



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



**AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR  
COM GLICEROL**

**NATAN TOMAZ SANTOS**

**UBERLÂNDIA – MG**

**2018**



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



**AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR  
COM GLICEROL**

**NATAN TOMAZ SANTOS**

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

UBERLÂNDIA - MG

2018

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S237 2018	<p>Santos, Natan Tomaz, 1992-</p> <p>Avaliação do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com glicerol [recurso eletrônico] : Um método de pré-tratamento que determina a capacidade de biomassas em relação a obtenção de produtos de alto valor agregado / Natan Tomaz Santos. - 2018.</p> <p>Orientador: Ricardo Reis Soares. Coorientadora: Ione Lucenir Almeida Silva. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Biocombustíveis. Modo de acesso: Internet. Disponível em: <a href="http://doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2558">http://doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2558</a> Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Biocombustível. I. Soares, Ricardo Reis, 1965-, (Orient.). II. Silva, Ione Lucenir Almeida, 1987-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Biocombustíveis. IV. Título.</p> <p>CDU: 662.756</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



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 018/PPBIC.

DATA: 28/02/2018

DISCENTE: Natan Tomaz Santos

MATRÍCULA: 11522PGB003

TÍTULO DO TRABALHO: "Avaliação do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com glicerol".

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Biocombustíveis

LINHA DE PESQUISA: Processos Químicos e Bioquímicos

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Pré-tratamento químico de biomassas

Às oito horas e trinta minutos do dia vinte e oito de fevereiro do ano dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 51 no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelo Professor Doutor Antônio Carlos Ferreira Batista, da(o) Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia, e a Dra. Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende, e Ricardo Reis Soares, 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(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, 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 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 11 horas e 35 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof(a). Dr(a). Antônio Carlos Ferreira Batista

Dr(a). Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende

Prof(a). Dr(a). Ricardo Reis Soares

## AGRADECIMENTO

Início meus agradecimentos a **DEUS**, que me permitiu a percorrer este caminho sem que desistisse em tantas dificuldades.

Aos meus pais, **Maria Valdeni e Wilmer**, meu eterno agradecimento. Me deram todo apoio nas minhas decisões. Não me deixaram desistir e acreditaram na minha capacidade. Obrigado pelo o amor incondicional.

A minha namorada, **Camila**, que me fez acreditar que posso conquistar mais do que imagino. Sempre muito compreensiva com os piores momentos durante esta fase. Devido a amizade, paciência, amor e alegria, este trabalho pode ser concretizado. Obrigado por ser especial.

Aos amigos, **Wellington Alvarenga e Ana Maria Bittar**, por me acolher no momento mais difícil da minha vida e me ensinar que as coisas mais lindas da vida estão nos detalhes mais simples. Vocês foram sensacionais.

Ninguém vence sozinho

Obrigado a todos!

*“Não tenha medo de falhar. Esse é o caminho para o sucesso.”*

*LeBron James*

## RESUMO

O suprimento de energia nas próximas décadas é uma das preocupações atuais, uma vez que o petróleo, fonte fóssil e não renovável, tem se tornado escasso. Neste sentido, o bagaço de cana-de-açúcar tem se apresentado como alternativa importante pelas suas potencialidades na geração de energia e geração de produtos de alto valor agregado. Este trabalho teve como objetivo realizar o estudo cinético da formação dos açúcares glicose, xilose e arabinose a partir do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com glicerina. O experimento de pré-tratamento foi realizado em reator inox tipo batelada pressurizado com argônio, sob temperaturas de 130, 170 e 210 °C com variação do tempo de reação de 15,0 a 240,0 min, utilizando-se 2,0 gramas de biomassa e concentração de glicerina de 39% v/v. As concentrações dos açúcares após as etapas de pré-tratamento foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O bagaço “*in natura*” e pré-tratado foram caracterizados de acordo com a umidade, cinzas, análises elementares, análise termogravimétrica, difratometria de raios-X e poder calorífico. O estudo cinético mostrou que as concentrações de todos os açúcares foram crescentes com os aumentos do tempo e da temperatura até a condição experimental de 180 minutos e 210 °C. As constantes de velocidade das reações de pré-tratamento aumentaram com a elevação da temperatura e os valores das energias de ativação obtidos para glicose, xilose e arabinose foram 12,84; 14,28 e 14,63 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. O aumento da temperatura teve influência significativa sobre a solubilização do bagaço de cana-de-açúcar. Dentre os componentes do bagaço, as hemiceluloses foram as mais afetadas pelo pré-tratamento, com uma maior solubilização de 77,5%. De forma geral, o bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com glicerina apresentou aumento nos teores de carbono e do poder calorífico superior em relação a biomassa “*in natura*”. Os diferentes eventos observados na análise termogravimétrica do bagaço evidenciaram a heterogeneidade da biomassa. Foi observada uma diminuição do índice de cristalinidade do bagaço pré-tratado que pode ser atribuída à desorganização das regiões cristalinas da celulose. Os resultados obtidos mostraram a eficiência do uso da glicerina sobre a recalcitrância do bagaço e a possibilidade de sua utilização na obtenção de produtos de valor agregado.

**Palavras-chave:** Bagaço, Cana-de-açúcar, Glicerina, Pré-tratamento, Cinética, Açúcares.

## ABSTRACT

Energy supply in the coming decades is one of the current concerns, as oil, a fossil and non-renewable source, has become scarce. In this sense, sugarcane bagasse has been presented as an important alternative for its potential in the generation of energy and the formation of products with high added value. The objective of this work was to carry out the kinetic study of glucose, xylose and arabinose formation from sugarcane bagasse pre-treated with glycerin. The pre-treatment experiment was carried out in an argon pressurized batch reactor at temperatures of 130, 170 and 210 ° C with a reaction time variation of 15.0 to 240.0 min, using 2.0 grams of biomass and glycerin concentration of 39% v / v. The concentrations of the sugars after the pretreatment steps were determined by high performance liquid chromatography (HPLC). The "*in natura*" and pre-treated bagasse were characterized according to moisture content, ash, elemental, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and calorific value. The kinetic study showed that the concentrations of all sugars were increasing with increases in time and temperature up to the experimental condition of 180 minutes and 210 °C. The rate constants of the pretreatment reactions increased with the increase in temperature and the values of the activation energies obtained for glucose, xylose and arabinose were 29.37; 11.06 and 15.55 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. The increase in temperature had a significant influence on the solubilization of sugarcane bagasse. Among the bagasse components, the hemicelluloses were the most affected by the pretreatment, with the highest solubilization of 77.5%. In general, sugarcane bagasse pretreated with glycerol showed an increase in carbon content and higher calorific value in relation to "*in natura*" biomass. The different events observed in the thermogravimetric analysis of bagasse evidenced the heterogeneity of the biomass. It was observed a decrease in the crystallinity index of the pre-treated bagasse that may be due to the disorganization of the crystalline regions of the cellulose. The results obtained showed the efficiency of the use of glycerol on the recalcitrance of bagasse and the possibility of its use in the obtaining of value-added products.

**Keywords:** *Bagasse, Sugarcane, Glycerin, Pretreatment, Kinetics, Sugars.*



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AcA	Ácido acético
AcF	Ácido fórmico
AcG	Ácido glicólico
AcL	Ácido lático
AcV	Ácido levulínico
AFEX	Explosão de fibras com amônia
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
Ara	Arabinose
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CEN	Comitê Europeu de Padronizações
CHNS/O	Análise elementar
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
D.I	Diâmetro interno
DRX	Difração de Raios-X
EPE	Empresa de Pesquisas Energéticas
Fur	Furfural
GCAT	Grupo de Processos Catalíticos e Termoquímicos
Gli	Glicose
HMF	Hidroximetilfurfural
LHW	Água líquida quente
PCS	Poder calorífico superior
PDA	Detector de arranjo de fotodiodos
PET	Polietileno tereftalato
PLA	Ácido polilático
PS	Poliestireno
RID	Detector de índice de refração

## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Polpa e Papel
TGA	Análise termogravimétrica
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
Xil	Xilose

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\approx$	Aproximadamente
Å	ångström
$\Delta H_{deg}$	Entalpia de degradação
°C	Graus celcius
$\lambda$	Lambda
<	Menor do que
$\mu$	Micro
% m/m	Massa, em gramas, contida em 100 g de bagaço seco
%	Por cento
$\theta$	Theta
atm	Atmosfera
bar	Unidade de pressão
C (g L <sup>-1</sup> )	Concentração grama por litro
cm	Centímetro
g	Gramma
g L <sup>-1</sup>	Gramma por litro
h	Hora
ha	Hectare
J g <sup>-1</sup>	Joule por grama
kg	Quilograma
kJ	Quilo joule
kg <sup>-1</sup>	Quilo joule por quilograma
kV	Quilovolt
L	Litro
kWh	Quilowatt-hora
m	Metro
m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Metro quadrado por grama
mA	Mili ampére
mg mL <sup>-1</sup>	Miligrama por mililitro
k	Constante cinética da reação de hidrólise

A	Fator pré-exponencial de Arrhenius
e	Base dos logaritmos neperianos
$E_{at}$	Energia de ativação
R	Constante universal dos gases
$F_c$	Fator de conversão
min	Minuto
mm	Milímetro
mL	Mililitro
$M_i$	Massa inicial da biomassa seca
$M_f$	Massa final seca da biomassa após o pré-tratamento
$m_b$	Massa da biomassa seca usada no pré-tratamento
nm	Nanômetro
pH	Potencial hidrogênio
T	Temperatura
t	Tonelada
$\mu\text{L}$	Mililitro

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Hidrólise da celulose.....	43
Equação 2 - Hidrólise da hemicelulose.....	43
Equação 3 - Equação de hidrólise da celulose e da hemicelulose.....	43
Equação 4 - Forma linearizada da Equação de Arrhenius.....	44
Equação 5 - Cálculo da porcentagem de perda de massa .....	47
Equação 6 - Cálculo dos componentes presentes nas frações líquida.....	49
Equação 7 - Cálculo dos valores de recuperação do balanço de carbono .....	49
Equação 8 - Cálculo do teor de umidade .....	50
Equação 9 - Cálculo do teor de cinzas.....	51
Equação 10 - Cálculo do teor de extrativos.....	52
Equação 11 - Cálculo do teor de lignina insolúvel.....	52
Equação 12 - Cálculo da concentração de lignina .....	52
Equação 13 - Cálculo do teor de lignina solúvel.....	53
Equação 14 - Cálculo do teor de celulose.....	53
Equação 15- Cálculo do teor de hemicelulose.....	53
Equação 16 - Cálculo do índice de cristalinidade.....	54
Equação 17- Cálculo do teor de oxigênio.....	56
Equação 18 - Cálculo do poder calorífico superior (PCS).....	56

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estimativa da plantação de açúcar por região.....	22
Figura 2	Fluxograma do processo utilizado por usinas de açúcar para produção de etanol.....	23
Figura 3	Produções estimadas de etanol e açúcar no Brasil em 2017/18.....	24
Figura 4	Ciclo <i>Rankine</i> .....	25
Figura 5	Composição da estrutura recalcitrante dos materiais lignocelulósicos.....	27
Figura 6	Cadeia linear da celulose.....	27
Figura 7	Representação das ligações de hidrogênio supramoleculares da celulose.....	28
Figura 8	Conversão da celulose em glicose.....	29
Figura 9	Representação de monossacarídeos constituintes da hemicelulose.....	29
Figura 10	Representação de polímeros de lignina.....	31
Figura 11	Representação de percussores da lignina.....	32
Figura 12	Efeito do pré-tratamento sobre a estrutura das biomassas.....	34
Figura 13	Mecanismo genérico da hidrólise ácida de ligações glicosídicas.....	37
Figura 14	Produtos e co-produtos das biorrefinarias de materiais lignocelulósicos.....	41
Figura 15	Reator batelada utilizado no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar.....	46
Figura 16	Difratograma de raios X ilustrando os picos usados no cálculo da cristalinidade pela intensidade.....	55
Figura 17	Variação temporal de formação da glicose durante a hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 130, 170 e 210 °C.....	57
Figura 18	Variação temporal de formação da xilose durante a hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 130, 170 e 210 °C.....	58
Figura 19	Variação temporal de formação da arabinose durante a hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 130, 170 e 210 °C.....	58
Figura 20	Gráficos de $\ln (C_x/C_{x0})$ versus tempo para a formação da glicose nas temperaturas de 130°C.....	59
Figura 21	Gráficos de $\ln (C_x/C_{x0})$ versus tempo para a formação da glicose nas temperaturas de 170°C.....	60

Figura 22	Gráficos de $\text{Ln } (C_x/C_{x0})$ versus tempo para a formação da glicose nas temperaturas de 210°C.....	60
Figura 23	Gráficos de $\text{Ln } (C_x/C_{x0})$ versus tempo para a formação da xilose nas temperaturas de 130°C.....	61
Figura 24	Gráficos de $\text{Ln } (C_x/C_{x0})$ versus tempo para a formação da xilose nas temperaturas de 170°C.....	61
Figura 25	Gráficos de $\text{Ln } (C_x/C_{x0})$ versus tempo para a formação da xilose nas temperaturas de 210°C.....	62
Figura 26	Gráficos de $\text{Ln } (C_x/C_{x0})$ versus tempo para a formação da arabinose nas temperaturas de 130°C.....	62
Figura 27	Gráficos de $\text{Ln } (C_x/C_{x0})$ versus tempo para a formação da arabinose nas temperaturas de 170°C.....	63
Figura 28	Gráficos de $\text{Ln } (C_x/C_{x0})$ versus tempo para a formação da arabinose nas temperaturas de 210°C.....	63
Figura 29	Gráficos $\text{Ln } (k)$ versus $1/T$ para a determinação da energia de ativação das fases rápida (a) e lenta (b) da glicose.....	64
Figura 30	Gráficos $\text{Ln } (k)$ versus $1/T$ para a determinação da energia de ativação da das fases rápida (a) e lenta (b) da xilose.....	65
Figura 31	Gráficos $\text{Ln } (k)$ versus $1/T$ para a determinação da energia de ativação das fases rápida (a) e lenta (b) da arabinose.....	66
Figura 32	Difratograma de Raios X do bagaço de cana-de-açúcar " <i>in natura</i> " e após os pré-tratamentos.....	75
Figura 33	Curva de TG e DTA do bagaço de cana-de-açúcar " <i>in natura</i> ".....	77
Figura 34	Curva de TG e DTA do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado a 130 °C.....	77
Figura 35	Curva de TG e DTA do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado a 170 °C.....	78
Figura 36	Curva de TG e DTA do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado a 210 °C.....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição química das biomassas lignocelulósicas.....	19
Tabela 2	Principais resíduos lignocelulósicos com suas respectivas produções residuais e de bioetanol.....	20
Tabela 3	Condições de análise dos compostos por HPLC.....	48
Tabela 4	Fatores de conversão estequiométricos referentes à conversão da massa de açúcares para as massas de polímeros de açúcares contidos na biomassa.....	49
Tabela 5	Parâmetros cinéticos das reações de formação de glicose, xilose e arabinose a partir do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 130, 170, 210 °C.....	67
Tabela 6	Massa dos açúcares, produtos de degradação e do glicerol obtidos após os pré-tratamentos.....	69
Tabela 7	Valores de recuperação (%) baseados nas frações de carbono dos compostos.....	69
Tabela 8	Comparativo da composição do bagaço de cana-de-açúcar "in natura" com outros trabalhos descritos na literatura.....	71
Tabela 9	Composição química do bagaço de cana-de-açúcar " <i>in natura</i> " e pré-tratado.....	73
Tabela 10	Resultados de perda de massa e solubilização (%) dos componentes do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado.....	73
Tabela 11	Análise elementar e poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar "in natura" e após os pré-tratamentos.....	74
Tabela 12	Índice de cristalinidade do bagaço de cana-de-açúcar " <i>in natura</i> " e após os pré-tratamentos.....	76



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
2.1	<i>Objetivo geral.....</i>	18
2.2	<i>Objetivo específico.....</i>	18
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>19</b>
3.1	<i>Biomassa e energia. ....</i>	19
3.2	<i>A cana-de-açúcar. ....</i>	20
3.3	<i>A produção da cana no Brasil.....</i>	21
3.3.1	<i>Bagaço de cana-de-açúcar.....</i>	24
3.3.2	<i>Composição do bagaço de cana-de-açúcar.....</i>	26
3.3.2.1	<i>Celulose.....</i>	27
3.3.2.2	<i>Hemiceluloses.....</i>	29
3.3.2.3	<i>Lignina.....</i>	30
3.3.2.4	<i>Extrativos.....</i>	32
3.3.2.5	<i>Cinzas.....</i>	33
3.4	<i>Pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas.....</i>	33
3.4.1	<i>Pré-tratamento físico.....</i>	34
3.4.2	<i>Pré-tratamentos físico-químicos.....</i>	35
3.4.2.1	<i>Explosão a vapor.....</i>	35
3.4.2.2	<i>AFEX (Ammonia Fiber Explosion) ....</i>	35
3.4.2.3	<i>Termo-hidrólise ou Liquid Hot Water (LHW) ....</i>	36
3.4.3	<i>Pré-tratamentos químicos.....</i>	36
3.4.3.1	<i>Pré-tratamento ácido.....</i>	37
3.4.3.2	<i>Pré-tratamento alcalino.....</i>	38
3.4.3.3	<i>Pré-tratamento organossolve.....</i>	39
3.4.4	<i>Outros tipos de pré-tratamento. ....</i>	39
3.5	<i>Biorrefinarias.....</i>	40
3.6	<i>A cinética do processo de pré-tratamento.....</i>	42
3.6.1	<i>Os modelos cinéticos. ....</i>	42

3.6.2	<i>Energia de ativação.....</i>	44
<b>4</b>	<b><i>MATERIAIS E MÉTODOS.....</i></b>	<b>45</b>
4.1.	<i>Equipamentos.....</i>	45
4.2	<i>Reagentes.....</i>	45
4.3	<i>Bagaço de cana-de-açúcar.....</i>	46
4.4	<i>Ensaio de pré-tratamento. ....</i>	46
4.5	<i>O estudo cinético do pré-tratamento.....</i>	48
4.5.1	<i>Quantificação dos compostos presentes nas frações líquidas. ....</i>	48
4.6	<i>Balanço de carbono do pré-tratamento.....</i>	49
4.7	<i>Determinação da composição do bagaço de cana-de-açúcar.....</i>	50
4.7.1	<i>Determinação do teor de umidade. ....</i>	50
4.7.2	<i>Determinação do teor de cinzas.....</i>	51
4.7.3	<i>Determinação do teor de extrativos.....</i>	51
4.7.4	<i>Determinação de lignina insolúvel.....</i>	52
4.7.5	<i>Determinação de lignina solúvel.....</i>	52
4.7.6	<i>Determinação dos teores de celulose e hemicelulose.....</i>	53
4.7.7	<i>Análise termogravimétrica (TGA) ....</i>	54
4.7.8	<i>Difratometria de raios-X (DRX) ....</i>	54
4.7.9	<i>Análise elementar. ....</i>	55
4.7.10	<i>Determinação do poder calorífico superior (PCS). ....</i>	56
<b>5</b>	<b><i>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</i></b>	<b>57</b>
5.1	<i>Estudo cinético do pré-tratamento do bagaço com glicerina.....</i>	57
5.2	<i>Balanço de carbono do pré-tratamento. ....</i>	68
5.3	<i>Composição do bagaço de cana-de-açúcar "in natura" e um comparativo com trabalhos descritos na literatura.....</i>	70
5.3.1	<i>Efeitos do pré-tratamento na perda de massa e na composição do bagaço de cana-de-açúcar.....</i>	72
5.3.2	<i>Análise elementar e poder calorífico superior (PCS) ....</i>	74
5.3.3	<i>Difratometria de raios X.....</i>	75
5.3.4	<i>Análise termogravimétrica (TGA).....</i>	76

<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>79</b>
<b>7</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>80</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

Na matriz energética atual, os combustíveis fósseis são as principais fontes energéticas mundiais e vem sendo contestada pelos impactos ambientais causados pelas emissões de gases e por fatores econômicos como as alternâncias dos preços dos barris (ROMANI, et al., 2016).

Em busca de diminuir a dependência dos recursos não renováveis, os biocombustíveis provenientes de biomassas são alternativas promissoras de substituição dos combustíveis fósseis e ofertadas como possíveis soluções diante dos problemas climáticos no planeta por serem fontes energéticas sustentáveis e renováveis. As biomassas lignocelulósicas são umas das fontes mais abundantes do planeta e é considerada como qualquer matéria orgânica de origem vegetal que pode ser processada e utilizada na produção de bioenergia. Outra vantagem da exploração de biomassas está relacionada ao transporte do material, que possui menor risco do que os produtos derivados do petróleo, devido a sua baixa inflamabilidade (SANTOS et al., 2012).

Neste contexto, a cana-de-açúcar e seus subprodutos como o bagaço, têm apresentado destaque pelas suas potencialidades na geração de energia. O bagaço obtido após o uso da cana-de-açúcar na produção do setor sucroalcooleiro é utilizado na produção de etanol, açúcar e na alimentação das caldeiras das indústrias gerando energia elétrica (MARTIN et al., 2015).

Além da produção de energia, as biomassas têm sido aplicadas no desenvolvimento de biorrefinarias com a produção de compostos de alto valor agregado como lignina, açúcares, moléculas precursoras de petroquímicos e combustíveis (SANTOS, 2013).

