



**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES JEQUITINHONHA E
MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS**



**PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DO FRUTO DA PALMA DE ÓLEO COM
SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO ACÉTICO**

FÁBIO GONÇALVES MARINHO

**UBERLÂNDIA-MG
2016**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES JEQUITINHONHA E
MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS**



**PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DO FRUTO DA PALMA DE ÓLEO COM
SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO ACÉTICO**

FÁBIO GONÇALVES MARINHO

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Biorrecursos, da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Biorrecursos.

Orientador:
Prof. Dr. Ricardo Reis Soares.

UBERLÂNDIA
2016

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

M338p
2016 Marinho, Fábio Gonçalves, 1992-
 Pré-tratamento do bagaço do fruto da palma de óleo com solução
 aquosa de ácido acético / Fábio Gonçalves Marinho. - 2016.
 104 f. : il.

 Orientador: Ricardo Reis Soares.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
 Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.
 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.176>
 Inclui bibliografia.

 1. Biocombustíveis - Teses. 2. Energia - Fontes renováveis - Teses.
 3. Recursos naturais renováveis - Teses. I. Soares, Ricardo Reis. II.
 Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
 Biocombustíveis. III. Título.

CDU: 662756

Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS

Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 08/PPBIC.

DATA: 22/12/2016

DISCENTE: Fábio Gonçalves Marinho

MATRÍCULA: 11422PGB003

TÍTULO DO TRABALHO: Pré-Tratamento da Biomassa residual da extração do óleo de palma com solução aquosa de ácido acético.

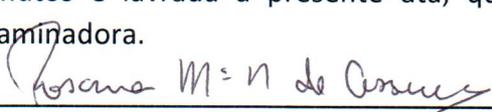
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Biocombustíveis

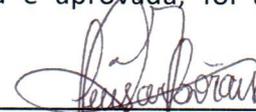
LINHA DE PESQUISA: Processos químicos e bioquímicos aplicados à conversão da biomassa a biocombustíveis

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Pré-Tratamento químico da Biomassa

Às quatorze horas do dia vinte e dois de dezembro do ano dois mil e dezesseis, no Auditório Prof. Dr. Manuel Hernández-Terrones do Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Luís Carlos de Moraes da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Rosana Maria Nascimento de Assunção da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia, e Ricardo Reis Soares, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, _____ o _____ título _____ do _____ trabalho _____ será _____

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 40 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção - FACIP-UFU


Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes UFTM


Prof. Dr. Ricardo Reis Soares FEQUI-UFU

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus pais Raimundo Aires Marinho e Joaquina Gonçalves da Silva, aos meus irmãos e a minha esposa Jéssica Carvalho de Sousa, pelo amor, carinho e apoio constante.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela saúde, fé, coragem e por ter-me dado sabedoria, força, inspiração e determinação para realizar este trabalho. Em especial agradeço aos meus pais Raimundo Aires Marinho e Joaquina Gonçalves da Silva, pelo incentivo, carinho, amor, e principalmente, por me apoiar nessa etapa da minha vida.

A minha esposa Jéssica Carvalho de Sousa, que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e incentivando. Agradeço pelo seu carinho, compreensão, amor, companheirismo e principalmente pela paciência ao longo desse tempo.

Aos meus irmãos, Junior Gonçalves, Pedro Henrique, Ana Flávia, Fabiano, Adriano, Carlos Bonfim, Rosângela, Rodrigo Lopes, Jaqueline, Daniel e Luiz Carlos pelo apoio, carinho e por acreditar no meu potencial.

Aos meus amigos Rosalvo e Marcleiton, por me acolher no início da minha jornada na cidade de Uberlândia.

Aos amigos Ulisses Alberto, Camilo Brandão, Humberto, Kalyu Manoel, Eduardo Piola, Carlos Petersen, Marcos Aurélio, Franciel Auber, Eduardo Dias Maia e Jean Paulo Batista de Araújo pelo apoio, incentivo e pela amizade.

A minha coorientadora Dra. Ione Lucenir Silva Almeida pela paciência, apoio, incentivo, orientação, ensinamentos e acima tudo pela amizade.

Ao meu orientador professor Dr. Ricardo Reis Soares, pela orientação, paciência, ensinamentos, confiança e pela oportunidade de aprender e trabalhar junto a uma equipe de altíssima competência e credibilidade. Espero poder manter esses laços cada vez mais fortes e também de poder retribuir todo apoio e confiança que me foi dado.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“Ainda que eu ande pelo vale da sombra da morte,
não temerei mal nenhum, porque tu estás comigo
senhor”.

Salmos 23:4

RESUMO

Pré-tratamento do bagaço do fruto da palma de óleo com solução aquosa de ácido acético

Foi realizado neste trabalho, o pré-tratamento do bagaço do fruto da palma de óleo (BFP) com solução aquosa de ácido acético (AcOH) e uso de pressão, visando a obtenção de açúcares (glicose, xilose, arabinose) e produtos de valor agregado (furfural e hidroximetilfurfural). O BFP “in natura” apresentou 14,3% de celulose, 18,7% de hemiceluloses, 27,5% de lignina, 30,7% de extrativos e índice de cristalinidade de 42,41 %. O estudo foi realizado com base em um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , seguido de um planejamento composto central (PCC), otimização através de gráfico de superfície de resposta e otimização simultânea via método de programação não linear. O software Statística 7.0 foi usado para análise dos dados. Através do planejamento 2^{4-1} foram avaliados os efeitos da temperatura (100,0-180,0 °C), tempo (15,0-60,0 min.), razão sólido/líquido (4,0-16,0 mg mL⁻¹) e concentração de AcOH (1,0-5,0 % v/v) sobre a perda de massa. O PCC foi executado na faixa de temperatura de 140,0 a 180,0 °C e concentração de AcOH de 3,0 a 5,0 % v/v, sendo tempo e razão sólido/líquido fixados em 37,5 min e 4,0 mg mL⁻¹, respectivamente. Um reator tipo batelada sob atmosfera de argônio a 20 bar foi usado no pré-tratamento. Os teores de açúcares e produtos de degradação presentes nas frações líquidas obtidas após o pré-tratamento, foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência-HPLC. O BFP “in natura” e pré-tratados foram caracterizados quanto ao teor de umidade, cinzas, extrativos, celulose, hemicelulose, lignina total, análise elementar, termogravimetria, difração de raios-X, índice de cristalinidade, análise de superfície e de poder calorífico superior. Um estudo cinético da reação de hidrólise da fração hemicelulósica do BFP nas condições otimizadas foi executado. O pré-tratamento com AcOH mostrou-se eficiente na redução mássica do BFP, sendo a maior perda de massa (68,9%) ocorrida em 190,0 °C e 4,4 % v/v de AcOH. A condição otimizada para os açúcares totais (171,0 °C e 4,3 % v/v de AcOH) apresentou 67,06 mg L⁻¹ de açúcares (valor próximo do predito pelo modelo) e baixa concentração de furfural e HMF. A condição de otimização simultânea (187 °C; 4,9% v/v AcOH) apresentou 49,71 mg L⁻¹ de açúcares totais, 27,90 mg L⁻¹ de furfural e 1,85 mg L⁻¹ de hidroximetilfurfural, valores estes próximos dos valores preditos pelo modelo. O experimento realizado a 200 °C e 6,0% v/v de AcOH, para verificar o comportamento da concentração de furfural e hidroximetilfurfural, apresentaram concentrações de 42,40 e 2,44 mg L⁻¹, respectivamente, também próximas dos valores preditos. Após o pré-tratamento, a biomassa apresentou elevados aumentos nos teores de celulose e lignina, e redução de 90,0% da fração extrativa e 45,0% das estruturas hemicelulósicas, para o ensaio realizado a 200 °C e 6,0 % v/v de AcOH. O pré-tratamento promoveu um aumento máximo de 29,39% no índice de cristalinidade do material. Foi observado um aumento da área superficial e volume de poros. As análises de MEV mostraram alterações na superfície do material em todos os ensaios. Foram observados quatro eventos de degradação térmica para as curvas termogravimétricas (TGA) das biomassas “in natura” e pré-tratada, e um aumento na temperatura de degradação após o pré-tratamento. Para a remoção das hemiceluloses, os resultados obtidos mostraram que a reação de hidrólise ácida, nas condições estudadas, foi dependente das variáveis temperatura e tempo. A máxima extração de xilose (160 mg L⁻¹) ocorreu a 160 °C após 150 min de reação e a máxima para a arabinose foi obtida a 160 °C após 120 min. A análise cinética mostrou que a constante de velocidade de reação, k, para a reação de desaparecimento de xilana e arabinana presentes na hemicelulose, aumentou com o aumento da temperatura. O valor obtido para a energia de ativação (Ea) de formação da xilose foi 102,1 kJ mol⁻¹ e para arabinose foi de 66,4 kJ mol⁻¹.

Palavras-chave: *Pré-tratamento, bagaço do fruto da palma de óleo, ácido acético, produtos de valor agregado, cinética.*

ABSTRACT

Pretreatment of oil palm fruit bagasse with aqueous acetic acid solution

The pretreatment of oil palm fruit bagasse (PFB) with aqueous acetic acid solution (AcOH) and the use of pressure, in order to obtain sugars (glucose, xylose, arabinose) and products of value Aggregate (furfural and hydroxymethylfurfural). The "in natura" bagasse had 14.3 % of cellulose, 18.7 % of hemicellulose, 27.5 % of lignin, 30.7 % of extractives and crystallinity index of 42.41 %. The study was performed based on a fractional factorial design 24-1, followed by a central composite design (CCD), optimization through surface response graph and simultaneous optimization via nonlinear programming method. Statistical software 7.0 was used for data analysis. The effects of temperature (100.0-180.0 °C), time (15.0-60.0 min.), Solid/liquid ratio (4.0-16.0 mg mL⁻¹) and AcOH concentration (1.0-5.0 % v/v) on the mass loss. The DCC was run in the temperature range of 140.0 to 180.0 °C and the AcOH concentration of 3.0 to 5.0 % v/v, with time and solid/liquid ratio being set at 37.5 min and 4.0 mg mL⁻¹, respectively. A batch reactor under argon atmosphere at 20 bar was used in pretreatment. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) analyzed the sugars and degradation products present in the liquid fractions obtained after pretreatment. The PFB "in natura" and pre-treated were characterized as moisture content, ashes, extractives, cellulose, hemicellulose, total lignin, elemental analysis, thermogravimetry, X-ray diffraction, crystallinity index, surface analysis and higher calorific value. A kinetic study of the hydrolysis reaction of the hemicellulosic fraction of PFB under optimized conditions was performed. The pretreatment with AcOH was efficient in the mass reduction of PFB, with the largest loss of mass (68.9%) occurring at 190.0 °C and 4.4 % v/v AcOH. The optimized condition for total sugars (171.0 °C and 4.3 % v/v AcOH) presented 67.06 mg L⁻¹ sugars (close to that predicted by the model) and low concentration of furfural and HMF. The simultaneous optimization condition (187 °C and 4.9 % v/v AcOH) showed 49.71 mg L⁻¹ of total sugars, 27.90 mg L⁻¹ of furfural and 1.85 mg L⁻¹ of hydroxymethylfurfural, values close to the values predicted by the model. The experiment performed at 200 °C and 6.0 % v/v of AcOH, to verify the behavior of the concentration of furfural and hydroxymethylfurfural, presented concentrations of 42.40 and 2.44 mg L⁻¹, respectively. Also close to the values Predicted. After the pretreatment, the biomass presented high increases in the cellulose and lignin contents, and a reduction of 90.0 % of the extractive fraction and 45.0% of the hemicellulosic structures, for the test performed at 200 °C and 6.0 % v/v AcOH. Pretreatment promoted a maximum increase of 29.39 % in the index of crystallinity of the material. An increase in surface area and pore volume was observed. SEM analyzes showed changes in the surface of the material in all assays. Four thermal degradation events were observed for the thermogravimetric curves (TGA) of the "in natura" and pretreated biomasses, and an increase in degradation temperature after pretreatment. For the removal of the hemicelluloses, the results obtained showed that the acid hydrolysis reaction, under the conditions studied, was dependent on temperature and time variables. The maximum extraction of xylose (160 mg L⁻¹) occurred at 160 °C after 150 min of reaction and the maximum for arabinose was obtained at 160 °C after 120 min. The kinetic analysis showed that the reaction rate constant, k, for the disappearance reaction of xylan and arabinane present in hemicellulose, increased with increasing temperature. The value obtained for the activation energy (E_a) of xylose formation was 102.1 kJ mol⁻¹ and for arabinose was 66.4 kJ mol⁻¹.

Keywords: *Pretreatment, Oil palm fruit bagasse, acetic acid, value added products, kinetic.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Principais componentes químicos da biomassa lignocelulósica.....	19
Figura 2 - Estrutura química da celulose.	21
Figura 3 - Região amorfa e cristalina da celulose.	21
Figura 4 - Principais monossacarídeos constituintes das hemiceluloses.	22
Figura 5 - Representação esquemática de uma xilana de gramínea. 1,4-D-xilopiranosose (1); L- Arabinofuranose (2); Ácido 4-O-metil- α -D-glucurônico (3); Grupo acetil (4).....	23
Figura 6 - Estrutura dos álcoois precursores da lignina.....	23
Figura 7 - Representação esquemática da lignina de eucalipto.	24
Figura 8 - Efeito do pré-tratamento na biomassa lignocelulósica.	25
Figura 9 – Mecanismo genérico da hidrólise ácida de ligações glicosídicas.	30
Figura 10 - Xilose, furfural e seus derivados.	33
Figura 11 - Glicose, hidroximetilfurfural e seus derivados.	34
Figura 12 - Oferta interna de energia no Brasil - 2015 (%).	35
Figura 13 - Distribuição da palma de óleo na África e sua difusão pelo mundo.....	36
Figura 14 - Dendzeiro, inflorescências e frutos.	37
Figura 15 - A: Resíduo oriundo da extração do óleo de dendê; B: Rendimento de produto e resíduos do processo de extração de óleo.	40
Figura 16 - Gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$	45
Figura 17 - A: bagaço bruto; B: bagaço triturado tamanho 0,25 mm.....	46
Figura 18 – Reator batelada utilizado no pré-tratamento do bagaço do fruto da palma de óleo.	49
Figura 19 - Gráfico de superfície de resposta e contorno para a perda de massa em função da temperatura e concentração de ácido acético.	67
Figura 20 - Gráfico da superfície de resposta e contorno para açúcares totais em função da temperatura e concentração de ácido acético.	68
Figura 21 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para a concentração de furfural em função da temperatura e concentração de ácido acético.....	69
Figura 22 - Gráfico de superfície de resposta e contorno para hidroximetilfurfural (HMF) em função da temperatura e concentração de ácido acético.....	70
Figura 23 - Gráfico estatístico da função Desejabilidade para a otimização simultânea.	71
Figura 24 - Distribuição granulométrica do BFP “in natura”.....	73

Figura 25 - Ácidos graxos presentes na fração extrativa do BFP.....	75
Figura 26 – Conversões com base no sólido e nos produtos presentes no hidrolisado para BFP1, BFP2, BFP3 e BFP4.....	76
Figura 34 - Difratoogramas de raios-X do BFP, BFP1, BFP2, BFP3 e BFP4.	78
Figura 28 - MEV dos resíduos “in natura” (A) e pré- tratados: 190 °C e AcOH 4,4 % (B); 172 °C e AcOH 4,3 % (C); 200 °C e AcOH 6,0 % (D) e 187 °C e AcOH 4,8 % (E).....	81
Figura 29 – Curvas termogravimétricas de BFP, BFP1, BFP2, BFP3, BFP4.....	82
Figura 30 - Variação da concentração de xilose presente no hidrolisado após o pré-tratamento do resíduo de palma em diferentes tempos de reação.	83
Figura 31 - Variação da concentração de arabinose presente no hidrolisado após o pré-tratamento do resíduo de palma em diferentes tempos de reação.	84
Figura 32 - Variação da concentração de furfural presente no hidrolisado após o pré- tratamento do resíduo de palma em diferentes tempos de reação.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de diferentes biomassas lignocelulósicas.	20
Tabela 2 –Vantagens e desvantagens de diferentes pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas.	26
Tabela 3 - Efeito de diferentes métodos de pré-tratamento sobre a composição química e estrutura da biomassa lignocelulósica.	27
Tabela 4 - Produção mundial dos principais óleos vegetais (milhões de toneladas).....	38
Tabela 5 - Principais países produtores de óleo de palma (em milhões de toneladas).....	38
Tabela 6 - Série histórica de produção, produtividade, área plantada de palma e rendimento do óleo de palma no Brasil.	39
Tabela 7 - Variáveis e níveis do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para o pré-tratamento do BFP.	47
Tabela 8 - Matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com os níveis codificados para o pré-tratamento do BFP.	47
Tabela 9 - Variáveis e níveis do planejamento composto central.	48
Tabela 10 - Matriz do Planejamento composto central, com os níveis codificadas e as três réplicas do ponto central.....	48
Tabela 11 - Condições de análise para os açúcares e produtos de degradação.	51
Tabela 12 - Condições analíticas do método de determinação dos ácidos graxos.	54
Tabela 13 - Matriz de planejamento 2^{4-1} com réplicas no ponto central.	62
Tabela 14 -Análise das variáveis e interações relevantes (intervalo de confiança de 95%). ...	63
Tabela 15 -Níveis do planejamento composto central e resultados de perda de massa, açúcares, produtos de degradação e conversão.	64
Tabela 16 – Efeitos e coeficientes do modelo de regressão para os resultados de perda de massa (95% de confiança).	66
Tabela 17 - Coeficientes de regressão e efeitos dos fatores relativos à concentração de açúcares totais presente no hidrolisado.	67
Tabela 18 - Coeficientes de regressão e efeitos dos fatores relativos à concentração de furfural presente no hidrolisado.	68
Tabela 19 - Coeficientes de regressão e efeitos dos fatores relativos à concentração de HMF no hidrolisado.	70

Tabela 20 - Condições de pré-tratamento otimizadas para perda de massa, açúcares totais, furfural/HMF e otimização simultânea.	72
Tabela 21 - Umidade, cinzas extrativos e composição química do BFP “in natura” e após o pré-tratamento (%).	74
Tabela 22 -Análise elementar e poder calorífico superior (PCS) estimado para BFP “in natura” e após pré-tratamento.	76
Tabela 23 -Valores médios de poder calorífico superior (PCS) para resíduos lignocelulósicos.	77
Tabela 24 - Índice de cristalinidade do resíduo de palma de óleo “in natura” e após as etapas de pré-tratamento.	79
Tabela 25 - Área específica, volume de poros e diâmetro de poro da biomassa “in natura” e pré-tratadas (condições otimizadas).	79
Tabela 26 - Faixas de decomposição térmica com suas respectivas perdas de massas para o BFP “in natura” e após pré-tratamento.	82
Tabela 27 - Parâmetros cinéticos para a formação de xilose a partir da hidrolise do resíduo de palma com solução aquosa de ácido acético.	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BFP	- Bagaço do Fruto da Palma de Óleo
BFP1	- Condição otimizada para maior recuperação de açúcares totais
BFP2	- Condição de otimização simultânea
BFP3	- Condição otimizada para maior perda de massa
BFP4	- Condição otimizada para Furfural/HMF
PM	- Perda de Massa
PCS	- Poder Calorífico Superior
TGA	- Análise Termogravimétrica
PCC	- Planejamento Composto Central
CHNS	- Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
AcT	- Açúcares Totais
OS	- Otimização Simultânea
F	- Furfural
HMF	- Hidroximetilfurfural
T	- Temperatura
CA	- Concentração de Ácido
ANAP	- Agência Nacional dos Produtores de Alho
AFEX	- Ammonia Fibre Explosion
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
MAPA	- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
CONAB	- Companhia Nacional de Abastecimento
USDA	- Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
HPLC	- Cromatografia líquida de alta eficiência
AcOH	- Ácido acético

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.2	Objetivos específicos.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Biomassa lignocelulósica: Organização e estrutura	19
3.1.1	Celulose	20
3.1.2	Hemicelulose	22
3.1.3	Lignina.....	23
3.1.4	Extrativos e outros	25
3.2	Pré-tratamentos	25
3.2.1	Pré-tratamento físico.....	27
3.2.2	Pré-tratamento biológico	28
3.2.3	Pré-tratamento químico	28
3.2.3.1	Pré-tratamento alcalino	28
3.2.3.2	Pré-tratamento com solventes orgânicos	29
3.2.3.3	Pré-tratamento ácido	29
3.2.3.3.1	Pré-tratamento com ácido acético.....	30
3.2.4	Pré-tratamentos combinados.....	31
3.2.4.1	Explosão a vapor.....	31
3.2.4.2	AFEX (Ammonia Fiber Explosion)	32
3.3	Formação de inibidores.....	32
3.3.1	Furfural	32
3.3.2	Hidroximetilfurfural	34
3.4	Biomassa lignocelulósica: cenário energético.....	35
3.4.1	Cultura do dendê.....	36
3.5	Cinética das reações de hidrólise de biomassa	40
3.5.1	Aspectos cinéticos da remoção de polissacarídeos.....	40
3.6	Cálculo da energia de ativação	43
4	MATERIAL E MÉTODOS	46
4.1	Matéria-prima.....	46
4.2	Planejamento experimental	46
4.2.1	Planejamento fatorial fracionário	46
4.2.2	Otimização das variáveis de interesse	47
4.3	Pré-tratamento.....	49
4.3.1	Equações	50
4.4	Procedimento cinético	50
4.5	Determinação dos teores de açúcares e ácidos (NREL/TP-S10-42618; NREL/TP-S10—42623)	51
4.6	Caracterização do bagaço do fruto da palma de óleo	51
4.6.1	Granulometria (ABNT NBR 7402)	51

4.6.2	Determinação do teor de umidade (TAPPI T264 cm-88).....	52
4.6.3	Determinação do teor de cinzas (ASTM D1102)	52
4.6.4	Determinação do teor de extrativos (TAPPI T 204 cm-97).....	53
4.6.4.1	Determinação dos teores de ácido graxos presentes na fração extrativa	53
4.6.5	Determinação do teor de lignina insolúvel (TAPPI T22 om-22)	54
4.6.6	Determinação do teor de lignina solúvel	55
4.6.7	Determinação do teor de holocelulose (TAPPI T203 cm-99)	56
4.6.8	Determinação do teor de α -Celulose (TAPPI 203 cm-99)	57
4.6.9	Análise Elementar (CHNS/O) (CEN/TS 15104; CEN/TS 15289).....	58
4.6.10	Poder Calorífico Superior (PCS) (ASTM E 711-87).....	58
4.6.11	Poder calorífico Superior estimado.	59
4.6.12	Difração de raios-X (DRX)	60
4.6.13	Área superficial (BET)	60
4.6.14	Análise termogravimétrica (TGA).....	60
4.6.15	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1	Planejamento experimental	62
5.1.1	Planejamento fatorial fracionário 2^{4-1}	62
5.1.2	Planejamento Composto Central (PCC)	63
5.1.3	Otimização das condições de pré-tratamento	66
5.1.3.1	Perda de massa.....	66
5.1.3.2	Açúcares totais.....	67
5.1.3.3	Furfural	68
5.1.3.4	Hidroximetilfurfural	69
5.1.3.5	Otimização simultânea pelo uso da função de Desejabilidade.....	71
5.1.3.6	Validação dos Modelos.....	72
5.2	Caracterização do BFP “in natura” e após pré-tratamento.....	72
5.2.1	Caracterização granulométrica do bagaço do fruto da palma de óleo	72
5.2.2	Composição química do bagaço do fruto da palma de óleo “in natura” (BFP) e pré-tratados (BFP1, BFP2, BFP3, BFP4)	73
5.2.3	Análise elementar(CHNS) e Poder Calorífico Superior (PCS)	76
5.2.4	Difração de raio-X (DRX)	78
5.2.5	Área superficial BET	79
5.2.6	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	80
5.2.7	Análise termogravimétrica (TGA).....	81
5.3	Estudo cinético da hidrólise da fração hemicelulósica	83
5.3.1	Parâmetros cinéticos da hidrólise da fração hemicelulósica.....	85
6	CONCLUSÕES.....	88
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação na redução das emissões de gases de efeito estufa, motivou a comunidade científica na busca por novas alternativas para produção de energia limpa e renovável (ZHANG et al., 2016). Atualmente é amplamente aceito que a substituição gradual do petróleo por fontes de energia renováveis, podem contribuir para a redução dos impactos ambientais e para o desenvolvimento de uma sociedade sustentável (RAGAUSKAS et al., 2006).

Nesse sentido, biomassas lignocelulósicas têm se mostrado promissoras, pois sua versatilidade permite produzir combustíveis sólidos, líquidos, biogás, energia elétrica e diversos produtos químicos (BEHERA et al., 2014; SANTOS et al., 2016). Dentre estas, a cultura da palma é uma das mais importantes atividades agroindustriais das regiões tropicais úmidas (BORGES et al., 2016), e pode ser capaz, no futuro, de se destacar como uma ótima fonte geradora de trabalho no meio rural. O seu plantio vem ganhando espaço no território brasileiro, sendo o óleo, o principal produto de exploração (EMBRAPA, 2014).

O processo de extração do óleo gera aproximadamente 75% de resíduos. Em média, para cada tonelada de cachos são extraídos 250 kg de óleo, gerando 220 kg de cachos vazios, 120 kg de fibras, 50 kg de casca e 1000 kg de efluentes. Atualmente, esses resíduos são aproveitados como fertilizantes ou utilizados em caldeiras para geração de energia elétrica (EMBRAPA, 2015). Em 2014 o Brasil produziu algo em torno de 1.045 mil toneladas de resíduos oriundo da extração do óleo de palma. Para 2018 a previsão é que a produção duplique, em função da expansão da área plantada, que sairá de 164.443 ha para 365.000 ha (MAPA, 2015; EMBRAPA, 2016).

Diversas tecnologias têm sido utilizadas para transformação de biomassas lignocelulósicas em produtos de valor agregado. Dentre elas pode-se citar a pirólise e os pré-tratamentos (físicos, químicos, biológicos e a combinação desses métodos) (GALLEZOT, 2012; SANTOS et al., 2012; HENDRIKS e ZEEMAN, 2009). Dentre os pré-tratamentos, a hidrólise ácida, tem como objetivo, romper as ligações da matriz lignocelulósica disponibilizando açúcares e outras moléculas oriundas da sua degradação (furfural e HMF). A partir dessas moléculas é possível produzir etanol de segunda geração (2G), aditivos para combustíveis, solventes de separação para produção de óleo lubrificante, polímeros e precursores de grande interesse para indústria química (GALLEZOT, 2012; XIANG e RUNGE, 2014; ZHU et al., 2015; MOSIER et al., 2005; GARLOCK et al., 2011).

Os ácidos inorgânicos (ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico) têm sido os mais usados em processos de pré-tratamentos, isso em virtude da alta eficiência na hidrólise dos carboidratos. Todavia, estes ácidos podem causar sérios danos ambientais, ser de alto custo e apresentar efeitos corrosivos nos reatores e tubulações. Além disso, a utilização desses ácidos liberam para o meio íons sulfatos, fosfato e nitrato podem inibir processos fermentativos (QIN et al, 2012; KOOTSTRA et al, 2009; ROCHA et al., 2011).

O pré-tratamento com ácido acético apesar de não ter recebido muita atenção no meio científico, pode ser uma alternativa aos ácidos inorgânicos. Atualmente, existem poucos trabalhos de pesquisa voltados a sua utilização. No entanto, sua utilização permite uma acentuada recuperação de xilose e pouca formação de produtos de degradação (furfural e HMF). Outra vantagem está relacionado com uma maior remoção de lignina, que aumenta a digestibilidade da celulose por enzimas. No final do processo, o ácido acético ainda pode ser recuperado (ZHAO et al., 2014a).

Não foram encontrados na literatura trabalhos que reportam a utilização da pressão em reações de pré-tratamento com ácido acético. Desta forma não há como saber a composição das fases (líquidas/gasosas) no meio reacional. Portanto, a reação realizada em condições de pressão elevada pode garantir que a reação seja conduzida somente na fase líquida, contribuindo para a interação entre biomassa e solução ácida. Yu et al. (2013) ao estudar o efeito da pressão no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, observou que a adição da pressão, contribui para a hidrólise das estruturas celulósicas e hemicelulósicas em açúcares, e, também favoreceu a degradação desses açúcares em outros produtos (furfural e HMF). Ainda segundo o autor a adição da pressão aumenta a constante de ionização dos compostos do hidrolisado, tornando o processo mais eficiente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi realizar o pré-tratamento do bagaço do fruto da palma de óleo (BFP) com solução aquosa de ácido acético, em reator tipo batelada pressurizado, visando a obtenção de açúcares (glicose, xilose, arabinose) e produtos de valor agregado (furfural e hidroximetilfurfural).

