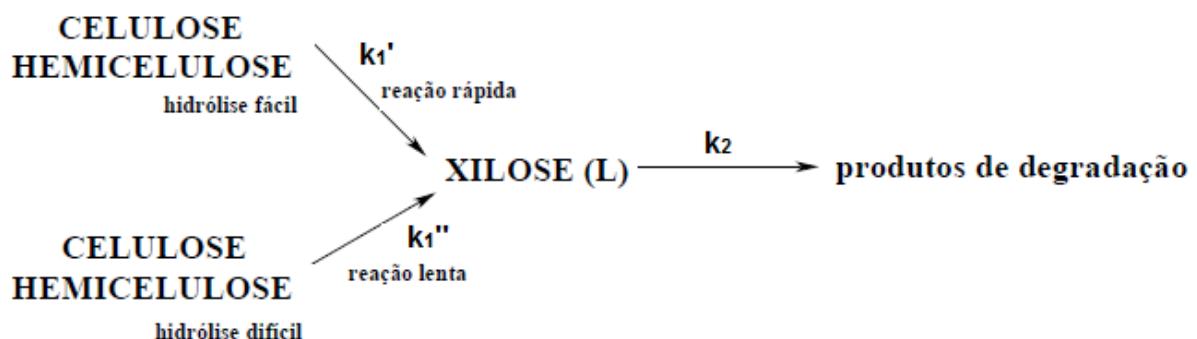


Fonte: Zhao et al. (2014b); Kumar et al. (2015)

A reação acima consiste em uma adaptação do modelo cinético descrito por Saeman (1945), em fase líquida, realizada por Guerra-Rodríguez et al. (2012) e Malloney et al. (1985) apud Chin et al. (2014), válido para a hidrólise tanto da celulose quanto das hemiceluloses. Este modelo, porém, considera a decomposição dos polissacarídeos como processos em uma única etapa.

Os modelos mais aceitos atualmente, consideram que essas decomposições ocorrem em duas etapas paralelas. As hemiceluloses são compostas por duas frações, uma mais suscetível ao ataque ácido (k_1'), composta por cadeias ramificadas ligadas externamente, e outra menos suscetível (k_1''), constituída por cadeias lineares internas mais resistentes ao rompimento (CANETTIERI, 2004).

No caso da celulose, a fração amorfá é mais facilmente hidrolisada do que a cristalina, no qual necessita de condições mais drásticas para ser afetada (GURGEL, 2010). Abaixo está ilustrado o esquema global da reação de hidrólise da celulose e das hemiceluloses, proposto em duas etapas.



Fonte: Canettieri (2004) adaptado

Considerando as reações de hidrólise de celulose e hemiceluloses como pseudo-homogêneas de primeira ordem e irreversíveis, a constante de velocidade (k), para este modelo, pode ser determinada tomando-se as médias dos valores calculados em diferentes pontos experimentais, usando-se a forma integrada ou diferencial da equação da velocidade para cinética. Assim, considerando um volume constante, pode-se utilizar as equações abaixo para determinar a velocidade de hidrólise dos polissacarídeos e decomposição dos açúcares.

$$\frac{dP}{dt} = -k_1 P \quad (1)$$

$$\frac{dM}{dt} = k_1 P - k_2 M \quad (2)$$

Separando e integrando a Eq. (1) acimanoos limites P_0 e P_t e 0 a t se obtém:

$$\int_{P_0}^{P_t} \frac{dP}{P} = k \int_0^t dt \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{P_t}{P_0}\right) = -k_1 t \quad (4)$$

onde:

P_t é o número de mol do polissacarídeo (celulose ou hemiceluloses) em um determinado tempo;

P_0 é o número de mol inicial do polissacarídeo, convertido em açúcar potencial, contido na biomassa;

k_1 é a constante de velocidade de hidrólise do polissacarídeo considerando uma reação de primeira ordem (min^{-1})

t é o tempo (min)

A Eq. (4) é uma forma linearizada utilizada para tratamento de dados experimentais e pode ser reescrita da seguinte forma:

$$P = P_0 e^{(-k_1 t)} \quad (5)$$

Substituindo o termo P na Eq. (2) pela igualdade mostrada na Eq. (5), têm-se:

$$\frac{dM}{dt} = k_1 P_0 e^{(-k_1 t)} - k_2 M \quad (6)$$

Rearranjando a Eq. (6) acima, linear e de primeira ordem, esta pode ser reescrita na forma apresentada abaixo:

$$M = P_0 \left[\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + M_0 e^{-k_2 t} \quad (7)$$

Assumindo que a formação de açúcares no início da reação $M_0 \approx 0$ temos:

$$M = P_0 \left[\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (8)$$

Como a celulose e as hemiceluloses apresentam duas frações, uma mais fácil e outra mais difícil de hidrolisar, o modelo cinético foi modificado para incluir o parâmetro α , conforme mostra a Eq. (9).

$$M = \alpha P_0 \left[\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (9)$$

onde:

M é o número de mol dos monossacarídeos (glicose ou xilose);

α é a razão entre as frações suscetíveis de celulose ou hemiceluloses pela fração total contida no bagaço *in natura*;

P_0 é o número de mol inicial do polissacarídeo, convertido em açúcar potencial, contido na biomassa;

k_1 é a constante de velocidade de hidrólise do polissacarídeo, considerando uma reação de primeira ordem (min^{-1});

k_2 é a constante de velocidade de decomposição dos açúcares, considerando uma reação de primeira ordem (min^{-1});

t é o tempo (min)

A quantidade de açúcares produzidos alcança um máximo que pode ser calculado pela equação abaixo:

$$M_{max} = \alpha P_0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)} \quad (10)$$

E o exato instante para que ocorra esta formação máxima pode ser determinado pela seguinte equação:

$$t_{max} = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1} \quad (11)$$

A velocidade de uma reação depende fortemente da temperatura, quase sempre aumentando com a elevação desta. Em 1889, Arrhenius propôs um modelo considerando que somente moléculas ativadas, ou seja, que apresentem energia suficiente para reagir, seriam governadas pela distribuição da probabilidade de Boltzmann.

Considerou também a equação de Van't Hoff, mostrada abaixo, para a dependência da temperatura da constante de concentração de equilíbrio (K_c).

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (12)$$

Sabendo-se que para esta reação $K_c = k_1/k_2$, temos:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (13)$$

Van't Hoff sugeriu que a equação acima poderia ser dividida em duas equações:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + A \quad (14)$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + A \quad (15)$$

Os resultados de ajustes experimentais foram melhores considerando $A = 0$. Com base nisso Arrhenius propôs a Eq. (16):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (16)$$

Arrhenius assumiu que E_a é uma constante, e integrando a Eq. (16) acima se obteve:

$$k = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (17)$$

onde:

A é o fator pré-exponencial, independente da temperatura;

E_a é a energia de ativação (J mol^{-1});

R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

T é a temperatura absoluta (K)

A partir da linearização da Eq. (17), obteve-se a Eq. (18) abaixo. Esta equação possibilita construir um gráfico para determinar tanto a energia de ativação como o fator pré-exponencial (A).

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (18)$$