A estrutura da parede celular de uma biomassa é recalcitrante, complexa e resistente a bioconversão dos seus carboidratos em etanol ou em qualquer outro produto, por isso etapas de pré-tratamento são necessárias para aumentar a sua biodegradabilidade. Dentre as técnicas de pré-tratamento, o método organossolve que utiliza a glicerina como solvente, tem despertado grande interesse devido à sua eficácia na degradação da porção lignocelulósica e também pelo seu baixo custo e alto ponto de ebulição.

A glicerina é um solvente orgânico polar que penetra no material lignocelulósico e ocasiona uma reação produtiva para a deslignificação e desconstrução da estrutura recalcitrante, aumentando assim a liberação dos carboidratos. O uso da glicerina para fins de pré-tratamento também pode contribuir para minimizar o problema relacionado com o excesso de oferta deste produto (CYBULSKA et al., 2017).

Para potencializar o efeito da glicerina, ácidos minerais como fosfórico e sulfúrico são utilizados como catalisadores nos processos de pré-tratamento para acelerar a taxa de hidrólise da lignina e das hemiceluloses (OLIVEIRA; 2016).

Neste presente estudo, a cinética de formação dos açúcares glicose, xilose e arabinose a partir do pré-tratamento do bagaço de-cana-de-açúcar com glicerina foi avaliada.

## **2 - OBJETIVOS**

### **2.1 - Objetivo geral**

Estudo cinético da formação dos açúcares glicose, xilose e arabinose a partir do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com glicerina.

### **2.2 - Objetivos Específicos**

- Quantificação da glicose, xilose e arabinose ao longo do tempo sob variação da temperatura;
- Determinação das constantes de velocidade ( $k$ ) e da energia de ativação ( $E_{at}$ ) dos processos de formação dos açúcares;
- Realizar o cálculo do balanço de carbono do pré-tratamento utilizado;
- Caracterização físico-química do bagaço de cana in natura e pré-tratado quanto à umidade, cinzas, extrativos, lignina solúvel e insolúvel, celulose, hemicelulose, análise elementar (C, H, N, S e O), análise termogravimétrica (TGA), poder calorífico (PCS) e difratometria de Raios X (DRX).

### 3 - REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 - Biomassa e energia.

As biomassas são fontes energéticas promissoras para substituírem o petróleo devido ao fato de serem fontes renováveis abundantes e por produzirem energia limpa com menor emissão de poluentes para a atmosfera (SANTOS, 2013).

O Brasil possui extenso potencial para produção de energia através de fontes alternativas devido à sua diversidade climática e à grande disponibilidade de biomassas provenientes da produção agrícola. A intensa radiação solar, a grande quantidade de água e os ventos constantes, são fatores que favorecem a produção de diferentes culturas que podem ser usadas para esse fim (MENDES, 2013).

As biomassas lignocelulósicas, fontes abundantes de carboidratos, são constituídas de 35-50% de fibras de celulose, envolvidas em uma matriz amorfa de 20-35% de polioses (hemiceluloses) e 10-25% de lignina (Tabela 1). Essa matriz amorfa é rígida e age como uma barreira contra enzimas e microrganismos (SCHNEIDER, 2014; ISIKGOR & BECER, 2015).

Tabela 1 - Composição química das biomassas lignocelulósicas.

<i>Biomassa Lignocelulósica</i>	<i>% Celulose</i>	<i>% Hemicelulose</i>	<i>% Lignina</i>
<b>Palha de cana</b>	40-44	30-32	22-25
<b>Bagaço de cana</b>	32-48	19-24	23-32
<b>Talo de milho</b>	35	25	35
<b>Espiga de milho</b>	45	35	15
<b>Algodão</b>	95	2	0,3
<b>Palha de trigo</b>	30	50	15
<b>Palha de arroz</b>	43,3	26,4	16,3
<b>Forragem de milho</b>	38-40	28	7-21
<b>Fibra de bananeira</b>	60-65	6-8	5-10

Fonte: Adaptado de Mendes (2013).

Para a produção de biocombustíveis, as biomassas são separadas em quatro fontes: 1) madeira, que consegue gerar metanol ou carvão vegetal; 2) matérias-primas ricas em carboidratos ou amiláceos, que geram etanol; 3) derivados de lipídeos vegetais ou animais, que geram biodiesel e 4) resíduos agropecuários e das agroindústrias, que podem gerar calor e energia elétrica (SOUZA et al., 2014).

Segundo a Tabela 2, adaptada de Souza et al. (2015), 475 milhões de toneladas de resíduos agrícolas diversos geram mais de 91 milhões de litros de bioetanol.

Tabela 2 - Principais resíduos lignocelulósicos com suas respectivas produções residuais e de bioetanol.

Resíduo	Produção residual anual (milhões de toneladas)	Produção de bioetanol (milhões de Litros)
Palha de cana-de-açúcar	208,0	87.380,0
Palha de trigo	6,0	2.370,0
Palha de arroz	3,0	1.150,0
Bagaço de cana-de-açúcar	208,0	100,9
Pseudocaule de bananeira	50,0	17,8

Fonte: Adaptado de Souza (2015).

### 3.2 - A cana-de-açúcar.

A cana-de-açúcar é uma planta monocotiledônea, hermafrodita e alógama. A reprodução é sexuada, porém em produção de larga escala são cultivadas assexuadamente por propagação vegetativa. A estrutura desta espécie é formada por um caule em forma de colmos, folhas verdes e secas, inflorescências em formas de espigas e cariopses caracterizando a parte aérea. A parte subterrânea é formada por raízes e rizomas. Essa cultura se desenvolve em forma de tufos e é cortada em pedaços para um novo plantio (MAZARON, 2013; SILVA, 2016).

A cana-de-açúcar pertence à divisão das Magnoliophytas, classe Magnoliopsida, ordem Graminales, família Poaceae, tribo Andropogoneae e gênero *Saccharum*. No gênero *Saccharum* ocorrem seis espécies: *S. officinarum*, *S. spontaneum*, *S. robustum*, *S. sinense*, *S. barberi* e *S. edule*. Os genomas de todas, exceto o de *S. edule*, podem ter participado do surgimento dos híbridos interespecíficos atualmente cultivados (DANIELS e ROACH, 1987; OLIVEIRA, 2017).

Apesar de não existir na literatura, não existe uma comprovação da origem da cana-de-açúcar, alguns autores afirmam que esta cultura é de origem nativa das ilhas do arquipélago da Polinésia. O gênero *Saccharum*, surgiu antes da divisão dos continentes (OLIVEIRA, 2016), contudo, Moraes (2017), afirma que as principais espécies surgiram na Oceania e na Ásia, e as espécies cultivadas no Brasil e no mundo são híbridos multiespecíficos.



Na primeira metade do século XX foram realizados os primeiros cruzamentos genéticos interespecíficos que resultaram na origem das cultivares modernas atuais. Os gêneros *Saccharumofficinarum* e *Saccharumspontaneum* foram cruzadas geneticamente, têm entre 100 a 130 cromossomos, sendo 80% derivados de *S. officinarum*, 10% de *S. spontaneum* e 10% de híbridos das duas espécies (MURAD, 2013; SILVA, 2016).

A cana é composta por fibras (sólidos insolúveis), caldo (sólidos solúveis) e água. A composição química varia de acordo com as condições edafoclimáticas e sistema de cultivo. O clima quente e úmido favorece o desenvolvimento da germinação, perfilhamento e desenvolvimento vegetativo da cana-de-açúcar. A estação fria e seca promove a maturação e o acúmulo de sacarose nos colmos (SCHOGOR, 2008; SANTOS et al., 2012).

As folhas da cana-de-açúcar são consideradas C4, ou seja, só atingem as taxas máximas de fotossíntese sob elevadas intensidades de radiação solar, diferente das folhas das plantas C3, que necessitam de radiação relativamente menor para o processo fotossintético. A denominação C4 se deve ao fato do ácido oxalacético, formado após o processo de fixação de carbono, possuir 4 moléculas de carbono. As raízes da cana-de-açúcar são fasciculadas podendo haver pequenas variações conforme o ambiente e o genótipo (MURAD, 2013; MORAES, 2017).

O período de colheita da cana-de-açúcar é determinado pelo regime da chuva, o que possibilita obter o melhor ponto de maturação, acumulação de açúcares e facilitar as operações de corte e transporte. Após o plantio, o primeiro corte da cana-planta ocorre nos 12 ou 18 primeiros meses. O corte da cana-soca, resultante da rebrota, é feito uma vez por ano, ao longo de quatro anos consecutivos. Este processo ocorre até a redução gradual da produtividade até não ser economicamente viável. Assim é feita um novo corte para reformar o canavial (OLIVEIRA, 2016).

O transporte do sistema agroindustrial da cana-de-açúcar deve ser feito com agilidade para evitar perdas da sacarose. A cana-de-açúcar não pode ser estocada por muito tempo. Com isso, as usinas operam apenas no período de safra. Tanto para a produção de açúcar como o etanol as etapas iniciais são as mesmas (SANTOS, 2013).

### **3.3 - A produção da cana no Brasil.**

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar e de seus derivados do mundo, é responsável por 30% da colheita mundial, seguido por Índia, China, Tailândia e México. O país

possui mais de 300 usinas de açúcar e álcool que processam quase 400 milhões de toneladas de matéria prima por ano (FERRI et al., 2014).

A cana-de-açúcar é a terceira cultura mais cultivada em termos de área de produção e valor produzido, sendo a soja e o milho os principais produtos cultivados no país. (PANTOJA et al., 2016). O total de cana-de-açúcar processada em 2016/2017 foi de cerca 657,18 milhões de toneladas, com decréscimo na produção de 1,7% relacionada a safra anterior (CONAB, 2016).

Segundo a CONAB (2017) (Figura 1), espera-se que em 2017, o Brasil colha 8.766,5 mil hectares de cana-de-açúcar, diminuição equivalente a 3,1% em relação ao ano anterior, que serão destinadas a produção sucroalcooleira. A baixa na produção está diretamente relacionada a região centro-sul, responsável pela maior produtividade do país, onde o estado de São Paulo, maior produtor de cana, diminuiu a plantação em 5,5% devido à baixa renovação de canaviais, à devolução de terras arrendadas por algumas partes de algumas usinas e aos problemas climáticos.

O estado de São Paulo é o maior produtor nacional de cana, responsável por uma área equivalente a 53,9% da produção. O estado de Mato Grosso possui uma área de 10% de área cultivada no país (IBGE, 2017), e Minas Gerais é o quarto maior produtor do país, com uma área de 824,5mil hectares. O clima da região é favorável a cultura de cana-de-açúcar e manejo adequado da lavoura. Apesar da redução da produtividade no país, no estado de Minas Gerais houve um aumento de 1,3% na produção de cana-de-açúcar, em torno de 64.513,8 mil toneladas que deverão suprir as demandas das usinas e destilarias (CONAB, 2017).

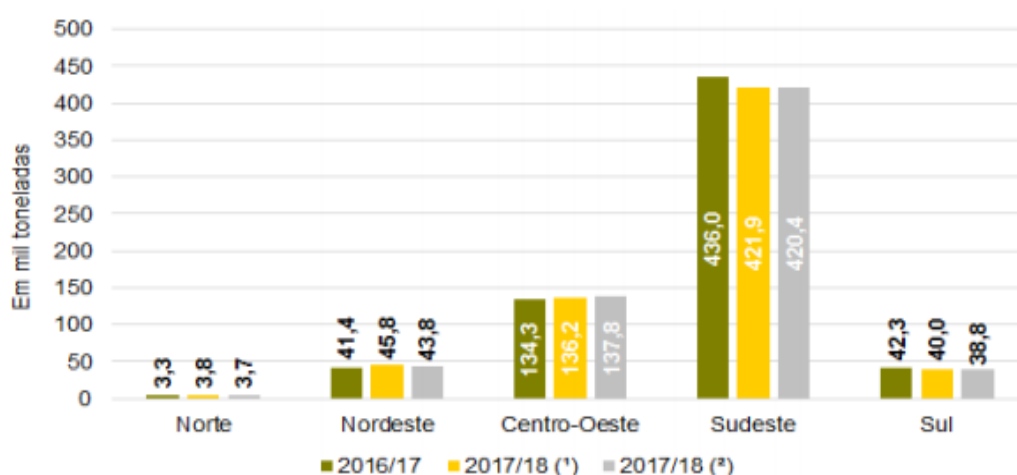


Figura 1 - Estimativa da plantação de açúcar por região  
Fonte: CONAB (2017).

A produção de álcool e açúcar em nível industrial abrange várias etapas, equipamentos e procedimentos que envolvem diferentes operações unitárias que tem por objetivo a conversão de várias substâncias fermentescíveis em álcool. O processo inicia com a colheita e o transporte da cana-de-açúcar. Após o corte, a cana é picada, desfibrilada e levada para retirar as impurezas e submetida ao procedimento de moagem, com rolos que extraem o caldo que servirá de matéria-prima para produção de etanol (Figura 2). Logo após, o caldo é peneirado para retirar qualquer resíduo formando um líquido suscetível à fermentação, denominado mosto ou substrato (FERRI et al., 2014).

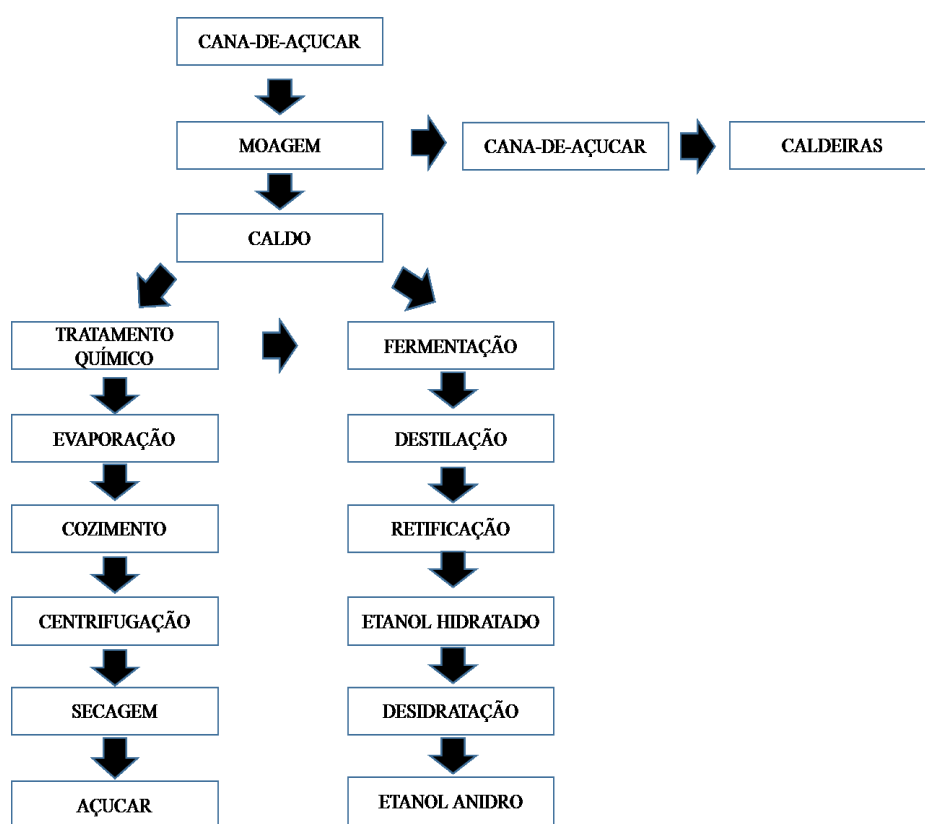


Figura 2 - Fluxograma do processo utilizado por usinas de açúcar para produção de etanol. Fonte: Adaptado de OLIVEIRA (2016).

Estima-se que a produção de etanol na safra 2017/18 será de 26,12 bilhões de litros, com baixa de 6,1% quando comparado com a safra anterior. Esse decréscimo está relacionado ao aumento do uso da gasolina em 2016 e aos preços mais favoráveis do açúcar no mercado. Na economia brasileira, o etanol desempenha um importante papel, sendo que é utilizado como combustível nos veículos flex-fuel (etanol hidratado), misturado com gasolina, com intuito de

diminuir o valor do combustível, aumentar a octanagem, reduzir os gases poluentes (etanol anidro), além de ser utilizado nas fabricações de tintas, solventes, vernizes dentre outros (CONAB, 2017).

Em relação ao açúcar, estima-se um aumento da safra de 2017/18 comparado a safra de exercício 2016/17, saindo de uma marca de 45,9% para 47,9%. A expectativa para a produção é de atingir 39.387,2 mil toneladas de açúcar, um aumento de 1,8% comparada a safra de 2016/17 (Figura 3) (CONAB, 2017).

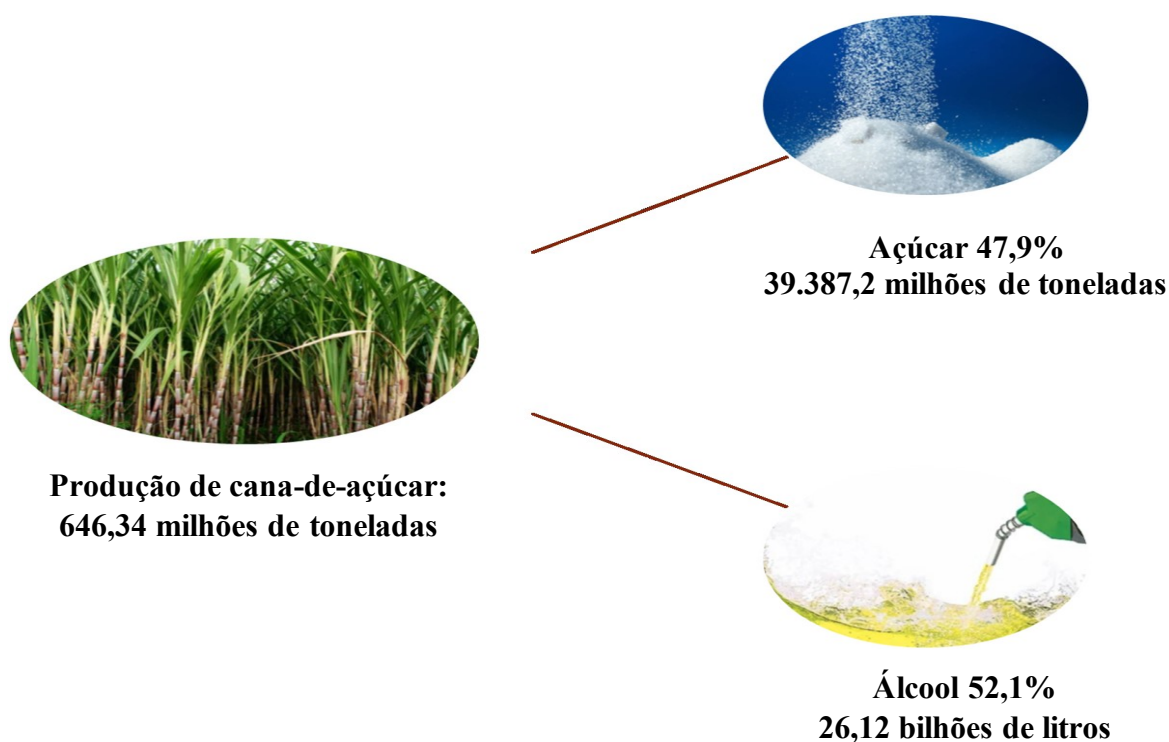


Figura 3 - Produções estimadas de etanol e açúcar no Brasil em 2017/18.

Fonte: CONAB (2017) adaptado.

### 3.3.1 - Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar é subproduto originado da moagem dos colmos para retirada do caldo para produção de açúcar e etanol. Após a passagem pelo último moinho das usinas e destilarias é obtido um conjunto de partículas de variados tamanhos (1mm a 25mm). O bagaço é composto por feixes exteriores do colmo ou da casca, feixes fibrovasculares e outros tipos de fibras responsáveis pela resistência vegetal (VIERA, 2015).

Para a maior parte dos países tropicais, o bagaço de cana-de-açúcar é uma das principais biomassas para conversão em etanol, devido à alta concentração de carboidratos, baixo

conteúdo relativo em lignina e baixo custo industrial (GOUVEIA et al., 2009). A origem do bagaço inicia-se no processo de moagem, cada tonelada de cana produz em média 140 kg de bagaço. Porém, estima-se que 90% de energia elétrica produzida pelas usinas sucroalcooleiras ocorre através do ciclo de *Rankine* (Figura 4), que é um ciclo termodinâmico reversível capaz de converter calor em trabalho (FERRI et al., 2014; ROCHA et al., 2017).