2.2 Objetivos específicos

- O BFP “in natura” e após o pré-tratamento foi caracterizado quanto sua granulometria, umidade, cinzas, análise elementar (CHNS), poder calorífico, teor de celulose, hemicelulose, lignina total, extrativos, análise termogravimétrica (TGA) e índice de cristalinidade;
- Avaliar o efeito das variáveis temperatura, razão sólido/líquido, tempo, concentração do ácido em função da perda de massa;
- Otimizar as condições de pré-tratamento, gerando modelo estatístico para as variáveis dependentes (perda de massa, concentração de açúcares totais, furfural e HMF);
- Propor direcionamentos para os produtos da fração líquida (glicose, xilose, arabinose, furfural e HMF) e sólida (celulose e lignina);
- Estudar a cinética da reação de hidrólise ácida das hemiceluloses contida no BFP, através de curvas cinéticas, determinando-se a constante de velocidade (k) e a energia de ativação (E_a) do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassa lignocelulósica: Organização e estrutura

A biomassa lignocelulósica é constituída por três frações principais, sendo elas: celulose (30-50%), hemicelulose (15-35%) e lignina (10-20%), (Figura 1). A celulose e as hemiceluloses compõe cerca de 70% da biomassa e encontra-se intimamente ligadas a lignina por meio de ligações covalente (LIMAYEM e RICKE, 2012). Também podem ser encontrados outros compostos entremeados na estrutura, formando a fração extrativa, que também apresentam potencial para a indústria química. Dentre esses compostos podemos citar as resinas ácidas, terpenos, substâncias fenólicas e açúcares (DONATE, 2014). Os teores das frações que compõem a biomassa lignocelulósica podem variar de acordo com o tipo do material lignocelulósico, idade da planta e manejo durante o crescimento (MOOD et al., 2013).

A Tabela 1 mostra a composição de algumas biomassas lignocelulósicas que apresentam potencial de exploração.

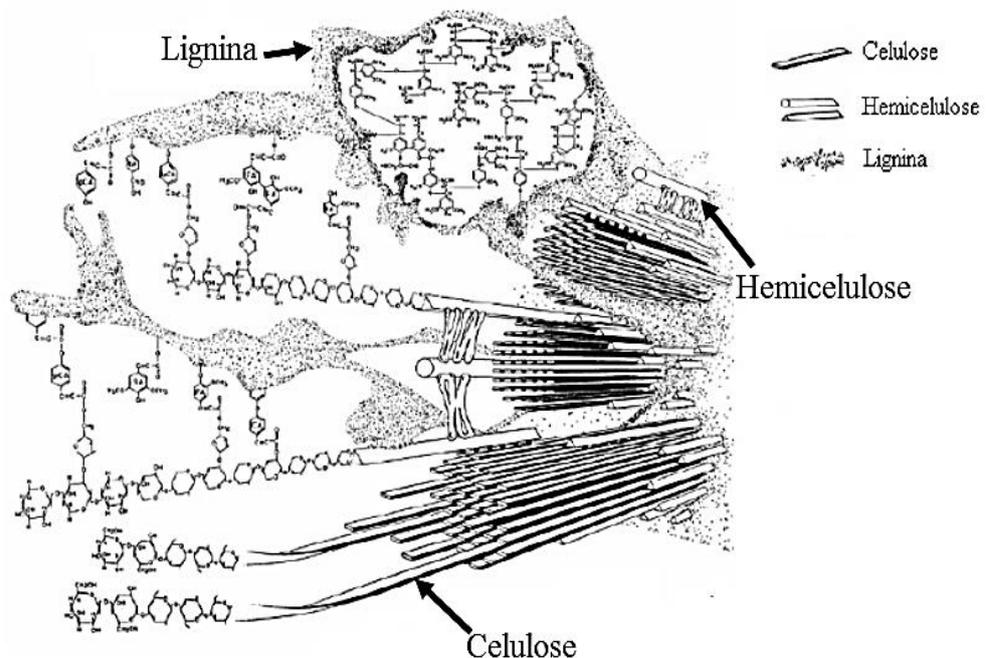


Figura 1 - Principais componentes químicos da biomassa lignocelulósica.

Fonte: Fengel e Wegener, (1989).

Tabela 1 - Composição de diferentes biomassas lignocelulósicos.

Biomassas	(%)		
	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Espiga de milho	33,7	31,9	6,1
Palha de arroz	31,1	22,3	13,3
Bagaço de cana de açúcar	43,1	31,1	11,4
Bagaço de sorgo sacarino	27,3	14,5	14,3
Talos de soja	34,5	24,8	9,8
Haste de algodão	14,4	14,4	21,5
Caule de girassol	42,1	29,7	13,4

Fonte: Adaptado de MOOD et al., 2013.

Desta forma, se faz necessário conhecermos a fundo a estrutura e as principais características das frações que compõem a biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose, lignina).

3.1.1 Celulose

A celulose é um polissacarídeo linear formado por unidades menores de D-glicose unidas entre si por ligações do tipo β 1-4 glicosídica (Figura 2). As cadeias de celulose estão organizadas em micro fibrilas, isto graças a ligações de hidrogênio que ocorre de forma intra e intermolecular (MENON e RAO, 2012). As micro fibrilas podem apresentar regiões altamente organizadas (cristalina) até regiões com menor nível de organização, denominada regiões amorfas. A região cristalina por ser tão compacta, possui alta resistência à tração, alongamento, solvatação e despolimerização (VÁSQUEZ et al., 2007; MENON e RAO, 2012).

A peculiaridade da celulose, juntamente como o revestimento da lignina, atribui a essa macromolécula, alta resistência à hidrólise, o que representa um enorme desafio para a utilização e aplicação do material (ARANTES e SADDLER, 2010). Ao contrário da região cristalina, a região amorfa possui maior flexibilidade e maior susceptibilidade a despolimerização podendo ser facilmente hidrolisada (VÁSQUEZ et al., 2007; MENON e RAO, 2012).

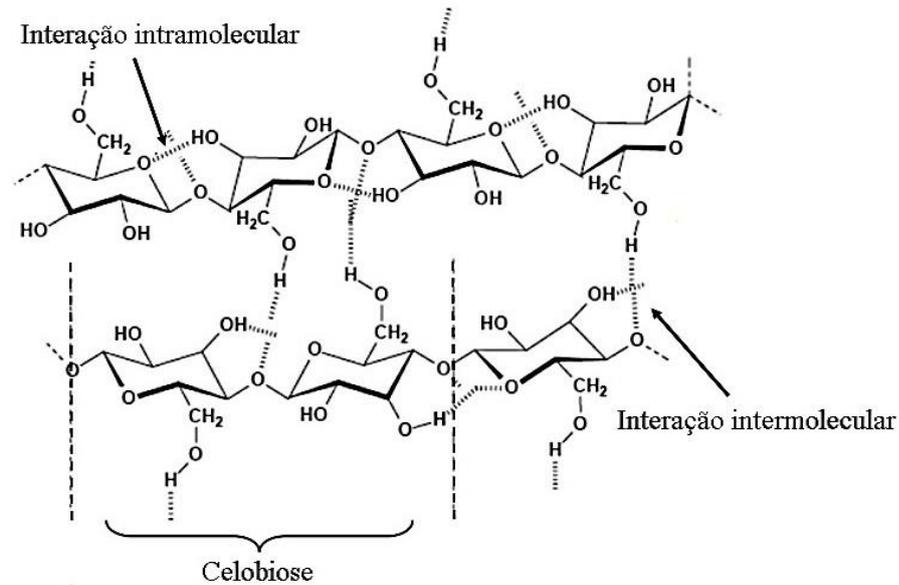


Figura 2 - Estrutura química da celulose.
 Fonte: Morais, Nascimento e Melo (2005).

Os principais problemas para o aperfeiçoamento de tecnologias viáveis empregadas na biodegradação da celulose são: o vínculo da estrutura com a lignina e hemicelulose, a cristalinidade do material, o grau de polimerização e área superficial. Sendo assim, grande parte da celulose presente na natureza, não é adequada para bioconversão, a menos que sejam realizados procedimentos economicamente viáveis (pré-tratamento) que tornem a estrutura mais acessível aos processos de bioconversão (MENON e RAO, 2012).

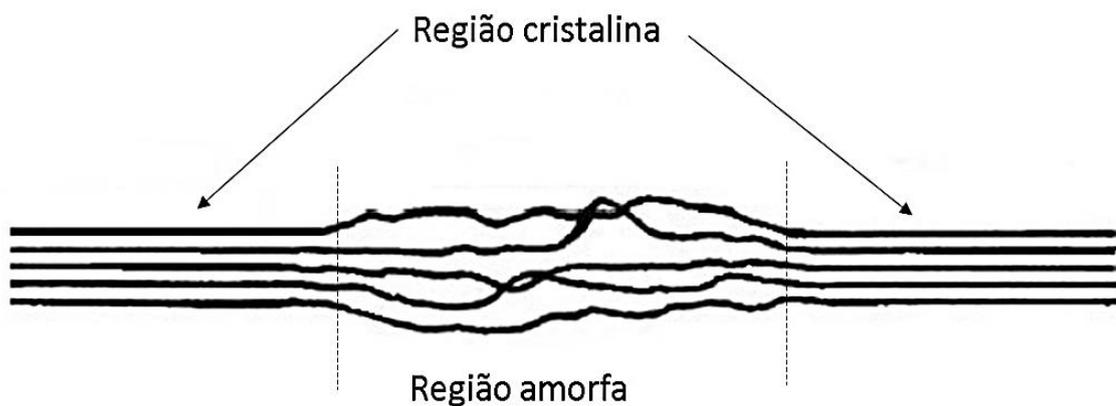


Figura 3 - Região amorfa e cristalina da celulose.
 Fonte: Adaptado de Gurgel (2010).

3.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses podem ser definidas como polissacarídeos de cadeia ramificada, de caráter amorfo e baixa massa molecular, constituída por unidades de D-glicose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico, ácido 4-O-metil-glucurônico entre outras (Figura 4) (SARKAR et. al., 2012; OGEDA e PETRI, 2010). Sua composição química pode sofrer alterações de acordo com a espécie vegetal estudada, do tipo de tecido, do estágio de crescimento em que a planta se encontra, das condições de manejo e armazenamento (EK et al., 2009).

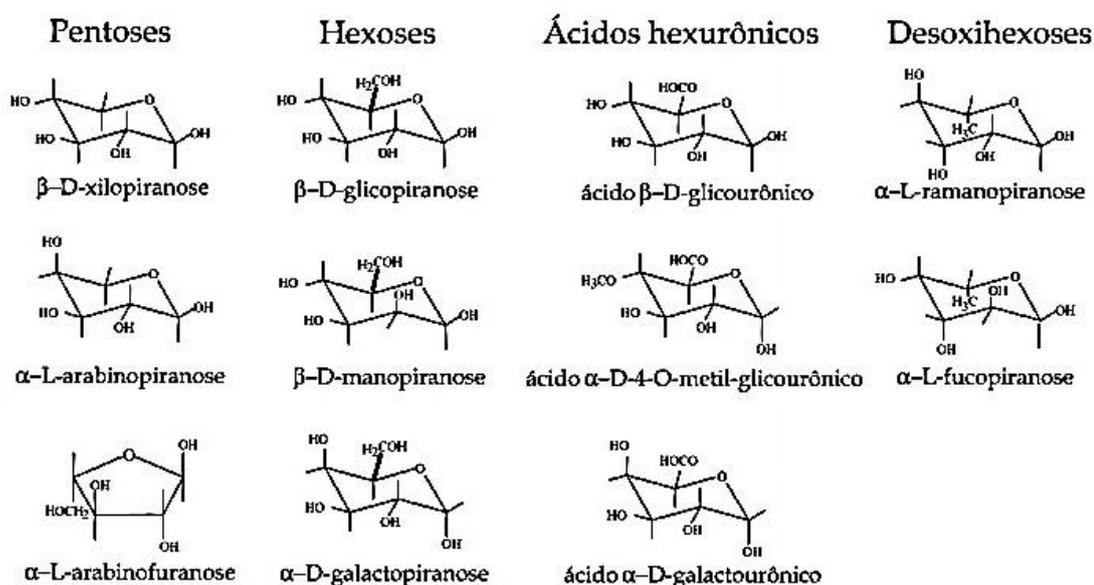


Figura 4 - Principais monossacarídeos constituintes das hemiceluloses.

Fonte: Adaptado de Fengel e Wegener, (1989).

A estrutura da hemicelulose apresenta ramificações que interagem com a celulose, dando ao material estabilidade e flexibilidade (RAMOS, 2003). As hemiceluloses são identificadas de acordo com os açúcares que constitui a cadeia principal do polímero e podem ser classificadas em: xilanas, glucomanas e galactanas. A cadeia principal pode ser um homopolímero ou heteropolímero (FENGEL e WEGENER, 1989). A Figura 5 mostra a representação esquemática de uma xilana de gramínea.

Devido à configuração irregular e ausência de cristalinidade, as estruturas hemicelulósicas apresentam maior susceptibilidade à hidrólise ácida, pois sua conformação favorece a acessibilidade dos ácidos comumente utilizados como catalisadores (FENGEL e WEGENER, 1989).

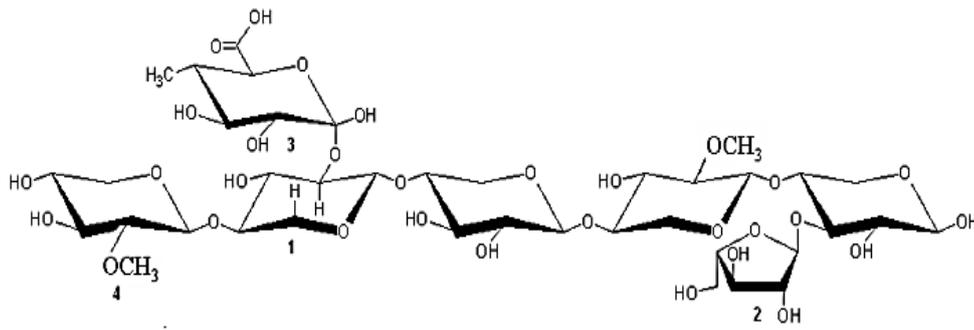


Figura 5 - Representação esquemática de uma xilana de gramínea. 1,4-D-xilopiranosose (1); L- Arabinofuranose (2); Ácido 4-O-metil- α -D-glucurônico (3); Grupo acetil (4).

Fonte: Gomes et al. (2014).

3.1.3 Lignina

A lignina é uma das macromoléculas mais abundantes na natureza, ficando atrás apenas da celulose. Pode ser definida como um composto fenólico de estrutura complexa, encontrada em grande quantidade na parede celular dos vegetais (SHANKAR, REDDY e RHIM, 2015). Sua estrutura que possui caráter amorfo, é constituída de três diferentes unidades de fenilpropanos (álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico) (Figura 6), onde as ligações mais comuns nas moléculas, são do tipo éter e carbono-carbono. A estrutura e propriedades da lignina dependem basicamente da matéria-prima e das condições de extração (SANTOS et al., 2012; GORDOBIL et al., 2015).

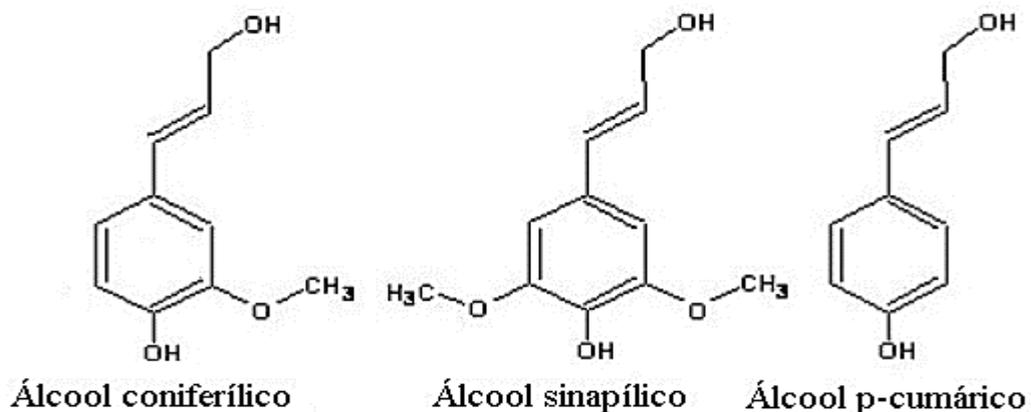


Figura 6 - Estrutura dos álcoois precursores da lignina.

Fonte: Fengel e Wegener (1989).

No processo de hidrólise enzimática, a lignina atua como uma barreira física, que dificulta a atuação das enzimas. Durante o processo, a lignina interage com as enzimas impedindo sua atuação nas estruturas de interesse (celulose e hemicelulose) influenciando na quantidade de enzimas requeridas para processo, além de dificultar a recuperação das enzimas após a hidrólise (SANTOS et al., 2013).

Devido à íntima associação recalcitrante existente entre os três componentes poliméricos da biomassa, a liberação dos polissacarídeos como fonte de açúcares fermentescíveis para produção de etanol, está entre as mais importantes e urgentes prioridades nas áreas de pesquisa e desenvolvimento do etanol celulósico ou etanol de segunda geração (SANTOS et al., 2012).

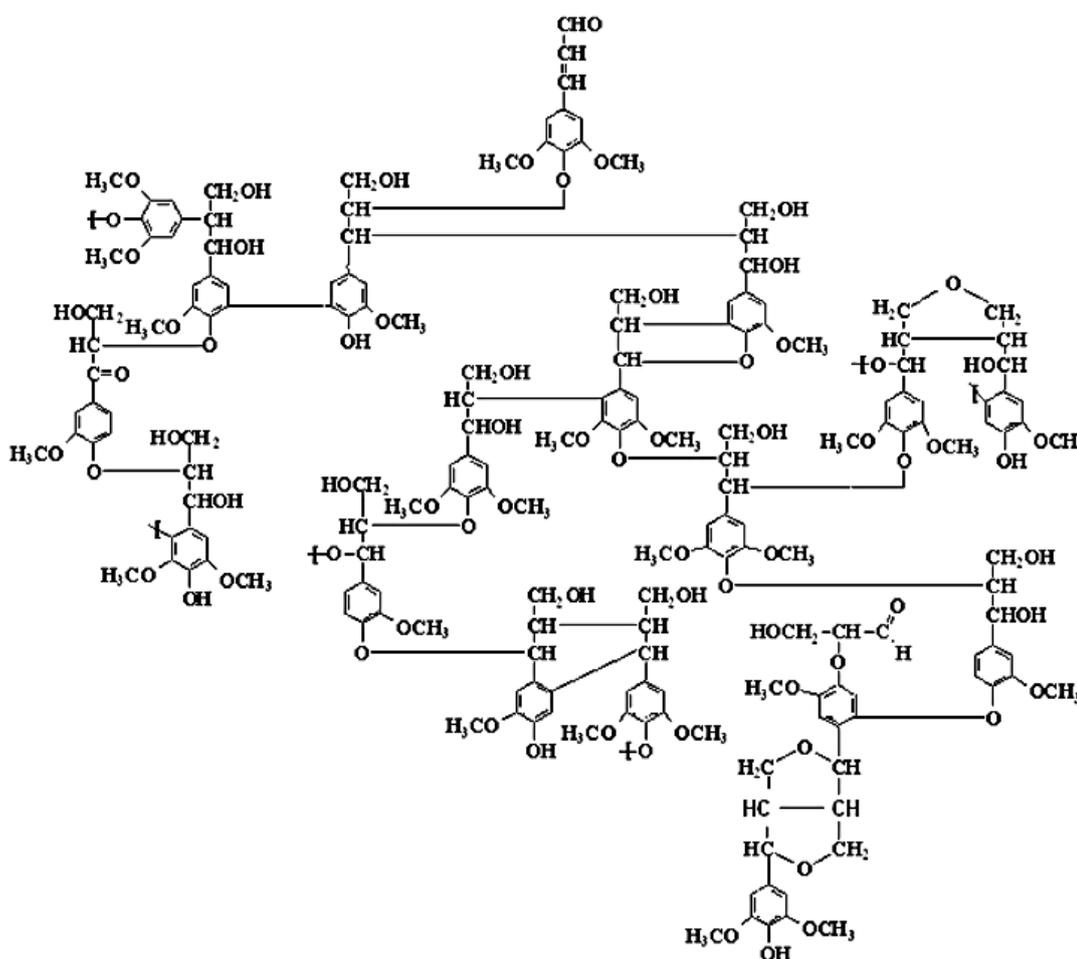


Figura 7 - Representação esquemática da lignina de eucalipto.

Fonte: Santos et al. (2012).

3.1.4 Extrativos e outros

Os extrativos são substâncias orgânicas armazenadas no lume, e em outros espaços vazios, geralmente possui baixo peso molecular e são solúveis em água, solventes orgânicos neutros ou volatizados (HAUPT et al., 2003; WINDEISEN, KLASSEN e WEGENER, 2003). Podem ser extraídos utilizando solventes polar ou apolar (SILVÉRIO et al., 2006). Os extrativos são frequentemente responsáveis por atribuir certas características às plantas, tais como o cheiro, resistência natural ao apodrecimento, cor e sabor (HAUPT et al., 2003). Nos extrativos, podem ser encontrados resinas ácidas, terpenos, substâncias fenólicas e açúcares, entre outros, que também são valiosos para a síntese química (DONATE, 2014). O teor de extrativos varia de acordo com cada espécie vegetal, podendo ser inferior a 1% em madeiras e chegar até 25% em resíduos agrícolas e florestais (SHARMA, PAREEK e ZHANG, 2015).

3.2 Pré-tratamentos

O pré-tratamentos visam modificar a estrutura da biomassa lignocelulósica (Figura 8), através da ruptura do conjunto celulose, hemicelulose e lignina, tornando a celulose mais acessível a degradação enzimática. Diversas técnicas de pré-tratamento têm sido estudadas nos últimos anos, com a intenção de reduzir a recalcitrância da biomassa. Essas técnicas podem ser classificadas em: pré-tratamentos físicos, químicos, biológicos ou uma combinação destes (SANTOS et al., 2012; HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

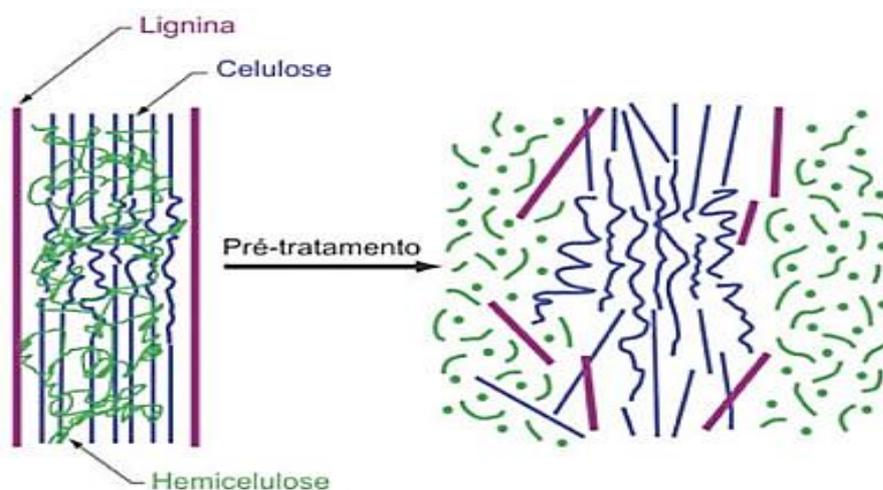


Figura 8 - Efeito do pré-tratamento na biomassa lignocelulósica.

Fonte: Santos et al.(2012).

Para que o pré-tratamento seja efetivo, ele deve atender a uma série de particularidades, tais como: elevada recuperação de todos os carboidratos, minimizar a formação de subprodutos, e baixo investimento e custo operacional, além de exigir baixa demanda energética (SANTOS et al., 2012). Segundo Galbe e Zacchi, (2007), o pré-tratamento deve acontecer de forma rápida, e os reagentes utilizados não podem agredir a estrutura do reator e tubulações, permitindo a recuperação da lignina e outros coprodutos de valor agregado. A Tabela 2 apresenta algumas vantagens e desvantagens de diferentes pré-tratamentos.

Tabela 2 –Vantagens e desvantagens de diferentes pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas.

Pré-tratamento		Vantagens	Desvantagens
Físico	Moinho de bolas	Redução de cristalinidade	Alto consumo de energia
Químico	Ácido diluído	Condições médias de reação. Alta produção de xilose.	Difícil recuperação do ácido, corrosivo e relativamente caro.
	Hidróxido de sódio Organosolv	Remoção efetiva de ésteres Alta produção de xilose, efetiva deslignificação.	Reagente caro, recuperação alcalina. Recuperação do solvente cara.
Biológico	Biológico	Baixo requerimento de energia. Deslignificação efetiva.	Perda de celulose e baixa taxa de hidrólise.
Combinado	Explosão a vapor	Nenhum custo de reciclagem.	Degradação das xilanas em produtos inibitórios.
	AFEX (<i>Ammonia fiber explosion</i>)	Menor perda de xilanas, sem formação de inibidores	Recuperação da amônia, não é efetivo para alta concentração de lignina.

Fonte: Adaptado de Santos et al., (2012).

Atualmente diversos métodos de pré-tratamentos, têm sido propostos para tornar viável a conversão da biomassa lignocelulósica. Cada método atua de maneira diferente na estrutura da biomassa lignocelulósica. A Tabela 3 mostra o efeito de diferentes métodos de pré-tratamento sobre a composição química e estrutura da biomassa lignocelulósica.

Tabela 3 - Efeito de diferentes métodos de pré-tratamento sobre a composição química e estrutura da biomassa lignocelulósica.

Pré-tratamento	Aumento da área superficial	Descristalização da celulose	Solubilização das hemiceluloses	Remoção da lignina	Formação de inibidores
Físico	++	++	-	-	-
Ácido	++	-	++	+	++
Alcalino	++	-	+	++	+/-
Líquido Iônico	++	++	+	+	-
Organosolv	++	ND	++	++	-
Explosão a Vapor	++	-	++	+/-	++
AFEX	++	++	+	++	+/-
Explosão CO ₂	++	-	++	-	-
Biológico	++	+	+/-	++	-

++; alta eficiência; +: moderada eficiência; +/-: baixa eficiência; ND: não determinado.

Fonte: Adaptado de Mood et al. (2013).

3.2.1 Pré-tratamento físico

O pré-tratamento físico tem como objetivo aumentar a área superficial e reduzir o tamanho da partícula do material, diminuindo assim, seu grau de polimerização e cristalinidade (MOOD et al., 2013). Atualmente vários tipos de processos físicos são empregados para melhorar a digestibilidade enzimática da biomassa lignocelulósica, sendo o tamanho da partícula, objeto de estudo nesse processo. No entanto, há poucas informações disponíveis sobre o consumo de energia durante o processo e características referentes ao substrato (BEHERA, et al., 2014).

A redução do tamanho da partícula da biomassa é um método interessante para aumentar a deslignificação do material lignocelulósico (HONORATO, GEBIEN e LIMA, 2013). Entretanto, muitas tecnologias (moagem, trituração) aplicadas para redução do tamanho do material, não são economicamente viáveis, pois os processos exigem grande demanda energética (KARUNANITHY, MUTHUKUMARAPPAN e 2010).

3.2.2 Pré-tratamento biológico

O pré-tratamento biológico, consiste na utilização de microrganismos (fungos e bactérias) ou enzimas que atuarão na deslignificação, redução da cristalinidade e do grau de polimerização da celulose e hemicelulose. A técnica se mostra eficaz, com baixo impacto ambiental pois dispensa a utilização de reagentes químicos, e necessita de baixa demanda energética para que o processo ocorra. Em contrapartida, o processo é lento para ser aplicado a nível industrial (GOMES et al., 2014).

3.2.3 Pré-tratamento químico

São os processos que utilizam agentes químicos como: bases, ácidos e solventes orgânicos. Tais produtos químicos tem como intuito, aumentar a área superficial do substrato por inchamento das fibras, e promover alteração ou remoção das hemicelulose e/ou lignina propiciando maior acessibilidade a celulose. O método é um dos mais promissores, e tem sido amplamente investigado, para utilização no processo de deslignificação da biomassa lignocelulósica (BEHERA et al., 2014).

3.2.3.1 Pré-tratamento alcalino

O pré-tratamento alcalino é o método mais utilizado para facilitar a hidrólise enzimática de diversas biomassas lignocelulósicas. Dentre os álcalis utilizados no processo, podemos destacar os hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e amônio. O hidróxido de sódio (NaOH) vem se destacando, devido a sua eficiência de deslignificação, característica primordial para a digestibilidade enzimática (SINGH et al., 2015; BALAT et al., 2008). O pré-tratamento alcalino se mostra eficiente na remoção da lignina e hemicelulose, promovendo o inchamento da biomassa e reduzindo o seu grau de cristalinidade.

O inchamento da biomassa, facilita a penetração da água para o interior da matriz lignocelulósica, ocasionando o rompimento das ligações de hidrogênio entre a hemicelulose e entre a lignina-carboidrato (SINGH et al., 2015; BALAT et al., 2008;). O pré-tratamento alcalino apresenta uma série de vantagens em relação a outras tecnologias, pois a reação pode ocorrer em temperaturas e pressões menos severas, podendo até ser realizado em condições ambientes. Porém, o processo pode demorar horas ou até mesmo dias. Porque alguns álcalis são convertidos em sais e incorporados na biomassa durante a reação (KUMAR, et al., 2009).

3.2.3.2 Pré-tratamento com solventes orgânicos

O pré-tratamento utilizando solventes orgânicos, é semelhante ao processo de polpação da biomassa, porém, com menor grau de deslignificação. O processo pode ocorrer com mistura de diversos solventes orgânicos (etanol, metanol, glicerol, álcool tetra-hidrofurfurílico, éteres, cetona e fenóis) ou com solvente diluído em água, na presença ou não de catalisador (ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácidos orgânicos) (ZHAO et al., 2009).

A reação com solventes orgânicos, resulta na remoção parcial da lignina, e, na solubilização quase por completa da hemicelulose, isso ocorre, em virtude da hidrólise das ligações internas da lignina, e da ruptura das ligações éster e éter do ácido 4-O-metilglucurônico entre lignina e hemicelulose. Dependendo das condições de reação, pode ocorrer a quebra da ligação glicosídica presente na celulose e hemicelulose (BEHERA et al., 2014). Pré-tratamentos com solventes orgânicos são realizados em temperaturas de 100-250 °C. Em temperaturas superiores a 185 °C não há necessidade de catalisador, pois acredita-se, que durante a hidrólise, há liberação de ácidos orgânicos que atuarão como catalisador (AGBOR et al., 2011).

3.2.3.3 Pré-tratamento ácido

O pré-tratamento ácido, pode ser realizado utilizando ácido concentrado (30-70%) e baixa temperatura (exemplo: 40 °C) ou com ácido diluído (exemplo: 0,1%) associado a altas temperaturas (>200 °C). Pode-se utilizar ácidos orgânicos (ácido acético, ácido maléico) e inorgânicos (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido fosfórico). Sendo o ácido sulfúrico o mais aplicado no processo de pré-tratamento. Apesar do ácido concentrado ser altamente eficiente na hidrólise da celulose, o mesmo é excessivamente tóxico, corrosivo e perigoso, necessitando de altos investimentos em materiais não metálicos ou ligas específicas para construção dos reatores (ZHENG et al., 2014).

O mecanismo (Figura 9), inicia-se com a protonação do oxigênio da ligação glicosídica dos polímeros de hemicelulose ou celulose. Posteriormente, ocorre quebra da ligação gerando um intermediário que se estabiliza através da solvatação do carbocátion com a água, originando um monômero ou um polímero de acordo com a posição da ligação éter. (AGUILAR et al., 2002; OGEDA e PETRI, 2010). A hidrólise ácida da hemicelulose é semelhante à da celulose, mas com condições reacionais menos severas, pois sua estrutura amorfa é mais susceptível ao ataque ácido (OGEDA e PETRI, 2010).

O pré-tratamento com ácido diluído em condições média de reação é altamente eficiente na hidrólise da hemicelulose, podendo hidrolisar até 100% da estrutura. No entanto, possui baixa efetividade na despolimerização da celulose e na deslignificação da biomassa (SANTOS et al., 2012). O pré-tratamento com ácidos inorgânicos são os mais estudados entre os ácidos diluídos. Atualmente poucos trabalhos foram desenvolvidos com ácidos orgânicos, mas a literatura reporta que, os ácidos orgânicos aplicados ao pré-tratamento possui alta eficiência na hidrólise das hemiceluloses e baixa formação de produtos de degradação (ZHAO et al., 2014a).

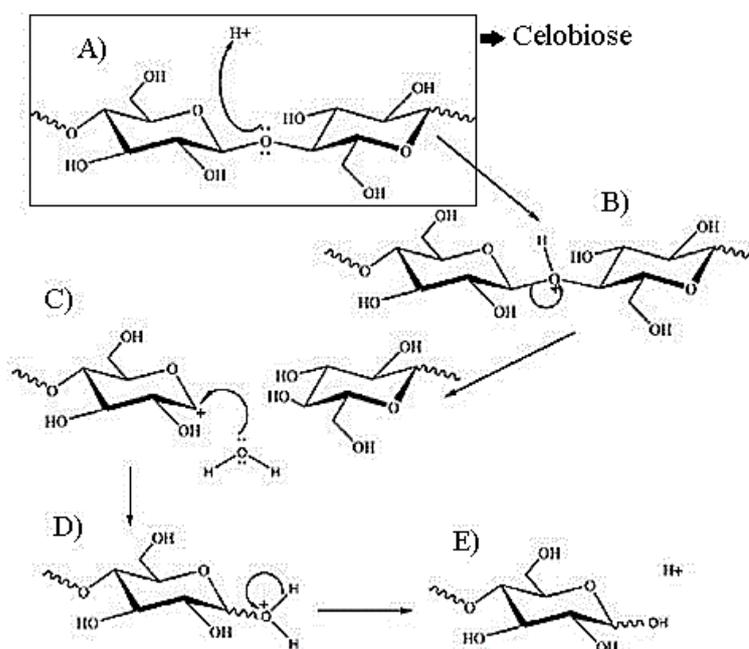


Figura 9 – Mecanismo genérico da hidrólise ácida de ligações glicosídicas.

Fonte: Adaptado de Ogeda e Petri, (2010).

3.2.3.3.1 Pré-tratamento com ácido acético

O pré-tratamento com ácidos orgânicos não vem recebendo muita atenção no meio científico. Todavia, o processo tem se mostrado eficiente, principalmente na hidrólise das hemiceluloses (ZHAO et al., 2014a). O pré-tratamento hidrotermal da palha de milho catalisado por ácido acético, realizado num reator de aço de escala laboratorial, mostrou que com uma concentração de ácido acético de 0,25% (m/m), temperatura de 191 °C e tempo de 7,74 min, é obtido um hidrolisado contendo 20,04 g L⁻¹ de açúcares totais (ZHAO et al., 2014a).

Rocha et al. (2011) obteve resultados satisfatórios ao realizar o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, com mistura de ácido acético/ácido sulfúrico (1:1% m/v). A reação ocorreu sob condições de temperatura de 190 °C e tempo de reação de 10 min. Após o pré-tratamento, observou-se remoções acima de 90 % das hemiceluloses, e até 15% da celulose. Também foi observado redução na cristalinidade do material, principalmente nos ensaios que apresentaram as maiores remoções de celulose.

Gong, Liu e Huang (2010) utilizando ácido acético no pré-tratamento da palha de arroz sob efeito de radiação micro-ondas, obteve rendimento de açúcares de 71,41 %, na condição ideal 25% de ácido, proporção líquido/sólido de 01:15, intensidade de micro-ondas 230 W e 5 min. de reação. Foi obtida uma remoção de 46,1% da lignina e observadas erosões ao longo da fibra.

Pan e Sano (2005) obteve resultados satisfatórios ao realizar o pré-tratamento da palha de trigo, com mistura de ácido acético/ácido sulfúrico (90:4%). A reação ocorreu sob condições de temperatura de 105 °C e tempo de reação de 3 horas. Após o pré-tratamento, observou-se que 30 % dos hidratos de carbono foram hidrolisados em monossacarídeos, sendo 70% de xilose e 12% de glicose.

Sob condições experimentais severas (ácido acético/fórmico 50-30% v/v), Vanderghem et al. (2011), realizou o pré-tratamento da *Miscanthus x giganteus*. Baixas concentrações de açúcares e uma efetiva deslignificação do material (86,5%) foram obtidos.

3.2.4 Pré-tratamentos combinados

3.2.4.1 Explosão a vapor

Atualmente o pré-tratamento utilizando vapor sob altas pressões (explosão a vapor), se destaca por ser um método amplamente aplicado no tratamento da biomassa lignocelulósica. Tal empregabilidade, está ligado a eficiência na deslignificação, atuando de maneira significativa na estrutura cristalina da celulose. Além disso, o método beneficia o meio ambiente, pois não usa reagentes químicos. O processo consiste no cozimento da biomassa com água sob alta pressão, o que ocasiona o rompimento das estruturas pela expansão do vapor no interior da matriz (SINGH et al., 2015).

3.2.4.2 AFEX (Ammonia Fiber Explosion)

O método AFEX é considerado promissor para produção de energia através do pré- tratamento de materiais agrícolas. O processo consiste em adicionar amoníaco líquido a biomassa sob temperatura (70-200 °C) e pressão moderada (100-400 psi) seguido de uma rápida descompressão do reator. O processo que além de hidrolisar as hemiceluloses, remove a lignina e reduz a cristalinidade da celulose, aumentando de maneira significativa o tamanho e a porosidade do material e favorecendo a hidrólise após o pré-tratamento (BALS et al., 2010). O pré-tratamento utilizando o método AFEX promove um aumento no rendimento em até seis vezes quando o material é submetido a hidrólise enzimática, rendendo 2,4 vezes mais álcool etílico (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

3.3 Formação de inibidores

Diferentes reações ocorrem durante os pré-tratamentos com ácidos, dentre elas podemos destacar a hidrólise das hemiceluloses. Dependendo das condições do processo, podem ocorrer a formação de inibidores oriundos da degradação das pentoses (furfural) e hexoses (hidroximetilfurfural e ácido levulínico). Tais produtos de degradação, que influenciam negativamente na etapa da fermentação (etanol 2G), podem ser direcionados à indústria, pois possuem alto valor agregado (YAN et al., 2014a; GALLEZOT, 2012; ZHU et al., 2015a; PALMQVIST e HAHN-HÄGERDAL, 2000).

3.3.1 Furfural

O Furfural ou 2-furalaldeído é um composto C₅ de fórmula molecular C₅H₂O₂ e peso molar de 96,08 g mol⁻¹. É um óleo transparente com odor aromático de amêndoas, que quando exposto ao oxigênio, sofre oxidação, que poder ser percebido pela mudança da coloração, passando do transparente para o castanho amarelado (RIBEIRO et al., 2012; MENEGAZZO et al., 2014; YAN et al., 2014a).

O furfural é obtido através da desidratação das pentoses (ex.: xilose e arabinose) oriundas de matérias-primas agrícolas (MENEGAZZO et al., 2014, YAN et al., 2014a). Os principais resíduos utilizados na produção do furfural são: bagaço de cana-de-açúcar, sabugo de milho e casca de arroz. Atualmente, o sabugo de milho e o bagaço de cana, são as duas matérias-primas mais exploradas (RIBEIRO et al., 2012).

As propriedades singulares do furfural, conferem à molécula uma ampla aplicabilidade industrial (SCHUCHARDT e RIBEIRO, 2001; YAN et al., 2014a), tornando-o um composto atraente para a indústria química. O furfural pode ser utilizado na produção de aditivos para combustíveis e outros produtos de alto valor agregado (YAN, et al., 2014a).

Estimase que a produção mundial de furfural seja de aproximadamente 300.000 t/ano (AGIRREZABAL-TELLERIA, ARIAS e GANDARIAS, 2014), sendo que parte da produção é utilizada como solvente e a outra, como precursor de químicos de interesse industrial, como o álcool furfurílico, ácido 2-furóico e furano. Além disso, o furfural desempenha um papel muito importante nas refinarias de petróleo, como solvente de separação para produção de óleo lubrificante (GALLEZOT, 2012; XIANG, RUNGE e 2014). Outro importante derivado do furfural é o ácido levulínico (RIBEIRO et al., 2012). A Figura 10 mostra a obtenção do furfural e seus derivados.

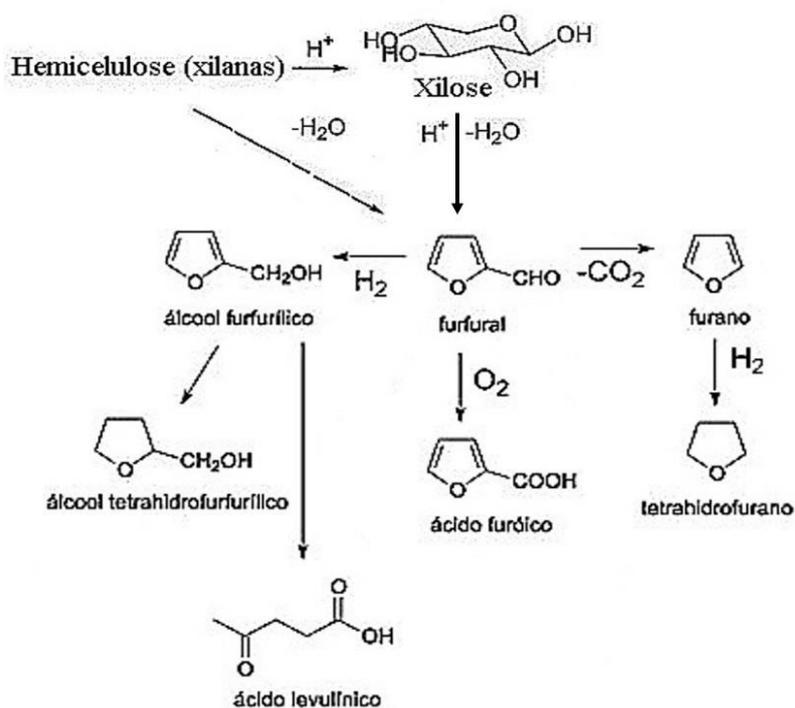


Figura 10 - Xilose, furfural e seus derivados.

Fonte: Adaptado de Gallezot, (2012); Ribeiro et al.(2012).

3.3.2 Hidroximetilfurfural

O hidroximetilfurfural ou 5-(hidroximetil)-2-furaldeído é um aldeído furânico cíclico tipo C₆ de fórmula molecular C₆H₆O₃, massa molar de 126,11 g mol⁻¹ e densidade de 1,20 g cm³ (LIDE, 2005). Em condições ambientes, esse composto apresenta-se sob forma de um sólido de coloração amarelada e odor característico, que lembra flores de camomila, é solúvel em água, metanol, acetona, éter e benzeno (LIDE, 2005, PUTTEN et al., 2013). O HMF é obtido através do processo de desidratação das hexoses, por meio da decomposição térmica em condições ácidas (ZHU et al., 2015; JAIN, et al., 2015; PUTTEN et al., 2013).

O HMF é uma molécula versátil e com propriedades multifuncionais, que o torna interessante do ponto de vista comercial. Sua bifuncionalidade (álcool/aldeído) permite produzir vários intermediários e produtos finais (CORMA et al., 2007; CHHEDA et al., 2007). O HMF pode ser facilmente empregado na produção de derivados de furano, combustíveis líquidos, e polímeros. Outros importantes derivados são: 2,5- dimetilfurano, ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido levulínico, 2,5-dihidroximetilfurano, e 2,5-diformilfurano (GALLEZOT, 2012; RAMLI; AMIN, 2015; YAN et al., 2014b; ZHU et al., 2015). A Figura 11 mostra a molécula de hidroximetilfurfural e seus derivados.

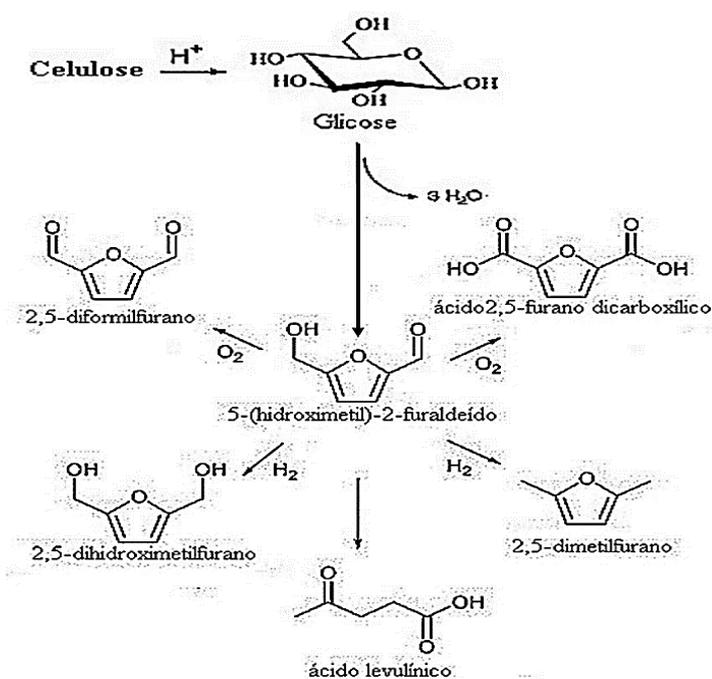


Figura 11 - Glicose, hidroximetilfurfural e seus derivados.

Fonte: Adaptado de Gallezot (2012) e Zhu et al. (2015).

3.4 Biomassa lignocelulósica: cenário energético

Com a continua crise no abastecimento de petróleo, bem como a crescente preocupação em reduzir as emissões de gases de efeito estufa, o uso de energias renováveis vem despertando interesse da comunidade científica (ZHANG, PEI e WANG, 2016). Dentre as fontes renováveis, a biomassa lignocelulósica tem se mostrado promissora, por sua versatilidade em produzir combustíveis sólidos, líquidos, energia elétrica, biogás, bio-óleo e diversos produtos químicos (SANTOS et al., 2013). Diante disso, muito países e principalmente o Brasil vem mobilizando investimento para elevar a participação da biomassa lignocelulósica na matriz energética, principalmente para produção de combustíveis ecologicamente corretos. A Figura 12 mostra a participação das biomassa lignocelulósica no cenário nacional.

O Brasil possui condições que contribui de maneira positiva para a exploração da biomassa lignocelulósica. O território possui uma grande extensão, com mais de 850 milhões de ha, e está localizado na zona intertropical, o que propicia clima favorável para o cultivo de plantas com potencial bioenergético (EICHLER et al., 2015). Segundo Corsino (2013), o Brasil possui 375 milhões de hectares aráveis, que podem ser utilizados sem danos ao meio ambiente. Desse total, 220 milhões de hectares estão ocupados por pastagem, e, 90 milhões ociosos, prontos para o plantio (CORSINO, 2013).

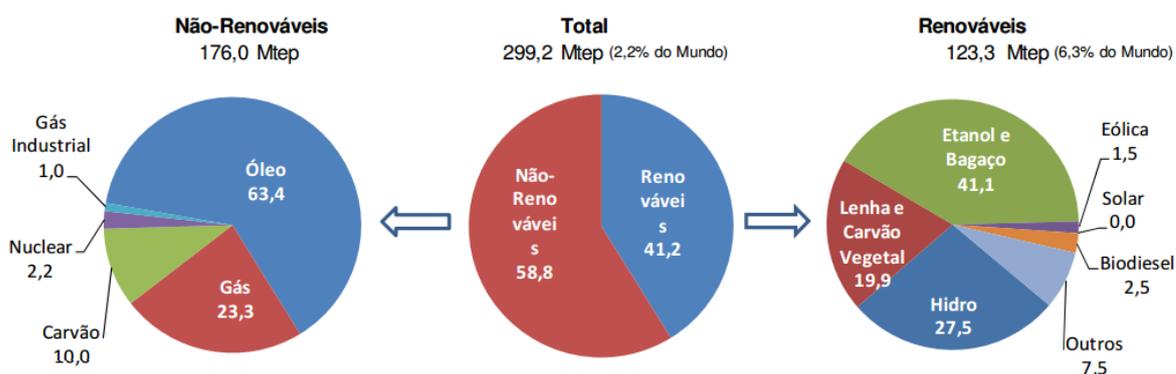


Figura 12 - Oferta interna de energia no Brasil - 2015 (%).

Fonte: Ministério de Minas e Energia (2016).

3.4.1 Cultura do dendê

O dendezeiro *Elaeis guineensis* é uma palmeira monocotiledônea, pertence à família *Arecaceae* e ao gênero *Elaeis*, (constituído de três espécies: *Elaeis guineenses* (palma de óleo), *Elaeis oleífera* (caiaué) e *elaeis odora* (RIOS et al., 2012). A palma tem sua origem na costa oriental da África (Golfo da Guiné), no entanto, pode ser encontrada em regiões que vão desde do Senegal até Angola. Após descobrirem a versatilidade do óleo, a palma foi difundida para várias regiões do mundo (Figura 13). A espécie foi inserida no Brasil no século XVII durante a idade moderna (SOUZA, 2000).

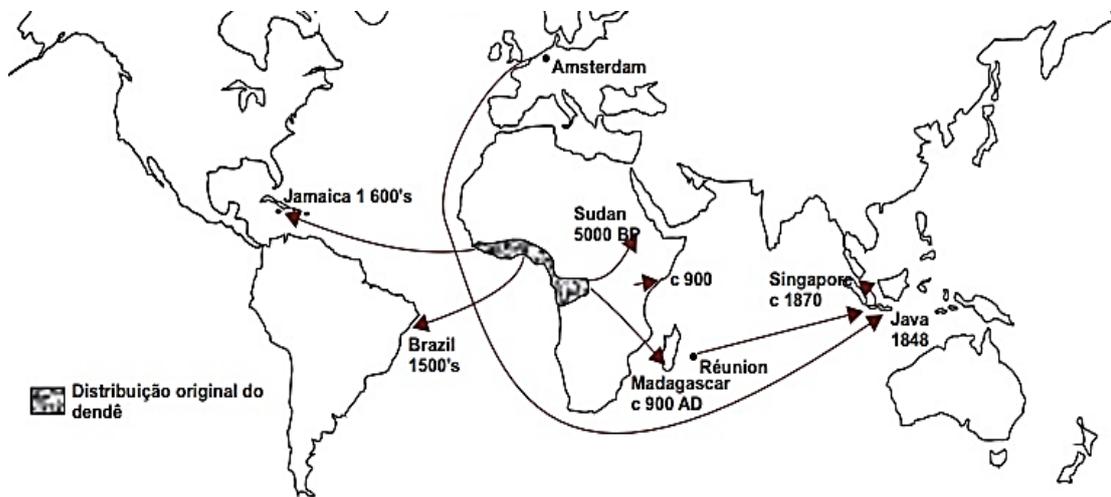


Figura 13 - Distribuição da palma de óleo na África e sua difusão pelo mundo.

Fonte: Rios et al.(2012).

O dendezeiro (Figura 14) é uma planta que pode atingir até 15 metros de altura, e por ser uma monocotiledônea de ciclo perene, permite sua exploração por vários anos sem a necessidade de renovar a plantação. A planta possui raízes fasciculadas (20-60 cm de profundidade), adapta-se bem a solos profundos e argilosos, além de se desenvolver muito bem em solos que possui pH entre 4,5 e 6,0 (FEROLDI, CREMONEZ e ESTEVAM, 2014).

A planta possui inflorescências masculinas e femininas (monoica) que favorecem a polinização. O fruto possui cerca de 5 cm de comprimento com peso que varia entre 3 e 30 g, sendo classificado com drupa do tipo sésil elipsado (GONÇALVES, 2001; MOURA et al., 2008). O mesocarpo pode conter até 22 % de óleo, enquanto a amêndoa chega a 55% (óleo de palmiste) (FEROLDI, CREMONEZ e ESTEVAM, 2014).

Essas características confere ao dendezeiro superioridade em relação a outras culturas como soja, colza e girassol (FEROLDI, CREMONEZ e ESTEVAM, 2014). Por ser uma planta

perene e de grande porte, o dendê, quando adulto, oferece perfeito recobrimento do solo, podendo ser considerado um sistema de aceitável estabilidade ecológica e de baixos impactos ao ambiente.



Figura 14 - Dendzeiro, inflorescências e frutos.

Fonte: Feroldi, Cremonez e Estevam, (2014).

O óleo de dendê possui características importantes, que tornam a exploração da cultura economicamente viável. O baixo de custo de produção associado a versatilidade do óleo são fatores que torna a cultura promissora para cultivo (CONAB, 2006; RAMALHO FILHO, 2010). Do fruto pode ser extraído dois tipos de óleo, o da amêndoa, conhecido como óleo de palmiste e da polpa (mesocarpo), conhecido como óleo de dendê ou palma (MÜLLER, FURLAN JÚNIOR e CELESTINO FILHO, 2006).

O óleo de palmiste é muito utilizado na indústria de margarina, maionese, óleo de cozinha, detergentes, sorvetes entre outros (MÜLLER, FURLAN JÚNIOR e CELESTINO FILHO, 2006). Já o óleo da polpa, por possuir uma ótima consistência, o torna apropriado para ser utilizado como óleo de cozinha e fritura, sendo também comum sua utilização para fabricação de manteiga vegetal, sabões, detergentes e biodiesel (CONAB, 2006).

O dendê, na safra 2004/05, ultrapassou a soja em produção de óleo, e desde então, passou a ocupar o 1º lugar em produção. Essa diferença permanece até os dias de hoje, e a produção mundial em 2014/15 chegou a mais de 65 milhões de toneladas de óleo produzido (USDA, 2015). Tal liderança pode ser atribuído ao baixo custo de produção, excelente produtividade, boa qualidade e ampla aplicabilidade do óleo na indústria (CONAB, 2006). A Tabela 3 mostra a produção mundial dos principais óleos vegetais.

Tabela 4 - Produção mundial dos principais óleos vegetais (milhões de toneladas).

Cultura	Safra				
	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14	2014/15
Palma	52,58	56,42	59,39	61,46	65,17
Soja	42,78	43,09	44,98	48,57	50,70
Colza	24,12	24,86	26,51	27,13	25,97
Girassol	14,74	13,25	15,94	15,22	14,96
Palmiste	6,17	6,56	6,97	7,21	7,55

Fonte: USDA (2014).

Atualmente, grande parte da produção de óleo (cerca de 80%) é destinado para a indústria de alimentos, 15% para a indústria oleoquímica e 2% para a produção de biodiesel (MONTEIRO, 2013). A Indonésia e Malásia lideram o mercado em produção de óleo, o que representa aproximadamente 85% da produção mundial, em seguida, vem a Tailândia, Colômbia e Nigéria. O Brasil é responsável por apenas 0,5% da produção mundial, importando mais da metade do óleo de palma necessário para atender a indústria. A Tabela 4 mostra os principais países produtores de óleo de palma.

Tabela 5 - Principais países produtores de óleo de palma (em milhões de toneladas).

Países	Safra						
	2007/08	2008/09	2009/10	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14
Indonésia	18,00	20,50	22,00	23,60	26,20	28,50	31,00
Malásia	17,57	17,26	17,76	18,21	18,20	19,32	19,90
Tailândia	1,05	1,54	1,35	1,83	1,89	2,14	2,15
Colômbia	0,83	0,76	0,77	0,78	0,85	0,97	1,04
Nigéria	0,82	0,85	0,85	0,85	0,95	0,91	0,93
Demais países	2,68	2,94	3,13	2,68	3,80	4,13	4,28
Mundo	40,95	43,85	45,86	47,95	51,89	55,97	59,29

Fonte: MAPA (2015).

A cultura do dendê vem ganhando espaço no território Brasileiro, com a produção crescendo a cada ano, segundo dados do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (2015). Em 2004 o Brasil produziu cerca de 550 mil toneladas, em 2010 a produção dobrou para 1,293 milhões toneladas, em 2013 a produção brasileira cresceu 3,5 % (1,340 milhões de toneladas) em relação ao ano anterior.

A área plantada também vem crescendo em ritmo acelerado nos últimos anos. Em 2004 a cultura ocupava cerca de 55,0 mil hectares, em 2010 quase dobrou (106,4 mil ha), e em 2013 a espécie já ocupava uma área de 122,0 mil hectares, que representa um acréscimo de 14,6%. A previsão é que em 2018 a produção duplique, em função da expansão da área plantada, que sairá de 164.443 ha para 365.000 ha (MAPA, 2015; EMBRAPA, 2016). A produtividade do cacho vem sofrendo pequenas variações de 10-12 t/ ha, sendo 11 t/ha a média dos últimos anos.

A produção de óleo de palma também vem crescendo nos últimos anos, isso em virtude do crescimento da área plantada, da alta produtividade de cachos e do ótimo rendimento de óleo por hectare. A produção de óleo em 2004 foi de 137,5 mil toneladas, com rendimento de 2,2 t óleo/ha. Em 2013, a produção quase triplicou (1.340 mil t), o rendimento cresceu 0,5 t óleo/ha. Em 2013 a produção de óleo fechou em 335,0 mil toneladas, com queda no rendimento de 0,3 t óleo/ ha. A Tabela 5 mostra uma série histórica da produção, produtividade, área plantada e rendimento do óleo no Brasil.

Tabela 6 - Série histórica de produção, produtividade, área plantada de palma e rendimento do óleo de palma no Brasil.

Ano	Produção de cacho (mil t)	Área plantada (mil ha)	Produtividade em cacho (t/ha)	Produção de óleo (mil t)	Produtividade de óleo (t/ha)
2004	550	55,0	10	137,5	2,2
2005	560	56,0	10	140,0	2,2
2006	590	59,0	10	147,5	2,3
2007	660	66,0	10	165,0	2,3
2008	1091	103,2	11	272,8	2,3
2009	1122	103,9	11	280,6	2,4
2010	1293	106,4	12	323,2	2,7
2011	1301	109,1	12	325,3	2,6
2012	1241	113,1	11	310,2	2,4
2013	1340	122,0	11	335,0	2,4

Fonte: MAPA (2015).

O processo de extração do óleo de dendê gera aproximadamente 75% de resíduo. Em média, para cada tonelada de cachos são extraído 250 kg de óleo, gerando 220 kg de cachos vazios, 120 kg de fibras, 50 kg de casca e 1.000 kg de efluentes. Atualmente, esses resíduos são aproveitados como fertilizantes ou em cadeiras para geração de energia elétrica (EMBRAPA, 2015). Em 2013, estima-se que o Brasil produziu algo em torno de 1,005 milhões de toneladas de resíduos oriundos do processo de extração do óleo de palma (MAPA, 2015). A Figura 15 mostra um fluxograma dos resíduos gerados no processo de extração do óleo de palma.