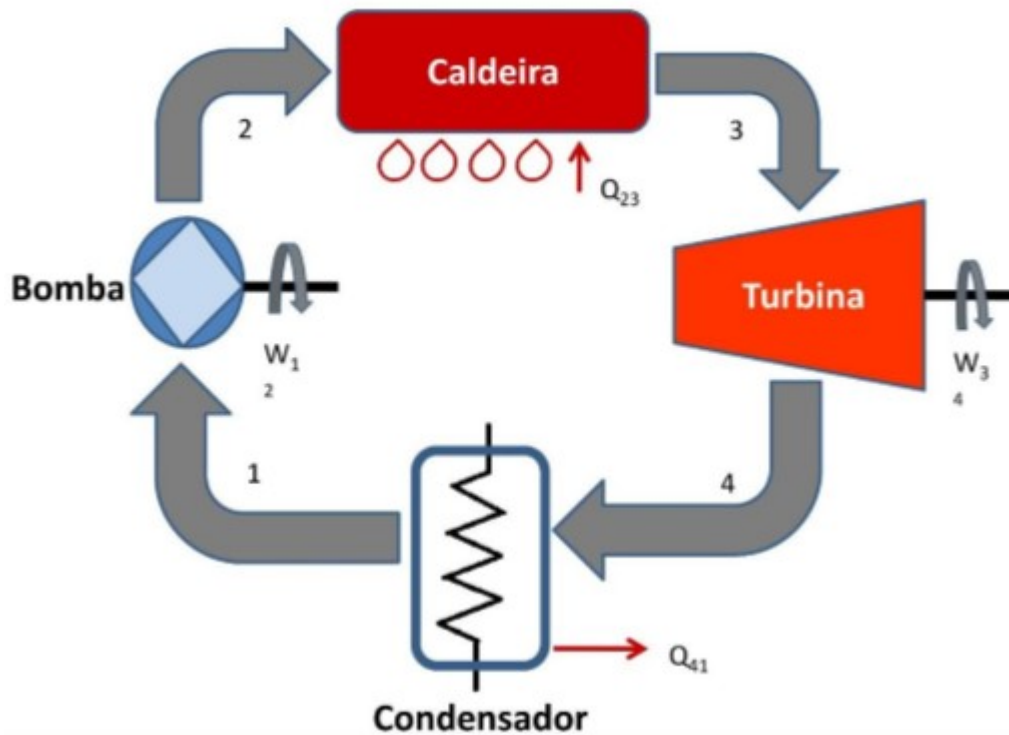


Figura 4 - Ciclo *Rankine*  
Fonte: Rocha (2017).

O uso de biomassa para produção de energia elétrica pelas usinas é destinado para a sustentação energética da própria indústria ou venda do excedente para concessionárias (através de leilões de energia). No Brasil, cerca de 40% das usinas sucroalcooleiras exportam energia para o Sistema Interligado Nacional (SIN), responsável pela transmissão de energia produzida pelas usinas (MARTINS et al., 2016).

Para a produção de energia elétrica, a biomassa é queimada diretamente nas caldeiras, resultando em produção de vapor que origina a energia térmica. O vapor alimenta as turbinas gerando energia elétrica. Após este processo, o vapor segue para atender as necessidades térmicas do processo (SAMPAIO, 2014).

A energia produzida pelo bagaço de cana-de-açúcar depende totalmente da safra da cana-de-açúcar. Além disso, as usinas passam por constantes variações de valores pagos por kWh, determinadas pela ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica (EPE,2015).

O bagaço destina-se a outros fins, sua composição química permite a produção de diversos produtos com alto valor agregado, produção de polihidroxibutirato por síntese de microrganismos para formação de bioplástico, produção de etanol de segunda geração, produção de celulose para substituição do eucalipto ou pinho nas indústrias de papel e celulose, utilizado em dieta de ração animal e as cinzas geradas pela processo de pirólise podem produzir adsorventes à base de carvão ativado ou carga para cimentos, aumentando suas propriedades mecânicas (EMBONG et al., 2016; GONÇALVES et al., 2016).

### **3.3.2 - Composição do bagaço de cana-de-açúcar**

O bagaço é composto majoritariamente por celulose (40-45%), hemiceluloses (30-35%) e lignina (20-30%). Os componentes minoritários são os extrativos (1,5-4,5%) e as cinzas (1,5-3,0) (CARVALHO, 2012; SANTOS, 2012; VIERA, 2012; GOMES et al., 2017).

A composição química do bagaço pode variar em virtude dos fatores mecânicos ou do processamento industrial. A queima do canavial para corte, procedimentos de colheita e transporte, plantio em solos pobres em nutrientes e diferentes métodos da limpeza da cana-de-açúcar podem alterar as proporções químicas da biomassa (OLIVEIRA, 2016).

As fibras de celulose estão inseridas em uma matriz de lignina e hemicelulose. A celulose ligada a hemicelulose forma a holocelulose, estrutura que compõe as paredes das fibras da madeira. A celulose associa-se às frações fenólicas via ligação de hidrogênio compondo a parede propriamente dita e as hemiceluloses preenchem os espaços vazios associando-se à fração fenólica (lignina) por ligação covalente. Como pode ser observado na Figura 5, a lignina é responsável pela união destas duas fibras, celulose e hemicelulose (MENDES, 2013; OLIVEIRA, 2017).

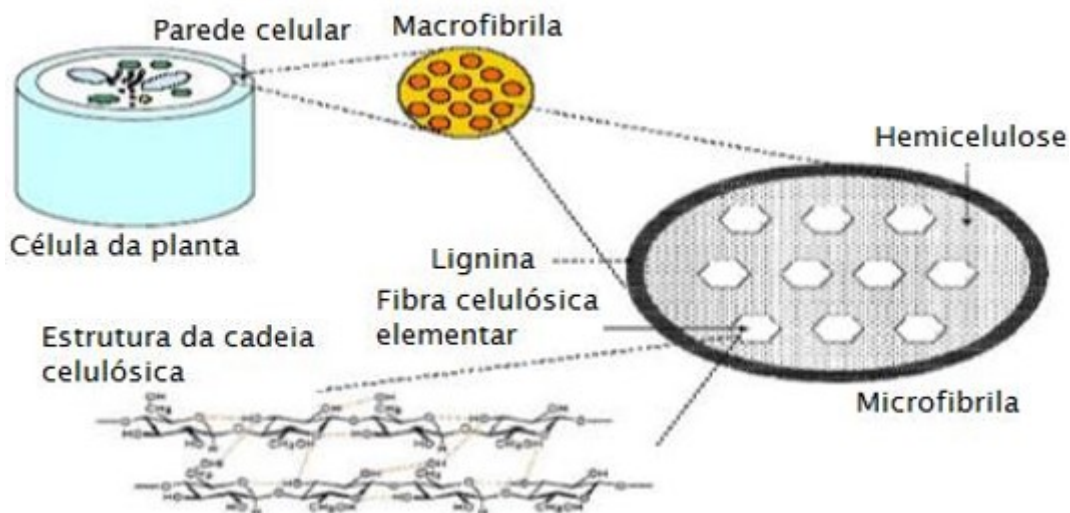


Figura 5 - Composição da estrutura recalcitrante dos materiais lignocelulósicos

Fonte: MENDES (2013)

### 3.3.2.1 - Celulose

A celulose é um homopolímero em forma linear, não ramificado e insolúvel, composta por pequenas unidades (monômeros) de glicose unidos por uma ligação glicosídica do tipo  $\beta$ -1,4 (Figura 6). Cada resíduo de glicose tem uma orientação de  $180^\circ$  em relação ao resíduo adjacente, formando uma unidade repetitiva de dois resíduos que se denomina celobiose. O tamanho é determinado por várias unidades consecutivas de celobiose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  que formam um grau de polimerização que varia de 100 a 2000 unidades. (CINTRA, 2016; HSING et al., 2016).

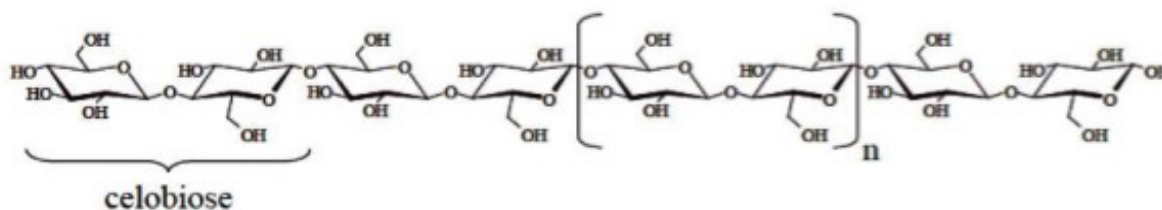


Figura 6 - Cadeia linear da celulose.

Fonte: Oliveira (2016).

Este polímero pode ser classificado em três níveis organizacionais, sendo o primeiro caracterizado pela sequência de resíduos de  $\beta$ -D- glicopiranosídicos unidos através de ligação covalente, que origina a sua classificação como homopolímero. A conformação molecular define o segundo nível, onde ocorre organização espacial das unidades repetitivas ocasionado

pelas distâncias das ligações e respectivos ângulos e ligações intramoleculares de hidrogênio, Por último, o terceiro nível está associado as moléculas formando agregados com uma determinada estrutura cristalina, responsável por tornar a celulose insolúvel em água e em demais solventes (SANTOS et al., 2012; GOMES et al., 2017).

A celulose do tipo I possui duas conformações ( $I\alpha$  e  $I\beta$ ), é a mais encontrada na natureza. Através dessas estruturas pode-se conseguir celuloses do tipo II, III1, III2, IV1 e IV2, dependendo do objetivo do processo de tratamento (PEREIRA, 2010).

As regiões cristalinas ou ordenadas são formadas por estruturas supramoleculares unidas por ligações de hidrogênio (Figura 7). As áreas menos ordenadas ou amorfas são resultantes da má formação estrutural ocasionada no processo de cristalização, representa a parte da cadeia mais suscetível a hidrólise, tendo em vista a sua maior área superficial (CIPRIANO, 2016; OLIVEIRA, 2017).

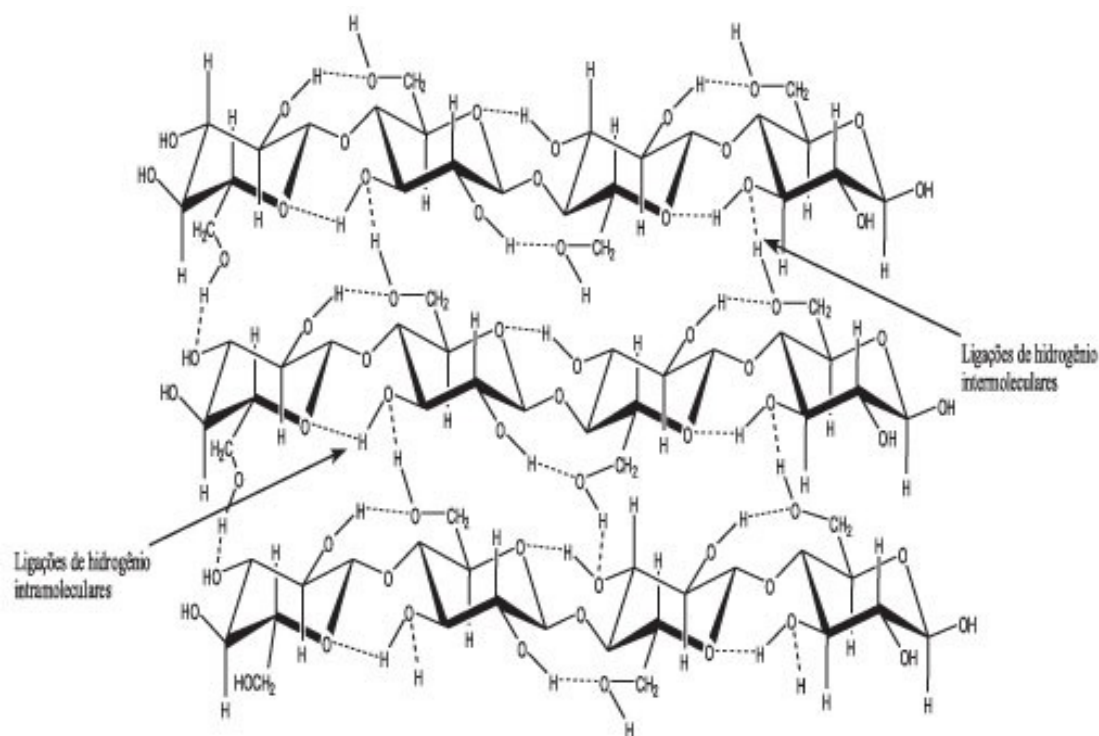


Figura 7 - Representação das ligações de hidrogênio supramolecular da celulose.

Fonte: MENDES (2013).

As regiões cristalinas são resultantes das várias ligações glicosídicas que formam um arranjo de celulose compacto. Essas ligações intra e intermoleculares tornam a celulose altamente resistente e são responsáveis pela manutenção das regiões cristalinas entre as moléculas. A conversão da celulose em glicose pode ser obtida através de hidrólises ácidas,



básicas ou enzimáticas, onde as ligações glicosídicas são rompidas, liberando um monômero de glicose, como mostrado na Figura 8 (CRUZ, 2011; SOUZA, 2017).

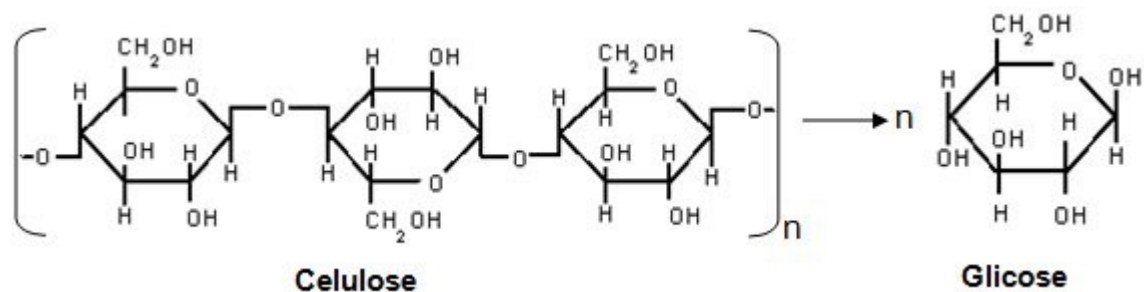


Figura 8 - Conversão da celulose em glicose.  
Fonte: MENDES (2013).

### 3.3.2.2 - Hemiceluloses

A hemicelulose é um polissacarídeo heterogêneo composto por pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glicose, manose, frutose e galactose), ácidos urônicos como ácido-4-O-metil-glucurônico e ácido galacturônico (Figura 9).

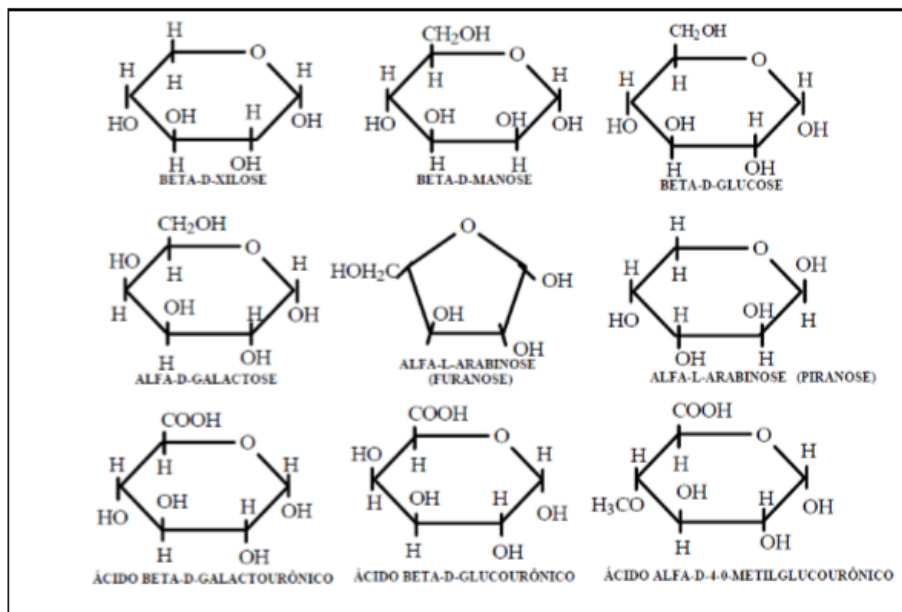


Figura 9 - Representação de monossacarídeos constituintes da hemicelulose.  
Fonte: SILVÉRIO (2013).

A hemicelulose apresenta ácidos carboxílicos bastante ramificados e uma estrutura amorfa, facilmente hidrolisável. Pode ser dividida em quatro classes: 1) cadeias não ramificadas, tais como (1-4) ligadas à xilanas, 2) cadeias helicoidais, tais como 1-3) ligadas à xilanas e 4) cadeias ramificadas, tais como (1-4) ligadas a galactoglucomananas e substâncias pécicas (OLIVEIRA, 2016).

A hemicelulose encontra-se em forte associação com a celulose na parede celular, onde a interação ocorre devido as ramificações que proporcionam estabilidade e flexibilidade, impedindo colapso entre moléculas de celulose e de fibras paralelas (MENDES, 2013, OLIVEIRA, 2017).

A xilose é o monômero mais abundante presente em uma fração de hemicelulose, compõe cerca de 80% do bagaço da cana-de-açúcar. A hemicelulose é em sua maioria composta de monômeros de pentose, molécula com cinco carbonos, que constituem as plantas mais duras, sendo mais susceptíveis à hidrólise. As hemicelulose de plantas constituídas por monômeros de hexoses (seis carbonos), formam plantas mais macias e, conseqüentemente, mais resistente a hidrólise ácida (SILVÉRIO, 2013).

### **3.3.2.3 - Lignina**

A lignina localizada no xilema, é o terceiro polímero mais abundante encontrado na natureza, está presente nas plantas como complexo tridimensional ou macromolécula (Figura 10) (PINTO, 2015).

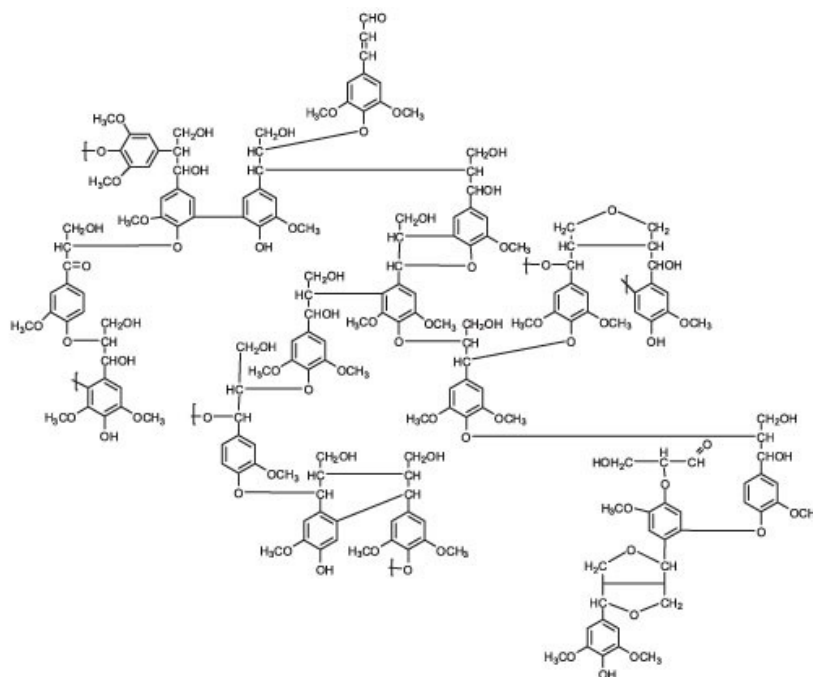


Figura 10 - Representação de polímeros de lignina.  
Fonte: HORST (2013).

Existem três principais grupos de ligninas, o primeiro grupo são as ligninas de coníferas (gimnospermas), o segundo caracteriza-se por ligninas de folhosas (angiospermas) e o terceiro grupo são as ligninas de gramíneas (não lenhosas ou de culturas herbáceas). A lignina é um heteropolímero, complexo, irregular, com formas variáveis (dependendo da sua origem), insolúvel e amorfo. Possui fórmula molecular  $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$ , e é composta por três unidades de fenilpropano (Figura 11) (HORST, 2013; AKHTAR, 2016).

A lignina representa aproximadamente 1/3 da biomassa lenhosa terrestre. Sua função é fornecer rigidez mecânica, transporte de nutrientes, água e metabólitos. Além disso fornece suporte estrutural, impermeabilidade e resistência aos ataques microbianos. A lignina forma uma barreira física, uma estrutura recalcitrante e complexa, dificultando o acesso enzimático e inviabilizando a síntese de etanol de segunda geração (ASTOLFI, 2014; GUIMARÃES, 2015).

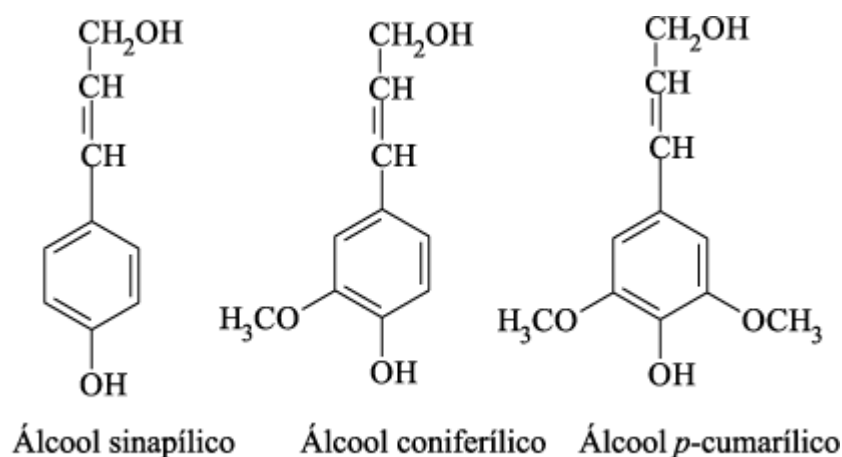


Figura 11 - Representação de percussores da lignina.  
Fonte: Oliveira (2016).

A variabilidade da lignina deve-se a origem e ao tipo de vegetal, dependendo da quantidade de guaiacil e siringil. Ambos são sintetizados por processo de oxidação catalisada por peroxidases nos monolignóis, que formam moléculas de lignina como o p-hidroxifenil (derivado do álcool p-cumarílico), guaiacil (derivado do álcool coniferílico) e siringil (derivado do álcool sinapílico) (BARBOSA et al., 2008; GONÇALVES, 2010).