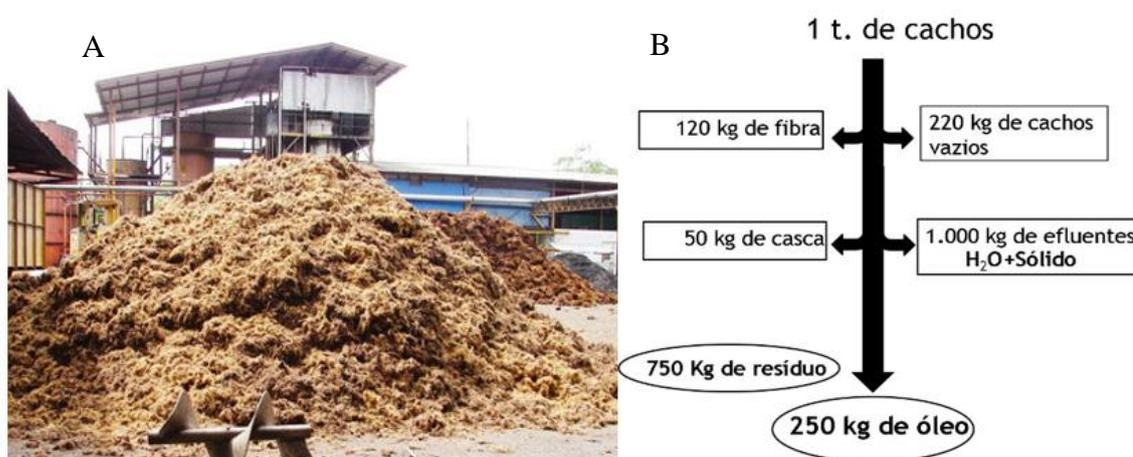


Figura 15 - A: Resíduo oriundo da extração do óleo de dendê; B: Rendimento de produto e resíduos do processo de extração de óleo.

Fonte: EMBRAPA, (2014).

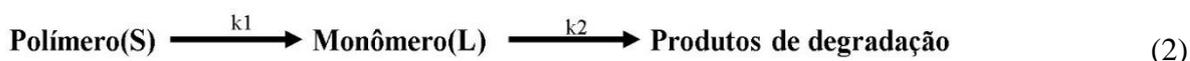
3.5 Cinética das reações de hidrólise de biomassa

3.5.1 Aspectos cinéticos da remoção de polissacarídeos

A literatura reporta uma variedade de modelos para a hidrólise de materiais lignocelulósicos (SAEMAN, 1945; AGUILAR et al., 2002; TSOUTSOS e BETHANIS, 2011; LAVARACK, GRIFFIN e RODMAN, 2002). Os modelos propostos na literatura consideram estas reações pseudo-homogêneas irreversíveis e de primeira ordem (HERRERA et al., 2004). Um dos primeiros modelos cinéticos para a hidrólise da celulose foi proposto por Saeman (1945) (Equação 1), esse modelo considera que a hidrólise da celulose ocorre em duas etapas, a primeira o polímero é hidrolisado em monômero, e, em seguida o monômero pode ser degradado em outros produtos. Esse modelo foi definido para descrever a hidrólise da celulose oriunda da madeira, utilizando ácido sulfúrico como catalisador.

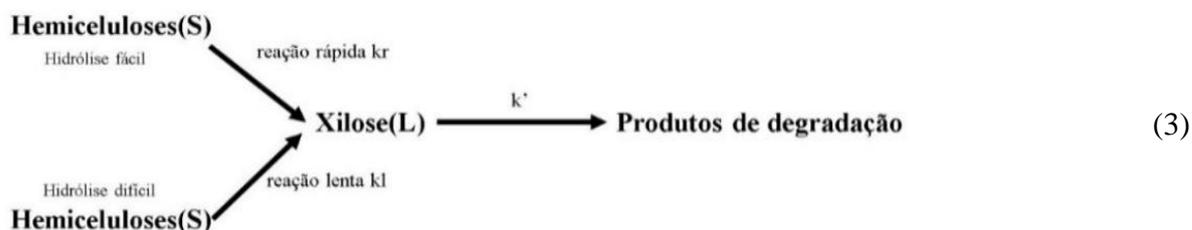


A literatura relata que o modelo proposto por Saeman (1945), foi aplicado com sucesso para a hidrólise da fração hemicelulósica. Dessa forma o modelo generalizou-se, sendo também aplicado a outros polímeros (RODRÍGUEZ-CHONG et al., 2004; HERRERA et al., 2004). A Equação 2 mostra o modelo adaptado para a estrutura lignocelulósica.



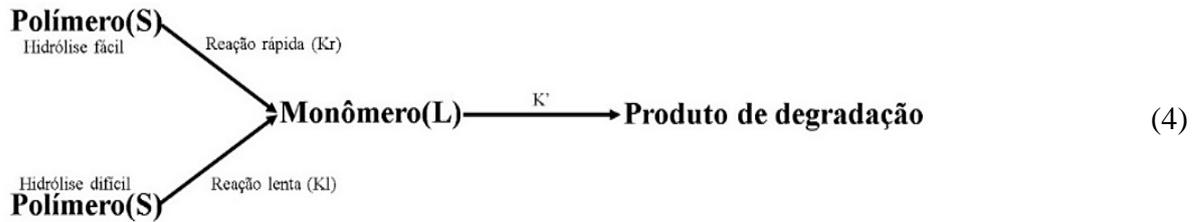
Onde, k_1 : constante de velocidade da reação de libertação de monômero (glicose, xilose, arabinose); k_2 : constante de velocidade de decomposição dos monômeros em furfural, hidroximetilfurfural, ácido fórmico e ácido levulínico.

A decomposição da hemicelulose tem sido modelada como a soma de duas reações paralelas de primeira ordem, conhecidas como reação de hidrólise rápida e reação de hidrólise lenta. A hidrólise das estruturas lignocelulósica em duas etapas, se ajusta melhor aos dados cinéticos. Esse modelo considera duas frações no interior do polímero, uma susceptível à hidrólise (fase rápida) e outra mais resistente ao processo de despolimerização (fase lenta) (RODRÍGUEZ-CHONG et al., 2004; CARRASCO, 1992; ESTEGHLALIAN et al., 1997, ZHANG et al., 2008). O modelo cinético considerando duas etapas, pode ser representado conforme a Equação 3.



As reações rápidas podem ser atribuídas aos grupos ramificados das estruturas hemicelulósicas, tornando-se mais susceptível ao ataque do próton H^+ do ácido. Já as cadeias lineares compostas por unidades repetitivas de açúcares, estão dispostas mais internamente na molécula, torna-se mais resistente à hidrólise (CANETTIERI, 2004).

Rodríguez-Chong et al. (2004) relatou que o modelo em duas etapas se ajusta muito bem para a hidrólise das estruturas celulósicas e hemicelulósicas. Zhang et al. (2008) também constatou que o modelo em duas etapas foi melhor do que o descrito por Saeman (1945), isso para a hidrólise das estruturas hemicelulósicas. A Equação 4 mostra o modelo em duas etapas adaptado para as estruturas lignocelulósicas.



Onde, k_r : constante de velocidade (fase rápida) da reação de libertação de monômero (glicose, xilose, arabinose); k_l : constante de velocidade (fase lenta) da reação de libertação de monômero (glicose, xilose, arabinose); k' : constante de velocidade de decomposição dos monômeros em produtos de degradação (furfural, hidroximetilfurfural, ácido fórmico e ácido levulínico).

Considerando que a reação de hidrólise da biomassa é uma reação pseudohomogênea, irreversível de primeira ordem, para um reator descontínuo a volume constante, com respeito aos reagentes e produtos formados em cada passo da reação, pode-se escrever as Equações 5 e 6.

$$-R_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} \quad (5)$$

A volume constante:
$$d \left(\frac{N_A}{V} \right) = \frac{dC_A}{dt}$$

$$(-R_A) = -\frac{dC_A}{dt} \quad (6)$$

Onde, N_A = número de moles de um componente A qualquer; V = volume do reator; C_A = concentração de um componente A qualquer; R_A = velocidade de reação de um componente A qualquer, e é dada pela variação da sua concentração com o tempo.

A velocidade de formação de xilose pode ser representada pela equação 7:

$$KC_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (7)$$

Separando e integrando a equação 7, obtém-se a equação 8:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -K \int_0^t dt$$

$$-\ln \frac{C_x}{C_{x0}} = kt \quad (8)$$

Onde, C_x = concentração de açúcar em um tempo qualquer (g L^{-1}); C_{x0} = concentração do açúcar (xilose, glicose, arabinose) inicial (g L^{-1}); k = constante de velocidade da reação (min^{-1}), e plotando $-\ln(C_x/C_{x0})$ versus t , observa-se que a inclinação desta reta é a constante de velocidade de reação, k , de hidrólise das estruturas lignocelulósicas (celulose, hemiceluloses).

3.6 Cálculo da energia de ativação

A lei de Arrhenius (Equação 9) é uma boa aproximação para a verificação de como variam as teorias da colisão e do estado de transição com a temperatura.

A análise dos dados cinéticos para a degradação de polissacarídeos em cada temperatura, conduz a obtenção das constantes de velocidade, k . A energia de ativação E_a da reação de hidrólise da fração hemicelulósica pode ser calculada a partir dos valores das constantes de velocidade em diferentes temperaturas.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (9)$$

Onde, k : constante cinética da reação; A : fator pré-exponencial de Arrhenius; e : base dos logaritmos neperianos; E_a : energia de ativação da reação (Kj mol^{-1}); T : temperatura (kelvin); R : constante universal dos gases ($8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

A energia de ativação (E_a) é a mínima energia que os reagentes necessitam para a formação dos produtos. Assim, o fator exponencial $e^{-E_a/RT}$ pode ser interpretado como a fração de colisões que tem energia suficiente para promover a degradação da fração da hemicelulose ou celulose em açúcares (CANETTIERI, 2004). Utilizando-se a Equação de Arrhenius e medidas de k em diferentes temperaturas, é possível determinar a energia de ativação de uma reação, vejamos como isso é feito.

Aplicando logaritmo:

$$\ln k = \ln(A \cdot e^{-E_a/RT})$$

$$\ln k = \ln A + \ln(e^{-E_a/RT})$$

$$\ln k = \ln A + \left(\frac{-E_a}{RT}\right) \ln e$$

Como $\ln e = 1$, temos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Essa igualdade mostra que há uma relação linear entre $\ln k$ e $\frac{1}{T}$:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \text{ ou } y = a + bx$$

Onde:

$\ln k$: y ; $\ln A$: coeficiente linear (a); $-\frac{E_a}{R}$: coeficiente angular (b); $\frac{1}{T}$: x .

O cálculo do parâmetro energia de ativação, E_a , pode ser feito através da equação de Arrhenius, já citada (Equação 9), que prevê precisamente o efeito da temperatura sobre a constante de velocidade. Assim, um gráfico de $\ln k$ (no eixo y) em função de $1/T$ (no eixo x), com T em kelvin, será uma linha reta cujo coeficiente angular é igual a $-E_a/R$. Construído o gráfico e determinando o coeficiente angular, pode-se calcular E_a (ATKINS, 1998). A figura 16 apresenta o gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$.

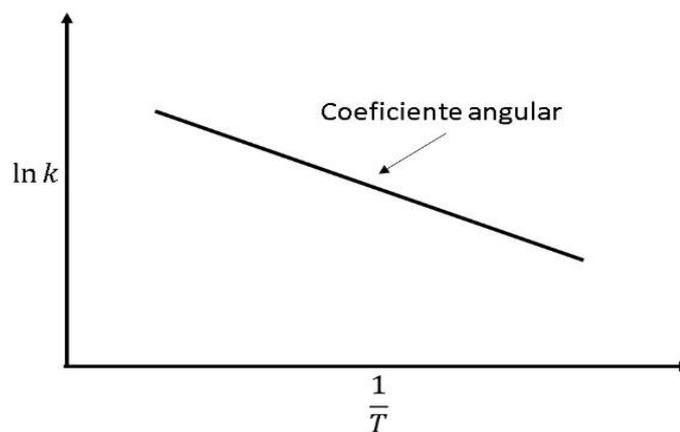


Figura 16 - Gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$.

Tanto A como E_a são valores constantes para uma dada reação química. A equação de Arrhenius pode ser explicada em termos de uma simples teoria cinética. E_a representa a barreira de energia para uma reação química.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

O bagaço do fruto da palma de óleo (BFP) usado no presente trabalho foi cedida pela BIOPALMA da Amazônia S.A., empresa situada no município de Moju a 150 km de Belém-PA. A bagaço é uma mistura de mesocarpo, endocarpo e amêndoa. O material foi secado a temperatura ambiente e posteriormente submetida a um processo de moagem, utilizando um moinho de facas. Após o processo de moagem, a palha foi classificada por meio de um conjunto de peneiras granulométricas, e, para o presente trabalho utilizou-se a granulometria de 0,25 mm para caracterização e pré-tratamento. A Figura 17A e 17B, mostra a bagaço bruto e o bagaço triturado, respectivamente.

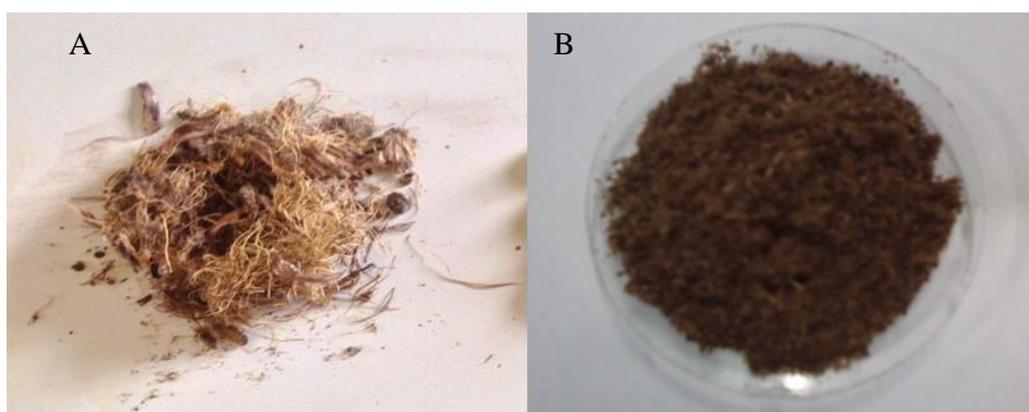


Figura 17 - A: bagaço bruto; B: bagaço triturado tamanho 0,25 mm.
Fonte: O autor (2016).

4.2 Planejamento experimental

4.2.1 Planejamento fatorial fracionário

O software STATISTICA 7.0 foi usado para montar o planejamento experimental e analisar os dados do trabalho. Com o intuito de reduzir o número de ensaios foi adotado um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} . As variáveis analisadas foram tempo (15–60 min.), temperatura (100–180 °C), concentração de ácido acético (1,0–5,0 % (v/v)) e razão sólido/líquido (4,0–16,0 mg mL⁻¹). Foram feitas duas réplicas do ponto central, com o objetivo de verificar a reprodutibilidade dos ensaios. Utilizou-se como variável resposta a perda de massa (%).

As tabelas 7 e 8 mostram as variáveis codificadas e a matriz do planejamento, respectivamente.

Tabela 7 - Variáveis e níveis do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para o pré-tratamento do BFP.

Variáveis	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Tempo (TP), min	15,0	37,5	60,0
Temperatura (T), °C	100,0	140,0	180,0
Concentração de ácido acético (CA), %v/v	1,0	3,0	5,0
Razão sólido/líquido (RSL), mg mL ⁻¹	4,0	10,0	16,0

Tabela 8 - Matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com os níveis codificados para o pré-tratamento do BFP.

Ensaio	Parâmetros			
	TP	T	CA	RSL
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1
(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
(0)	(0)	(0)	(0)	(0)

4.2.2 Otimização das variáveis de interesse

Visando otimizar as condições de pré-tratamento, realizou-se um Planejamento Composto Central (PPC), seguido de uma análise de superfície de resposta e aplicação da função de *desejabilidade* para a otimização simultânea. Para a etapa de otimização avaliou-se 2 variáveis independentes, que foram selecionadas a partir dos resultados do planejamento fatorial fracionário 2^{k-1} . Foram feitas 3 réplicas do ponto central. Perda de massa, concentração de açúcares totais, furfural e HMF foram selecionadas como variáveis respostas. O modelo estatístico foi gerado conforme a equação 10.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (10)$$

Onde:

Y= representa a variável resposta (perda de massa);

β_0 = coeficiente de intercessão;

β_i e β_{ii} = os coeficientes lineares;

β_j e β_{jj} = os coeficientes quadráticos;

x_i e x_j = representam as variáveis estudadas.

Para encontrar os valores operacionais ótimos das variáveis independentes que satisfaçam simultaneamente todos os requisitos necessários, utilizou-se a abordagem proposta por Derringer e Suich (1980), que propuseram o uso de funções de *desejabilidade* (CALADO; MONTGOMERY, 2003). As variáveis tempo, razão sólido/líquido foram fixadas em 37,5 min. e 4,0 mg mL⁻¹, respectivamente. A Tabela 9 mostra os níveis das variáveis e a Tabela 10 mostra a matriz do planejamento composto central com os níveis codificados.

Tabela 9 - Variáveis e níveis do planejamento composto central.

Variáveis	Níveis				
	- α	(-1)	(0)	(+1)	+ α
Temperatura (T), °C	132,0	140,0	160,0	180,0	188,0
Conc. ácido acético (CA), %v/v	2,6	3,0	4,0	5,0	5,4

Tabela 10 - Matriz do Planejamento composto central, com os níveis codificadas e as três réplicas do ponto central.

Exp.	Variáveis codificadas	
	T	CA
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5	-1,414	(0)
6	+1,414	(0)
7	(0)	-1,414
8	(0)	+1,414
9 (C)	(0)	(0)
10 (C)	(0)	(0)
11(C)	(0)	(0)

4.3 Pré-tratamento

O pré-tratamento foi realizado em reator cilíndrico, de aço inox, Diâmetro externo: 63,5 mm, espessura da parede: 5,34 mm e altura: 123,8 mm. A biomassa juntamente com 125 mL de solução era adicionada no reator, em seguida o mesmo era pressurizado com argônio e fechado. Afim de garantir que a solução de trabalho se mantivesse em fase líquida durante a etapa de pré-tratamento foi escolhida uma faixa de temperatura ideal, com base em diagramas de fases (UniSim Thermoworkbench R400). Para cada temperatura foi utilizada uma pressão inicial visando atingir a pressão final de 20 bar no reator.

Um controlador devidamente calibrado acoplado a um forno foi usado para controlar a temperatura de reação, conforme definido no planejamento. O tempo da reação foi cronometrado a partir do momento em que a temperatura interna desejada era atingida. Após o tempo de reação, o reator era resfriado em banho de gelo até temperatura ambiente, e em seguida despressurizado. A fração sólida foi separada da fração líquida por filtração a vácuo com papel filtro em funil de Bunchner. Posteriormente o sólido era lavado com 300 mL de água a 60 °C e o líquido da reação juntamente com o da lavagem analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Em seguida, o sólido retido era lavado com 500 ml de água a 60 °C e secado para determinação da perda de massa. A Figura 18 mostra o reator batelada utilizado no pré-tratamento do bagaço do fruto da palma de óleo.

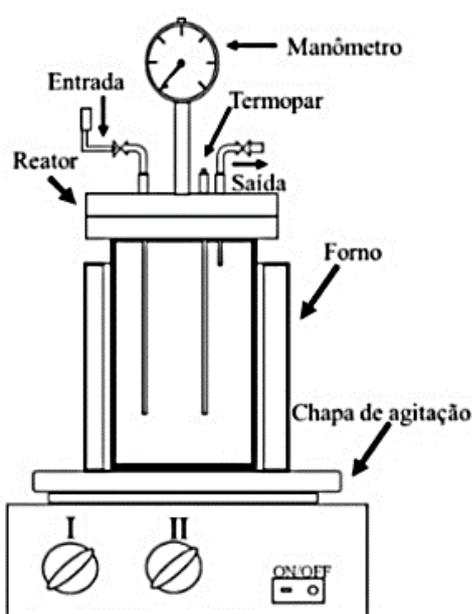


Figura 18 – Reator batelada utilizado no pré-tratamento do bagaço do fruto da palma de óleo.

Fonte: O autor (2016).

4.3.1 Equações

A perda de massa (%), a massa de celulose e hemicelulose solubilizada e a conversão, foram determinadas conforme as equações 11, 12, 13 e 14, respectivamente adaptadas da metodologia do Laboratório de Nacional de Ciências e Tecnologia do Bioetanol - CTBE.

$$\text{Perda de Massa (\%)} = 100 - \left(\frac{\text{massa final}}{\text{massa inicial}} \right) \times 100 \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{Celulose}_{\text{solubilizada(g)}} & \quad (12) \\ & = \text{Glicose} \times 0,90 + \text{HMF} \times 1,29 + \text{Ác. fórmico} \times 3,09 + \text{Ác. levulinico} \times 1,40 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Hemicelulose}_{\text{solubilizada(g)}} & \quad (13) \\ & = \text{Xilose} \times 0,88 + \text{Furfural} \times 1,37 + \text{Arabinose} \times 0,88 + \text{Ác. acético} \times 0,72 \end{aligned}$$

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Massa do polímero}_{\text{solubilizada(g)}}}{\text{Massa do polímero}_{\text{inicial(g)}}} \times 100 \quad (14)$$

4.4 Procedimento cinético

Para o estudo cinético foi considerado apenas a hidrólise da fração hemicelulósica, pois de acordo com o planejamento experimental, o pré-tratamento com ácido acético diluído foi mais eficiente na despolimerização dessas estruturas. Para o estudo cinético a temperatura foi variada de 130 a 160 °C (130, 140, 150 e 160 °C) e o tempo de 10 a 270 min (10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 e 270 min). Utilizou-se a condições ótimas de razão sólido/líquido (4,0 mg L⁻¹), concentração de ácido acético (4,3% v/v) e pressão de 20 bar, obtidas no estudo da máxima extração de açúcares (glicose, xilose e arabinose). As variáveis resposta para o experimento foram o teores de açúcares (xilose e arabinose) e produto de degradação (furfural) (g L⁻¹). A hidrólise foi realizada conforme descrito no item 4.3.

4.5 Determinação dos teores de açúcares e ácidos (NREL/TP-S10-42618; NREL/TP-S10—42623)

A identificação e quantificação de glicose, xilose, arabinose, ácido acético, ácido fórmico, furfural e HMF da fração líquida foi realizada em cromatógrafo líquido (SHIMADZU, Kyoto, Japão) acoplado a um detector de índice de refração (RID-10A) e a um detector UV/VIS de arranjo de diodos (DDA) do Laboratório de Processos Catalíticos e Termoquímicos – UFU Campus Santa Mônica. Todas as amostras foram previamente filtradas através de filtros Millipore® (0,45µm). As concentrações dos compostos analisados foram determinadas a partir de curvas analíticas obtidas com padrões de alta pureza (99%). O volume de amostra injetado foi 20 µL. As características da coluna e as respectivas condições operacionais estão descritas na tabela 11.

Tabela 11 - Condições de análise para os açúcares e produtos de degradação.

Produto	Coluna	Temperatura	Fase móvel	Vazão
Glicose Xilose Arabinose Á. Acético Á. Fórmico	Supelcogel C-610H 30cmX7,8mm	32 °C	Ácido fosfórico (0,1 % v/v)	0,5 mL min ⁻¹
Furfural HMF		55 °C	Ácido sulfúrico (0,005 mol L ⁻¹)	0,6 mL min ⁻¹

4.6 Caracterização do bagaço do fruto da palma de óleo

4.6.1 Granulometria (ABNT NBR 7402)

Para a determinação da granulometria da biomassa, utilizou-se 10 gramas de fibra previamente seca e homogeneizada. O ensaio foi realizado através de peneiramento manual. A granulometria foi calculada pela equação 15.

$$\% \text{Massa do BFP} = \frac{\text{MR}}{\text{MT}} \times 100 \quad (15)$$

Onde:

MR: massa retida acumulada em cada peneira;

MT: massa total da amostra.

4.6.2 Determinação do teor de umidade (TAPPI T264 cm-88)

Para a análise, 1,000 g da fibra foi pesada em cadinho e seca em estufa ($105\text{ C} \pm 3^\circ\text{C}$) por 2 horas. Em seguida, o conjunto cadinho + amostra foi resfriado em um dessecador e posteriormente pesado com auxílio de uma balança analítica. O teor de umidade foi calculado pela equação 16.

$$\%Umidade = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (16)$$

Onde:

M_1 : massa da amostra úmida (g);

M_2 : massa da amostra seca (g).

4.6.3 Determinação do teor de cinzas (ASTM D1102)

Pesou-se 1,000 g de amostra livre de umidade em cadinho de porcelana, previamente seco e tarado. Em seguida o cadinho contendo a amostra foi levado a mufla a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

Após a queima, o cadinho foi resfriado em um dessecador por 30 min e posteriormente pesado. O teor de cinzas foi calculado de acordo com a Equação 17.

$$\%Cinzas = \frac{M_1}{M_2} \times 100 \quad (17)$$

Onde:

M_1 : massa do BFP_{inicial} (g);

M_2 : massa do BFP_{final} (g).

4.6.4 Determinação do teor de extrativos (TAPPI T 204 cm-97)

Para a determinação do teor de extrativos totais presentes no BFP, utilizou-se álcool e ciclohexano (1:1).

Para a realização da análise, pesou-se 5,000 g de biomassa isenta de umidade (em duplicata), e submeteu-se a mesma ao processo de extração com etanol e ciclohexano (1:1 v/v) por 50 horas, usando sistema Soxhlet. Após a extração, a amostra foi levada à estufa (105 °C) por um período de 3 horas, resfriada em dessecador e pesada em seguida. O percentual de extrativos solúveis em etanol/ciclohexano foi calculado pela Equação 18.

$$\%Extrativos = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (18)$$

Onde:

M₁: massa (g) da amostra seca;

M₂: massa (g) da amostra seca após extração.

4.6.4.1 Determinação dos teores de ácido graxos presentes na fração extrativa

As frações líquidas provenientes do experimento de determinação do teor de extrativos foram analisadas por cromatografia gasosa para quantificação dos ácidos graxos presentes. Um cromatógrafo a gás do Laboratório de Processos Catalíticos e Termoquímicos – UFU Santa Mônica (Agilent Technologies, Modelo GC 7890A), equipado com coluna DB-1HT (15 m x 0,32 mmID; film thickness 0,1 µm) foi utilizado. O software ChemStation e o método modificado EN14103 foram usados nas análises. 1 µl de amostra foi injetado utilizando-se um amostrador automático ALS 7650A. Hélio foi usado como gás de arraste. As condições analíticas das análises cromatográficas estão resumidamente apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Condições analíticas do método de determinação dos ácidos graxos.

Ácido Graxos	
Temperatura do Forno	60°C (1 min) / 2°C/min → 80°C (0 min) / 10°C/min → 300°C (2 min)
Injetor	Split-splitless T = 310°C Vazão de split: 20 mL/min
Detector	Ionização por chama de H ₂ T = 310°C
Gás de Arraste	Hélio Vazão = 1 mL/min
Volume de amostra	1 µL

4.6.5 Determinação do teor de lignina insolúvel (TAPPI T22 om-22)

O método fundamenta-se na hidrólise ácida dos polissacarídeos e a consequente separação e determinação gravimétrica da lignina insolúvel em ácido sulfúrico 72%. Nestas condições a lignina, sofrendo ou não reações de condensação, permanece insolúvel. A determinação gravimétrica desta fração insolúvel fornece o teor de lignina na amostra (CASTRO et al., 2013).

Para realizar o procedimento, utilizou-se aproximadamente 1,000 g de amostra livre de extrativos. A amostra foi transferida para um almofariz com 24 mL de ácido sulfúrico 72%, sendo a mesma macerada cuidadosamente para promover o máximo de desfibrilamento e deixadas sob repouso por 2 horas à temperatura ambiente. Em seguida a biomassa foi transferida para um balão de fundo redondo juntamente com 575 mL de água destilada. O balão contendo a amostra foi conectado a um condensador, colocado sobre uma manta a 100 °C e mantido sobre refluxo por 4 horas (contadas a partir do início da fervura). O refluxo foi necessário para que não ocorresse perda de água por evaporação, e conseqüentemente, alteração na concentração da solução do ácido.

A lignina insolúvel foi filtrada em funil de placa sinterizada, seca em estufa (105°C) por 12 horas, resfriada em dessecador e pesada em uma balança analítica. O teor de lignina insolúvel foi calculado pela Equação 19.

$$\%Lignina\ insolúvel = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (19)$$

Onde:

M_1 é o peso da amostra seca;

M_2 é o peso do funil de placa sinterizada limpo e seco;

M_3 é o peso do funil de placa sinterizada com a lignina após secagem.

4.6.6 Determinação do teor de lignina solúvel

Durante o experimento de determinação da lignina solúvel, uma pequena porção da lignina pode ser solubilizar na solução, por esse motivo, recolhe-se uma alíquota do filtrado ácido para a determinação da lignina solúvel, o procedimento foi realizado em um espectrofotômetro de UV visível (HATFIELD e FUKUSHIMA, 2005).

A determinação da lignina solúvel foi realizada de acordo com o descrito por Goldschimid (1971). O filtrado (lignina solúvel em meio ácido) obtido na etapa de determinação de lignina insolúvel foi diluído (em triplicata) em água destilada para uma concentração final de ácido sulfúrico de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Foi preparada também uma solução referência (branco) de ácido sulfúrico na mesma concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

E por fim, mediu-se as absorvâncias das soluções nos comprimentos de onda de 215 e 280 nm no espectrômetro de UV visível (Shimadzu, Kyoto, Japão, modelo 2501-PC). A concentração (g L^{-1}) de lignina Klason solúvel foi calculada pela Equação 20.

$$C_L = \frac{[(4,53 \times A_{215}) - A_{280}]}{300} \quad (20)$$

Onde:

C_L = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido (g L^{-1});

A_{215} = valor da absorvância a 215 nm;

A_{280} = valor da absorvância a 280 nm.

A absorvância a 280 nm é uma correção para os compostos de furfural gerados durante a hidrólise, que interferem na determinação da lignina solúvel.

A absorvância a 215 nm é relativa à lignina solúvel.