As estruturas da lignina sofrem variações devido a sua localização na planta e a reações fotoquímicas. Esses fatores podem afetar a quantidade relativa e a estruturas da lignina. Para obter a lignina é realizado o procedimento de extração que retira os extrativos sem alterar as estruturas químicas da biomassa (SANTOS, 2008).

Como valor comercial, a lignina pode ser utilizada como material para energia térmica, insumo para indústria química visando a produção de biocombustível e produtos químicos aromáticos e potencial para síntese de biopolímeros. Além de possuir aplicabilidades como combustível sólido para caldeiras, a lignina é usada também como precursor para obtenção de compostos fenólicos de baixa massa molecular, produção de espumas de poliuretano, dispersantes, surfactantes e resinas fenólicas (OLIVEIRA, 2017).

### 3.3.2.4 - Extrativos

Os extrativos são constituídos por vários compostos orgânicos como graxas, terpenos, resinas ácidas, ceras, fenóis, esteroides, álcoois, graxas. São componentes não glicídicos que não estão ligados à parede celular da planta (FURTADO, 2014).

A extração desses componentes é importante para a determinação da quantidade de lignina e dos principais monômeros constituintes dos açúcares. A quantificação pode ser realizada através de técnicas de infravermelho com transformada de Fourier ou cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os extrativos presentes na composição do bagaço de cana-de-açúcar podem variar de 5-20%, dependendo do ambiente cultivado (OLIVEIRA,2016).

### **3.3.2.5 - Cinzas**

As cinzas apresentam composição heterogênea, com partículas de diferentes formas e tamanhos. A composição química varia em função dos parâmetros do processo de incineração, como temperatura e tempo de incineração, além do tipo de biomassa (FURTADO, 2014; SILVA, 2015).

As cinzas podem ser compostas por três tipos de partículas: 1) Material orgânico ou carbono não queimado, é o resíduo dos materiais lignocelulósicos; 2) Partículas de silicatos (dióxidos de silício), presente em 60% das cinzas; 3) Cenósféricas, partículas formadas por óxidos de diferentes metais como  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $P_2O_5$  e  $CaO$ , que representam cerca de 32 % das cinzas (CACURO & WALDMAN, 2015)

As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar possuem aplicabilidade na construção civil, na preparação de materiais cimentícios. Na agricultura como corretor de solo por apresentar pH alcalino (liberação de  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Al^{3+}$  e íons de  $OH^-$ ) e para aumentar a capacidade de retenção de água no solo (REZENDE, 2016).

## **3.4 - Pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas**

A bioconversão de matérias lignocelulósicas é um processo oneroso, onde uma etapa de pré-tratamento através de agentes químicos ou enzimáticos é necessária. Esta etapa possui um custo de 20% do total gasto em biorrefinarias na transformação da celulose e a hemicelulose em monômeros (glicose e xilose) e para produção de etanol celulósico a partir de biomassas (CUCCATO, 2012; SANTOS, 2012b; SILVA, 2015).

O pré-tratamento tem por objetivo desorganizar a estrutura da biomassa, rompendo com as ligações entre a lignina, celulose e hemicelulose (Figura 12). Este efeito diminui a cristalinidade da celulose proporcionando o aumento da área superficial do material. O pré-tratamento consiste, também, em remover a lignina, evitar ou minimizar a formação de

inibidores da hidrólise, permitir atuação de enzimas, ácidos ou bases (DRABER, 2013; FERREIRA, 2015; PERRONE, 2015).

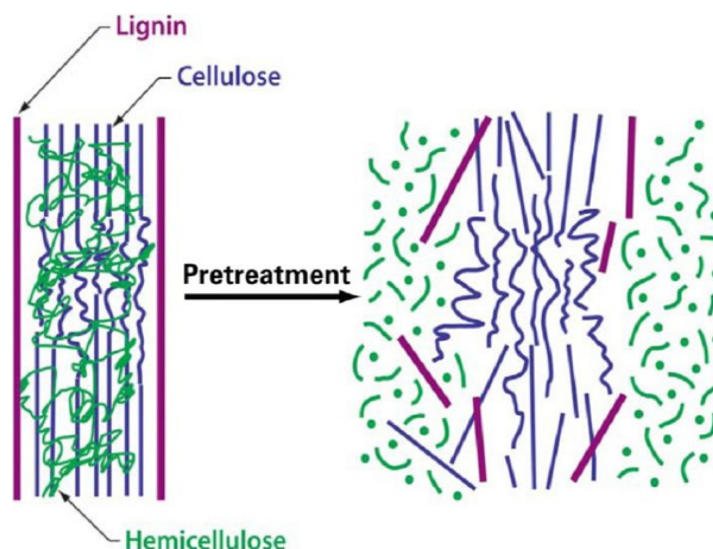


Figura 12 - Efeito do pré-tratamento sobre a estrutura das biomassa.  
Fonte: CUCCATO (2012)

A eficácia de um pré-tratamento é determinada pela eficiente desconstrução das fibras da biomassa sem que ocorra a degradação dos carboidratos; pela alta taxa de polimerização de celulose e hemicelulose; pelo aumento do rendimento da hidrólise enzimática; pela baixa formação de produtos de degradação, como o furfural (degradação de pentoses) e hidrometilfurfural (degradação de hexoses) que inibem a fermentação alcoólica; pelo baixo custo no processo; facilidade na recuperação de compostos presentes no hidrolisado; ser ambientalmente correto e de fácil recuperação de reagentes químicos utilizados (CUCCATO, 2012; SILVA, 2015; ROCHA et al., 2016; GOMES et al., 2017).

Existem vários tipos de pré-tratamentos que apresentam diferentes rendimentos e efeitos sobre a estrutura da biomassa, dentre eles podemos citar, os físicos, físico-químicos, biológicos, químicos ou uma combinação destes (GROSSI, 2015).

### 3.4.1 - Pré-tratamento físico

O pré-tratamento físico tem como objetivo a limpeza e desorganização da biomassa, no sentido de desconstruir a estrutura celular e torná-la acessível aos tratamentos químicos e biológicos (DRABER, 2013).

O procedimento consiste primeiramente na lavagem da biomassa para retirada de impurezas e posterior picagem e trituração das partículas. Nesta etapa ocorre a redução do tamanho, do grau de polimerização e da cristalinidade das partículas, permitindo que a superfície e a estrutura da biomassa seja exposta, facilitando então o processo de hidrólise. (CUCCATO, 2012; SILVA, 2015).

### **3.4.2 - Pré-tratamentos físico-químicos**

Os mais importantes pré-tratamentos físicos-químicos incluem explosão a vapor, explosão de fibras com amônia (ammonia fiber explosion-AFEX) e água líquida quente (Liquid Hot Water -LHW) (BALAT, 2011).

#### **3.4.2.1 - Explosão a vapor**

Explosão a vapor é o pré-tratamento mais utilizado em estudos científicos para biomassas lignocelulósicas. Para realizar este processo, a biomassa é envolvida em vapor saturado de água, com a utilização de reatores ou autoclaves. As condições experimentais utilizam pressão entre 1,4-50bar, temperaturas de 150°C a 290 °C e tempo de reação de 2 a 30 minutos. A despressurização da reação ocasiona uma brusca mudança de temperatura, que provoca o rompimento das ligações entre a lignina, celulose e hemicelulose (SILVA, 2017).

Nesse processo, a lignina sofre modificação parcial em sua estrutura e a hemicelulose é convertida em monômeros. Para aumentar a eficácia do pré-tratamento, pode-se utilizar catalisadores para elevar a seletividade das reações de hidrólises, contribuindo assim com a diminuição da temperatura e do tempo do pré-tratamento, proporcionando maior rendimento da sacarificação. O uso de catalisadores ácidos rompe as ligações termolábeis da lignina, alterando sua estrutura (DRABER, 2013; SILVA, 2015; AKHTAR, 2016).

#### **3.4.2.2 - AFEX (Ammonia Fiber Explosion)**

O AFEX caracteriza-se por utilizar amoníaco líquido em alta temperatura, por um determinado período de tempo, seguido da redução instantânea da pressão.

Esta técnica implica em proporcionar ao material lignocelulósico condições extremas de pH e temperatura. O procedimento consiste em submeter a biomassa ao cozimento a 100 °C

em amônia concentrada, sob uso de pressão. Após a liberação da pressão, a amônia é evaporada e reciclada. O processo de AFEX atua na diminuição do grau da cristalinidade, favorecendo menor formação de pentose e xilana.

Para que o AFEX seja efetivo na decomposição da lignina, é necessário a utilização de altas concentrações de amônia (CAMPIONI, 2014).

### **3.4.2.3 - Termo-hidrólise ou Liquid Hot Water (LHW)**

A termo hidrólise ou método hidrotérmico não utiliza produtos químicos em seu método, e é utilizado por não causar danos ao meio ambiente. Além de ser de baixo custo econômico, este pré-tratamento não tem necessidade de recuperação dos reagentes, já que usa apenas água como solvente (SILVA, 2015; RUIZ et al., 2015).

Este processo é conduzido sob temperaturas que variam de 150 a 220°C, e que têm como objetivo de despolimerizar as hemiceluloses a nível de oligossacarídeos e/ou monossacarídeos, como as xiloses. O método hidrotérmico, diferente da explosão a vapor, é considerado como uma auto-hidrólise das ligações lignocelulósicas na presença do íon hidroxônio  $[H^+]$  gerado a partir da água e grupos acetil liberados da hemicelulose. Os íons produzidos em altas concentrações pela água atuam como catalisadores em temperaturas elevadas proporcionando pressão autógena, que causa a ruptura da estrutura da biomassa, diminuindo a cristalinidade e o grau de polimerização da celulose (SILVA, 2015; OLIVEIRA, 2016).

Segundo Silva, 2015, o pH da solução pode interferir nas estruturas do material lignocelulósico, sendo que em pH menor que 3 pode ocorrer precipitação da lignina e degradação da hemicelulose. A manutenção da faixa de pH entre 5 e 7 evita a formação de inibidores (SILVA, 2015).

### **3.4.3 - Pré-tratamentos químicos**

Os pré-tratamentos químicos têm sido utilizados devido às viabilidades técnica e econômica. Estes processos dependem da ação do reagente e do mecanismo envolvidos na alteração da estrutura celular, podem ser utilizados: ácidos, bases, reagentes oxidantes, solventes orgânicos (organossolve), líquidos iônicos ou combinações destas soluções com o uso de condições variadas de temperatura e pressão (AKHTAR, 2015; WANG, et al., 2015, de ASSUMPÇÃO et al., 2016).



### 3.4.3.1 - Pré-tratamento ácido

O pré-tratamento ácido hidrolisa e solubiliza grande parte da celulose amorfa ou baixa cristalinidade, tornando-a susceptível a ação de enzimas para conversão em bioetanol (SANTOS, 2012). Os ácidos minerais mais utilizados são: fosfórico, sulfúrico, clorídrico, nítrico, cuja concentrações variam entre 0,5-4,0% e temperaturas em torno de 160°C. Estes parâmetros são usados por obterem melhores resultados de concentração de açúcares e nenhuma formação de produtos de degradação (ALEIXO, 2012; AKHTAR et al., 2015; POL et al., 2015).

A reação química da hidrólise se dá pela protonação do oxigênio, presente na ligação de éter heterocíclica, pelos íons  $H^+$  difundidos na matriz lignocelulósica umedecida. Após o rompimento da ligação é formado um carbocátion, que devido a solvatação promovida pela água da reação, provoca a regeneração do próton e a formação de açúcares de diversas estruturas e tamanhos (Figura 13) (FENGEL e WEGENER, 1989; OLIVEIRA, 2016).

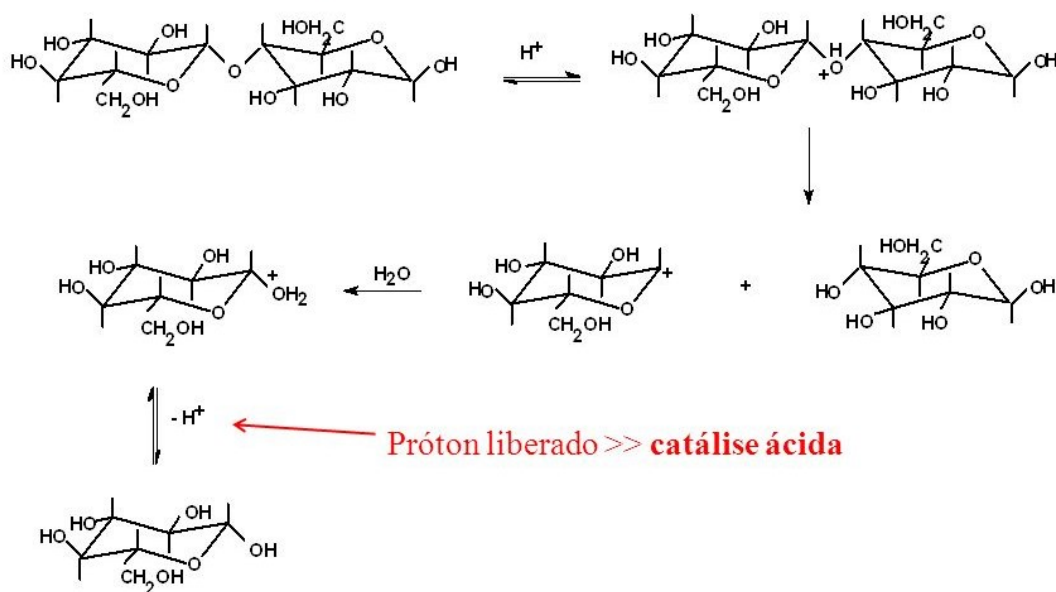


Figura 13- Mecanismo genérico da hidrólise ácida de ligações glicosídicas.  
Fonte: FENGEL e WEGENER(1989).

O uso de ácidos concentrados implica na eficiência do processo, mas o ácido sulfúrico, por exemplo, possui inconvenientes como a decomposição dos açúcares e formação de produtos de degradação, além de provocar a corrosão dos equipamentos. A hidrólise ácida necessita de adequação para torna-se viável para produção em larga escala (MORAIS & BROETTO, 2016).

Como alternativa, várias pesquisas utilizam a hidrólise com ácido diluído, pelo fato da corrosão das partes metálicas serem menores comparadas ao uso de ácidos concentrados (ARAÚJO, 2016).

O ácido diluído promove a solubilização da hemicelulose convertendo-a em açúcares fermentescíveis, o que elimina ou reduz a etapa de hidrólise enzimática. A ação do ácido aumenta a porosidade do material, reduz a cristalinidade da celulose e recalcitrância da biomassa (SANTOS, 2012; MORAIS & BROETTO, 2016).

Moraes e Broetto (2012) realizaram o pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com ácido sulfúrico (7,0-9,0%) e obtiveram a hidrólise de 38,43% da hemicelulose e 64,35% de celulose. Já Aguilar et al. (2002) obteve cerca de 90% de solubilização da hemicelulose do bagaço de cana com ácido sulfúrico (2- 6%).

O ácido fosfórico é uma alternativa em substituição ao ácido sulfúrico devido a sua menor toxicidade, baixa corrosão e menor custo. Este ácido pode dissolver a celulose na presença de água sem efeito inibitório aos processos de fermentação (GOSHADROU et al., 2011).

### **3.4.3.2 - Pré-tratamento alcalino**

O pré-tratamento alcalino possui eficácia na remoção da lignina e apresenta pouca degradação da celulose e hemicelulose. Os reagentes mais utilizados, são: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônia e hidróxido de cálcio (PITARELO, 2013; ARAÚJO, 2016).

O uso de base proporciona um inchamento da biomassa e consequentemente um aumento da sua área superficial. Este efeito facilita a entrada da água na estrutura da biomassa, que age rompendo as ligações entre lignina, celulose e hemicelulose (FIGUEREDO, 2016).

Nos métodos alcalinos a remoção da lignina provoca baixa degradação dos outros componentes, devido às condições mais amenas do processo quando comparado aos ácidos. Porém, o custo comparado com os ácidos são mais elevados devido o tratamento dos resíduos produzidos. Além do que, a biomassa pode absorver os compostos alcalinos dificultando os processos fermentativos para produção de bioetanol (CUCCATO, 2012).

### **3.4.3.3 - Pré-tratamento organossolve**

O pré-tratamento organossolve é originado da indústria da celulose. O processo realiza o cozimento da biomassa lignocelulósica através de elevadas temperaturas e pressões, objetivando a recuperação de solventes após a hidrólise. Estes solventes são recuperados por evaporação e destilação e reciclados no final processo (MEIGHAN, 2017).

O processo organossolve atua principalmente na extração da lignina através do uso de solventes orgânicos como etanol, glicerol ou etileno glicol. A estrutura polar do solvente penetra na biomassa lignocelulósica proporcionando a deslignificação e desconstrução eficaz da sua estrutura recalcitrante (MORETTI et al., 2016, ROMANI et al., 2016).

Segundo Wolf (2011), a etapa de pré-tratamento organossolve irá proporcionar três frações distintas após a hidrólise:

- Fração de celulose relativamente pura;
- Lignina sólida, que será obtida após a remoção por destilação do solvente orgânico contido no licor negro;
- Solução aquosa com hemiceluloses, presente no filtrado do licor negro após o solvente ser evaporado e a fração lignina precipitada em solução aquosa.

O glicerol, um subproduto barato do biodiesel, foi recentemente considerado um potencial solvente verde e atrativo para o tratamento de biomassas.

Considera-se o processo organossolve mais efetivo na remoção da lignina e, conseqüentemente com geração de celulose muito mais susceptível a reações posteriores. Este método torna-se mais eficiente quando o pré-tratamento é seguido pela etapa de hidrólise ácida ou enzimática, sendo que a reação de hidrólise ácida é realizada simultaneamente (MORETTI et al., 2016; ROMANÍ et al., 2016).

Este método esbarra em alguns aspectos que precisam ser resolvidos, como: evitar perdas físicas de solventes (principalmente de alta volatilidade), perdas por arraste justamente com licor hidrolítico final, recuperação da fase orgânica e dos sub-produtos com baixo consumo energético e decomposição do solvente (SOARES & ROSSELL, 2007).

### **3.4.4 - Outros tipos de pré-tratamento.**

A ozonização é um processo de pré-tratamento desenvolvido para realizar branqueamento e remover teores residuais de ligninas em indústrias de papel e celulose. Neste método, utiliza-se a ozonólise em meio ácido, que remove a lignina em menor tempo e evita perdas de celulose (ARDAME, 2016).

O ozônio gasoso ataca o material lignocelulósico, especificamente lignina e hemicelulose, gerando produtos ácidos, açúcares e materiais fibrosos ricos em celulosas. Deve-se atentar para geração de produtos em função da decomposição da lignina durante o pré-tratamento, pois dependendo do mecanismo de reação, estes compostos podem ser convertidos em ácidos carboxílicos que inibirão o processo fermentativo (GONÇALVES, 2013).

Processos que usam radiação de micro-ondas (energia de alta frequência) proporcionam o aquecimento rápido do meio aquoso e das moléculas da biomassa. O aquecimento é devido a interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula da água. A radiação provoca um intenso calor térmico sem degradação aparente dos carboidratos (MORETTI et al., 2016).

O pré-tratamento através de líquidos iônicos (LIs), também conhecido como sais fundidos. Os líquidos iônicos são compostos formados por um cátion orgânico e um ânion inorgânico. A reação atua na diminuição da cristalinidade da celulose em condições de menor severidade. Este método é o mais recente dos pré-tratamentos (PIN, 2017).

### **3.5 - Biorrefinarias**

Define-se biorrefinaria como um processo sustentável de transformação de uma biomassa em uma diversidade de produtos comerciáveis. Estes produtos incluem químicos, rações, materiais, alimentos e/ou energia (calor, eletricidade e combustíveis) (ALVIM et al., 2014).

A biorrefinaria a partir de materiais lignocelulósicos permite explorar o potencial máximo das biomassas e agregar um maior valor a estas, aumentando assim a rentabilidade e reduzindo a demanda energética e a emissão de gases poluentes (POL et al., 2015). Tal refinaria é definida a partir das três frações químicas básicas: hemicelulose, celulose lignina. Conforme é representado na Figura 14, uma série de produtos podem ser obtidos a partir destas frações.