Após a obtenção do valor da concentração da solução (C_L), a porcentagem de lignina foi obtida através da Equação 21.

$$\%Lignina\ solúvel = \frac{C_L}{M} \times 100 \quad (21)$$

Onde:

C_L : Concentração da lignina ($g\ L^{-1}$);

M : Massa da amostra inicial (livre de extrativos).

A partir da soma dos dados obtidos determinou-se a concentração de lignina total.

4.6.7 Determinação do teor de holocelulose (TAPPI T203 cm-99)

O termo holocelulose é geralmente usado para designar os carboidratos totais presentes na célula vegetal (celulose e hemicelulose) (TAHERZADEH; KARIMI, 2007). Conhecendo-se os valores de holocelulose e α -celulose de um material, pode-se, por meio do cálculo da diferença, determinar o teor de hemicelulose. Para a análise adicionou-se 100,0 mL de água destilada a um erlenmeyer contendo 3 g de biomassa livre de extrativos e de umidade. Na capela, colocou-se o erlenmeyer em banho-maria a 70 °C e adicionou-se 1,0 mL de ácido acético e 2,5 g de clorito de sódio, nesta ordem. Uma barra magnética foi utilizada para agitação. O erlenmeyer foi tampado com um béquer de 50 mL para que não ocorresse perda do gás produzido na reação.

Após 1 hora, foi adicionado 1,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, mantendo a temperatura a 70 °C por mais 1 hora. Após uma hora adicionou-se mais uma vez, 1,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, permanecendo o sistema sob aquecimento e agitação por mais 3 horas. Após a última etapa, a mistura foi resfriada por 30 minutos em banho de gelo, e, posteriormente filtrada em funil de placa sinterizada (n° 2), previamente pesado. O funil foi colocado em estufa (105°C) por 6 horas em seguida resfriado em dessecador e pesado. O teor de holocelulose ($T_{HO\%}$) foi calculado conforme a Equação 22.

$$T_{OH\%} = \frac{M_{FH} - M_F}{M_1} \times 100 \quad (22)$$

Onde:

M_F = Massa do funil limpo e seco;

M_1 = Massa da amostra seca;

M_{FH} = Massa do funil+massa da holocelulose após secagem em estufa.

Os dados obtidos referem-se à massa da amostra seca sem extrativos. Desse modo, foi necessário realizar mais um cálculo, subtraindo-se os valores do teor de extrativos e de umidade para encontrar o valor corrigido. A partir da Equação 23 calcula-se o teor de holocelulose corrigido.

$$T_{OH\text{ corrigido}} = \frac{T_{OH\%} X [100 - (\%Extrato + \%Umidade)]}{100} \quad (23)$$

4.6.8 Determinação do teor de α -Celulose (TAPPI 203 cm-99)

A determinação da alfa-celulose revela a quantidade de celulose e hemicelulose contidas em uma amostra vegetal, em relação ao conteúdo de holocelulose. Pela definição, α -celulose é a celulose não degradada, beta-celulose é aquela que se degradada, e gama-celulose é, principalmente hemicelulose.

A diferença básica entre a celulose degradada e a não degradada é o tamanho da molécula e o número de resíduos de glicose presentes, maior na alfa que na beta-celulose. Para a realização da análise foi utilizado 1,000 g de holocelulose seca, a qual foi colocada em almofariz e adicionados 15 mL de uma solução NaOH (17,5 % m/v). Decorridos 2 minutos da adição da base, o material foi macerado por 8 minutos. Na sequência, adicionou-se 40 mL de água destilada no almofariz, e filtrou-se o conteúdo em funil de placa sinterizada (n°4). Em seguida, o funil foi levado à estufa (105°C) por 4 horas, e depois resfriado em um dessecador e pesado em balança analítica. O teor de α -celulose (TAC%) foi obtido conforme a Equação 24.

$$T_{AC\%} = \frac{M_{FHOC} - M_F}{M_{HOC}} X 100 \quad (24)$$

Onde:

M_F : massa do funil limpo e seco (g);

M_{HOC} : massa da amostra de holocelulose (g);

M_{FHOC} : massa do funil + massa de α -celulose, após a secagem em estufa (g).

O teor corrigido de (TAC-corrigido) foi obtido com base no teor de holocelulose corrigido (THO Corrigido). O cálculo do teor de α -celulose foi realizado pela Equação 25.

$$T_{AC\text{ Corrigido}} = \frac{T_{OH\text{ Corrigido}} - T_{AC}}{100} \quad (25)$$

E, por diferença entre os dois teores, calculou-se então o teor de hemicelulose corrigido ($T_{HE\text{ corrigido}}$), conforme a Equação 26.

$$T_{HE\text{ corrigido}} = T_{OH\text{ Corrigido}} - T_{AC\text{ corrigido}} \quad (26)$$

4.6.9 Análise Elementar (CHNS/O) (CEN/TS 15104; CEN/TS 15289)

Trata-se de uma análise que fornece os percentuais mássicos dos elementos, carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre contidos na biomassa. Além dos elementos acima citados, a Análise Elementar também fornece a razão entre hidrogênio/carbono e oxigênio/carbono. Essas relações também permitem o cálculo do Poder Calorífico Superior (NOGUEIRA e RENDEIRO, 2008). Os teores de C, H, N, S foram determinados utilizando um equipamento de análise elementar (Perkin Elmer Alemanha, modelo 2400) do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química, de acordo com as normas européias CEN/TS 15104 (para determinação de C, H e N) e CEN/TS 15289 (para determinação de S). As análises foram realizadas com massas de amostra que variaram de 1,5 a 3,0 mg. O teor de oxigênio foi obtido por diferença de acordo com a Equação 27.

$$\%O = 100 - (\%C - \%H - \%N - \%S) \quad (27)$$

4.6.10 Poder Calorífico Superior (PCS) (ASTM E 711-87)

O poder calorífico tem sido frequentemente usado como um coeficiente para avaliação da importância econômica relativa dos diversos combustíveis. De acordo com MIALHE (1980), o poder calorífico é a quantidade de calor liberado por um combustível durante a sua combustão completa, e, quando o combustível contém hidrogênio, um dos produtos da combustão é a água, que existirá nas formas líquida, vapor ou líquida mais vapor.

Deste modo, distingue-se os poderes caloríficos em Superior e Inferior. Poder Calorífico Superior (PCS): representa o calor liberado quando a água é completamente condensada (NOGUEIRA e RENDEIRO, 2008). Poder Calorífico Inferior (PCI): representa a quantidade de calor liberado quando a água está inteiramente no estado de vapor (CALEGARI et al., 2005).

O poder calorífico da biomassa foi determinado através de uma bomba calorimétrica automática marca IKA, modelo C2000. Para a combustão, aproximadamente 1,0 g da amostra (livre de umidade) foi acondicionada em um cadinho e posteriormente dentro do frasco de decomposição (sob atmosfera de oxigênio e 30 bar de pressão). O poder calorífico inferior foi obtido de acordo com a equação 28 (TORREZAN, 2003).

$$PCI = PCS - \left(\frac{600 \times 9 \times H}{100} \right) \quad (28)$$

Onde:

PCI: poder calorífico inferior (kcal.kg⁻¹);

PCS: poder calorífico superior, determinado através de bomba calorimétrica (kcal kg⁻¹);

H: teor de hidrogênio do material (%);

600: valor médio da energia absorvida por kg de água para atingir a temperatura de vaporização;

9: múltiplo do peso do hidrogênio no combustível, fornecendo o peso da água formada na combustão.

4.6.11 Poder calorífico Superior estimado.

O cálculo foi realizado de acordo com o modelo proposto por Sheng e Azevedo (2005), baseia-se na composição elementar da biomassa, levando em consideração os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio. A equação do PCS proporciona resultados aproximados, o que viabiliza sua utilização para tal procedimento. A equação em questão apresenta erro $\pm 5\%$. O resultado encontrado foi multiplicado por 238,85 para converter MJ Kg⁻¹ em Kcal Kg⁻¹. O poder calorífico superior foi calculado de acordo com a equação 29.

$$PCS = -1,3675 + 0,3137.C + 0,7009.H + 0.0318.O \quad (29)$$

Onde:

C = Teor de carbono (%);

H = Teor de hidrogênio (%);

O = Teor de oxigênio (%).

4.6.12 Difração de raios-X (DRX)

Para determinar a cristalinidade da biomassa foi utilizado um difratômetro de raios X (SHIMADZU, modelo: XRS-6000). As condições de análises foram as seguintes: monocromador com fendas (0,3 mm), operado a 40 kV com uma corrente de 30 mA, com velocidade de 2 deg min⁻¹ usando uma radiação de Cu com comprimento de onda de 0,1540 nm. O índice de cristalinidade foi calculado de acordo com equação 30 (SEGAL et al., 1959).

$$I_c(\%) = \left[\frac{(I_c - I_{am})}{I_c} \right] \times 100 \quad (30)$$

Onde:

$I_c\%$: Índice de cristalinidade;

I_c : Índice cristalino, intensidade próximo $2\theta - 22,2^\circ$;

I_{am} : Intensidade halo amorfo $2\theta - 17,6^\circ$.

4.6.13 Área superficial (BET)

A análise de fisissorção de N₂ a -196 °C foi realizada em um analisador de propriedades superficiais ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation), com o intuito de investigar a área superficial, porosidade e volume de poros do material “in natura” e pré - tratado. Antes da análise, a amostra passou por tratamento térmico sob vácuo a 90 °C por 4 horas, de modo a se retirar água e/ou compostos voláteis presentes na amostra. Em todos os ensaios foram obtidos dados de: área superficial específica calculada pela equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller).

4.6.14 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de um analisador termogravimétrico DTG-60A (SHIMADZU, Kyoto, Japan). As análises foram realizadas em atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, utilizando-se aproximadamente 6 mg de amostra, a qual foi acondicionada em cadinhos de α -alumina de 140 μ L. A faixa de temperatura utilizada foi de 25° C até 900 °C com razão de aquecimento de 10° C min⁻¹. A perda de massa foi calculada de acordo com a equação 31.

$$\%PM = \frac{m_f}{m_i} X 100 \quad (31)$$

Onde:

m_f : massa final;

m_i : massa inicial.

4.6.15 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A estrutura da superfícies das amostras foram avaliadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (VEGA3 LM, TESCAN ORSAY Holding A.Ş., Brno - Kohoutovice, República Checa). O equipamento operou com uma tensão de 5 kV, com aumentos de 100 a 500 vezes. Para a realização das análises, as amostras foram anexado ao suporte do equipamento usando discos adesivo de Carbono.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Planejamento experimental

5.1.1 Planejamento fatorial fracionário 2^{4-1}

Para verificar o efeito das variáveis (tempo, temperatura, concentração de ácido acético e razão sólido/líquido) durante a etapa de pré-tratamento, foram realizadas análises estatísticas utilizando o software STATISTICA 7.0.

A Tabela 13 apresenta a matriz do planejamento e os resultados de perda de massa (PM).

Tabela 13 - Matriz de planejamento 2^{4-1} com réplicas no ponto central.

Ensaio	Parâmetros				
	TP (min.)	T (°C)	CA %(v/v)	RSL (mg mL ⁻¹)	PM (%)
1	15(-1)	100(-1)	1(-1)	4,0(-1)	16,67
2	60(1)	100(-1)	1(-1)	16,0(1)	16,02
3	15(-1)	180(1)	1(-1)	16,0(1)	43,24
4	60(1)	180(1)	1(-1)	4,0(-1)	62,28
5	15(-1)	100(-1)	5(1)	16,0(1)	20,34
6	60(1)	100(-1)	5(1)	4,0(-1)	16,84
7	15(-1)	180(1)	5(1)	4,0(-1)	60,27
8	60(1)	180(1)	5(1)	16,0(1)	53,33
(0)	37,5(0)	140(0)	3(0)	10,0(0)	30,94
(0)	37,5(0)	140(0)	3(0)	10,0(0)	30,29

Observou-se que os valores de perda de massa variaram de 16,02 a 62,28 % (Tabela 13). O melhor resultado (62,28%) foi obtido no ensaio 4 (Tempo: 60 min, temperatura: 180 °C, ácido acético 1% v/v e razão sólido/líquido: 4,0 mg mL⁻¹). Os resultados obtidos para perda de massa, podem ser atribuídos à remoção de açúcares como glicose, xilose, arabinose e compostos da fração extrativa. O desvio padrão relativo (1,5%) das réplicas do ponto central, mostraram a reprodutibilidade dos resultados.

A partir da análise dos dados estatísticos apresentados na Tabela 14, observou-se que, somente temperatura apresentou efeito significativo na perda de massa. As variáveis tempo, concentração de ácido acético e razão sólido/líquido, não se mostraram significativos ao nível de 95% de confiança. Logo, os efeitos tempo e razão sólido/líquido foram fixados para a etapa

de otimização. A variável concentração do ácido acético foi considerada no Planejamento Composto Central (PCC) por apresentar efeito positivo na reação.

Tabela 14 -Análise das variáveis e interações relevantes (intervalo de confiança de 95%).

Fator	Efeito	Erro	t	p
Média	35,022	1,935	18,095	0,000*
Tempo	1,987	4,327	0,459	0,665 ^{ns}
Temperatura	37,312	4,327	8,622	0,000*
C. ácido acético	3,142	4,327	0,726	0,500 ^{ns}
Razão Sól./Líqu.	-5,782	4,327	-1,336	0,239 ^{ns}

* Valores estatisticamente significativos a 95% de confiança ($p < 0,05$); ^{ns} Valores não significativos.

5.1.2 Planejamento Composto Central (PCC)

A Tabela 15 apresenta os valores de perda de massa e as concentrações de glicose, xilose, arabinose, furfural e hidroximetilfurfural (HMF) presentes nas frações líquidas obtidas após o pré-tratamento do BFP com solução aquosa de ácido acético.

As perdas de massas variaram de 21,09 a 67,50%, sendo que o maior valor (67,50 %) foi obtido no ensaio 6 (T: 188 °C; CA: 4,0 % v/v). Baixos valores de concentração de glicose foram observados em quase todos os ensaios. As concentrações variaram de 0,23 a 3,62 mg L⁻¹. O ensaio 8 (T: 188 °C; CA: 4,0 % (v/v) apresentou o melhor resultado (3,62 mg L⁻¹). As baixas concentrações de glicose presentes nos hidrolisados, mostraram que o pré-tratamento não foi eficiente na hidrólise da estrutura celulósica, o que está de acordo com a literatura (MOOD et al, 2013).

O principal açúcar encontrado nos hidrolisados foi a xilose (2,70 a 55,10 mg L⁻¹), a maior concentração (55,10 mg L⁻¹) foi observada no ensaio 8 (160 °C; CA: 5,4 % v/v). Arabinose foi encontrada em baixas concentrações (0,01-5,50 mg L⁻¹), em todos os ensaios, sendo a maior concentração (5,50 mg L⁻¹) observada no ensaio 8. Estes resultados mostraram que o pré-tratamento foi mais eficiente na hidrólise das estruturas hemicelulósicas, estando de acordo com a literatura (MOOD et al., 2013). A maior concentração de açúcares totais (64,22 mg L⁻¹) foi verificada no ensaio 8, e, a baixa concentração de produtos de degradação. O hidrolisado podem ser direcionado para fermentação anaeróbica acidogênica, visando a produção de ácido propiônico, ácido butírico e ácido isovalérico (ZHAO et al., 2014a). Outra alternativa seria a separação dos açúcares de interesse e destinação à produção de etanol 2G (CHANDEL et al, 2011; OREBE et al, 2012).

Tabela 15 -Níveis do planejamento composto central e resultados de perda de massa, açúcares, produtos de degradação e conversão.

Ens.	Condição		Concentração (mg L ⁻¹)						Conversão (%)		PM (%)
	T (°C)	CA (% v/v)	Glicose	Xilose	Arabinose	Ac totais	Furfural	HMF	Celulose	Hemicelulose	
1	140(-1)	3,0(-1)	0,23	2,70	1,20	4,13	0,09	0,03	0,14	1,51	34,26
2	140(-1)	5,0(+1)	0,88	11,20	3,50	15,58	0,16	0,04	0,47	5,64	21,09
3	180(+1)	3,0(-1)	3,05	45,90	5,20	54,15	17,50	1,80	2,90	31,65	60,61
4	180(+1)	5,0(+1)	2,71	41,00	4,35	48,03	19,96	2,10	2,83	26,89	59,21
5	132(- α)	4,0(0)	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	22,06
6	188(+ α)	4,0(0)	3,40	51,80	5,10	60,30	28,59	1,16	2,44	36,51	67,50
7	160(0)	2,6(- α)	1,79	27,50	2,38	31,67	1,43	0,50	1,29	12,40	51,98
8	160(0)	5,4(+ α)	3,62	55,10	5,50	64,22	4,31	0,90	2,48	25,40	49,16
9(C)	160(0)	4,0(0)	3,34	54,89	4,70	62,93	1,45	0,43	2,01	23,53	54,70
10(C)	160(0)	4,0(0)	3,38	53,98	5,15	62,51	1,37	0,31	1,92	23,06	54,48
11(C)	160(0)	4,0(0)	3,75	54,60	4,93	63,28	1,40	0,44	2,22	23,44	54,01

Furfural e HMF foram identificados em quase todos os ensaios, exceto no ensaio 5 (T: 132 °C; CA: 4,0 % v/v), suas concentrações variaram de acordo com severidade do pré- tratamento. As concentrações de furfural variaram de 0,09 a 28,59 mg L⁻¹, ao contrário do furfural, o HMF foi encontrado em baixas concentrações no hidrolisado (0,03-2,10 mg L⁻¹). De acordo com os resultados, altas temperatura favorecem a degradação das pentoses e hexoses em furfural e HMF, respectivamente, corroborando com as observações relatadas anteriormente (CHIARAMONTI et al., 2012; ZHAO et al., 2014a; AGUILAR et al., 2002).

Segundo Zhao et al. (2014a), pré-tratamentos com ácidos orgânicos associado a altas temperaturas, contribui para a despolimerização das estruturas celulósicas e hemicelulósicas em açúcares, que pode ainda ser convertidos concomitantemente em outros produtos tais como o furfural e HMF (ZHAO et al., 2014a). Quando a temperatura reacional é muito alta, a produção de açúcares é mais rápida, bem como a degradação dos mesmos. Isto ocorre porque a reação chega mais rapidamente à taxa máxima de açúcares, entretanto, a degradação é mais intensa (NEUREITER et al., 2002).

Atualmente existem vários gargalos relacionados a transformação dos açúcares C₅ em etanol, pois não há rotas eficientes para processo. A maior parte das leveduras não possui essa rota ou possui em magnitude tão pequena que não tem impacto significativo (CHANDEL et al, 2011; OREBE et al, 2012). Diante disso, o furfural pode ser uma alternativa para transformação das pentoses. A molécula possui ampla aplicabilidade industrial, principalmente como precursores para produção do álcool furfurílico, ácido levulínico, ácido 2-furóico e polímeros (YAN, et al., 2014a; GALLEZOT, 2012; RAMLI e AMIN, 2015; ZHU et al., 2015; XIANG e RUNGE, 2014).

Os ensaios mostraram que as conversões de celulose foram baixas, variando de 0,14 a 2,90%, o que evidencia que o pré-tratamento não atuou de maneira eficiente na hidrólise da estrutura. Todavia, as conversões das estruturas hemicelulósicas foram maiores (1,51-36,51%), mostrando que a hidrólise foi mais efetiva na conversão dessas estruturas em açúcares e outros produtos. O ensaio 6 (T: 188 °C; CA: 4,0% v/v) apresentou a maior conversão 36,51%.

5.1.3 Otimização das condições de pré-tratamento

5.1.3.1 Perda de massa

A Tabela 16 apresenta os efeitos e os coeficientes de regressão para os resultados de perda de massa (BFP3).

Tabela 16 – Efeitos e coeficientes do modelo de regressão para os resultados de perda de massa (95% de confiança).

Fator	Efeito	Erro	T	p	Coef.
Média	54,3967	1,7204	31,6179	0,0000*	54,3966
(1) Temperatura °C (L)	32,1830	2,1070	15,2736	0,0000*	16,0914
Temperatura °C (Q)	-11,5579	2,5079	-4,6085	0,0057*	-5,7789
(2) C. ácido acético %(L)	-4,6395	2,1070	-2,2018	0,0789	-2,3197
C. ácido acético %(Q)	-5,7679	2,5079	-2,2998	0,0697	-2,8839
Interação (1) e (2)	5,8850	2,9798	1,9749	0,1052	2,9425

* Valores estatisticamente significativos a 95% de confiança ($p < 0,05$).

Observou-se que apenas o efeito da temperatura linear e quadrática mostraram ser significativos a 95% de confiança. Como os valores de p para concentração de ácido acético então muito próximo de 0,05 tais coeficientes foram considerados, assim como a interação entre as duas variáveis. O modelo estatístico mostrou ser significativo sendo o coeficiente de determinação $R^2 = 98\%$, ou seja, o mesmo consegue explicar 98% dos resultados da variável dependente em relação as variáveis independentes. O modelo estatístico pode ser descrito pela equação 32.

$$\text{Perda de massa}(\%) = -386,8 + 4,8x - 0,01x^2 - 2,8y - 2,9y^2 + 0,14xy \quad (32)$$

De acordo com os gráficos da Figura 19, verificou-se que altas temperatura associadas a concentrações moderadas de ácidos acético, favoreceram a perda de massa. A condição ótima para maximizar a perda massa encontrada foi de 190,0 °C e CA de 4,4 % v/v. O valor predito para perda de massa foi 65,91%. Um experimento de hidrólise na condição ótima obtida foi realizado, a fração sólida quantificada quanto a perda de massa e composição química e a fração líquida quanto ao conteúdo de açúcares e produtos de degradação via HPLC.

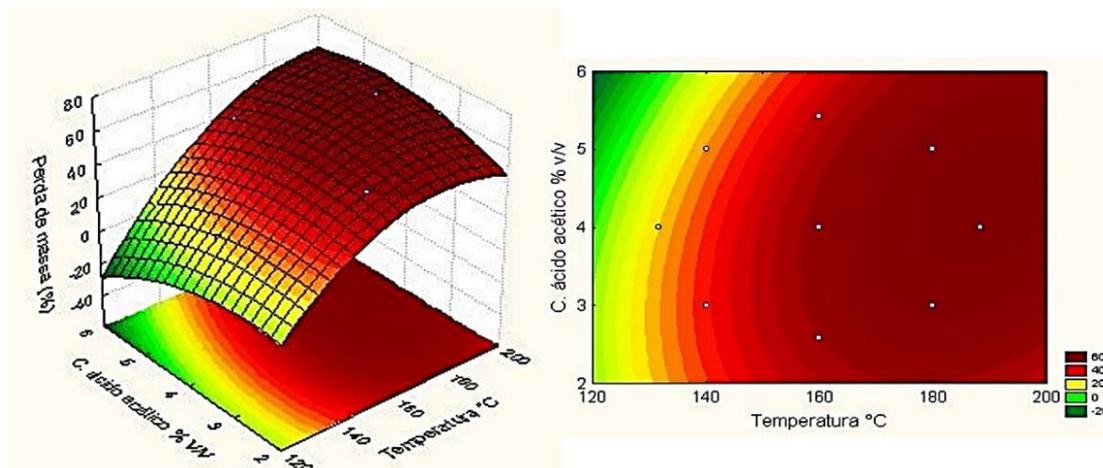


Figura 19 - Gráfico de superfície de resposta e contorno para a perda de massa em função da temperatura e concentração de ácido acético.

5.1.3.2 Açúcares totais

A Tabela 17 apresenta os efeitos e os coeficientes de regressão para concentração de açúcares totais (BFP1).

Tabela 17 - Coeficientes de regressão e efeitos dos fatores relativos à concentração de açúcares totais presente no hidrolisado.

Fator	Efeito	Erro	t	p	Coef.
Média	62,90	4,89	12,84	0,00*	62,90
(1) Temperatura (L), °C	41,94	5,99	6,99	0,00*	20,97
Temperatura (Q), °C	-37,03	7,14	-5,18	0,00*	-18,51
(2) C. ácido acético (L), %	12,84	5,99	2,14	0,07	6,42
C. ácido acético(Q), %	-19,24	7,14	-2,69	0,03*	-9,62

* Valores estatisticamente significativos a 95% de confiança ($p < 0,05$).

Observou-se que todas as variáveis foram significativas a 95% de confiança. O modelo estatístico também mostrou-se significativo, sendo $R^2 = 93\%$, ou seja, o mesmo conseguiu explicar 93% dos resultados da variável dependente em relação as variáveis independentes. O modelo estatístico pode ser descrito pela equação 33.

$$\text{Açúcares totais (mg L}^{-1}\text{)} = -1349,24 + 14,58x - 0,043x^2 + 74,84y - 8,60y^2 \quad (33)$$

Os gráficos da Figura 20, mostram que altas temperatura associadas a altas concentrações de ácidos acético, favorece a formação e degradação dos açúcares. A condição

ótima que favoreceu a concentração de açúcares totais ocorreu em temperatura de 171,0 °C e CA: 4,3 % v/v, com valor predito de 69,9 mg L⁻¹ de açúcares totais (BFP1). Um reação de hidrólise na condição ótima foi feita juntamente com as caracterizações das frações sólida e líquida.

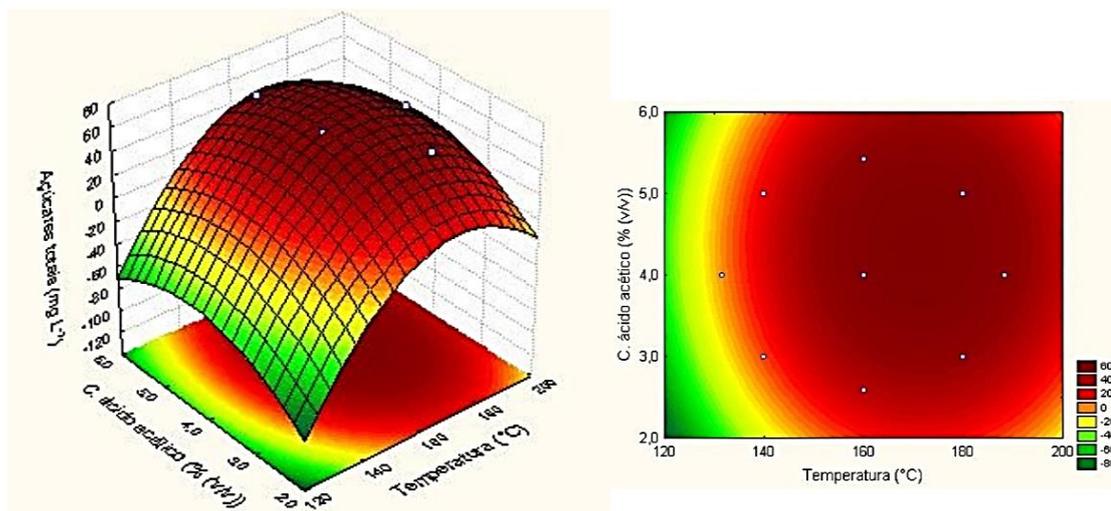


Figura 20 - Gráfico da superfície de resposta e contorno para açúcares totais em função da temperatura e concentração de ácido acético.

5.1.3.3 Furfural

A Tabela 18 apresenta os efeitos e os coeficientes de regressão para a concentração de furfural (BFP4).

Tabela 18 - Coeficientes de regressão e efeitos dos fatores relativos à concentração de furfural presente no hidrolisado.

Fator	Efeito	Erro	t	p	Coef.
Média	1,405	0,4977	2,8229	0,0302*	1,4050
(1) Temperatura °C (L)	19,4110	0,6095	31,8439	0,0000*	9,7055
Temperatura °C (Q)	13,3117	0,7255	18,3475	0,0000*	6,6558
(2) C. ácido acético % (L)	1,6499	0,6095	2,7067	0,0352*	0,8249
C. ácido acético % (Q)	1,8887	0,7255	2,6032	0,0404*	0,9443

* Valores estatisticamente significativos a 95% de confiança ($p < 0,05$).

Todas as variáveis se mostraram significativas a 95% de confiança. Um coeficiente de correlação de 99% obtido para o modelo estatístico mostrou que o mesmo é significativo. A Equação 34 descreve o modelo gerado.

$$\text{Furfural (mg L}^{-1}\text{)} = 361,55 - 4,84x + 0,017x^2 - 6,73y + 0,94y^2 \quad (34)$$

A Figura 21, que apresenta os gráficos de superfície de resposta e contorno para a concentração de furfural, mostrou que a temperatura e concentração de ácido acético favoreceram a formação deste composto. Dados da literatura confirmam esta observação (CHIARAMONTI et al., 2012; ZHAO et al., 2014a).