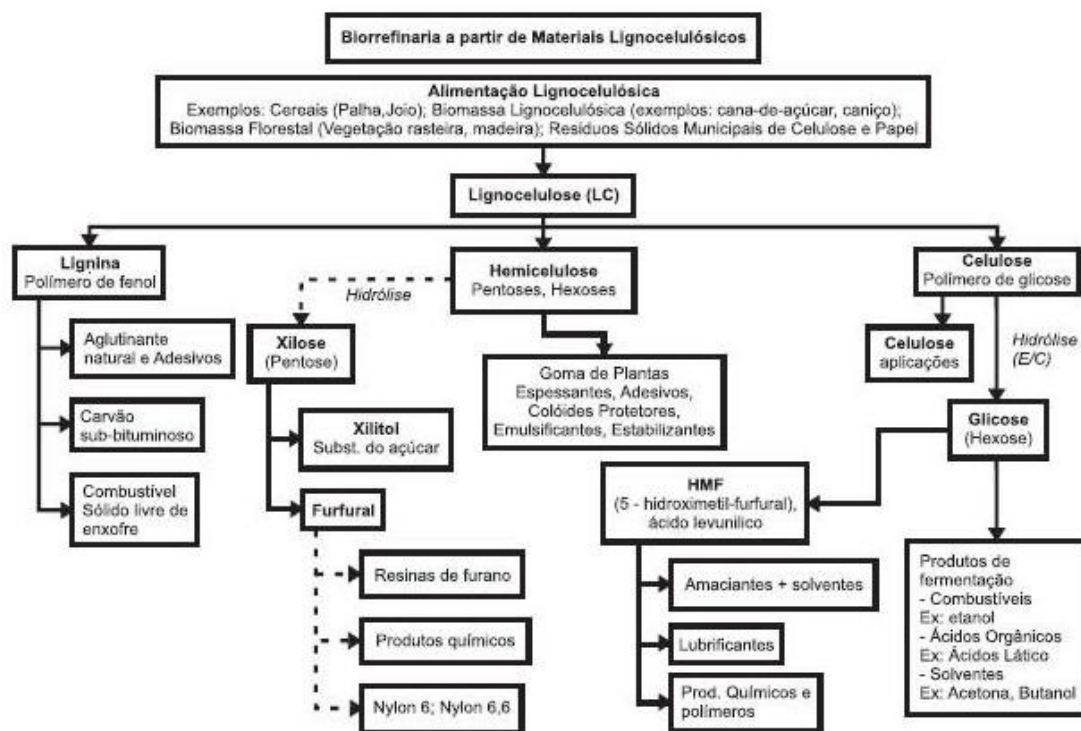


Figura 14 - Produtos e co-produtos das biorrefinarias de materiais lignocelulósicos.  
Fonte: Adaptado de DEMIRBAS, 2009.

De acordo com Demirbas (2009), a utilização de biomassas lignocelulósicas dentro do contexto de biorefinaria é fundamentada em duas plataformas distintas: a plataforma termoquímica e a plataforma de açúcar.

O processo termoquímico do material lignocelulósico inclui a pirólise, gaseificação e liquefação, que finalizam com a produção de bicomcombustíveis renováveis e produtos químicos. A plataforma de açúcar, baseia-se na conversão bioquímica e química dos açúcares extraídos da biomassa (LORENCINI, 2013).

A xilose obtida a partir do fracionamento do bagaço de cana, por exemplo, pode ser convertida em xilitol através de processos de hidrogenação catalítica ou fermentação. O xilitol é um açúcar com poder adoçante semelhante à sacarose e com característica anticariogênica. Devido ao baixo valor calórico, o poder ser consumido por diabéticos e usado nas dietas para controle da obesidade (GURGEL, 2010).

A celulose possui diversas finalidades no âmbito industrial. Pode ser isolada e utilizada para produção do papel ou convertida em glicose e convertida em etanol de segunda geração. Outra alternativa é o uso da fração da celulose de maior cristalinidade na produção de nano compósitos, na fabricação de embalagens, tintas, cosméticos, filmes antimicrobianos, implantes biomédicos ou na indústria automotiva (SANTOS, 2013; DRABER, 2013).

A lignina é passível de ser convertida em alguns compostos industrialmente importantes, tais como, siringaldeído, catecol e os ácidos p-hidroxibenzoico, cumárico e ferúlico. Outra possibilidade é a sua utilização sem modificação química, como dispersante, quelante, emulsificante e também como copolímero incorporado a resinas (fenóis, poliésteres, poliuretanas) (OLIVEIRA, 2016).

O furfural, originado a partir da degradação da xilose proveniente da hemicelulose, pode ser utilizado como solvente ou como matéria prima de partida para produção de álcoois, ácido levulínico e nylon 6,6, produção de polímeros, pastilhas de freio e no refino de óleos e lubrificantes, já o HMF (degradação da celulose) pode ser convertido facilmente em ácido levulínico (RAMBO, 2013).

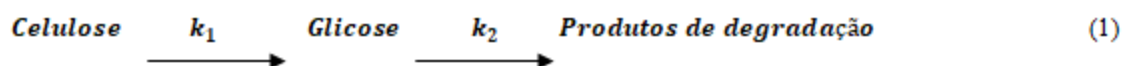
Os ácidos orgânicos formados nas reações de pré-tratamento têm grande valor industrial. O ácido levulínico, por exemplo, é usado como intermediário nas indústrias farmacêuticas, químicas e alimentícia, e também na formação de precursores para produção de polímeros, resinas, aditivos de combustíveis (éster levulinato), herbicidas biodegradáveis e ainda como auxiliar na redução do teor de alcatrão no tabaco. O ácido fórmico é utilizado extensivamente na produção de medicamentos, corantes, inseticidas e refrigerantes. O ácido láctico é utilizado para a produção de ácido polilático (PLA), um polímero que confere transparência, brilho, resistência mecânica e térmica quando aplicado sobre metais (CHIRSTOFOLETTI, 2010; RODRIGUES, 2011; MÜLLER, 2016).

### **3.6 - A cinética do processo de pré-tratamento.**

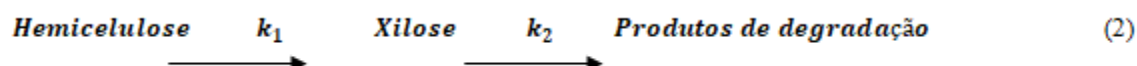
#### **3.6.1 - Os modelos cinéticos.**

Devido à complexidade das reações de hidrólise de materiais lignocelulósicos e a dificuldade para encontrar um mecanismo ideal para descrevê-las, é usual utilizar-se de modelos simplificados para determinar a cinética destas reações (CHIN et al., 2014). Os modelos propostos na literatura consideram estas reações como pseudo-homogêneas, irreversíveis e de primeira ordem. Um dos primeiros modelos foi proposto por Saeman (1945) para a hidrólise da celulose da madeira utilizando ácido sulfúrico.

Este modelo cinético, considera que a hidrólise da celulose ocorre em duas etapas distintas, a primeira o polímero é hidrolisado em monômeros (Equação 1) e na segunda os monômeros pode ser degradados em outros produtos.



O modelo proposto para hidrólise da celulose foi também aplicado com sucesso para a hidrólise da fração hemicelulósica e conseqüentemente para outros polímeros. A Equação 2 mostra o modelo adaptado para a estrutura lignocelulósica.



Onde:

$k_1$ : constante de velocidade da reação de liberação de monômeros (glicose, xilose, arabinose);  
 $k_2$ : constante de velocidade de decomposição dos monômeros em furfural, hidroximetilfurfural, ácido fórmico e ácido levulínico (MARINHO, 2016).

Considerando então, que a reação de hidrólise de uma biomassa é uma reação pseudo homogênea, irreversível e de primeira ordem, com respeito aos reagentes e produtos formados em cada passo da reação, pode-se usar a equação linearizada abaixo para descrever a hidrólise da hemicelulose e da celulose ao longo do tempo.

$$\ln C_x = -k \cdot t + \ln C_{x0} \quad (3)$$

onde:

$C_x$  = teor do componente em um tempo qualquer (%);

$C_{x0}$  = teor do componente no bagaço "in natura" (%);

$k$  = constante de velocidade da reação ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$  = tempo da reação (min).

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, sendo a reação lenta, a reação que determina a cinética do processo (ESTEGHLALIAN, 2007). As reações rápidas ou mais facilmente hidrolisadas podem ser atribuídas aos grupos

ramificados das estruturas das hemiceluloses, que estão ligados na parte mais externa da cadeia principal e consequentemente são de mais fácil acesso ao ataque do próton  $H^+$  do meio ácido. Já a cadeia linear composta por unidades de açúcares, principalmente xilose, está mais protegida e consequentemente de difícil acesso ao ataque ácido, por isso faz parte da etapa lenta do processo de hidrólise.

De acordo com Atkins & Jones (2001), se plotarmos um gráfico de  $\ln C_x/C_{x0}$  versus o tempo (t, min) tem-se uma reta cuja inclinação corresponde à constante de velocidade da reação de hidrólise (k). Para reações de hidrólise de biomassas são obtidas as constantes de velocidade para as etapas rápida ( $k_1$ ) e lenta ( $k_2$ ).

### 3.6.2 - Energia de ativação

A energia de ativação ( $E_a$ ) da reação de hidrólise pode ser calculada a partir dos valores das constantes de velocidade em diferentes temperaturas, através da Equação de Arrhenius (Atkins & Jones, 2001) (4), cuja forma linearizada é dada pela equação:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{at}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

onde:

k: constante cinética da reação;

A: fator pré-exponencial de Arrhenius;

e: base dos logaritmos neperianos;

$E_{at}$ : energia de ativação da reação ( $KJ\ mol^{-1}$ );

T: temperatura (Kelvin);

R: constante universal dos gases ( $8,315\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ).

Sabe-se que 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).

Ao plotarmos gráficos de  $\ln k\ (min^{-1})$  em função de  $1/T\ (Kelvin)$  para as etapas rápida e lenta da reação de hidrólise de uma biomassa, são obtidas retas cujos coeficientes angulares



ao serem igualados à expressão  $(-E_{at}/R)$  nos dá os respectivos valores da energia de ativação ( $E_{at}$ ) destas etapas.

## **4 - MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1- Equipamentos**

- Conjunto de peneiras com malhas de 90, 150, 180, 250, 500 e 850  $\mu\text{m}$  (Bertel, Caieiras/SP, Brasil);
- Estufa de secagem (Odontobrás, EL 2.2, Ribeirão Preto/SP, Brasil);
- Mufla (Fornitec, F2-DM, São Paulo/SP, Brasil);
- Agitador magnético (IKA, RH Basic 1, Staufen, Alemanha);
- Manta de aquecimento (Fisatom, 102E, São Paulo/SP, Brasil);
- Analisador CHNS/O (Perkin Elmer, 2400 Serie II, Connecticut, Estados Unidos);
- Bomba calorimétrica (IKA, C-2000 Basic, Staufen, Alemanha)
- Analisador termogravimétrico (Shimadzu, DTG-60H, Kyoto, Japão);
- Balança analítica (Bel Engineering, MG214Ai, Milão, Itália)
- Controlador de temperatura (Therma, TH90DP, Santo Amaro/SP, Brasil)
- Deionizador de água (Union, DAU 100, Curitiba/PR, Brasil);
- Cromatógrafo líquido (Shimadzu, UFLC Prominence, Kyoto, Japão);
- Banho de ultrassom (Thornton -Inpec Eletrônica Ltda, T7, Vinhedos/SP, Brasil);
- Moinho de martelos (Nogueira, TN 8, Itapira/SP, Brasil);

### **4.2 - Reagentes**

- Álcool etílico, P.A, 98% (Vetec, Rio de Janeiro/RJ, Brasil);
- Ciclohexano, P.A, 99% (Vetec, Rio de Janeiro/RJ, Brasil);
- Hidróxido de sódio micropérolas, P.A, 100% (Synth, Diadema/SP, Brasil);
- Ácido sulfúrico, P.A, 95-98% (Vetec, Rio de Janeiro/RJ, Brasil);
- Ácido acético glacial, P.A, 99,5% (Vetec, Rio de Janeiro/RJ, Brasil);
- Clorito de sódio, P.A, 80% (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos);
- Argônio 5.0 (IBG, Jundiaí/SP, Brasil);
- Ácido fórmico, 99% (AcrosOrganics, Geel, Bélgica);
- Ácido láctico, 99% (Fluka, St. Gallen, Suíça);
- Furfural 99% (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos);

- Hidroximetilfurfural 98% (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos);
- Xilose 99% (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos);
- Arabinose 99% (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos);
- Glicose 99% (Sigma-Aldrich, St. Louis, Estados Unidos);
- Glicerina comercial 99% (Vetec, Rio de Janeiro/RJ, Brasil).

### 4.3 - Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar, gentilmente cedido por uma usina de álcool localizada no Estado de São Paulo, foi inicialmente lavado com água para remoção das impurezas e seco ao sol. Posteriormente, foi triturado em moinho de martelos, separado de acordo com o tamanho de suas partículas através do uso de peneiras granulométricas e acondicionado em sacos plásticos ao abrigo da luz. Partículas do bagaço com diâmetro  $\geq 250\mu\text{m}$  foram usadas nos experimentos de pré-tratamento.

### 4.4 - O ensaio de pré-tratamento.

O pré-tratamento do bagaço de cana foi realizado em reator batelada (124 mm altura x 63 mm diâmetro externo x 58 mm diâmetro interno), fabricado em aço inox, com capacidade total de 325 mL. O reator é composto por uma tampa com manômetro acoplado (A), poço para entrada do termopar (C) e válvulas para entrada (B) e saída (D) de gases (Figura 15).

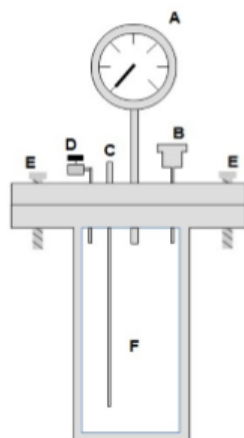


Figura 15 - Reator batelada utilizado no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar. Fonte: Oliveira, 2016.

O pré-tratamento foi realizado em reator inox tipo batelada (230,0mL), onde adicionou-se a biomassa a 170,0 mL de solução de pré-tratamento. Logo após, o reator foi hermeticamente fechado, o sistema foi pressurizado com argônio a 20 bar, acoplado em um forno envolto lã de vidro sob constante agitação (270 rpm).

O tempo de reação começou a ser contado a partir do momento que o sistema atingiu a temperatura desejada. Após o término da reação, o aquecimento do forno foi interrompido e o sistema imediatamente resfriado com o auxílio de um banho de gelo até temperatura ambiente. Após o resfriamento, a válvula (D) foi aberta para aliviar a pressão interna. Finalmente, a tampa do reator foi retirada e a mistura (hidrolisado + resíduo sólido) foi filtrada a vácuo, utilizando papel-filtro quantitativo previamente tarado (ILT, Unifil C40, Ruppichterth, Alemanha). O resíduo sólido retido no papel-filtro foi lavado com duas porções (300 mL + 300 mL) de água a 60°C, previamente destilada e deionizada. Após a lavagem, o sólido foi seco à temperatura ambiente e posteriormente calculada a perda de massa do mesmo conforme a Eq. (5). A lavagem a quente tem a função de ajudar na remoção de ácidos orgânicos, furanos e compostos fenólicos do resíduo sólido (POL et al., 2015).

$$\%PM = 100 - \left( \frac{M_f}{M_i} \times 100 \right) \quad (5)$$

Onde:

M<sub>i</sub>: Massa inicial da biomassa seca (g);

M<sub>f</sub>: Massa final seca da biomassa após o pré-tratamento (g).

O resíduo sólido obtido após o pré-tratamento foi acondicionado em sacos plásticos para posterior caracterização. A fração líquida obtida foi acondicionada em frascos de polietileno, armazenados em geladeira (4 °C), para posterior identificação e quantificação dos compostos presentes.

#### **4.5 - O estudo cinético do pré-tratamento.**

O estudo cinético foi conduzido sob temperaturas de 130, 170 e 210 °C com variação do tempo de reação de 15,0 a 240,0 min (15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 min),

utilizando-se 2,0 gramas de biomassa, concentração de glicerina de 39% v/v e pressão de 20 bar.

#### 4.5.1 - Quantificação dos compostos presentes nas frações líquidas.

Determinou-se as concentrações dos compostos glicose, xilose, arabinose, ácido acético, ácido fórmico, furfural e hidroximetilfurfural (HMF) presentes nas frações líquidas obtidas após os pré-tratamentos. Somente os dados de concentrações de glicose, xilose e arabinose foram utilizados para obtenção dos dados cinéticos. As análises foram conduzidas em cromatográfico líquido de alta eficiência (Shimadzu, Kyoto, Japão), acoplado a um detector de índice de refração (RID-10A) e a um detector UV/VIS de arranjo de diodos (DDA). Todas as amostras foram previamente filtradas através de filtros Millipore® com um diâmetro de poro de 0,45µm. Os teores dos compostos foram determinados a partir de curvas analíticas obtidas com padrões de alta pureza. A coluna utilizada foi uma Supelcogel C610-H (30 cm x 7,8 mm). O volume de amostra injetado foi de 20 µL. As condições operacionais do HPLC e as faixas de concentrações usadas estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições de análise dos compostos por HPLC.

Composto	Detector	Fase móvel	Temperatura	Faixa de concentração (g L <sup>-1</sup> )
Glicose	RID	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Coluna: 32 °C	0,50-10,00
Xilose		(0,002 mol L <sup>-1</sup> ,	Detector: 40°C	0,10-10,00
Arabinose		0,50 mL min <sup>-1</sup> )		0,10-10,00
AA		DDA (210 nm)		0,05-1,00
AF			0,05-1,00	
Furfural	DDA (274 nm)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Coluna: 55 °C	0,05-0,70
HMF		(0,005 mol L <sup>-1</sup> , 0,60 mL min <sup>-1</sup> )	Detector: 40°C	0,10-1,00

AA: Ácido acético; AF: Ácido fórmico; HMF: Hidroximetilfurfural.

Os cálculos dos teores dos compostos presentes nas frações líquidas após as etapas de pré-tratamento foram obtidos através da Equação 6:

$$\% \text{ Componente} = \left( \frac{C_a \cdot F_c \cdot m_f}{m_b} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

$C_a$  = concentração do componente presente na fração líquida após pré-tratamento, quantificado por HPLC ( $\text{g L}^{-1}$ );

$m_f$  = massa total do filtrado obtido após pré-tratamento (g);

$m_b$  = massa da biomassa seca usada no pré-tratamento (g);

$F_c$ : Fatores de conversão (descritos na Tabela 4).

Tabela 4 - Fatores de conversão estequiométricos referentes à conversão da massa de açúcares para as massas de polímeros de açúcares contidos na biomassa.

Polímero	Produto de hidrólise	Fator de conversão*
Celulose	Glicose	0,90
	Ácido fórmico	0,883,09
	HMF	1,201,29
Hemicelulose	Xilose	0,88
	Arabinose	0,88
	Ácido acético	0,680,72
	Furfural	1,37

\*Fonte: SLUITER, 2008; DE VASCONCELOS, 2012; CAPAREDA, 2013.

#### 4.6 - Balanço de carbono do pré-tratamento.

A eficiência do pré-tratamento utilizado neste trabalho foi avaliada considerando o balanço de carbono. O cálculo consiste em estabelecer a diferença entre a massa de carbono inicial usada no pré-tratamento e a massa de carbono recuperada após o pré-tratamento. As massas de carbono dos produtos obtidos foram quantificadas por HPLC e o cálculo de recuperação efetuado de acordo com a equação 7:

$$\% \text{Recuperação} = \frac{(M_3 \times C_3) + (M_4 \times C_4)}{(M_1 \times C_1) + (M_2 \times M_2)} \times 100 \quad (7)$$

onde:

$M_1$  = massa do bagaço de cana-de-açúcar utilizado no pré-tratamento (g);  
 $C_1$  = porcentagem de massa de carbono do bagaço “*in natura*” quantificada por CHNS;  
 $M_2$  = massa de glicerina utilizada no pré-tratamento (g);  
 $C_2$  = porcentagem de massa de carbono contido na glicerina;  
 $M_3$  = massa de palha de bagaço obtido após o pré-tratamento (g);  
 $C_3$  = porcentagem de carbono do bagaço após o pré-tratamento;  
 $M_4$  = soma das massas dos compostos quantificados por HPLC;  
 $C_4$  = soma das porcentagens de carbono dos compostos quantificados por HPLC.

## 4.7 - Determinação da composição do bagaço de cana-de-açúcar.

### 4.7.1 - Determinação do teor de umidade.

O teor de umidade corresponde à quantidade de água presente numa amostra. O processo de conversão de biomassa é afetado pela umidade da biomassa, uma vez que está consome o calor por vaporização, o que faz diminuir o valor calorífico do biocombustível (DEMIRBAS, 2004).

A determinação do teor de umidade na biomassa e no carvão seguirá a norma T264 cm-88 (TAPPI, 1996).

Para o experimento, 1 grama de amostra foi pesada em cadinho e seca em estufa à 105 °C, por 2 horas com posterior resfriamento em dessecador e pesagem em balança analítica.

O teor de umidade é determinado pela equação 8:

$$\text{Teor de Umidade \%} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (8)$$

onde :

% umidade: quantidade de umidade relativa da amostra em porcentagem de massa;

$M_1$ : massa da amostra úmida (g);

$M_2$ : massa da amostra seca (g).

#### 4.7.2 - Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas é determinado pela combustão do material orgânico, o que promove a formação de gases e a consequente eliminação de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre da amostra, permanecendo apenas os minerais como, por exemplo, sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, zinco e outros (RAO& XIANG, 2009).

As cinzas são constituídas de compostos inorgânicos, como sais ou minerais, potássio, sílica, manganês, sódio, cálcio, entre outros. O teor de cinza em biomassas é normalmente reduzido, mas a presença de metais pode levar a incrustações e corrosão em caldeiras ou em gasificadores (METTANANT et al., 2009).

A determinação do teor de cinzas da biomassa foi realizada seguindo a norma T211 om-02 (TAPPI, 2002).

O conteúdo de cinzas relativo à massa da amostra seca é determinado pela equação seguinte (9):

$$\text{Teor de cinzas \%} = \frac{M_1}{M_2} \times 100 \quad (9)$$

onde:

$M_1$ : massa do resíduo(g);

$M_2$ : massa da amostra seca (g).

#### 4.7.3 - Determinação do teor de extrativos

Os extrativos são componentes que podem ser extraídos de matérias lignocelulósicas, podendo ser compostos de baixa ou média massa molecular, incluindo várias moléculas, como: alguns sais, açúcares e polissacarídeos (solúveis em água); ácidos ou ésteres graxos; alcoóis de cadeia longa; ceras; resinas; esteróides; e compostos fenólicos e glicosídeos (solúveis em solventes orgânicos) (PINO et al., 2007).