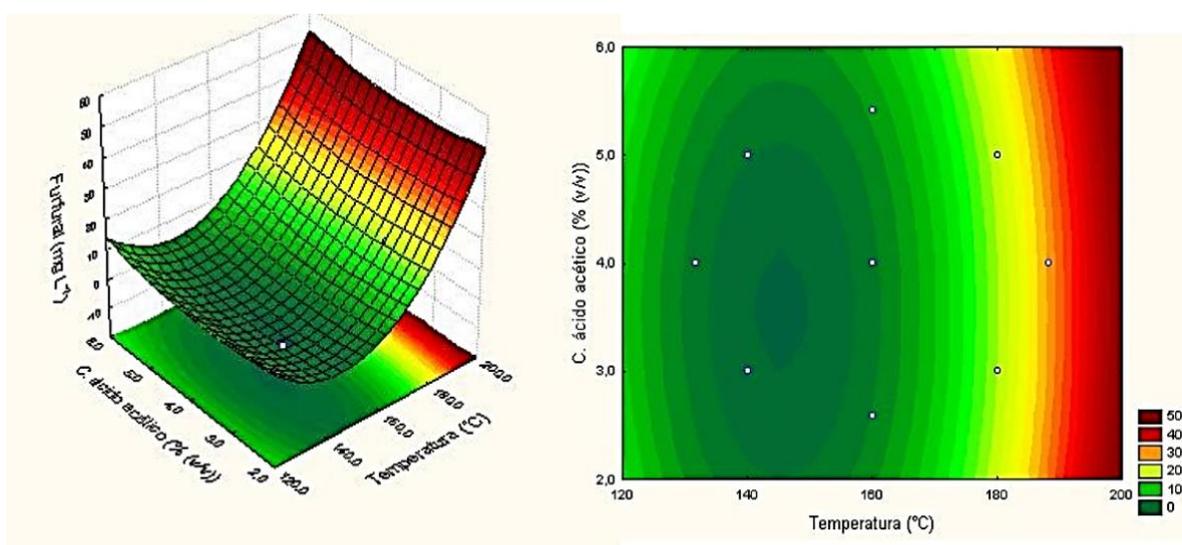


Figura 21 - Superfície de resposta e gráfico de contorno para a concentração de furfural em função da temperatura e concentração de ácido acético.

De acordo com o gráficos (Figura 21), a condição ideal para minimizar a formação de furfural foi de 132 °C e 3,5 % v/v de ácido acético. Como o furfural é um produto de interesse, um experimento de reação de hidrólise foi realizado a 200 °C e 6,0 % v/v, O modelo foi usado para predir a resposta e comparar com o valor real.

5.1.3.4 Hidroximetilfurfural

A Tabela 19 apresenta os efeitos e os coeficientes de regressão para concentração de HMF no hidrolisado.

Tabela 19 - Coeficientes de regressão e efeitos dos fatores relativos à concentração de HMF no hidrolisado.

Fator	Efeito	Erro	t	p	Coef.
Média	0,3933	0,2403	1,6366	0,1626	0,3933
(1) Temperatura °C (L)	1,3676	0,0294	4,6463	0,0056*	0,6838
Temperatura °C (Q)	0,3629	0,3503	1,0358	0,3477	0,1814
(2) C. ácido acético % (L)	0,2189	0,2943	0,7437	0,4904	0,1094
C. ácido acético % (Q)	0,4829	0,3503	1,3784	0,2265	0,2414
(1) e (2)	0,1450	0,4162	0,3483	0,7417	0,0725

* Valores estatisticamente significativos a 95% de confiança ($p < 0,05$).

Foi observado que apenas a temperatura mostrou ser significativa a 95% de confiança. O modelo estatístico apresentou um baixo valor de coeficiente de determinação ($R^2 = 83\%$). O modelo gerado pode ser descrito pela equação 35.

$$HMF (mg L^{-1}) = 12,28 - 0,13x + 0,0005x^2 - 2,40y + 0,24y^2 + 0,0036xy \quad (35)$$

Os gráficos de superfície de resposta e contorno para a concentração de HMF no hidrolisado são apresentados na Figura 22.

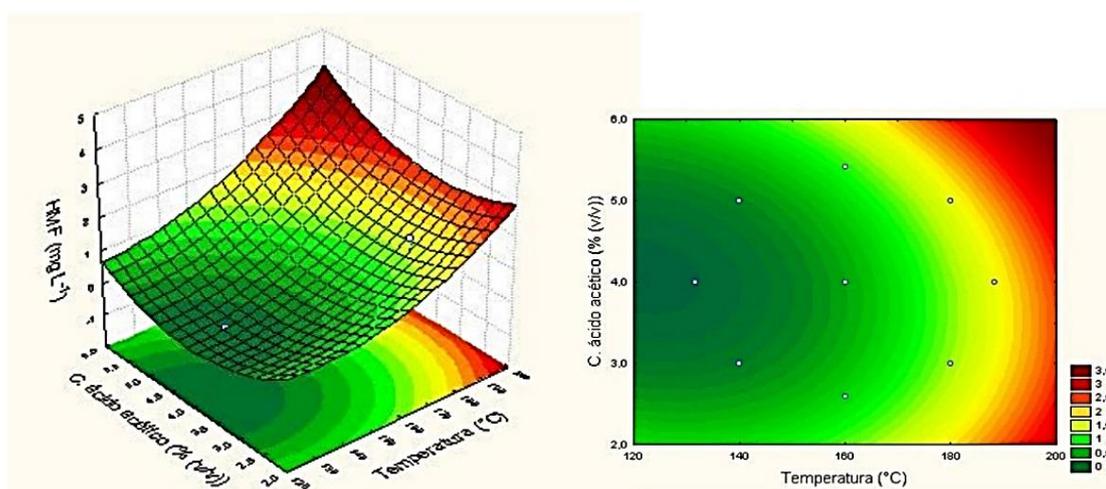


Figura 22 - Gráfico de superfície de resposta e contorno para hidroximetilfurfural (HMF) em função da temperatura e concentração de ácido acético.

Notou-se que a formação de HMF foi favorecida pela temperatura e pela concentração de ácido acético. De acordo com os gráficos (Figura 22), a condição ideal para minimizar a formação de HMF é na temperatura: 132 °C e 4,0 % v/v de ácido acético. Uma reação de hidrólise foi realizada a 200 °C e 6,0 % v/v de ácido acético, com a utilização do modelo para prever a resposta e comparação com o valor real.

5.1.3.5 Otimização simultânea pelo uso da função de *Desejabilidade*

A Figura 23 mostra os valores dos pontos ótimos obtidos com a aplicação da função *Desejabilidade* para as 3 variáveis resposta (Açúcares totais, HMF e furfural).

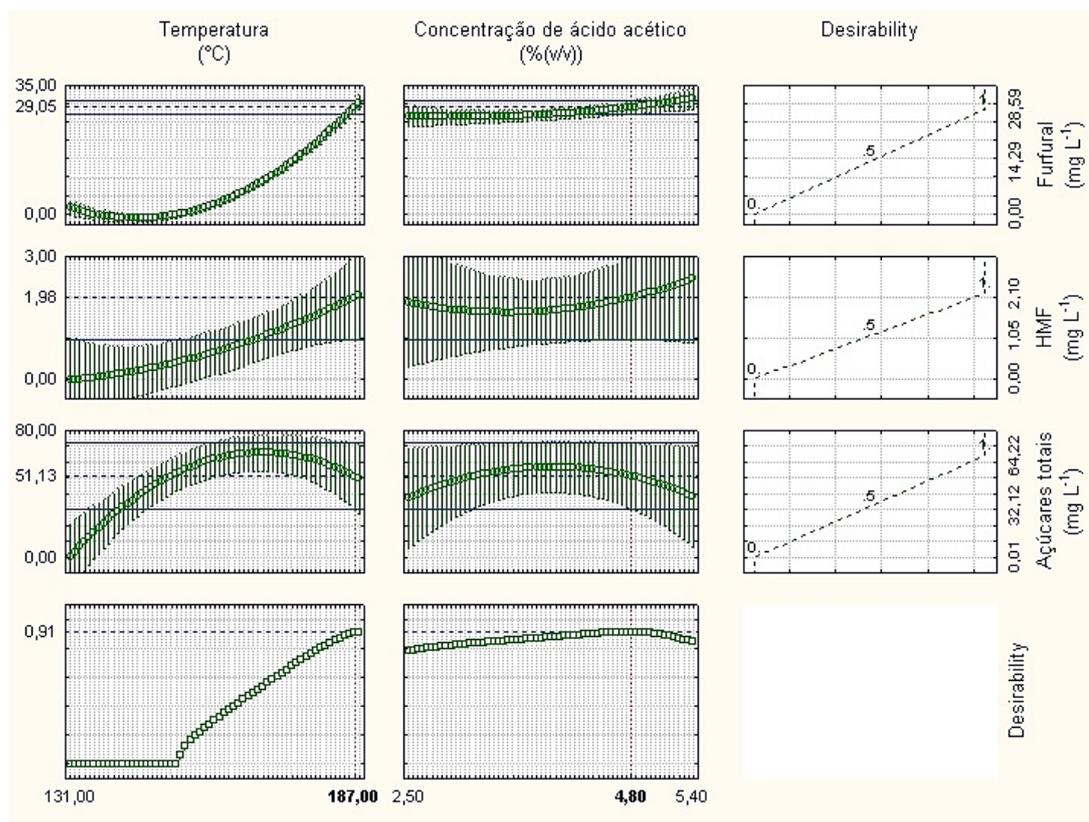


Figura 23 - Gráfico estatístico da função *Desejabilidade* para a otimização simultânea.

Os resultados otimizados obtidos com a função *Desejabilidade* (Figura 23) foram: açúcares totais: 52,13 mg L⁻¹, Furfural: 29,05 mg L⁻¹ e hidroximetilfurfural: 1,98 mg L⁻¹. A condição operacional que levou ao ótimo de todas as respostas foi: temperatura de 187,0 °C e 4,9 % v/v de ácido acético.

A função *Desejabilidade* global (0,91) ficou próxima de 1, o que indica que as configurações parecem alcançar resultados favoráveis para todas as respostas como um todo. Se o objetivo for minimizar ou maximizar os produtos de degradação (furfural e hidroximetilfurfural), pode-se ajustar as configurações usando um gráfico de otimização para obter a *Desejabilidade* individual de acordo com o objetivo do pesquisador (CALADO e MONTGOMERY, 2003). A condição otimizada obtida pela função foi reproduzida, e as fração sólida e líquida caracterizadas.

5.1.3.6 Validação dos Modelos

A Tabela 20 apresenta o valores observados e preditos para as condições otimizadas de perda de massa, açúcares totais, furfural/HMF e otimização simultânea.

Tabela 20 - Condições de pré-tratamento otimizadas para perda de massa, açúcares totais, furfural/HMF e otimização simultânea.

	T (°C)	CA (% v/v)	Perda massa (%)		Açúcares totais (mg L ⁻¹)		Furfural (mg L ⁻¹)		HMF (mg L ⁻¹)	
			Pred.	Obs.	Pred.	Obs.	Pred.	Obs.	Pred.	Obs.
BFP1	171	4,3			69,25	67,06 ¹				
BFP2	187	4,9			51,13	49,71 ²	29,05	27,90 ³	1,98	1,85 ⁴
BFP3	190	4,4	65,90	68,90 ⁵						
BFP4	200	6,0					39,63	42,40 ⁶	2,98	2,44 ⁷

Erro¹: 3,16 %; erro²: 2,77 %; erro³: 3,95 %; erro⁴: 6,56 %; erro⁵: 4,55 %; erro⁶: 6,98%; erro⁷: 18,12%.

Tendo em vista que, o furfural e hidroximetilfurfural são produtos de interesse industrial foi realizado um ensaio a 200 °C e 6,0% v/v de ácido acético. Para fins de comparação, o modelo foi usado para calcular o valor predito. Observou-se pela análise da Tabela 20, que os valores de perda de massa, açúcares totais e furfural ficaram próximos dos valores preditos, com resultados de desvios menores do que 7%. Já a concentração de HMF (2,44 mg L⁻¹) obtida no pré-tratamento (BFP4) ficou muito abaixo do valor predito (2,98 mg L⁻¹), essa diferença correspondeu a um erro de 18%. Os resultados de açúcares totais (49,71 mg L⁻¹) e furfural (27,90 mg L⁻¹) e HMF (1,98 mg L⁻¹) obtidos para a otimização simultânea estão coerentes com os valores preditos de 51,13 mg L⁻¹, 29,05 mg L⁻¹ e 1,85 mg L⁻¹, respectivamente.

5.2 Caracterização do BFP “in natura” e após pré-tratamento

5.2.1 Caracterização granulométrica do bagaço do fruto da palma de óleo

Os resultados referentes à análise granulométrica do bagaço do fruto da palma de óleo estão apresentados na Figura 24.

Observou-se que o BFP “in natura” apresentou granulometria que variou de 0,18 mm a 0,85 mm, sendo que 95 % do material ficaram retidos nas peneiras de 0,50 mm e 0,25 mm. De acordo com Honorato, Gebien e Lima (2013) o tamanho da partícula possui influência significativa na deslignificação da biomassa, quanto menor o tamanho, melhor a deslignificação e maior é a perda da holocelulose (celulose+hemicelulose). Alterações na estrutura do material em virtude da redução do tamanho da partícula, promovem o aumento da superfície de contato, redução da cristalinidade (MOOD et al., 2013) e a consequente melhora na eficiência do pré-tratamento. Levando em consideração o tamanho do material e o rendimento, o material de 0,25 mm foi utilizado nos pré-tratamentos.

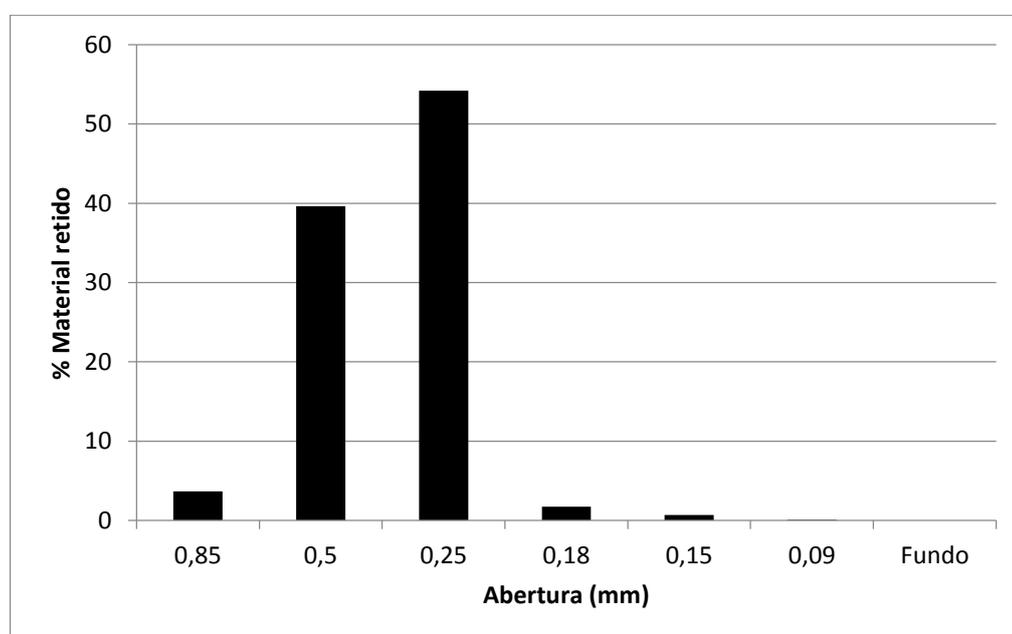


Figura 24 - Distribuição granulométrica do BFP “in natura”.

5.2.2 Composição química do bagaço do fruto da palma de óleo “in natura” (BFP) e pré-tratados (BFP1, BFP2, BFP3, BFP4)

A Tabela 21 apresenta a composição química do resíduo de palma “in natura” e dos ensaios otimizados para a perda de massa, concentração de açúcares totais, otimização simultânea e o ensaio realizado a 200 °C e ácido acético 6,0 % v/v.

Tabela 21 - Umidade, cinzas extrativos e composição química do BFP “in natura” e após o pré-tratamento (%).

Componente	BFP	BFP1	BFP2	BFP3	BFP4
Celulose	14,3±0,40	33,9±0,61	40,2±1,7	34,1±1,80	38,7±2,3
Hemicelulose	18,7±0,10	13,6±1,09	11,9±2,2	14,3±0,28	10,3±1,3
Lignina Total	26,8±0,01	33,7±0,99	41,9±1,6	38,7±0,22	44,6±1,5
Extrativos	30,7±0,09	4,9±0,08	3,3±0,89	4,6±0,02	2,6±0,80
Teor de cinzas	5,3±0,03	2,8±0,18	3,2±0,08	3,3±0,09	3,5±0,25
Umidade	3,8±0,32	5,5±0,35	4,5±0,23	4,7±0,67	3,4±0,12
Total	99,6	98,8	105,0	99,7	103,1

O resultado de umidade obtido para o BFP foi de 3,8%, valor esse adequado para sua utilização como combustível sólido (FURTADO et al., 2012). Após o pré-tratamento, observou-se que a umidade variou entre 3,4 a 5,5%, essa oscilação pode ser atribuída as condições de armazenamento do BFP.

O teor de cinzas (5,29%), ficou dentro da faixa relatada pela literatura 3,3-10,5% (UEMURA et al., 2011, LAL et al., 2013; NA et al., 2013). Após o pré-tratamento o teor de cinzas sofreu uma redução em todos os ensaios. O ensaio otimizado para açúcares totais (BFP1) foi o que obteve o menor valor (2,8%). Redução nos teores de cinzas podem ser atribuídos a remoção das cinzas extraíveis, que são materiais inorgânicos que aderem a biomassa e podem ser facilmente extraídos durante o pré-tratamento (KARIMI e TAHERZADEH, 2016). De acordo com Protásio et al. (2011) materiais minerais não participam do processo de combustão, entretanto são contabilizados na massa do combustível submetido ao processo de queima.

O teor de extrativos ficou acima do esperado para resíduos agrícolas e florestais (até 25%) (SHARMA, PAREEK e ZHANG, 2015). O alto teor de extrativo pode ser atribuído à presença de óleo oriundo da amêndoa. A Figura 25 apresenta os principais ácidos graxos encontrados na fração extrativa do BFP (análise por cromatografia gasosa). Os ensaios otimizados foram eficientes para remoção dos compostos presentes na fração extrativa, obtendo-se valores de até 90% de solubilização (BFP4). Esta solubilização se deve à remoção de lipídios, açúcares não estruturais, resinas ácidas, terpenos e substâncias fenólicas (KARIMI e TAHERZADEH, 2016) que podem estar presentes no material. Rocha et al., (2011) relata que removeu 100% da fração extrativa do bagaço de cana, através do pré-tratamento com solução de ácido acético/sulfúrico. Esses compostos mencionados são valiosos e podem ser direcionado para a indústria química (DONATE, 2014).

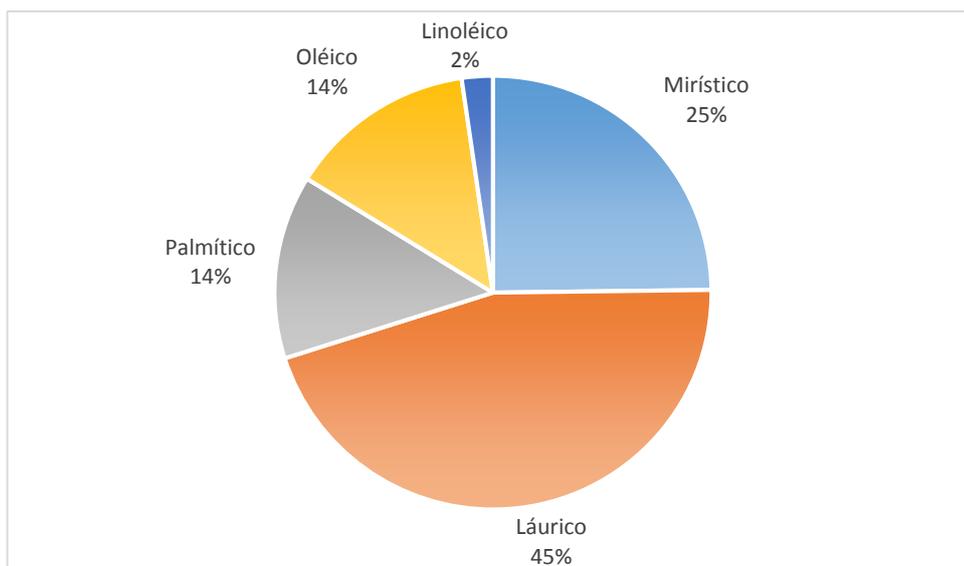


Figura 25 - Ácidos graxos presentes na fração extrativa do BFP.

O teor de lignina do BFP (27,5%) corrobora com resultados obtidos anteriormente 20,5-33,1% (NORDIN et al, 2013; COSTA et al., 2013). Após o pré-tratamento houve um aumento significativo nos teores de lignina em todos os ensaios (BFP1, BFP2, BFP3 E BFP4). O aumento nos teores de lignina pode ser atribuído à despolimerização das estruturas celulósica, hemicelulósica e remoção dos compostos da fração extrativa durante o pré-tratamento. Segundo Santos et al. (2012), o pré-tratamento com ácido diluído, possui baixa efetividade na hidrólise da lignina.

Os teores de celulose (14,3%) e hemicelulose (18,7%) ficaram abaixo dos valores reportados anteriormente (celulose: 21,4-42,8% e hemicelulose: 21,7-33,1%) (NORDIN et al, 2013; COSTA et al., 2013). As variações na composição química da biomassa podem ser atribuídos a uma série de fatores, tais como: tipos de material lignocelulósico, idade da planta, posição do disco no sentido longitudinal que foi retirado a amostra e manejo durante o crescimento (SANTOS, COLODETTE e QUEIROZ, 2013; SILVA, 2005; CARVALHO et al., 2009).

Após o pré-tratamento os teores de celulose aumentaram significativamente em relação ao material "in natura", O BFP2 apresentou o maior teor de celulose 40,2%. O aumento no teor de celulose já era esperado, pois a literatura relata que o pré-tratamento com ácidos diluído não possui efeito significativo na hidrólise da celulose (ZHENG et al., 2014; SAMIR et al., 2005). Materiais com alto teor de celulose podem ser submetidos a uma hidrólise enzimática, seguida de fermentação alcoólica (etanol 2G).

O pré-tratamento do bagaço do fruto da palma de óleo ocasionou reduções nos teores de hemicelulose em todos os materiais, sendo mais expressivo no BFP4. Essa redução pode ser atribuída à hidrólise das hemiceluloses em açúcares e produtos de degradação. A Figura 26 apresenta as conversões calculadas com base nos açúcares dos hidrolisados e pela redução do teor de hemicelulose no sólido. Os resultados obtidos ficaram bem próximos, mostrando coerência nos resultados.

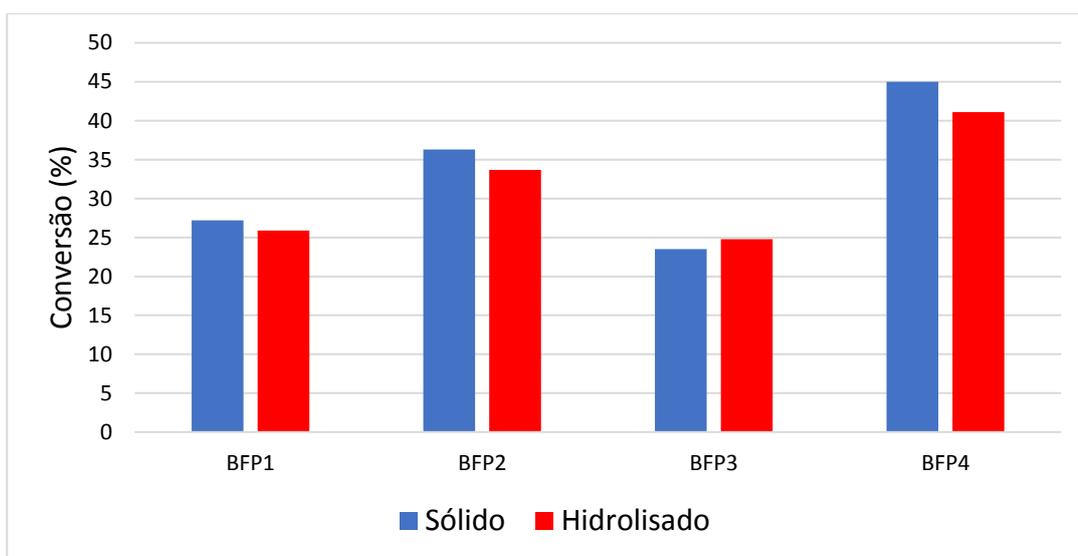


Figura 26 – Conversões com base no sólido e nos produtos presentes no hidrolisado para BFP1, BFP2, BFP3 e BFP4.

5.2.3 Análise elementar(CHNS) e Poder Calorífico Superior (PCS)

Os resultados da análise elementar e poder calorífico superior estão expressos na Tabela 22.

Tabela 22 -Análise elementar e poder calorífico superior (PCS) estimado para BFP “in natura” e após pré-tratamento.

	C					PCS kcal kg ⁻¹
	C	H	N	S	O	
BFP	50,00	7,54	1,38	0,99	38,63	5251,7
BFP1	50,81	6,74	0,84	0,90	40,71	4917,9
BFP2	54,55	6,39	0,62	0,90	37,54	5115,5
BFP3	52,29	6,62	0,68	0,91	39,50	4999,5
BFP4	65,54	8,09	0,56	1,11	24,70	6126,0

O BFP é constituído principalmente por carbono e oxigênio, estando em conformidade com o esperado para biomassas lignocelulósicas (BASU, 2010). O teor de carbono e hidrogênio do presente trabalho (C: 50,0%; H: 7,54%) mostrou ser superior aos resultados reportados anteriormente (C: 46,91-48,02%; H: 5,44-5,89%) (UEMURA et al., 2011, LAL et al., 2013; NA et al., 2013).

Os teores de oxigênio (38,63%), nitrogênio (1,38%) e enxofre (0,99%), ficaram dentro da faixa relatada para o bagaço da palma (UEMURA et al., 2011, LAL et al., 2013; NA et al., 2013). Variações nos teores de C, H, N, S e O é comum, podendo ser atribuídas ao manejo durante o crescimento, idade da planta, armazenamento e condições de cultivo (MOOD et al., 2013; MACEDO, ROUSSET e VALE, 2014).

Os teores de C, H, N, S e O (Tabela 22) variaram de acordo com a condição do pré-tratamento. O ensaio realizado a 200 °C e 6,0 % v/v apresentou um aumento significativo nos teores de C (65,54%), H (8,09%). O aumento nos teores de C e H contribuíram para o aumento do poder calorífico superior que passou de 5251,7 kcal kg⁻¹ biomassa “in natura” para 6126,0 kcal kg⁻¹ na condição realizada a 200 °C.

O poder calorífico superior do resíduo “in natura” (5.251,7 kcal kg⁻¹) e pré-tratado foi superior aos relatados para o bagaço da palma. Diferenças no PCS podem ser atribuídos a variações na composição elementar das biomassas lignocelulósicas que pode ser decorrente da presença de ácidos graxos. O PCS do BFP quando comparado com o de outras espécies, mostrou-se ser satisfatório (Tabela 23), o que pode viabilizar sua utilização como fonte de energia (co-geração) em substituição aos combustíveis oriundos do petróleo.

Tabela 23 - Valores médios de poder calorífico superior (PCS) para resíduos lignocelulósicos.

Resíduos lignocelulósicos	PCS (Kcal/Kg)	Referências
Resíduo da extração do óleo de palma	5.251,7	Presente estudo
Casca de arroz	3.863,8	
Bagaço de cana-de-açúcar	4.511,8	
Maravalhas de eucalipto	4.572,2	Protásio et al (2011).
Polpa celulósica de bambu	4.192,4	
Colheita do milho	4.515,4	
Serragem de madeira	4.435,0	Paula et al (2011).

5.2.4 Difração de raio-X (DRX)

As intensidades dos picos cristalinos e do halo amorfo do BFP "in natura" e pré-tratados foram obtidas através dos difratogramas da Figura 27. O BFP apresentou pico característico de celulose do tipo I (celulose nativa) onde os ângulos de difração estão situados próximos a 2θ : $22,5^\circ$, $16,6^\circ$ e $34,7^\circ$ (FORD et al., 2010). O índice de cristalinidade calculado para o BFP foi de 42,41%, valor próximo aos encontrados por Zakaria et al. (2014) (38,1%) e Souza et al. (2013) (38,5%). Após o pré-tratamento houve um leve deslocamento dos picos situados próximo a 2θ : $22,5^\circ$, que podem ser atribuídos a alterações na matriz lignocelulósica. Picos situados entre $2\theta=25-45^\circ$ são referentes a substâncias inorgânicas (cinzas) ou outros possíveis contaminantes (GUIMARÃES et al., 2009).

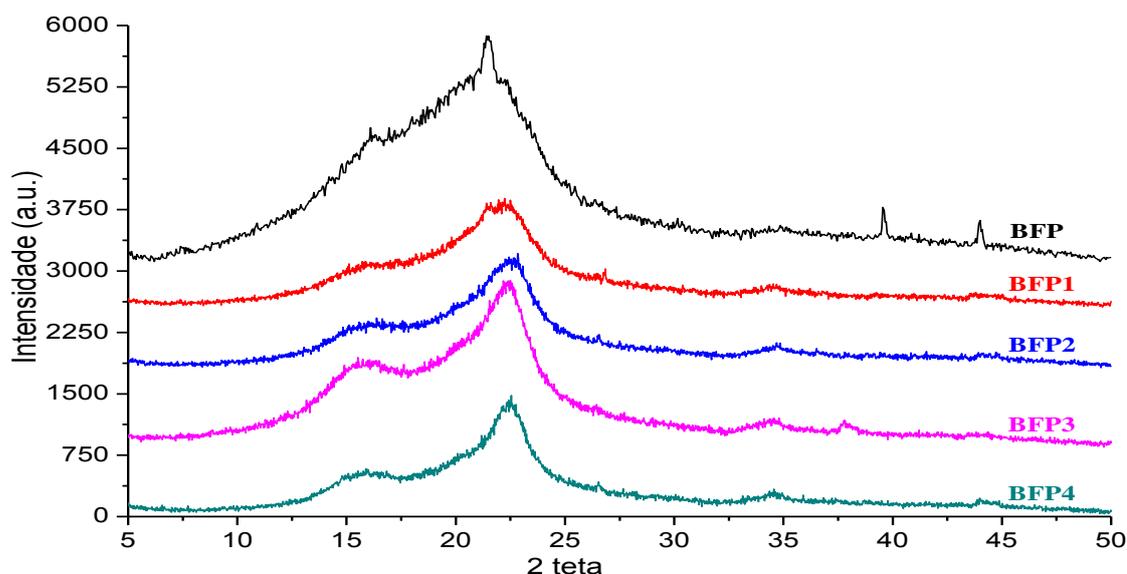


Figura 27 - Difratogramas de raios-X do BFP, BFP1, BFP2, BFP3 e BFP4.