Os extrativos podem ser removidos tanto por solventes apolares como polares. A presença dos extrativos aumenta a formação de ácido acético, que é responsável por inibir o processo de fermentação de açúcar e posteriormente do biocombustível (PINO et al., 2007)

O conteúdo de extrativos solúveis em etanol/ciclohexano e água foi determinado pela expressão (NASCIMENTO et al., 2012):

$$\text{Extrativos (\%)} = \frac{M_b - M_f}{M_b} \times 100 \quad (10)$$

Sendo:

$M_b$  = massa de bagaço seco (g);

$M_f$  = massa do bagaço livre de extrativos (g);

#### 4.7.4 - Determinação de lignina insolúvel

A determinação de lignina insolúvel baseia-se na hidrólise com ácido sulfúrico 72% dos polissacarídeos e, posterior separação gravimétrica. Neste processo, mesmo que a lignina sofra ou não reação, a mesma permanece insolúvel, permitindo assim a sua determinação (CASTRO et al., 2013).

O conteúdo de lignina insolúvel relativo à massa da amostra seca foi determinado pela expressão (TAPPI, 2012):

$$\% \text{ Lignina insolúvel} = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (11)$$

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.

#### 4.7.5 - Determinação de lignina solúvel

Durante o experimento de determinação da lignina solúvel, uma pequena porção da lignina pode se solubilizar na solução, por esse motivo, recolheu-se uma alíquota do filtrado ácido dessa determinação, para a verificação, em espectrofotômetro de UV visível, do teor de lignina solúvel (HATFIELD & FUKUSHIMA, 2005).

A concentração ( $\text{g L}^{-1}$ ) de lignina Klason solúvel é calculada pela seguinte expressão:

$$C(\text{g L}^{-1}) = [(4,53 \times A_{215}) - A_{280}] / 300 \quad (12)$$



Onde:

C (g L<sup>-1</sup>) = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido;

A<sub>215</sub> = valor da absorvância a 215 nm;

A<sub>280</sub> = 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 a lignina solúvel.

Após a obtenção do valor da concentração da solução (C<sub>Lignina</sub>), a porcentagem de lignina é obtida através da seguinte expressão:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{(C_{\text{Lignina}} * 100)}{M_{\text{amostra}}} \quad (13)$$

onde:

C<sub>Lignina</sub>: Concentração da lignina (g L<sup>-1</sup>);

M<sub>amostra</sub>: Massa da amostra inicial (livre de extrativos).

A partir da soma dos dados obtidos na determinação de lignina solúvel e lignina insolúvel, determina-se a concentração de lignina total da amostra.

#### 4.7.6 - Determinação de celulose e hemicelulose

Os teores de celulose e hemicelulose do bagaço “*in natura*” e pré-tratado foram calculados a partir da análise por HPLC da composição do filtrado obtido no experimento de lignina solúvel, de acordo com as equações 14 e 15 (GURGEL, 2010).

$$\text{Celulose} = \frac{0,95 \times \text{Glic. (g)} + 1,20 \times \text{HMF (g)} + 3,46 \times \text{Ác. fórmico (g)}}{\text{Massa do bagaço seco (g)}} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{Hemicelulose} = \frac{0,88 \times \text{Xil. (g)} + 0,88 \times \text{Arab. (g)} + 0,72 \times \text{Ác. acético (g)} + 1,37 \times \text{Furfural (g)}}{\text{Massa do bagaço seco (g)}} \times 100 \quad (15)$$

#### 4.7.7 - Análise termogravimétrica (TGA)

O TGA ou análise termogravimétrica determina a composição e estabilidade térmica de uma amostra. Este método tem como objetivo medir variações de massas sofridas pela amostra, resultante de uma transformação física ou química, em função da temperatura ou tempo (INDARTI et al., 2015).

O resultado da análise foi determinado através das inflexões das curvas devido ao processo de degradação térmica da amostra.

Os ensaios de TGA foram efetuados utilizando um equipamento analisador termogravimétrico, em atmosfera de ar sintético com fluxo de nitrogênio de 50 mL min<sup>-1</sup>. Foi utilizado aproximadamente uma massa de 6 mg da amostra, a qual foi acondicionada em cadinhos de  $\alpha$ -alumina de 140  $\mu$ L, em uma dinâmica de 25° C até 600 °C com razão de aquecimento de 10° C min<sup>-1</sup>.

#### 4.7.8 - Difratomia de raios X (DRX)

O DRX foi utilizado na identificação de fases cristalinas das substâncias sólidas, que depende dos tipos de átomos presentes e das ligações entre eles, bem como da simetria da estrutura cristalina. Este processo ocorre por um feixe de radiação que incide sobre a amostra provocando raios de difração quando o ângulo de incidência do feixe ( $\theta$ ) e a distância interplanar de uma determinada série de plano cristalográficos.

Esta análise, amostras isentas de umidade (secadas em estufa a 105°C por 12 horas), foram acondicionadas na câmara de amostragem do difratômetro, sendo programado para incidir Raios-X a partir de uma fonte de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) sobre a amostra com variação de ângulos  $2\theta$  entre 5-50° com intervalos de 0,02°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA (THYGESEN et al., 2005; SAMBUSITI et al., 2015).

Para o cálculo da cristalinidade, foram utilizadas as alturas máximas do pico referente ao plano (0 0 2) ( $2\theta = 22,5^\circ$ ) e do vale localizado entre os picos referentes aos planos (1 1 0) e (0 0 2) ( $2\theta = 18^\circ$ ), com o auxílio do software Origin® 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, USA).

A partir da Equação 16, foi possível calcular o índice de cristalinidade do bagaço de cana (SEGAL et al., 1959 apud SATHITSUKSANO et al., 2011) (Figura 16).

$$I_{cr}(\%) = \frac{(I_{002} - I_{amf})}{I_{002}} * 100 \quad (16)$$

onde:

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

$I_{002}$  é a intensidade do pico que representa as regiões cristalinas e amorfas do material ( $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ );

$I_{amf}$  é a intensidade do vale entre os planos (1 1 0) e (0 0 2), que representa as regiões amorfas do material ( $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ ) (SASMAL et al., 2012).

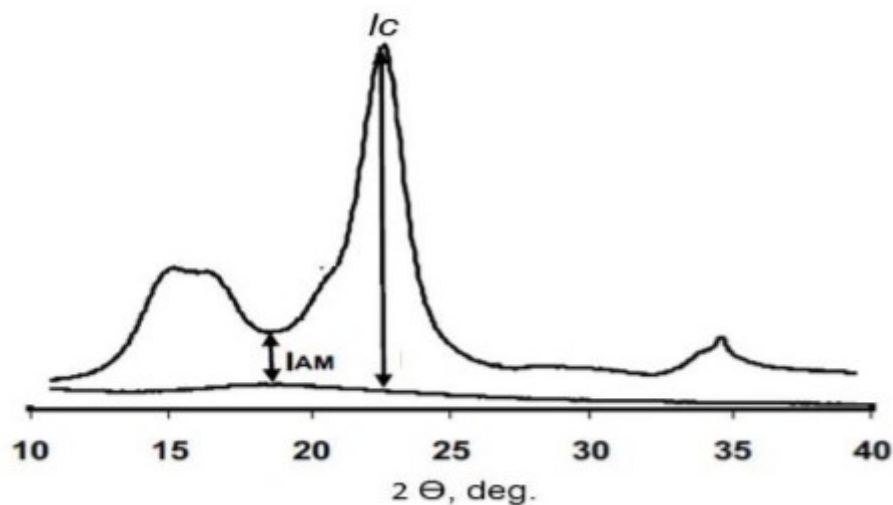


Figura 16 - Difratograma de raios X ilustrando os picos usados no cálculo da cristalinidade pela intensidade. Fonte: Adaptado de PARK et al., 2010.

#### 4.7.9 - Análise elementar.

Trata-se de um ensaio empregado na determinação da composição química, e através desta o poder calorífico (PC) dos combustíveis. Esse ensaio 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 as populações de átomos de hidrogênio/carbono e oxigênio/carbono. Essas relações permitem o cálculo do Poder Calorífico, pois existe correlação entre o PC e as razões H/C e O/C (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008).

Quando a proporção de oxigênio e hidrogênio é maior, em comparação com o carbono, o valor energético de um combustível é reduzido, devido a menor energia contida em carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio, que em ligações carbono-carbono (MCKENDRY, 2002).

A análise é realizada seguindo as normas européias CEN/TS 15104 (para determinação de C, H e N) e CEN/TS 15289 (para determinação de S), utilizando um equipamento de CNHS (Figura 10). Massas de amostra de 1,5 a 3,0 mg, foram pesadas em balança analítica em duplicata.

Na análise de CHNS, a amostra é oxidada a 975°C em um tubo de quartzo na presença de oxigênio um pouco acima da razão estequiométrica. A oxidação completa é otimizada por um catalisador que é composto de óxido de tungstênio e óxido de zircônio. O fluxo de gás que deixa a área de combustão inclui o dióxido de carbono, água, óxidos de nitrogênio e um excesso de oxigênio. A mistura de gases resultantes da combustão flui através de um tubo de quartzo onde estão embalados os grânulos de cobre que retém o excesso de oxigênio. O óxido de azoto (NO<sub>2</sub>) é reduzido para nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) e os óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) são reduzidos para dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). A mistura de gases é levada pelo hélio sob pressão para um reator de mistura e na sequência transferido para um sistema de cromatografia em fase gasosa. Os elementos N, C, H e S que estão no estado de gás, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>, são separados por uma coluna de GC empacotada associada a um detector de condutividade térmica (KLEINLEIN, 2010). O oxigênio da amostra pode ser medido separadamente com uma coluna específica ou ser obtido por diferença conforme a seguinte equação:

$$\%O = 100 - (\%C - H(\%) - N(\%) - S(\%)) \quad (17)$$

#### 4.7.10 - Determinação do poder calorífico superior (PCS).

O poder calorífico do bagaço "*in natura*" foi determinado por uma bomba calorimétrica, utilizando para tal a norma ASTM E 711-87 (ASTM, 1992), onde a combustão foi efetuada em ambiente com alta pressão de oxigênio. As análises foram feitas em duplicata. O PCS do bagaço pré-tratado foi determinado indiretamente com base na análise elementar do material "*in natura*". Segundo Rendeiro et al (2008), é possível realizar o relacionamento do PCS de uma biomassa com a fração mássica dos seus componentes. A Equação 181, proposta por Tilman (1991) permite calcular o PCS.

$$PCS = 437,1 \cdot m_c - 1669,4 \quad (18)$$

Onde:

mc = é a fração mássica de carbono na biomassa (%). O PCS é obtido em  $\text{kJ kg}^{-1}$ .

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 - Estudo cinético do pré-tratamento do bagaço com glicerina.

As Figuras 17, 18 e 19 mostram os perfis temporais de formação de glicose, xilose e arabinose nas temperaturas de 130, 170 e 210 °C.

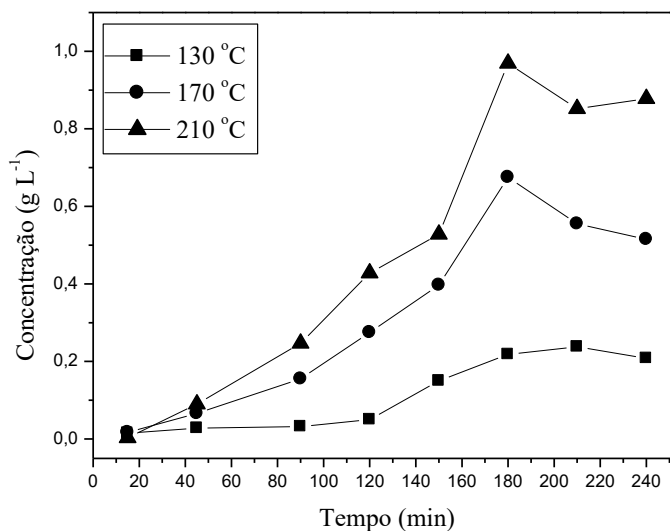


Figura 17- Variação temporal de formação da glicose durante a hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 130, 170 e 210 °C.

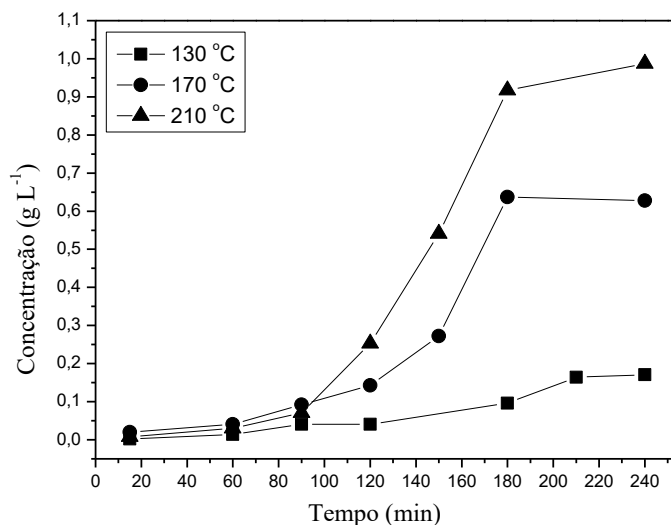


Figura 18- Variação temporal de formação da xilose durante a hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 130, 170 e 210 °C.

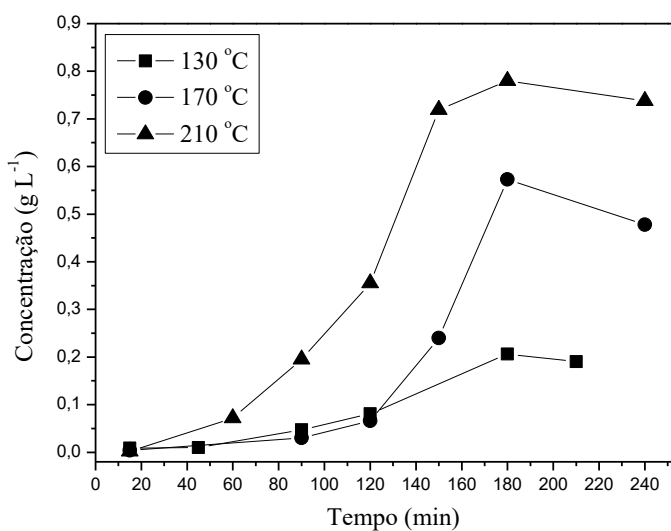


Figura 19- Variação temporal de formação da arabinose durante a hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 130, 170 e 210 °C.

Pelas análises dos resultados mostrados nas Figuras 17, 18 e 19, notou-se que as concentrações de todos os açúcares foram crescentes com os aumentos do tempo e da temperatura até a condição experimental de 180 minutos e 210 °C. Para glicose, xilose e arabinose foram obtidas as máximas concentrações de 0,97, 0,92 e 0,72 g L<sup>-1</sup>, respectivamente.

A queda ou estabilização dos valores acima do tempo de 180 minutos podem ser devidos à decomposição dos açúcares.

As Figuras 20 a 28 apresentam os gráficos de  $\ln (C_x/C_{x0})$  versus tempo e as Figuras 29, 30 e 31 mostram os gráficos de  $\ln (k)$  versus  $1/T$  para as etapas lentas e rápidas da glicose, xilose e arabinose nas temperaturas de 130, 170 e 210 °C.

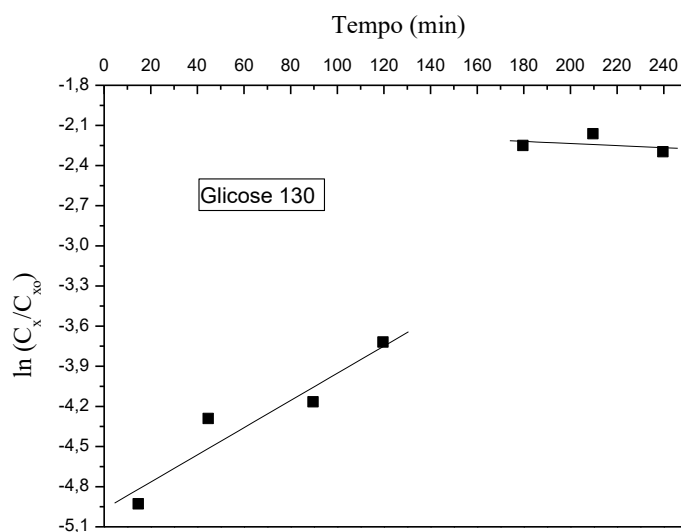


Figura 20 - Gráficos de  $\ln (C_x/C_{x0})$  versus tempo para a formação da glicose nas temperaturas de 130°C

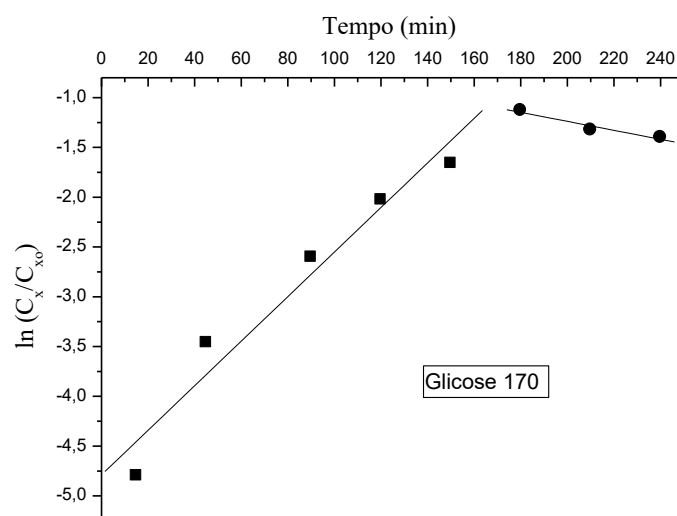


Figura 21 - Gráficos de  $\ln(C_x/C_{x0})$  versus tempo para a formação da glicose nas temperaturas de 170 °C.

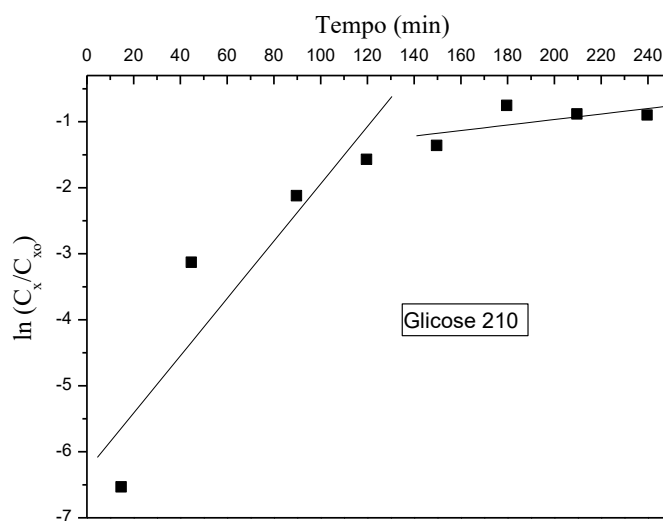


Figura 22- Gráficos de  $\ln(C_x/C_{x0})$  versus tempo para a formação da glicose nas temperaturas de 210 °C.



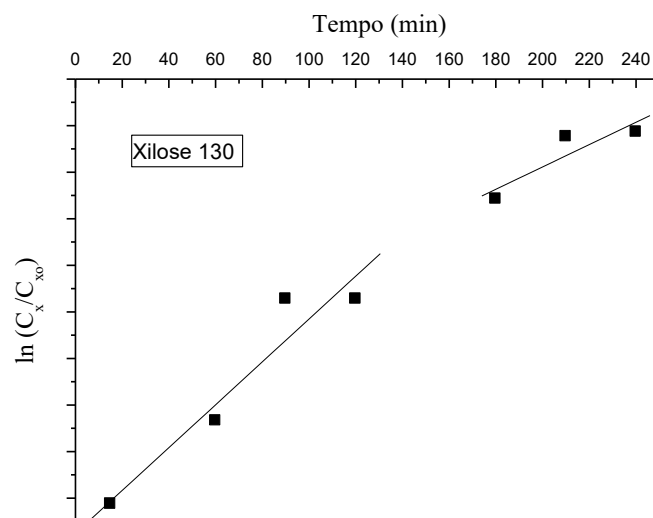


Figura 23 - Gráficos de  $\ln(C_x/C_{x0})$  versus tempo para a formação da xilose e nas temperaturas de 130°C.

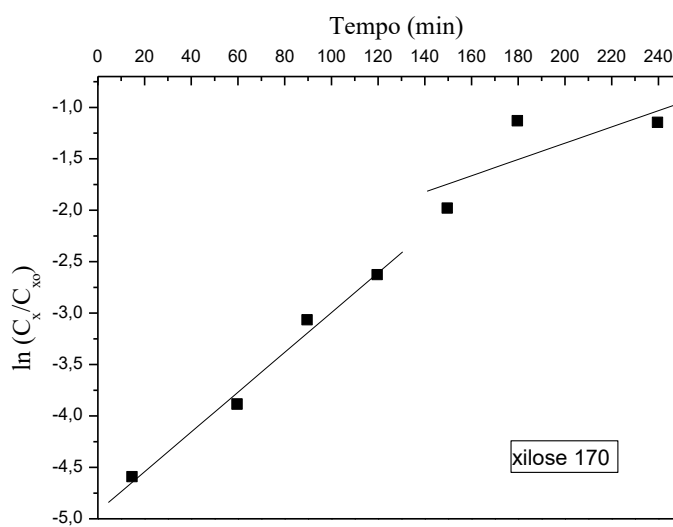


Figura 24 - Gráficos de  $\ln(C_x/C_{x0})$  versus tempo para a formação da xilose nas temperaturas de 170°C.

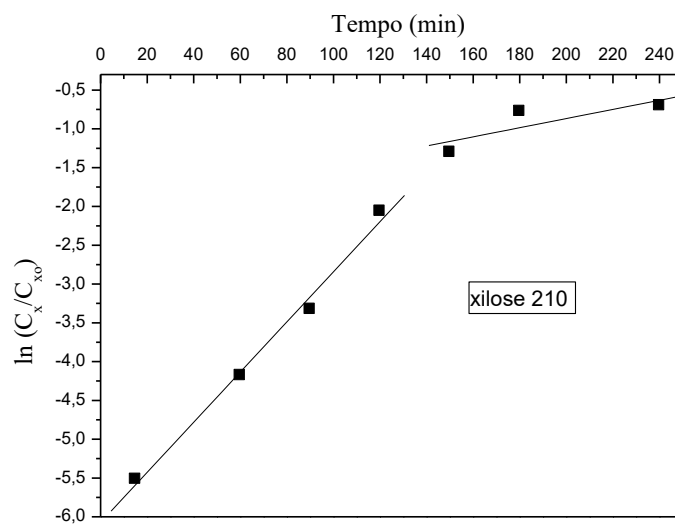


Figura 25 - Gráficos de  $\ln(C_x/C_{x0})$  versus tempo para a formação da xilose nas temperaturas de 210°C.

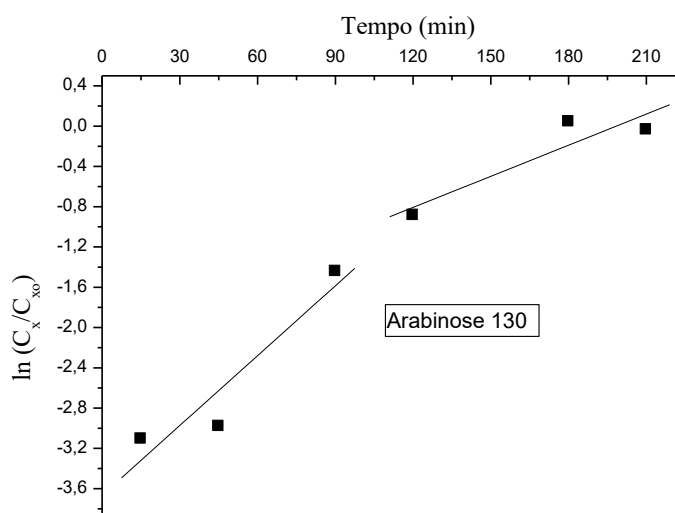


Figura 26 - Gráficos de  $\ln(C_x/C_{x0})$  versus tempo para a formação da arabinose nas temperaturas de 130°C.

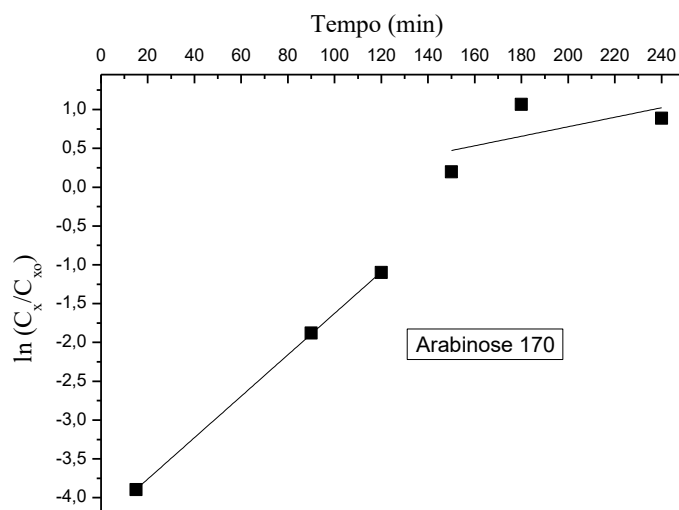


Figura 27 - Gráficos de  $\ln(C_x/C_{x0})$  versus tempo para a formação da arabinose nas temperaturas de 170°C.

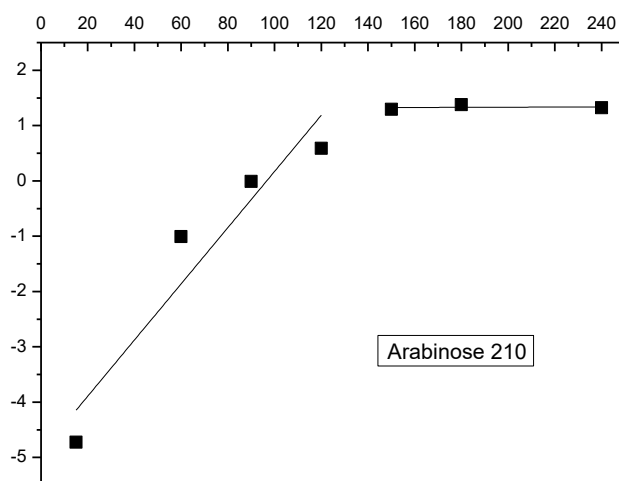


Figura 28 - Gráficos de  $\ln(C_x/C_{x0})$  versus tempo para a formação da arabinose nas temperaturas de 210°C.

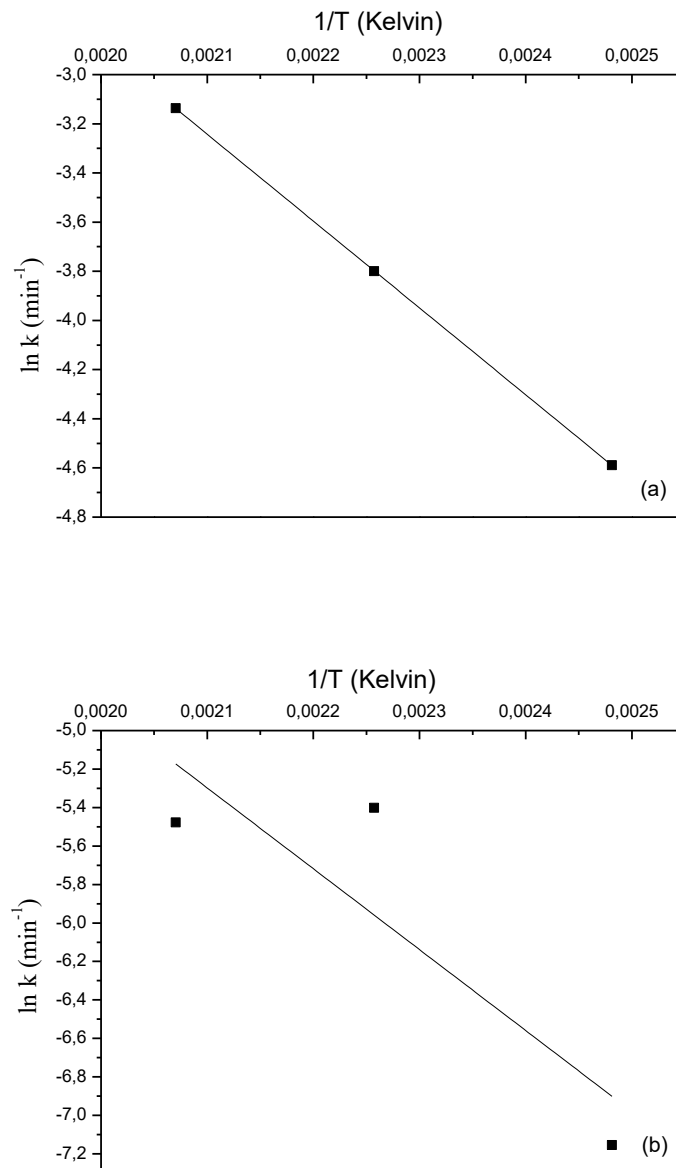


Figura 29 - Gráficos  $\ln(k)$  versus  $1/T$  para a determinação da Energia de ativação das fases rápida (a) e lenta (b) da glicose.

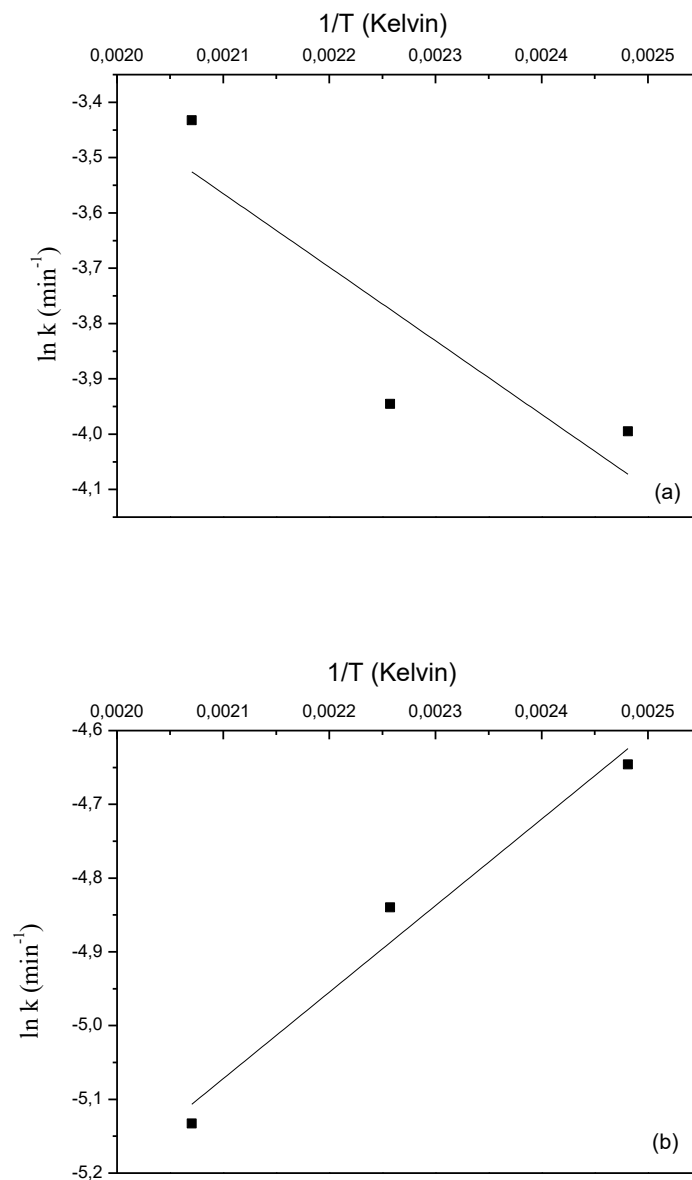


Figura 30 - Gráficos  $\ln(k)$  versus  $1/T$  para a determinação da Energia de ativação das fases rápida (a) e lenta (b) da xilose.

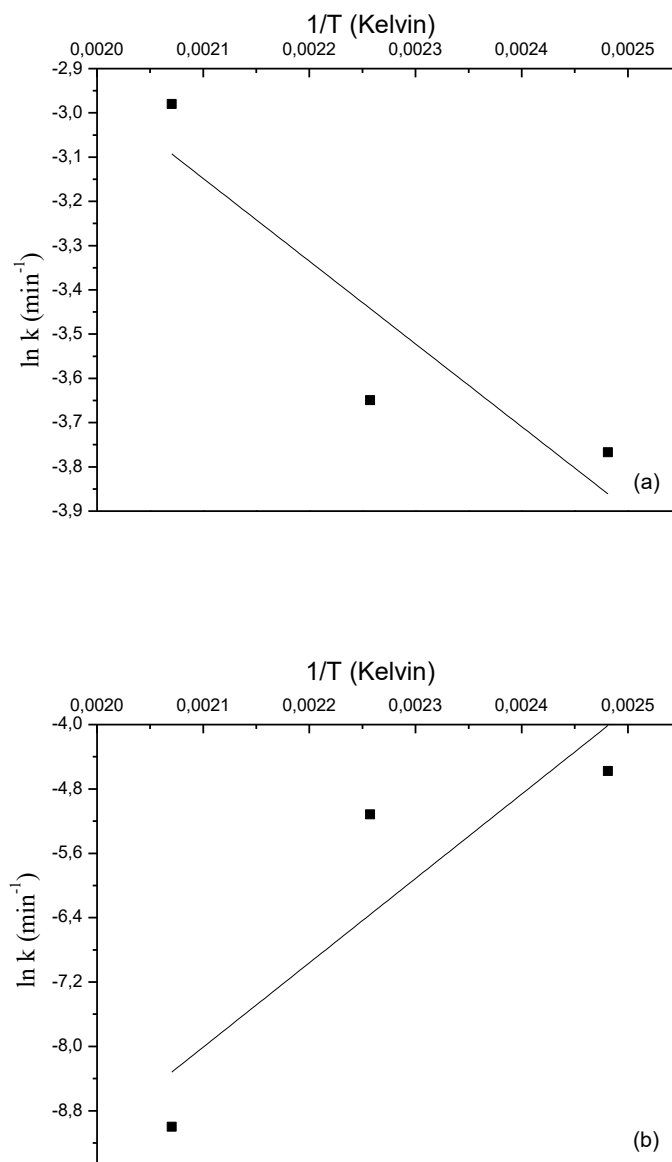


Figura 31 - Gráficos  $\ln(k)$  versus  $1/T$  para a determinação da Energia de ativação das fases rápida (a) e lenta (b) da arabinose.

Os valores dos parâmetros cinéticos das reações das etapas lentas e rápidas da glicose, xilose e arabinose obtidos a partir das inclinações das respectivas retas das Figuras 20 a 31 estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos das etapas lentas e rápidas da glicose, xilose e arabinose a partir do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 130, 170, 210 °C.

Glicose				
Temperatura (°C)	Etapla rápida	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	Etapla lenta	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )
130	$Y_1 = -4,9684 + 0,0102X$ , $R^2 = 0,9489$	0,0102	$Y_2 = -2,0788 - 0,0008X$ , $R^2 = 0,34329$	0,0008
170	$Y_1 = -4,7886 + 0,0224X$ , $R^2 = 0,9751$	0,0224	$Y_2 = -0,33677 - 0,0045X$ , $R^2 = 0,9683$	0,0045
210	$Y_1 = -6,2806 + 0,0434X$ , $R^2 = 0,9098$	0,0434	$Y_2 = -1,8020 + 0,0042$ , $R^2 = 0,6095$	0,0042
Eat (kJ mol <sup>-1</sup> )	29,37		34,95	
Xilose				
Temperatura (°C)	Etapla rápida	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	Etapla lenta	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )
130	$Y_1 = -5,9027 + 0,0184X$ , $R^2 = 0,9576$	0,0184	$Y_2 = -4,6742 + 0,0096X$ , $R^2 = 0,8956$	0,0096
170	$Y_1 = -4,9291 + 0,0193X$ , $R^2 = 0,9932$	0,0193	$Y_2 = -2,9300 + 0,0079X$ , $R^2 = 0,7455$	0,0079
210	$Y_1 = -6,0727 + 0,0323X$ , $R^2 = 0,9959$	0,0323	$Y_2 = -2,0460 + 0,0059X$ , $R^2 = 0,8246$	0,0059
Eat (kJ mol <sup>-1</sup> )	11,06		9,76	
Arabinose				
Temperatura (°C)	Etapla rápida	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	Etapla lenta	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )
130	$Y_1 = -3,6658 + 0,0231X$ , $R^2 = 0,7763$	0,0231	$Y_2 = -2,0422 + 0,0103X$ , $R^2 = 0,6792$	0,0103
170	$Y_1 = -4,2930 + 0,026X$ , $R^2 = 0,9999$	0,0260	$Y_2 = -0,447 + 0,006X$ , $R^2 = 0,2513$	0,0060
210	$Y_1 = -4,9083 + 0,0508X$ , $R^2 = 0,8656$	0,0508	$Y_2 = 1,3070 + 0,0001X$ , $R^2 = 0,9627$	0,0001
Eat (kJ mol <sup>-1</sup> )	15,55		87,17	

Conforme pode-se observar a partir da Tabela 5, a temperatura teve influência relevante na formação dos açúcares. Os valores das constantes de velocidade para as fases rápidas tiveram um aumento discreto com o aumento da temperatura, já para as fases lentas este aumento não foi verificado.

Os dados obtidos de energia de ativação mostraram que são necessários 29,37; 11,06 e 15,55 kJ mol<sup>-1</sup> de energia para que o bagaço de cana-de-açúcar seja decomposto em glicose, xilose e arabinose, respectivamente.

## **5.2 - Balanço de carbono do pré-tratamento.**

As Tabelas 6 e 7 mostram os dados utilizados para o cálculo do balanço de carbono dos pré-tratamentos realizados nas temperaturas de 130 °C (Exp.1), 170 °C (Exp.2) e 210 °C (Exp.3).



Tabela 6 - Massa dos açúcares, produtos de degradação e do glicerol obtidos após os pré-tratamentos.

Massa componente (g)									
Exp.	Glicose	Xilose	Arabinose	Ác. acético	Ác. fórmico	Ác.lático	Furfural	HMF	Glicerol
1	0,1159	0,0799	0,1003	0,0029	0,1461	0,0599	0,0024	0,0049	28,74
2	0,3287	0,3102	0,2791	0,0789	0,0925	0,1062	0,3024	0,0307	28,37
3	0,4719	0,4466	0,3799	0,0463	0,0000	0,0609	1,2696	0,2279	27,52

Tabela 7 - Valores de recuperação (%) baseados nas frações de carbono dos compostos.

Exp	M <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	M <sub>1</sub> x C <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> x C <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	M <sub>3</sub> x C <sub>3</sub>	M <sub>4</sub> x C <sub>4</sub>	Rec. (%)
1	2,00	48,16	96,51	83,54	39,09	3265,50	1,76	45,73	80,50	2889,77	88,35
2	2,09	48,16	100,49	83,54	39,09	3265,50	1,22	46,90	57,15	2900,11	87,86
3	2,07	48,16	99,87	83,54	39,09	3265,50	0,97	49,48	48,02	2897,87	87,54

\*Os valores de recuperação (Rec., %) foram obtidos a partir da Equação 3.

Os dados obtidos com a análise do balanço de massa do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com glicerol se mostraram satisfatórios. Os valores de recuperação ficaram entre 87,54 a 88,35%. Estes resultados evidenciaram a boa performance obtida para o pré-tratamento em estudo.

### **5.3 - Composição do bagaço de cana-de-açúcar "in natura" e um comparativo com trabalhos descritos na literatura.**

A Tabela 8 mostra os dados da composição (celulose, hemicelulose, lignina total (solúvel e insolúvel), extrativos, umidade e cinzas obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar "in natura" e a comparação com dados descrito na literatura. Observou-se que os resultados obtidos para hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas ficaram próximos da aqueles reportados na literatura. Já o valor obtido para celulose (20,1%) ficou muito abaixo.

Tabela 8 - Comparativo da composição do bagaço de cana-de-açúcar "in natura" com outros trabalhos.

Componentes	Referências					
	Este estudo	Moretti et al., 2014	Rocha et al., 2011	Maryana et al., 2014	Jiang et al., 2013	Yoon et al., 2012
celulose	20,1±1,1	46,9±0,5	45,5±1,1	44,43±0,86	41,1±0,9	41,0
hemicelulose	19,7±3,1	16,3±0,1	27,0±0,8	22,9±0,67	22,0±0,5	30,1
Lignina	23,3±0,0	27,1±0,9	21,1±0,9	17,52±0,65	33,5±1,0	21,2
Extrativos	12,13±0,8	-	4,6±0,3	-	-	-
Cinzas	9,1±0,3	-	-	-	5,7±0,8	0,7
Umidade	6,18±0,2	-	-	-	-	-
<b>Total</b>	90,55					

### **5.3.1 - Efeitos do pré-tratamento na perda de massa e na composição do bagaço de cana-de-açúcar.**

A Tabela 9 mostra os resultados da composição do bagaço de cana-de-açúcar “*in natura*” e após os experimentos de pré-tratamentos e a Tabela 10 apresenta os dados de perda de massa e solubilização (%) dos componentes após os pré-tratamentos.

Tabela 9 - Composição química do bagaço de cana-de-açúcar “*in natura*” e pré-tratado.

Componentes	Bagaço	Bagaço pré-tratado		
	"in natura" (%)	Exp.1 (130 °C)	Exp.2 (170 °C)	Exp.3 (210 °C)
Umidade(%)	6,18±0,2	8,4±0,1	3,3±0,4	4,9±0,9
Celulose (%)	20,1±1,1	16,8±1,8	25,0±2,7	12,9±0,8
Hemicelulose (%)	19,7±3,1	5,3±0,0	8,8±0,0	4,4±0,0
Lignina (%)	23,3±0,0	22,7±0,0	27,3±0,8	58,4±0,5
Extrativos (%)	12,1±0,8	16,6±3,3	20,7±0,0	19,2±0,6
Cinzas (%)	9,1±0,3	5,4±1,2	8,8±1,7	11,8±0,0
<b>Total</b>	<b>90,55</b>	<b>101,4</b>	<b>93,9</b>	<b>111,6</b>

Tabela 10 - Resultados de perda de massa e solubilização (%) dos componentes do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado.