Alguns estudos têm mostrado que o índice de cristalinidade dos materiais lignocelulósicos aumenta após as etapas de pré-tratamento e deslignificação, justificado pela remoção das hemiceluloses e lignina, as quais são estruturas amorfas (ZHAO et al., 2008; XU et al., 2013; HERNÁNDEZ- JAIMES et al., 2013; JOHAR et al., 2012). A Tabela 24 apresenta os índices de cristalinidade do BFP "in natura" e após o pré- tratamento.

Tabela 24 - Índice de cristalinidade do resíduo de palma de óleo “in natura” e após as etapas de pré-tratamento.

Material	Temperatura (°C)	CA (% v/v)	ICr (%)
BFP	-	-	42,41
BFP1	172	4,4	60,58
BFP2	187	4,9	65,45
BFP3	190	4,4	62,03
BFP4	200	6,0	71,80

As diferentes condições de pré-tratamentos aplicados ao BFP (Tabela 24), proporcionaram um aumento no índice de cristalinidade de 42,41% (“in natura”) para 60,58; 65,45; 62,03 e 71,80 % para os BFP1, BFP2, BFP3 e BFP4, respectivamente. De acordo com Menon e Rao (2012) a cristalinidade de um material é um dos principais problemas no aperfeiçoamento de tecnologias viáveis empregadas à biodegradação da celulose. Ainda segundo o autor, grande parte da celulose presente na natureza, não é adequada para bioconversão, a menos que sejam realizados procedimentos economicamente viáveis (pré- tratamento) que tornem a estrutura mais acessível aos processos de bioconversão.

5.2.5 Área superficial BET

Os resultados de área superficial (BET) estão expressos na Tabela 25.

Tabela 25 - Área específica da biomassa “in natura” e pré-tratadas (condições otimizadas).

Material	Área Superficial Específica BET(m ² /g)
BFP	0,04
BFP1	4,44
BFP2	4,47
BFP3	8,29
BFP4	5,06

Observou-se que o pré-tratamento promoveu um aumento significativo da área superficial específica em todos os ensaios, BFP1: 4,44 m²/g, BFP2: 4,47 m²/g, BFP3: 8,29 m²/g, e BFP4:5,06 m²/g. Os resultados mostraram um aumento máximo em 200 vezes, em relação ao BFP (0,04 m²/g). O aumento da área superficial pode ser atribuído a solubilização das estruturas hemicelulósicas pelo pré-tratamento empregado. Vários autores relatam que os efeitos

provocados pelo pré-tratamento com ácido diluído, podem incluir alterações na estrutura lignocelulósica, e consequente aumento da área superficial específica (ZHENG et al., 2014; RAVINDRAN e JAISWAL, 2016; SIRIPONG et al., 2016). A área superficial é um fator desejável, pois favorece uma posterior hidrólise, que pode ser química ou biológica (enzimática) (RAVINDRAN e JAISWAL, 2016).

5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito útil na investigação de fibras lignocelulósicas. Essa ferramenta é capaz de fornecer informações morfológicas e topográficas necessárias para analisar a superfície desses materiais. No presente trabalho, a técnica foi aplicada para verificar mudanças estruturais visíveis na superfície do BFP, causadas pela ação química do pré-tratamento. A Figura 28 apresenta as imagens de MEV para o BFP “in natura” e pré-tratado.

Após o pré-tratamento (Figuras 28B, 28C, 28D e 28E) as fibras apresentaram mudanças acentuadas na superfície da biomassa (erosão superficial), o que contribuiu para aumentar a área superficial específica. Isso é evidenciado nos resultados da Tabela 25.

O pré-tratamento realizado a 200 °C e ácido acético 6,0 % v/v (Figura 28D), causou uma alteração mais importante na estrutura do BFP, evidenciado por pequenas partículas dispersas na superfície do material. A Figura 28E mostrou a presença de corpos de sílica incorporados na superfície das fibras da biomassa que foi submetida ao pré-tratamento a 187 °C e ácido acético 4,8 % v/v, as estruturas são semelhantes as encontradas por Nor, Mustaphal e Hassan (2016). Ainda segundo os autores, as partículas de sílica (dióxido de sílica) são os minerais mais comuns encontrados nas superfícies de plantas lenhosas. Sua formação ocorre quando os minerais do solo aderem à superfície das plantas durante seu crescimento.

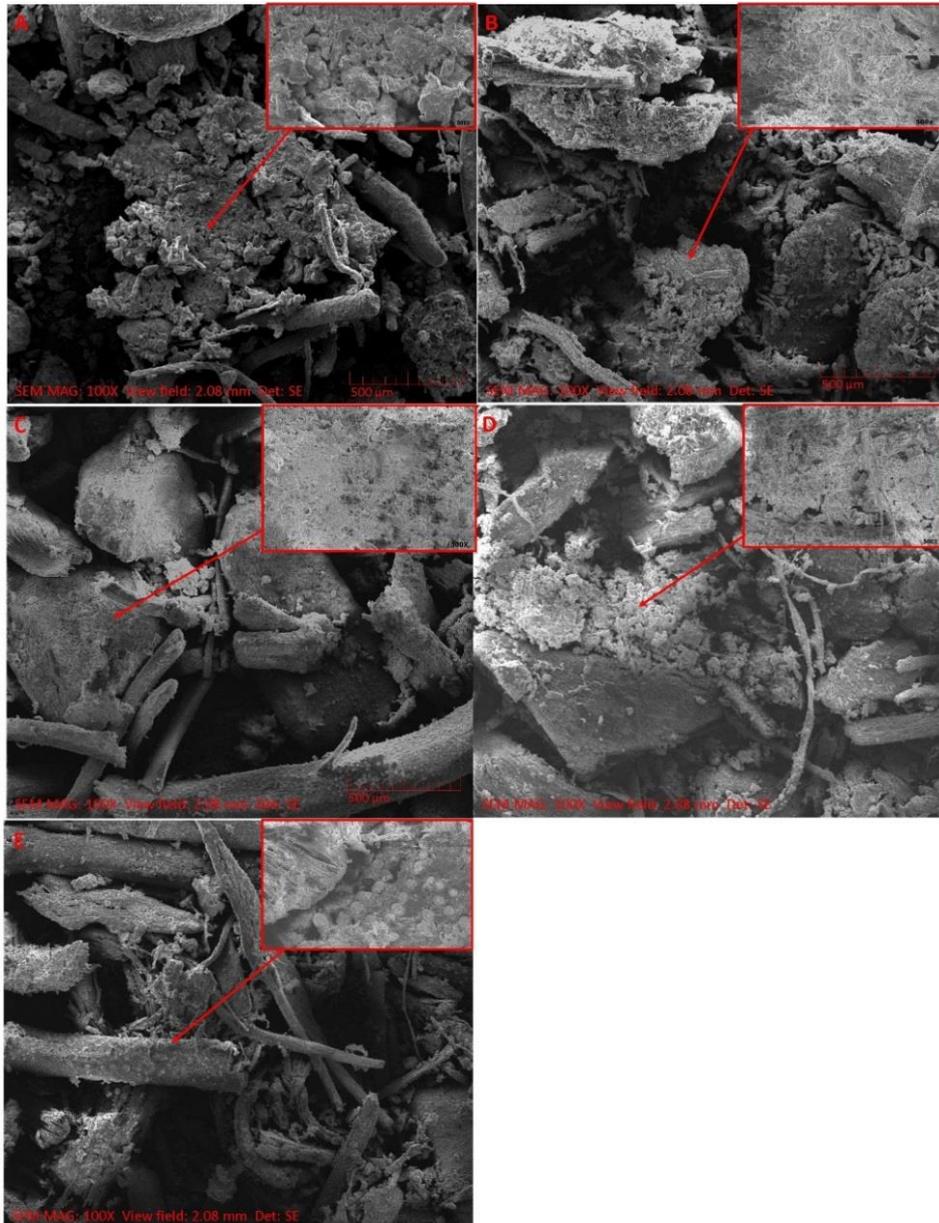


Figura 28 - MEV dos resíduos “in natura” (A) e pré- tratados: 190 °C e AcOH 4,4 % (B); 172 °C e AcOH 4,3 % (C); 200 °C e AcOH 6,0 % (D) e 187 °C e AcOH 4,8 % (E).

5.2.7 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 29 para o bagaço “in natura” e pré-tratados, apresentam um perfil de decomposição característico para essa biomassa.

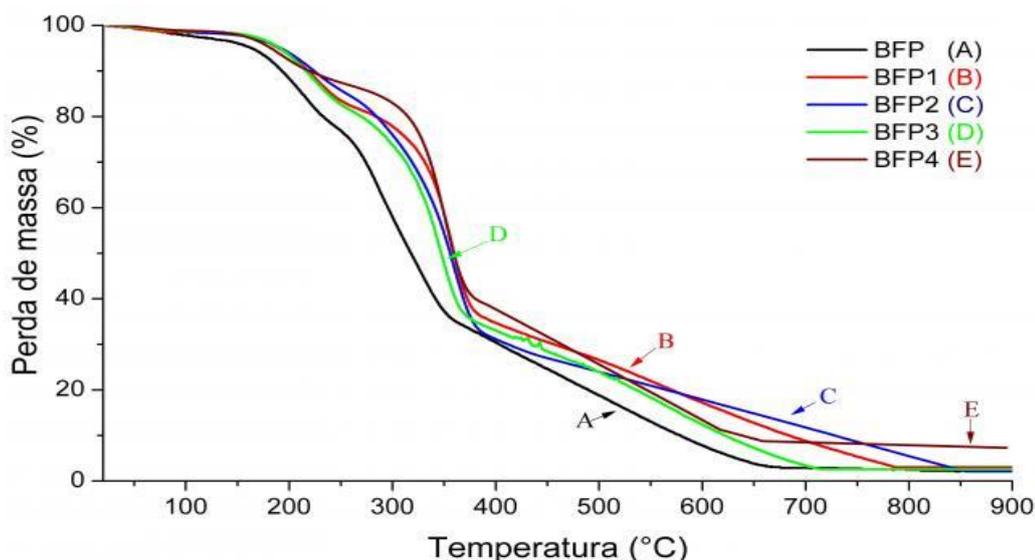


Figura 29 – Curvas termogravimétricas de BFP, BFP1, BFP2, BFP3, BFP4.

Observou-se que todas as amostras apresentaram quatro estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio, referente à perda de água (<150 °C), o segundo e terceiro, ocorre em faixas de degradação entre 140-240 °C e 240-350 °C respectivamente, sendo o primeiro atribuído a decomposição da hemicelulose e o segundo a degradação de parte da celulose (FENGEL e WEGENER, 1989; ALVES et al., 2009).

Acima de 350 °C, os materiais seguem com uma perda de massa contínua e lenta, associada possivelmente à degradação da celulose residual e da lignina (GUIMARÃES et al., 2009; VELDEN et al., 2010; PEREIRA et al., 2013). O pré-tratamento provocou alterações na estrutura do BFP, conferindo-a uma maior estabilidade térmica, que podem ser evidenciados por alterações nas temperaturas de decomposição dos estágios 2, 3 e 4, apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 - Faixas de decomposição térmica com suas respectivas perdas de massas para o BFP “in natura” e após pré-tratamento.

	Estágio 1°		Estágio 2°		Estágio 3°		Estágio 4°		RF
	FD	PM	FD	PM	FD	PM	FD	PM	
BFP	<145	3,4	145-250	20,2	250-350	41,4	>350	33,0	2,0
BFP1	<150	2,3	150-260	17,3	260-370	43,9	>370	34,0	3,0
BFP2	<150	2,7	150-260	12,5	260-370	49,5	>370	31,1	4,2
BFP3	<150	2,2	150-265	17,6	265-370	44,1	>370	33,5	2,6
BFP4	<150	2,5	150-270	11,0	270-370	46,4	>370	33,1	7,2

FD: Faixa de decomposição térmica (°C); PM: perda de massa (%); RF: Resíduo final (%).

A resistência adquirida pelo material pode estar associada à despolimerização das estruturas hemicelulósicas, e remoção de compostos de cadeia curta presentes na fração extrativa do material, restando apenas as estruturas mais estáveis termicamente, como celulose cristalina e lignina.

5.3 Estudo cinético da hidrólise da fração hemicelulósica

As Figuras 30 a 32 apresentam os perfis de formação de xilose, arabinose e furfural em função do tempo em diferentes temperaturas. Observou-se que o aumento do tempo e temperatura favoreceram a conversão da fração hemicelulósica em açúcares (xilose e arabinose). Segundo Ogeda e Petri (2010), os açúcares C₅ (xilose, arabinose) são provenientes da hidrólise das estruturas hemicelulósicas. Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: Temperatura: 130 – 160 °C; Concentração de ácido acético: 4,3 % v/v; Razão sólido/líquido: 4 mg L⁻¹; Tempo: 10 – 270 min.

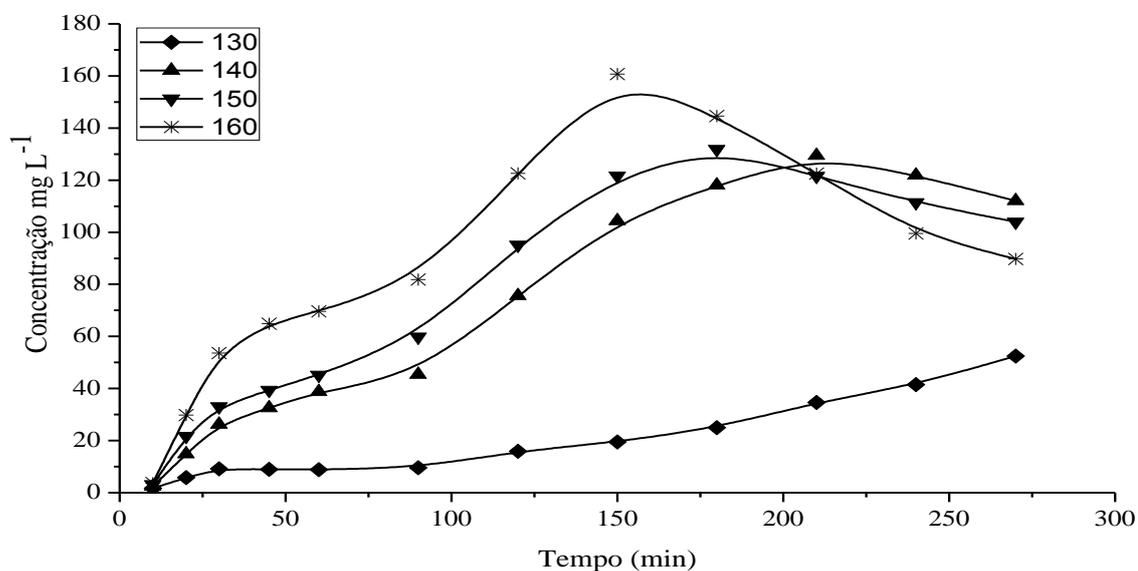


Figura 30 - Variação da concentração de xilose presente no hidrolisado após o pré-tratamento do resíduo de palma em diferentes tempos de reação.

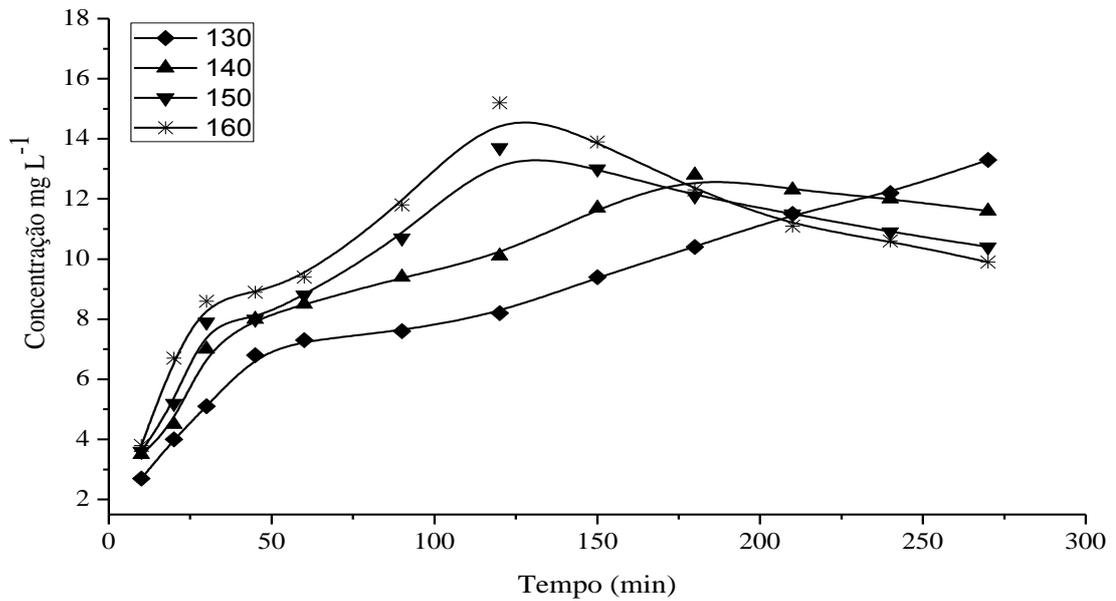


Figura 31 - Variação da concentração de arabinose presente no hidrolisado após o pré-tratamento do resíduo de palma em diferentes tempos de reação.

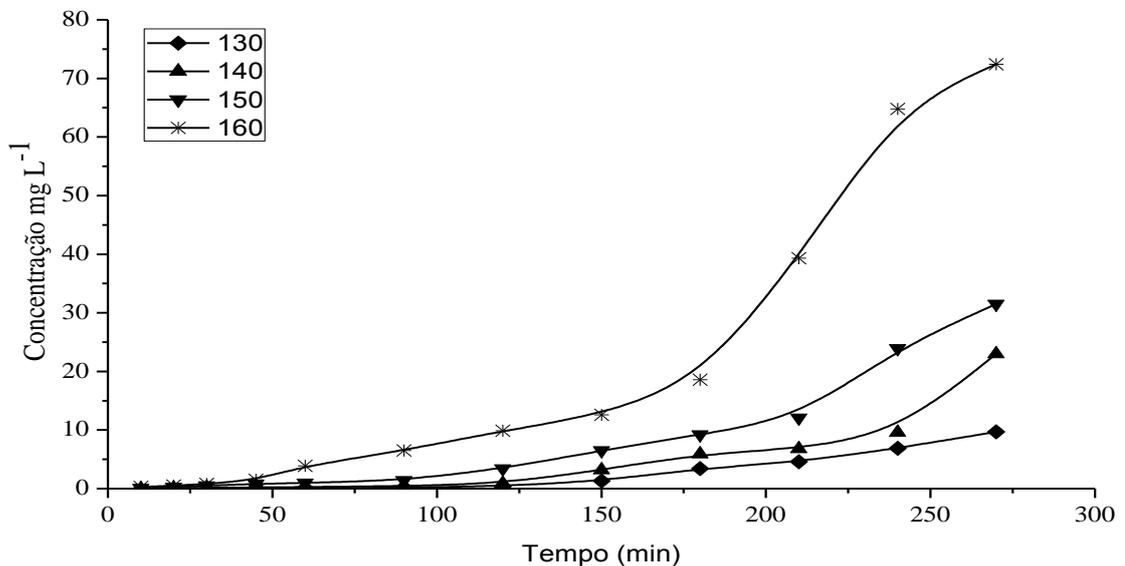


Figura 32 - Variação da concentração de furfural presente no hidrolisado após o pré-tratamento do resíduo de palma em diferentes tempos de reação.

A formação de xilose e arabinose é concomitante a formação de furfural. O melhor resultado para obtenção de xilose foi obtido na temperatura de 160 °C e tempo de reação de 150 min, resultando em 160,7 mg L⁻¹ de xilose. Arabinose foi encontrada em baixas concentrações, com o melhor resultado (15,2 mg L⁻¹) obtido a 160 °C com tempo de reação de

120 min. Tempos de reações acima de 150 min, e temperatura de 160 °C, favorecem a degradação de xilose em furfural, evidenciado pela redução da concentração do açúcar e aumento da concentração de furfural. Ao contrário da xilose, arabinose começa a ser convertida em furfural a partir de 120 min (160 °C). A concentração máxima de furfural (72,4 mg L⁻¹) foi obtida a 160 °C e 270 min. Os aumentos do tempo e da temperatura contribuíram para degradação dos açúcares em furfural, corroborando com relatados por Chiaramonti et al. (2012), Zhao et al. (2014a), Zhu et al. (2015), Jain, et al. (2015).

Segundo Zhao et al. (2014a) o pré-tratamento da biomassa com ácidos orgânicos diluído a altas temperaturas, contribui para a hidrólise das estruturas hemicelulósicas, e, dependendo da condição reacional a estrutura celulósica pode ser hidrolisada. Os açúcares (xilose e arabinose) obtidos, podem ainda ser convertidos concomitantemente em produtos químicos, tais como o furfural e hidroximetilfurfural. Sendo o furfural uma molécula versátil, com alto valor agregado, sua exploração pode ser interessante para agregar valor à cadeia produtiva do dendê (CORMA et al., 2007; CHHEDA et al., 2007; YAN, et al., 2014a; GALLEZOT, 2012; XIANG e RUNGE, 2014).

Observou-se que a hidrólise é sensível a temperatura e ao tempo de reação. O tempo para obtenção da concentração máxima de xilose foi influenciado pela temperatura, diminuindo na medida em que há um acréscimo na temperatura. Nas temperaturas de 130, 140, 150 e 160 °C os tempos para alcançar a maior concentração de xilose foram 270, 210, 180 e 150 min, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado para a concentração de arabinose. Em ambos os experimentos, observou-se que a medida que ocorreu a formação de xilose e arabinose, houve concomitante formação dos produtos de decomposição (furfural), sendo esta mais intenso a partir de 120 min de reação.

5.3.1 Parâmetros cinéticos da hidrólise da fração hemicelulósica

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos, constante de velocidade de reação (k) e energia de ativação (E_a), da reação de hidrólise do resíduo de extração do óleo de palma foram utilizados os resultados de xilose e arabinose presentes no hidrolisado após as reações realizadas a 130, 140, 150 e 160°C. C_{x0} foi considerando como a hidrólise completa de 1 g de resíduo, onde ocorreu a liberação máxima de 484 mg L⁻¹ de xilose e 529 mg L⁻¹ de arabinose. Considerando que a reação de hidrólise do resíduo da extração do óleo de palma catalisada pelo ácido acético seja uma reação pseudohomogênea, irreversível e de primeira ordem, com respeito aos reagentes e aos produtos formados em cada passo da reação, utilizou-se a equação modelada

para esse tipo de reação. As constantes de velocidades (k), foram obtidas a partir da inclinação da reta do gráfico de $-\ln\left(\frac{C_x}{C_{x0}}\right)$ versus tempo (t), nas temperaturas de 403, 413, 423 e 433 K, a partir da equação 36.

$$-\ln \frac{C_x}{C_{x0}} = kt \quad (36)$$

Onde:

C_x = concentração de xilose que está desaparecendo, g L⁻¹;

C_{x0} = Concentração máxima de xilose e arabinose após hidrólise total, g L⁻¹;

k = constante de velocidade da reação, min⁻¹;

t = tempo de reação, min.

A Tabela 27 apresenta os parâmetros cinéticos (constantes de velocidade e energia de ativação) para obtenção de xilose e arabinose através do pré-tratamento do resíduo de palma com solução aquosa de ácido acético.

Tabela 27 - Parâmetros cinéticos para a formação de xilose a partir da hidrólise do resíduo de palma com solução aquosa de ácido acético.

Temp. (°C)	[AcOH] (% v/v)	Tempo (min)	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²	Ea ₁ (kJ mol ⁻¹)
Xilose						
130	4,3	0-270	1,2 x 10 ⁻³	0,0	97,0	
140	4,3	0-270	3,9 x 10 ⁻³	0,0	99,6	102,1
150	4,3	0-270	5,3 x 10 ⁻³	2,5 x 10 ⁻³	97,5	
160	4,3	0-270	11,3 x 10 ⁻³	5,5 x 10 ⁻³	99,4	
Arabinose						
130	4,3	0-270	1,0 x 10 ⁻⁴	0,0	97,8	
140	4,3	0-270	2,0 x 10 ⁻⁴	0,5 x 10 ⁻³	98,1	66,4
150	4,3	0-270	3,0 x 10 ⁻⁴	1,8 x 10 ⁻³	98,2	
160	4,3	0-270	4,0 x 10 ⁻⁴	4,2 x 10 ⁻³	99,1	

Observou-se que as constantes de velocidade k₁ e k₂ aumentaram com o aumento da temperatura. A constante de velocidade de formação de xilose (k₁) foi maior que a constante de degradação (k₂), neste caso, altos rendimentos de xilose pode ser alcançados. Reações

conduzidas por um período de tempo maior podem favorecer a formação de xilose. A constante de velocidade de formação de arabinose (k_1) foi menor que a constante de degradação (k_2), neste caso, altos rendimentos de furfural podem ser alcançados. Reações conduzidas por muito tempo e a altas temperaturas, podem favorecer a formação de furfural.

Comportamento similar foi observado por Aguilar et al. (2002), durante estudo cinético da hidrólise de bagaço de cana com ácido sulfúrico diluído. De acordo com o autor a constante de reação observada a 122°C foi 8,41% maior do aquela obtida a 100°C, a constante a 128°C foi 22,39% maior do que a 100°C. Rodríguez-Chong et al. (2004) ao estudar a cinética da hidrólise do bagaço de cana, com ácido nítrico diluído, observou que a constante de velocidade para formação de xilose aumentava na medida que havia um acréscimo na temperatura.

A energia de ativação (E_a) é a energia mínima que os reagentes necessitam para formação dos produtos. Assim, o fator exponencial $e^{-E_a/RT}$ pode ser interpretado como a formação do complexo ativado que tem energia suficiente para promover a reação. Os dados obtidos para este estudo, mostraram que foi necessário uma energia de 102,1 kJ mol⁻¹ para que a fração de xilana presente na hemicelulose (de difícil hidrólise) fosse degradada em xilose. Para arabinose foi necessário uma energia de ativação de 66,4 kJ mol⁻¹ para que a fração de arabinana presente na hemicelulose (de difícil hidrólise) fosse degradada em arabinose.

6 CONCLUSÕES

- Através do Planejamento Composto Central foi possível obter um o modelo adequado para o comportamento das variáveis dependentes (perda de massa, açúcares totais, furfural e hidroximetilfurfural) em relação as variáveis independentes (temperaturas, concentração de ácido acético). Os resultados da condição de otimização simultânea foram satisfatórios, situando-se próximo do valores preditos;
- O pré- tratamento com solução de ácido acético mostrou-se eficiente na redução mássica do material lignocelulósico, na hidrólise das estruturas hemicelulósicas e na diminuição do teor de extrativos;
- Altos valores de temperaturas e concentração de ácido acético, favoreceram a degradação de açúcares C₆ (glicose) e C₅ (xilose arabinose) em hidroximetilfurfural e furfural, respectivamente;
- Após o pré-tratamento o sólido apresentou altos teores de celulose, que podem ser direcionados para outros processos de conversão;
- O pré- tratamento provocou reduções significativas nos índices de cristalinidade do material, tornando a celulose mais susceptível a uma hidrólise enzimática;
- A Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que houve um aumento das irregularidades na superfície da biomassa;
- O Pré-tratamento proporcionou um aumento na estabilidade térmica do material, evidenciado pelas curvas de TGA;
- Para o estudo cinético realizado no reator tipo batelada, os resultados obtidos revelaram a influência acentuada das variáveis temperatura e tempo de reação na hidrólise das hemiceluloses;
- A máxima extração de xilose (160,7 mg L⁻¹) foi obtida a 160 °C após 150 min de reação. A extração máxima de arabinose (15,2 mg L⁻¹) ocorreu a 150 °C após 120 min. Furfural atingiu a concentração máxima em temperaturas 160 °C e tempo de reação de 270 min;
- A análise cinética mostrou que as constantes de velocidade de reação, k, para as reações de hidrólise da xilose e arabinose, aumentaram com o aumento da temperatura. Os valores obtidos para as constantes de formação da xilose a 130, 140, 150 e 160 °C foram de 1,2x10⁻³, 3,9x10⁻³, 5,3x10⁻³e 11,3x10⁻³ min⁻¹, respectivamente, sendo as velocidades de formação maiores que a velocidades de degradação. Já para a arabinose, as constantes foram:

$1,0 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $3,0 \times 10^{-4}$ e $4,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, neste caso as constantes de degradação foram maiores que a de formação;

- O valor obtido para a energia de ativação da reação de formação da xilose foi de $102,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, para arabinose foi de $66,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esses valores correspondem às energias mínimas necessárias para que ocorram as hidrólises das xilanase em xilose e arabinanas em arabinose.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7402: carvão vegetal-determinação granulométrica. Rio de Janeiro, 1982.

AGBOR, V. B. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 6, p. 675-685, nov./dez. 2011.

AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; GANDARIAS, I.; ARIAS, P.L. Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review. **Catalysis Today**, v. 234, p. 42-58, 2014.

AGUILAR, R.; RAMIREZ, J.A.; GARROTE, G.; VAZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 209-318, março 2002.

ALVES, A.; GIERLINGER, N.; MANFRED SCHWANNINGER, M.; JOSÉ RODRIGUES, J. Analytical pyrolysis as a direct method to determine the lignin content in wood part 3: evaluation of species-specific and tissue-specific differences in softwood lignin composition using principal component analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 85, n. 1, p. 30-37, maio 2009.

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, fev. 2010.

ASTM - American Society for Testing and Materials. ASTM D1102 – 84: **Standard Test Method for Ash in Wood**. ASTM International, 2013.

ASTM E 711-87 (Reapproved 1992): **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel By the bomb calorimeter**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1992.

ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. 6th ed., Oxford University Press, 1998.

BALAT, M.; BALAT, H.; CAHIDE, O. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.34, n. 5, p.551-573, out. 2008.

BALS, B.; ROGERS, C.; JIN, M.; BALAN, V.; DALE, B. Evaluation of ammonia fibre expansion (AFEX) pretreatment for enzymatic hydrolysis of switchgrass harvested in different seasons and locations. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 1, jan. 2010.

BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis - Practical design and theory. Burlington: **Academic Press**, 2010.

BEHERA, S.; ARORA, R.; NANDHAGOPAL, N.; KUMAR, S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 91-106, 2014.

BORGES, A. J.; COLLICCHIO, E.; CAMPOS, G. A. A cultura da palma de óleo (*Elaeis guineensis* Jacq.) no Brasil e no mundo: aspectos agrônômicos e tecnológicos - uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 17, n. 27, p. 01-118, jan./jun. 2016.

CALADO V.; MONTGOMERY D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1º ed, editora E-papers. Rio de Janeiro, 2003.

CALEGARI, L.; FOELKEL, C. E. B.; HASELEIN, C. R.; ANDRADE, J. L. S.; SILVEIRA, P.; SANTINI, E. J. Características de Algumas Biomassas Usadas na Geração de Energia no Sul do Brasil. **Biomassa e Energia**. v.2, p. 37-46, 2005.

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

CARRASCO, E.; TROIS-RIVIRRES; ROY, C. Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass * **Wood Science Technology**, v. 26, p. 189-208, 1992.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química nova**, v. 32, n. 8, p. 2191-2195, 2009.

CASTRO, D. O.; FROLLINI, E.; MARINI, J.; RUVOLLO-FILHO, A. Preparação e caracterização de biocompósitos baseados em fibra de Curauá, biopolietileno de alta densidade (BPEAD) e polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL). **Polímeros**, v.23, p.65-73, 2013.

CEN/TS 15104:2005, Solid biofuels – **Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen** – Instrumental methods.

CEN/TS 15289:2006. Solid biofuels - **Determination of total content of sulphur and chlorine** – Instrumental methods.

CHANDEL, A. K.; CHANDRASEKHAR, G.; RADHIKA, K.; RAVINDER, R.; RAVINDRA, P. Review: Bioconversion of pentose sugars into ethanol: A review and future directions. **Biotechnology and Molecular Biology**, v. 6, n. 1, p. 08-20, 2011.

CHHEDA, J. N.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. **Green Chemistry**, v. 9, p. 342-350, Jan. 2007.

CHIARAMONTI, D.; PRUSSI, M.; FERRERO, S.; ORIANI, L.; OTTONELLO, P.; TORRE, P.; CHERCHI, F. Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method. **Biomass and bioenergy**, v. 46, p. 25-35, 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO-CETESB. **Ficha de informação de produto químico**. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20FURFUR%CDLICO>. Acesso em: jan. 2016.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO- CONAB. **Dendeicultura da Bahia**. 2006. Disponível em: <

http://www.conab.gov.br/conabweb/download/sureg/BA/dendeicultura_na_bahia.pdf>.
Acesso em: Jun. de 2015.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2411-2502, 2007.

CORSINO, R. J. **Área agricultável não é sinônimo de desmatamento**, 2013. Acesso em: <<http://www.anapa.com.br/simples/?p=557>>. Acesso em: dez. 2015.

COSTA, A. G.; PINHEIRO, G. C.; PINHEIRO, F. G. C.; SANTOS, A. B.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. Pretreatment strategies to improve anaerobic biodegradability and methane production potential of the palm oil mesocarp fibre. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 158-165, 2013.

DONATE, P. M. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, abr./jun. 2014.

EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C.; RIES, L.; GOMES, F. Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 6, p. 828-835, Jul. 2015.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Wood Chemistry and Biotechnology**. Walter de Gruyter, 2009.

EMBRAPA. Importação e Exportação de Óleo e Palmiste de Dendzeiro no Brasil (2010–2015). (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Amazônia Oriental, Belém, PA, 2016.

EMBRAPA. Projeto quer valorizar a cadeia produtiva do dendê, 2015. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2418358/projeto-quer-valorizar-a-cadeia-produtiva-do-dende>>. Acesso em agosto de 2016.

EMBRAPA-EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Agricultura familiar: Dendê e alimentos plantado lado a lado**. Brasília, 2014. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2006516/dende-e-alimentos-plantados-lado-a-lado>>. Acesso em: ago. 2015.

ESTEGHLALIAN, A., HASHIMOTO, A.G., FENSKE, J.J., PENNER, M.H. Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. **Bioresource Technology**, v.59, p.129-136, 1997.

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood Chemistry ultrastructure Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FEROLDI, M.; CREMONEZ, P. A.; ESTEVAM, A. Dendê: do cultivo da palma à produção de biodiesel. **Revista Monografias Ambientais – REMOA**, v.13, n.5, p. 3800-3808, dez. 2014.

FORD, E. N. J.; MENDON, S. K.; THAMES, S. F.; RAWLINS, J. W. X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 5, 2010.

FUCHS, A. M. S.; FRANÇA, M. N.; PINHEIRO, M. S. F. Guia para normalização de publicações técnico-científicas, editora da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2013.

FURTADO, T. S.; FERREIRA, J. C.; BRAND, M. A.; NEVES, M. D. Correlação entre teor de umidade e eficiência energética de resíduos de *Pinus taeda* em diferentes idades. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 36, n. 3, 2012.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production. **Biofuels**, v. 108, p. 41-65, jul. 2007.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 1538- 1558, 2012.

GARLOCK, R. J., BALAN, V., DALE, B. E., RAMESH PALLAPOLU, V., LEE, Y. Y., KIM, Y., ... WARNER, R. E.,. Comparative material balances around pretreatment technologies for the conversion of switchgrass to soluble sugars. **Bioresource Technology**, 102(24), 11063–11071, 2001.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: John Wiley Interprice, p. 241-298, 1971.

GOMES, F. J. B.; SANTOS, F. A.; COLODETTE, J. L.; DEMUNER, I. F.; BATALHA, L. A. R. Literature Review on Biorefinery Processes Integrated to the Pulp Industry. **Natural Resources**, v. 5, p. 419-432, 2014.

GONÇALVES, A. C. R. **Dendezeiro** (*Elaeis guineenses* Jacq.). In: CASTRO, R. C.; KLUGE, R. A. (Coord.) *Ecofisiologia de culturas extrativas: cana-de-açúcar, seringueira, coqueiro, dendezeiro e oliveira*. Cosmópolis: Stoller do Brasil, 2001, p.95-112.

GONG, G., LIU, D., HUANG, Y. Microwave-assisted organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice straw. **Biosystems Engineering**, v.107, n. 2, p. 67–73, 2010.

GORDOBIL, O.; DELUCIS, R.; EGÜÉS, I.; LABIDI, J. Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 46-53, out. 2015.

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, n. 3, p. 407-415, nov. 2009.

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

HATFIELD, R.; FUKUSHIMA, R. S.; Can lignin be accurately measured? **Crop Science**, v.45, p.832-839, 2005.

HAUPT, M.; LEITHOFF, H.; MEIER, D.; PULS, J.; RICHTER, H. G.; FAIX, O. Heartwood extractives and natural durability of plantation-grown teakwood (*Tectona grandis* L.): a case study. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 61, n. 6, p. 473-474, nov. 2003.

HENDRIKS, A.T.W.M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 10-18, jan. 2009.

HERNÁNDEZ-JAIMES, C.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VERNON-CARTER, E. J.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Plantain starch granules morphology, crystallinity, structure transition, and size evolution upon acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v.95, p. 207– 213, 2013.

HERRERA, A.; TÉLLEZ-LUIS, S.; GONZÁLEZ-CABRIALES, J.J.; RAMÍREZ, J.A.; VÁZQUEZ, M. Effect of the hydrochloric acid concentration on the hydrolysis of sorghum straw at atmospheric pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 103-109, 2004.

HONORATO, L. C.S.; GEBIEN, G.; LIMA, E. A. **Efeitos da granulometria nas características químicas da biomassa de *Eucalyptus benthamii* submetida ao pré-tratamento alcalino**. Evento de Iniciação Científica da Embrapa Florestas, Colombo-PR, julho de 2013. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/96579/1/Efeitos-da-granulometria-nas-caracteristicas-quimicas-da-biomassa-de-Eucalyptus-benthamii-submetida-ao-pre-tratamento-alcalino.pdf>>. Acesso em: jul. 2015.

HUANG, C.;HAN, L.; YANG, Z.;LIU, X. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. **Waste Management**, v. 29, n. 6, p. 1793-1797, 2009.

JAIN, A.; JONNALAGADDA, S. C.; RAMANUJACHARY, K. V.; MUGWERU, A. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural to furan-2,5-dicarboxylic acid over spinel mixed metal oxide catalyst. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 179-182, jan. 2015.

JOHAR, N.; AHMADA, I.; DUFRESNEC, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 93–99, 2012.

KARIMI, K.; TAHERZADEH, M. J. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 1008–1018, 2016.

KARUNANITHY, C.; MUTHUKUMARAPPAN, K. Influence of Extruder Temperature and Screw Speed on Pretreatment of Corn Stover while Varying Enzymes and Their Ratios. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 162, n. 1, p. 264-279, set. 2010.

KOOTSTRA, A. M. J.; BEEFTINK, H. H.; SCOTT, E. L.; SANDERS, J. P. M. Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw. **Biochemical Engineering Journal**, v. 46, n. 2, p. 126-131, out. 2009a.

KOOTSTRA, A. M. J.; BEEFTINK, H. H.; SCOTT, E. L.; SANDERS, J. P. M. Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. **Biotechnology for Biofuels**, v. 2, dez. 2009.

KUMAR, P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, mar. 2009.

LAL, B.; SABIL, K. M.; AZIZ, M. A.; UEMURA, Y. Effects of torrefaction on the physiochemical properties of oil palm empty fruit bunches, mesocarp fiber and kernel shell. **Biomass and bioenergy**, v. 56, p. 351-360, 2013.

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. 367-380, 2002.

LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. Edição 86. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 449-467, ago 2012.

MACEDO, L. A.; ROUSSET, P. L. A.; VALE, A. T. Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis da torrefação de resíduos vegetais. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 34, n. 80, p. 417-424, out./dez. 2014.

MAPA-MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Anuário estatístico da agroenergia 2014: statistical yearbook of agrienergy2014**. Secretaria de Produção e Agroenergia. Brasília: MAPA/ACS, 2015. 205 p.

MENEGAZZO, F.; FANTINEL, T.; SIGNORETTO, M.; PINNA, F.; MANZOLI, M. On the process for furfural and HMF oxidative esterification over Au/ZrO₂. **Journal of Catalysis**, v. 319, p. 61-70, nov. 2014.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 522-550, 2012.

MIALHE, L.G. **Máquinas motoras na agricultura**. São Paulo: EPU, 1980. v.1, 289 p.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira Exercício de 2015** Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/02+-+Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+2016+-+Ano+Base+2015+\(PDF\)/66e011ce-f34b-419e-adf1-8a3853c95fd4;jsessionid=B415252F7145EC1BD6596B2C8137D1B8.srv155?version=1.0](http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/02+-+Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+2016+-+Ano+Base+2015+(PDF)/66e011ce-f34b-419e-adf1-8a3853c95fd4;jsessionid=B415252F7145EC1BD6596B2C8137D1B8.srv155?version=1.0)> Acesso em :Maio de 2016

MONTEIRO, K. F. G. Análise de indicadores de sustentabilidade socioambiental em diferentes sistemas produtivos com palma de óleo no Estado do Pará. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias/Agroecossistemas da Amazônia) – Universidade Federal Rural da Amazônia/Embrapa Amazônia Oriental, Belém, 2013.

MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A. H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G. S.; NAJAFI, G. H.; GHOLAMI, M.; ARDJMAND, M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77-93, 2013.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. **Embrapa Algodão: Procedimentos para análise lignocelulósica**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/36621/1/DOC236.pdf>>. Acesso em: dez. 2015.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Chemical analysis of *Pinus oocarpa* wood parte I – quantification of macromolecular components and volatile extractives. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, E.; LEE, Y.Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005.

MOURA, J. I. L.; CIVIDANES, F. J.; SANTOS FILHO, L. P.; VALLE, R. R. Polinização do dendezeiro por besouros no Sul da Bahia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.43, n.3, p.289-294, mar. 2008.

MÜLLER, A. A.; FURLAN JÚNIOR, J.; CELESTINO FILHO, P. A. **Embrapa Amazônia Oriental e o Agronegócio do Dendê no Pará**. Embrapa Amazônia Oriental. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/394940/1/Doc257.pdf>>. Acesso em: out. 2015.

NA, B.; KIM, Y.; LIM, W.; LEE, S.; LEE, H.; LEE, J. Torrefaction of oil palm mesocarp fiber and their effect on pelletizing. **Biomass and bioenergy**, v. 52, p. 159-165, 2013.

NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; BRAUN, L. R. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 98, p. 49-58, 2002.

NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. **Caracterização Energética da Biomassa Vegetal**. BARRETO, Eduardo José Fagundes (Coord). *Combustão e Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia*. Brasília: Ministério de Minas e Energia, p. 52-63, 2008.

NOR, N. A. M.; MUSTAPHAL, W. A. W.; HASSAN, O. Deep Eutectic Solvent (DES) as a Pretreatment for Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB) in Sugar Production. **Procedia Chemistry**, v. 18, p. 147-154, 2016.

NORDIN, N. I. A. A.; ARIFFIN, H.; ANDOU, Y.; HASSAN, M. A.; SHIRAI, Y.; NISHIDA, H.; YUNUS, W. M. Z. W.; KARUPPUCHAMY, S.; IBRAHIM, N. A. Modification of Oil Palm Mesocarp Fiber Characteristics Using Superheated Steam Treatment. **Molecules**, v. 18, p. 9132-9146, 2013.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 7, 2010.

OLIVEIRA, J. L.; SILVA, J. N.; PEREIRA, E. G.; OLIVEIRA FILHO, D.; CARVALHO, D. R. Characterization and mapping of waste from coffee and eucalyptus production in Brazil for thermochemical conversion of energy via gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 52–58, 2013.

OREBE, M.; DIETZ, H.; FARWICK, A.; BOLES, E. novel strategies to improve co-fermentation of pentoses with d-glucose by recombinant yeast strains in lignocellulosic hydrolysates. **Bioengineered**, v. 3, n. 6, p. 347-351, nov. 2012.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: Inhibitors and mechanisms of inhibition. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 25-33, 2000.

PAN, X; SANO, Y. Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid process. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 11, p. 1256-1263, jul. 2005.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, A. C. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, v. 37, n. 3, p. 567-576, 2013.

PEREIRA, B. L. C.; OLIVEIRA, A. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O.; SANTOS, L. C.; VITAL, B. R. Quality of Wood and Charcoal from Eucalyptus Clones for Ironmaster Use. **International Journal of Forestry Research**, p. 1-8, 2012.

PHITSUWAN, P.; SAKKA, K, RATANAKHANOKCHAI, K. Improvement of lignocellulosic biomass in planta: A review of feedstocks, biomass recalcitrance, and strategic manipulation of ideal plants designed for ethanol production and processability. **Biomass and bioenergy**, v. 58, p. 390-405, 2013.

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.505-513, set. 2007.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Brazilian journal of forestry research**, v. 31, n. 66, p. 113–122, 2011.

PUTTEN, R. J.; VAN DER WAAL, J. C.; JONG, E.; RASRENDRA, C. B.; HEERES, H. J.; VRIES, J. V. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. **Chemical Reviews**, v.113, n. 3, p. 1499–1597, 2013.

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. 319–326, maio 2012.

RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C. A.; FREDERICK JR., W. J.; HALLETT, J. P.; LEAK, D. J.; LIOTTA, C. L.; MIELENZ, J. R.; MURPHY, R.; TEMPLER, R.; TSCHAPLINSKI, T. Review: The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. **Science**, v. 311, n. 5760, p. 484-489, 27 2006.

RAMALHO FILHO, A. **Zoneamento Agroecológico, Produção e Manejo para a Cultura da Palma de Óleo na Amazônia**. Embrapa Solos. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/258915590_Zoneamento_agroecologico_producao_e_manejo_da_cultura_de_palma_de_oleo_na_Amazonia>. Acesso em: nov. 2015.

RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. A new functionalized ionic liquid for efficient glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 407, p. 113-121, out. 2015.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the pretreatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v.26, p. 863-871, 2003.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K. Review: A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 92-102, 2016.

RIBEIRO, P. R.; CARVALHO, J. R. M.; GERIS, R.; QUEIROZ, V.; FASCIO, M. Furfural – da biomassa ao laboratório de química orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, 2012.

RIOS, S. A.; CUNHA, R. N. V.; LOPES, R.; SILVA, E. B. **Recursos genéticos de palma de óleo (*Elaeis guineensis* Jacq.) e caiaué (*Elaeis oleifera* (H.B.K.) Cortés)**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2012. 39p.

ROCHA, G. J. M.; MARTIN, C.; SOARES, I. B. SOUTO MAIOR, A. M.; BAUDEL, H. M.; ABREU, C. A. M. Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v 35, p. 663-670, 2011.

RODRÍGUEZ-CHONG, A.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 143-152, fev. 2004.

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.

SAMIR, M.A.S.A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v.6, p.612-626, 2005.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, F. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, jan. 2012.

SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; MANFREDI, M.; QUEIROZ, M. E. L. R.; CALDAS, C. S.; SOARES, F. E. F. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 56-62, ago. 2014.

SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. **Bioenergia & biorrefinaria: cana-de-açúcar & espécies florestais**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2013.

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. 507-511, 2011.

SANTOS, V.E.N.; ELY, R. N.; SZKLO, A.S.; MAGRINI, A. Chemicals, electricity and fuels from biorefineries processing Brazil's sugarcane bagasse: Production recipes and minimum selling prices. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1443-1458, 2016.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 19-27, jan. 2012.

SCHUCHARDT, U; RIBEIRO, M. L. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

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. 786-794, 1959.

SHANKAR, S.; REDDY, J. P.; RHIM, J. W. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 267-273, nov. 2015.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081-1096, 2015.

SHENG, C.; AZEVEDO, J.L.T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 499-507, 2005.

SHINDE, V. M.; PATIL, G. N.; KATARIYA, A.; MAHAJAN, Y. S. Production of tetrahydrofuran by dehydration of 1,4-butanediol using Amberlyst-15: Batch kinetics and batch reactive distillation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 95, p. 241-248, Sept. 2015.

SIGMA-ALDRICH. **Furfural**. 2015. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/185914?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: ago. 2015.

SILVA, J. C.; MATOS, J. L. M.; OLIVEIRA, J. T. S.; EVANGELISTA, W. V. Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. **Revista. Árvore**, Viçosa, v.29, n .3, 2005.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, 2009.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, n. 6, p. 1009-1016, 2006.

SINGH, J; SUHAG, M; DHAKA, A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 624-631, 2015.

SIRIPONG, P.; DUANGPORN, P.; TAKATA, E.; TSUTSUMI, Y. Phosphoric acid pretreatment of *Achyranthes aspera* and *Sida acuta* weed biomass to improve enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 203, p. 303-308, mar. 2016.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491–497, set. 2012.

SOUZA, J. **Dendê**. Ceplac, out. 2000. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/dende.htm>>. Acesso em: set. 2015.

SOUZA, N. F.; PINHEIRO, J. A.; BRÍGIDA, A. I.; MORAIS, J. P. S.; ALEXANDRE, L. C.; SOUZA FILHO, M. S.; ROSA, M. F. **Obtenção de nanocelulose extraída de resíduos lignocelulósicos da prensagem do mesocarpo do dendê**. VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Embrapa Instrumentação, São Carlos, jun. 2013.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. **Bioresource**, v.2, p. 472-499, 2007.

TAPPI - Technical Association Of The Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T264 om-88: "**preparation of wood for chemical analysis**". Atlanta: Tappi Technology Park, 1996.

TAPPI - Technical Association Of The Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T204 cm-97: "Solvent extractives of wood and pulp". Atlanta: Tappi Technology Park, 2007.

TAPPI - Technical Association Of The Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T222 om-02: "Acid-insoluble lignin in wood and pulp". Atlanta: Tappi Technology Park, 1999.

TAPPI T 264 cm-97. **Preparation of wood for chemical analysis**. Atlanta: Tappi Press, 1997. TAPPI. T 203 cm-99. **Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp**. p.7, 2009.

TIMUNG, R.; MOHAN, 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.

TORREZAN, H. F. **Enleiramento e enfardamento prismático de palhão de cana-de-açúcar: Alguns parâmetros de desempenho operacional e eficiência energética**. Mestrado (Dissertação). 88 f. Programa Universidade São Paulo, Piracicaba, 2003.

TSOUTSOS, T.; BETHANIS, D. Optimization of the Dilute Acid Hydrolyzator for Cellulose-to-Bioethanol Saccharification. **Energies**, v. 4, p. 1601-1623, out. 2011.

UEMURA, Y.; OMAR, W. N.; TSUTSUI, T.; YUSUP, S. B. Torrefaction of oil palm wastes. **Fuel**, v. 90, p. 2585-2591, 2011.

USDA-UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE FOREIGN AGRICULTURAL SERVICE. **Major Vegetable Oils: World Supply and Distribution (Commodity View)**. 2015. Disponível em: [http://apps.fas.usda.gov/psdonline/psdReport.aspx?hidReportRetrievalName=Table+03%3a+Major+Vegetable+Oils%3a+World+Supply+and+Distribution+\(Commodity+View\)&hidReportRetrievalID=533&hidReportRetrievalTemplateID=5](http://apps.fas.usda.gov/psdonline/psdReport.aspx?hidReportRetrievalName=Table+03%3a+Major+Vegetable+Oils%3a+World+Supply+and+Distribution+(Commodity+View)&hidReportRetrievalID=533&hidReportRetrievalTemplateID=5). Acesso em: dez. 2015.

VANDERGHEM, C.; RICHEL, A.; JACQUET, N.; PAQUOT, M. Impact of formic/acetic acid and ammonia pre-treatments on chemical structure and physico-chemical properties of *Miscanthus x giganteus* lignins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 10, p. 1761-1770, out. 2011.

VÁSQUEZ, M. P.; SILVA, J. N.; SOUZA JUNIOR, M. B.; PEREIRA JUNIOR, N. Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by Simultaneous Saccharification and Fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 137, n. 1, p. 141-153, abril 2007.

VELDEN, M. V.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 232-242, jan. 2010.

WINDEISEN, E.; KLASSEN, A.; WEGENER, G. On the chemical characterisation of plantation teakwood from Panama. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, n. 61, p. 416-418, nov. 2003.

XIANG, Z; RUNGE, T. Co-production of feed and furfural from dried distillers' grains to improve corn ethanol profitability. **Industrial Crops and Products**. V. 55, p. 207-216, abr. 2014.

XU, F.; SHI, Y.; WANG, D. X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 94; p. 904-917, 2013.

YAN, K.; WU, G.; LAFLEUR, T.; JARVIS, C. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 663-676, 2014a.

YAN, L.; LIU, N.; WANG, Y.; MACHIDA, H.; QI, X. Production of 5-hydroxymethylfurfural from corn stalk catalyzed by corn stalk-derived carbonaceous solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 173, p. 462-466, dez. 2014b.

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, February 2013, Pages 592–598.

ZAKARIA, M. R.; HIRATA, S.; HASSAN, M. A. Combined pretreatment using alkaline hydrothermal and ball milling to enhance enzymatic hydrolysis of oil palm mesocarp fiber. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 236-243, out. 2014.

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.

ZHANG, L.; LI, D.; WANG, L.; WANG, T.; ZHANG, L.; CHEN, X. D.; MAO, Z. Effect of steam explosion on biodegradation of lignin in wheat straw. **Bioresource Technology**, v.99, p.8512–8515, 2008.

ZHAO, X. B.; WANG, L.; LIU, D. H. Peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.83, p.950-956, 2008.

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 82, n. 5, p. 815-827, abr. 2009.

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. 128-136, 2014b.

ZHAO, X.; WANG, L.; LU, X.; ZHANG, S. Pretreatment of corn stover with diluted acetic acid for enhancement of acidogenic fermentation. **Bioresource Technology**, v. 158, p. 12-18, fev. 2014a.

ZHENG, Y.; ZHAO, J.; XU, F.; LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 42, p. 35-53, 2014.

ZHU, Y.; KONG, X.; ZHENG, H.; DING, G.; ZHU, Y.; LI, Y. Efficient synthesis of 2,5-dihydroxymethylfuran and 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural using mineral-derived Cu catalysts as versatile catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 4208–4217, 2015.

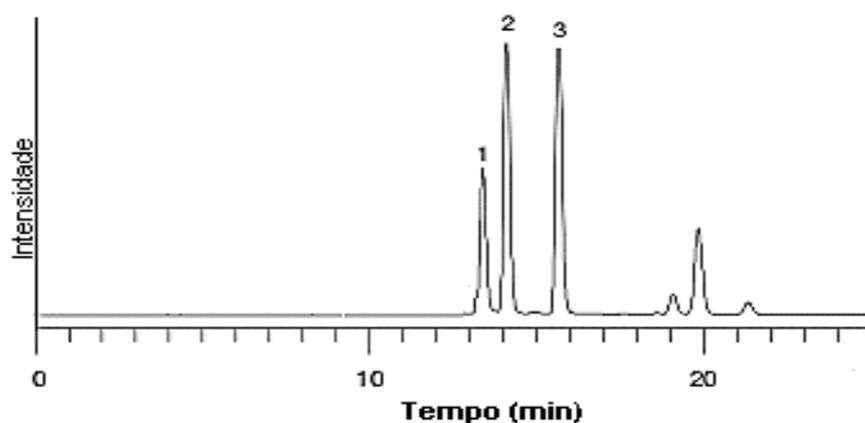
ZHU, Y.; LIU, X.; SHEN, M.; XIA, Y.; LU, M. Nano-ruthenium particles supported on a core-shell shuttle: As an efficient lipophilic catalyst for the aerobic oxidation of biomass-derived 5-(Hydroxymethyl) furfural. **Catalysis Communications**, v. 63, p. 21-25, mar. 2015.

ANEXO A – Dados das curvas de calibração para os açúcares e produtos de degradação.

Moléculas	Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)	Equação da reta f(x)	(R ²)
Glicose	1-20	$3,02 \cdot 10^{-6} \cdot x - 0,188$	0,9945
Xilose	10-200	$2,92 \cdot 10^{-6} \cdot x - 0,001$	0,9998
Arabinose	1-10	$2,83 \cdot 10^{-6} \cdot x - 0,017$	0,9998
Furfural	1-80	$3,57 \cdot 10^{-6} \cdot x - 0,091$	0,9998
HMF	0,1-10	$4,51 \cdot 10^{-6} \cdot x - 0,146$	0,9962

ANEXO B – Cromatograma e tempos de retenção para os açúcares.

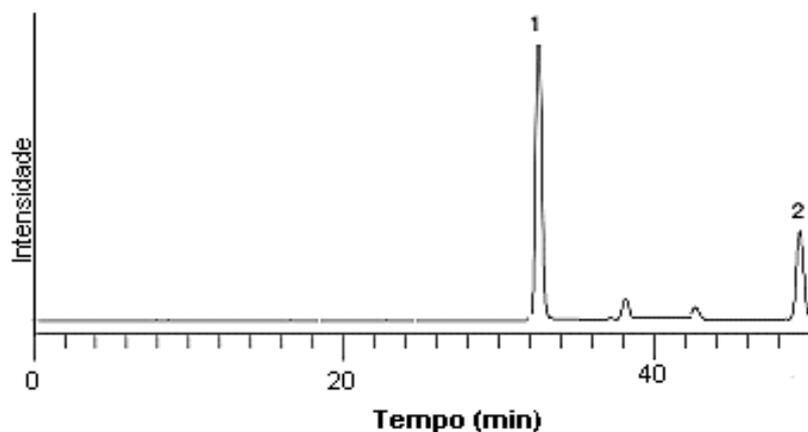
Detector RID



1: Glicose (Tempo de retenção: 12,81 min); 2: Xilose (Tempo de retenção: 13,62 min);
3: Arabinose (Tempo de retenção: 14,89 min)

ANEXO C – Cromatograma e tempos de retenção para os produtos de degradação.

PDA-274 nm



Furfural (Tempo de retenção: 32,9 min); HMF (Tempo de retenção: 49,68 min)

ANEXO D – Cromatograma e tempos de retenção para os ácidos graxos presente na fração extrativa do bagaço do fruto da palma.