Componentes	Bagaço pré-tratado		
	Exp. 1(130 °C)	Exp. 2(170 °C)	Exp. 3(210 °C)
Celulose (%)	16,3	-	35,6
Hemicelulose (%)	73,0	55,3	77,5
Lignina (%)	2,5	-	-
<b>Perda de massa (%)</b>	<b>12,2</b>	<b>41,6</b>	<b>53,2</b>

De acordo com a Tabela 10, o melhor resultado de perda de massa (53,2%) foi obtido a 210 °C. O aumento da temperatura teve influência significativa sobre a solubilização do bagaço de cana-de-açúcar. Dentre os componentes do bagaço, as hemiceluloses foram as mais afetadas pelo o pré-tratamento, com a maior solubilização (77,5%), ocorrida no pré-tratamento 3 (210 °C). Segundo El- Nagggar (2014), as hemiceluloses são mais facilmente degradadas por causa de sua estrutura amorfa e seu baixo grau de polimerização. Além da remoção das hemiceluloses, com exceção do pré-tratamento 2 ambos os pré-tratamentos proporcionaram solubilização da celulose, sendo esta mais pronunciada também no experimento 3 (35,6%). Já para a lignina, houve uma pequena solubilização somente no pré- tratamento 1.

### 5.3.2- Análise elementar e poder calorífico superior (PCS).

A Tabela 11 mostra os dados de análise química elementar e poder calorífico superior (PCS) obtidos após os pré-tratamentos. O PCS da biomassa "in natura" foi obtido a partir do ensaio com a bomba calorimétrica, já o PCS dos resíduos após os pré-tratamentos foi calculado com base nos dados obtidos de análise elementar (ver item 4.3.7.10).

Tabela 11 - Análise elementar e poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar "in natura" e após os pré-tratamentos.

Exp.	Temp. (°C)	Análise elementar (%)					PCS (kJ kg <sup>-1</sup> )
		C	H	N	S	O	
1	130	45,73	6,37	0,23	1,09	46,41	18.317,00
2	170	46,90	6,53	0,26	1,02	46,77	18.830,59
3	210	49,48	6,59	0,26	1,01	44,04	18.216,46
<b>Biomassa "in natura"</b>		44,49	6,06	0,36	0,93	48,16	17.777,18

A análise elementar das biomassas pré-tratadas (Tabela 11) mostrou que os principais componentes são carbono (45,73-49,48%) e oxigênio (44,04-46,77%). Observou-se de forma geral, que o bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado apresentou aumentos nos teores de carbono e poder calorífico superior em relação ao bagaço de cana "in natura". No experimento realizado a 170 °C, foram obtidos o maior teor de carbono (49,48%) e o maior poder calorífico (18.830,59kJ kg<sup>-1</sup>).

O poder calorífico superior do bagaço “*in natura*” calculado pela bomba calorimétrica foi de 17886kJ kg<sup>-1</sup>, resultado este próximo aquele obtido indiretamente pelos dados de análise elementar (17.777,18kJ kg<sup>-1</sup>).

Quando feita a comparação com os resultados de poder calorífico apresentados na literatura, os valores obtidos nesse estudo se aproximaram também dos reportados por Paula et al. (2011), (17.823 kJ kg<sup>-1</sup>) e Chrisostomo (2011), (17.380 kJ kg<sup>-1</sup>).

### 5.3.3 - Difratometria de raios X.

Os resultados de difração de raios X do bagaço “*in natura*” e pré-tratado estão apresentando na Figura 32.

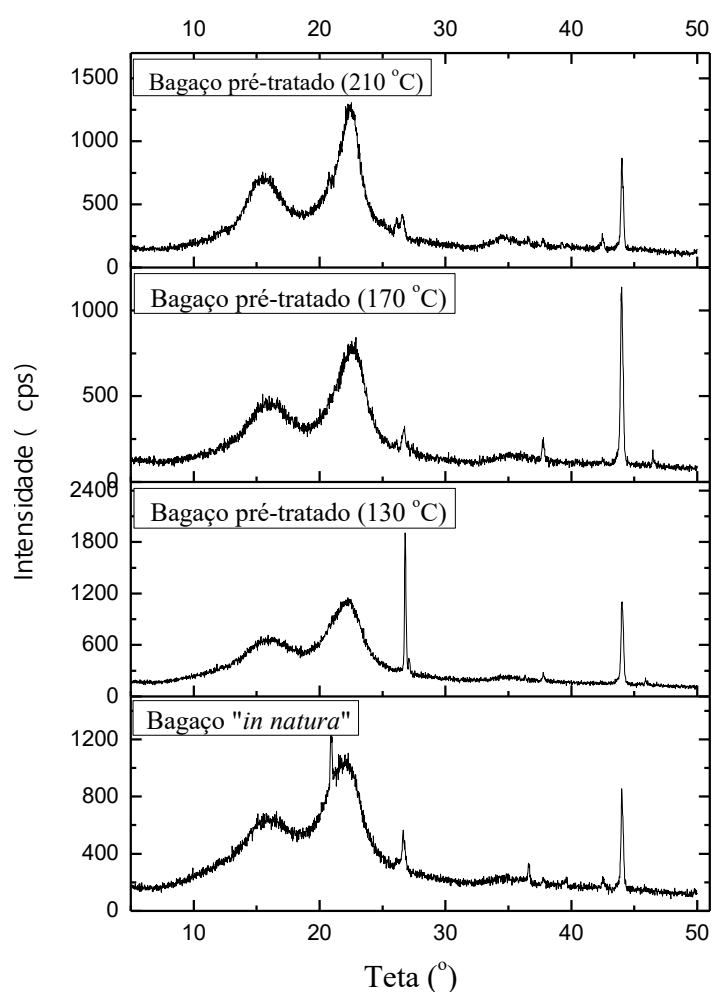


Figura 32 – Difrátograma de Raios X do bagaço de cana-de-açúcar "*in natura*" e após os pré-tratamentos.

Observou-se através da Figura 32, que os picos de difração mais intensos foram detectados em  $2\Theta = 16,0^\circ$  e  $22,0^\circ$ , para a biomassa "*in natura*" e pré-tratadas, o que indica a existência de regiões cristalinas. Esses picos são característicos da celulose. Em ( $18^\circ \leq 2\Theta \leq 19^\circ$ ) tem-se um vale mínimo associado as regiões semicristalinas da celulose (SASMAL et al., 2012). Os picos finos localizados no intervalo de  $2\Theta = 25,0^\circ - 47,0^\circ$ , podem ser relacionados às substâncias inorgânicas (cinzas) ou a possíveis contaminações.

A partir das intensidades dos picos cristalinos e amorfos (Figura 32), foram obtidos os valores dos índices de cristalinidade (Equação 20, item 4.3.7.7), antes e após a correção pelo rendimento da etapa de pré-tratamento (Tabela 12).

Tabela 12 - Índice de cristalinidade do bagaço de cana-de-açúcar "*in natura*" e após os pré-tratamentos.

<b>Bagaço de cana-de-açúcar</b>	<b>I<sub>cr</sub> calculado (%), Eq. 12</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b>I<sub>cr</sub> corrigido (%)</b>
<b>"in natura"</b>	55,48	-	-
<b>Pré-tratado (130 °C)</b>	61,43	87,84	53,96
<b>Pré-tratado (170 °C)</b>	70,18	58,40	40,99
<b>Pré-tratado (210 °C)</b>	74,50	46,80	34,87

O resultado de cristalinidade obtido para o bagaço "*in natura*" (44,48%) foi similar aqueles observados por Yu et al. (2013) (52,40%); Jiang et al. (2013) (51,60%); Oliveira (2016) (55,67%).

O aumento da temperatura nos experimentos de pré-tratamento proporcionou uma diminuição de 2,74% a 37,16% do percentual cristalino do bagaço de cana em relação à biomassa "*in natura*". Esta redução da cristalinidade é devida a diminuição da recalcitrância do bagaço provocada pela desorganização das regiões cristalinas da celulose (JIANG et al., 2013; AKHTAR et al., 2015).

### 5.3.4 - Análise termogravimétrica (TGA)

As Figuras 33 a 36 apresentam as curvas de TG e DTA do bagaço de cana "*in natura*" e pré-tratados.



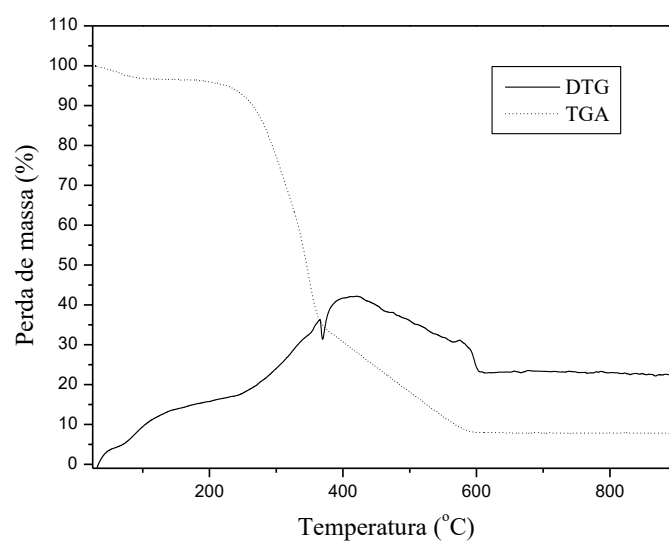


Figura 33 – Curva de TG e DTA do bagaço de cana-de-açúcar “*in natura*”.

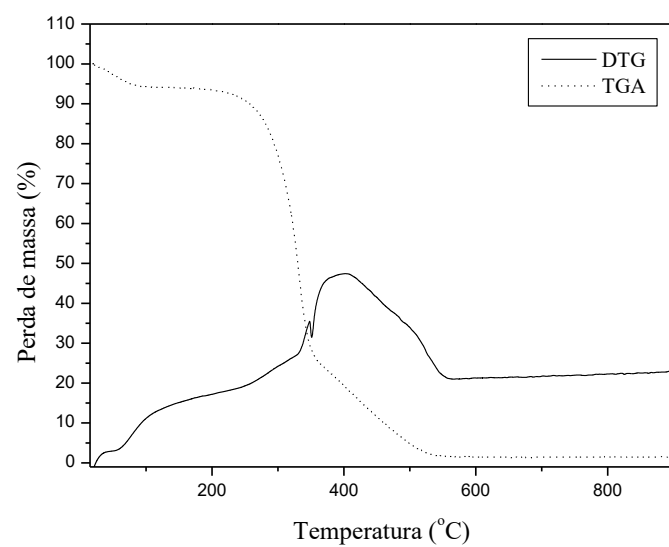


Figura 34 – Curva de TG e DTA do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado a 130 °C.

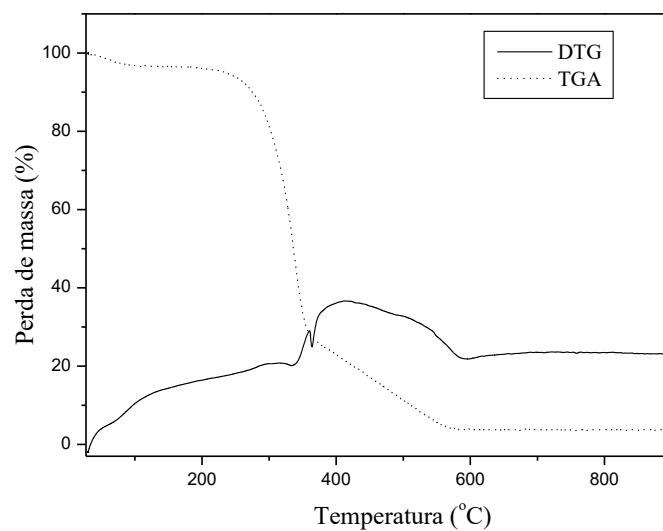


Figura 35 – Curva de TG e DTA do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado a 170 °C.

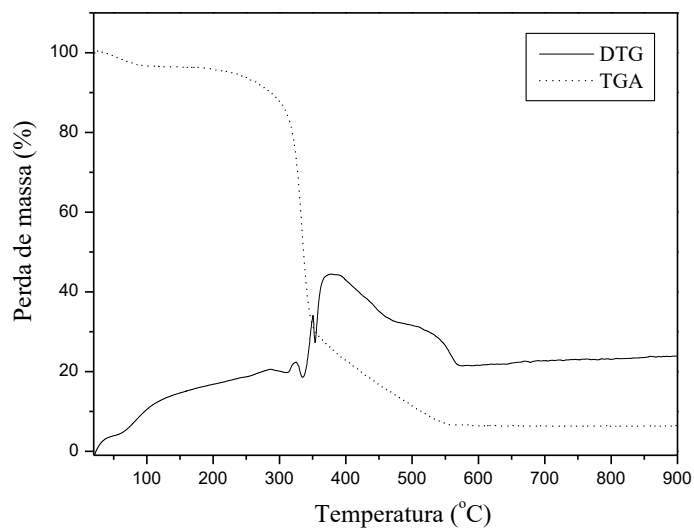


Figura 36 – Curva de TG e DTA do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado a 210 °C.

Nas curvas de TG e DTA do bagaço de cana “*in natura*” e pré-tratado foram observados três principais eventos. O primeiro evento ocorrido de 19 °C-100 °C, com diminuição de aproximadamente 6% da massa indicou perda de umidade (SUN et al., 2015), embora a biomassa tenha passado por um processo de secagem. O segundo evento

de 85 °C-350 °C é atribuído a decomposição total hemicelulose e parte da celulose (OKOROIGWE & SAFFRON, 2012). O pico observado na faixa de 360 °C-600 °C é associado a degradação da celulose residual e da lignina (OKOROIGWE & SAFFRON, 2012). Em temperaturas superiores a 600 °C resíduos de cinzas de aproximadamente 9% foram observados (WU et al., 2012).

## 6 - CONCLUSÃO

O estudo cinético mostrou que as concentrações dos açúcares foram crescentes com os aumentos do tempo e da temperatura até a condição experimental de 180 minutos e 210 °C. Para glicose, xilose e arabinose foram obtidas as máximas concentrações de 0,97, 0,92 e 0,72 g L<sup>-1</sup>, respectivamente;

Observou-se ligeiros aumentos dos valores das constantes de velocidade (k) das reações com a elevação da temperatura;

Os valores das energias de ativação obtidos para glicose, xilose e arabinose foram 29,37; 11,06 e 15,55 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente;

Na temperatura de 210 °C ocorrem solubilizações de 77,5% de hemicelulose e 35,6% de celulose, já para a lignina não foi observada solubilização;

A análise do balanço de massa apresentou valores de recuperação entre 87,54 a 88,35%, evidenciando a boa performance em pré-tratamento em estudo;

De forma geral, o bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com glicerol apresentou aumento nos teores de carbono e do poder calorífico superior em relação a biomassa “*in natura*”;

Uma diminuição do índice de cristalinidade foi observado em relação a biomassa “*in natura*” em consequência da desorganização das regiões cristalinas da celulose;

Os diferentes eventos observados na análise termogravimétrica do bagaço evidenciaram a heterogeneidade do material;

Os resultados obtidos mostraram a eficiência do uso glicerol sobre recalcitrância e a possibilidade de sua utilização na obtenção de produtos de valor agregado.

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACVI, A.; SAHA, B.C.; DIEN, B.S.; KENNEDY, G.J.; COTTA, M.A. Response surface optimization of corn stover pretreatment using dilute phosphoric acid for enzymatic hydrolysis and ethanol production. *Bioresource Technology*. v. 130, p. 603-612, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.104>

ADARME, O.F.H (2002). Produção de metano e hidrogênio com hidrolisados gerados no tratamento oxidativo do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG. Disponível em: [http://200.239.128.16/bitstream/123456789/6986/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O\\_Produ%C3%A7%C3%A3oMetanoHidrog%C3%AAnio.pdf](http://200.239.128.16/bitstream/123456789/6986/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Produ%C3%A7%C3%A3oMetanoHidrog%C3%AAnio.pdf). Acesso em: dez. 2017.

AGUIAR, C.M. Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo *Aspergillus niger*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, Toledo - Paraná, 2010. Disponível em: <http://docplayer.com.br/34606137-Hidrolise-enzimatica-de-residuos-lignocelulosicos-utilizando-celulasas-produzidas-pelo-fungo.html>. Visualizado em: dez. 2017.

AGUILAR, R., RAMIREZ, J. A., GARROTE, G., VÁZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering*. v. 55, p. 30918, 2002.

[https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00106-1)

AKHTAR, N., GUPTA, K., GOYAL, D., GOYAL, A. Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. v. 35, p. 489-511, 2016.  
<https://doi.org/10.1002/ep.12257>

ALVIM, J.C.; ALVIM, F.A.L.S.; SALES, V.H.G.; SALES, P.V.G.; DE OLIVEIRA, E.M.; COSTA, A.C.R. Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos. *Journal of Bioenergy and Food Science*, v.1, n.3, p.61-77, 2014.

ARAÚJO, C.K.C. Avaliação da influência de surfactantes químico e biológico na hidrólise da casca do coco verde após pré-tratamento ácido/alcalino e com peróxido de hidrogênio alcalino. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2016. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/21179/1/CynthiaKerziaCostaDeAraujo\\_DISSERT.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/21179/1/CynthiaKerziaCostaDeAraujo_DISSERT.pdf). Acesso em: set. 2017.

ASTOLFI, V. Produção de celulases e hemicelulases por fermentação em estado sólido usando *Trichoderma reesei* NRRL 3652 em resíduos agroindustriais. Tese (Doutorado). Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI, Erechim - RS, 2014. Disponível em: [http://www.uricer.edu.br/cursos/arq\\_trabalhos\\_usuario/2876.pdf](http://www.uricer.edu.br/cursos/arq_trabalhos_usuario/2876.pdf). Acesso em: nov. 2017.

ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 6th ed., Oxford University Press, 1998BRANCO, L.G.B.; KHAIR, M.M. Biocombustíveis e Mercosul: uma oportunidade para a interação regional. *Revista Eletrônica Direito E-nergia*, v.4, nº 2, p.1-20, 2011.

BARBOSA, L.C.; MALTHA, C.R.A.; SILVA, V.L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia e espectrometria de massas PI-CG/EM). *Revista Química Nova*, v.31, n.8, p. 2035-2041, 2008.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800023>

BOTELHO, A.P.M. Pós-tratamento utilizando processo oxidativo avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, de efluente doméstico tratado em biorreator à membrana. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis- SC, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/124681>. Acesso em: 20 out. 2017.

CACURO, T.A.; WALDMAN, W.R. Cinzas da queima de biomassa: aplicações e potencialidades. *Revista Virtual de Química*, v.7, n.6, p. 2154-2164, 2015. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150127>

CAMPIONI, T.S. Obtenção de hidrolisado enzimático da fração celulósica de resíduos sólidos da palma a produção de bioetanol: subprojeto C-2 tratamento de resíduos da Palma, Projeto BIOPAL-Vale SA. 2014. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia na Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR. Disponível em: <http://www.acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/36316/R%20-%20D%20-%20TANIA%20SILA%20CAMPI%20NI.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: dez. 2017.

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. Disponível em: [https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/106447/canettieri\\_ev\\_dr\\_guara.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/106447/canettieri_ev_dr_guara.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: dez. 2017.

CAPAREDA, S.C. 2013. Introduction to biomass energy conversions. 1 st. Edition. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL. ISBN-987-1-4665-1333-4. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=eFLOBQAAQBAJ&pg=PA144&dq=usi>. Acesso em: dez. 2017.

CARVALHO, D. M. Caracterização físico-química e polpação etanol/soda do bagaço e da palha decana-de-açúcar. 2012. 166 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Ciência Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012. Disponível em: <http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/3094/texto%20completo.pdf?sequence=1>. Acesso em: dez. 2017.

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.

<https://doi.org/10.1590/S0104-14282013005000002>

CAVALHEIRO, F., DUARTE, L.C., GÍRIO, F.M. Hemicellulosebiorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 67, p. 849-864, 2008.

CINTRA, L.C. Produção de hemicelulases recombinantes e aplicação de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar. Tese (Doutorado). Universidade de Brasília, Brasília- DF, 2016. Disponível em: <http://www.repositorio.unb.br/handle/10482/21848>. Acesso em: set. 2016.

CIPRIANO, D.F. Análise quantitativa dos teores de lignina e celulose em materiais de biomassa por RMN de <sup>13</sup>C no estado sólido. Dissertação (Mestre). Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória - ES, 2015. Disponível em: [http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese\\_9031\\_Disserta%E7%E3o%20Mestrado\\_Daniel%20Cipriano.pdf](http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese_9031_Disserta%E7%E3o%20Mestrado_Daniel%20Cipriano.pdf). Acesso em: out. 2017.

CHIN, S.X.; CHIA, C.H.; FANG, Z.; ZACARIA, S.; LI, X.K.; ZHANG, F. A kinetic study on acid hydrolysis of oil palm fruit bunch fibers using a microwave reactor system. *Energy & Fuels*, v.28, p. 2589-2597, 2014. <https://doi.org/10.1021/ef402468z>

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

CHIRSTOFOLETTI, G.B. Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São

Carlos, 2010. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-13102010-211833/pt-br.php>. Acesso em: dez. 2017.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar, v.3, Safra 2016/17. Brasília, 2017. Disponível em: [http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17\\_04\\_20\\_14\\_04\\_31\\_boletim\\_cana\\_portugues\\_-\\_1o\\_lev\\_-\\_17-18.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_04_20_14_04_31_boletim_cana_portugues_-_1o_lev_-_17-18.pdf)>. Acesso em: 10 ago. 2017.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar, v.3, Safra 2016/17. Brasília, 2016. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16\\_08\\_18\\_12\\_03\\_30\\_boletim\\_cana\\_portugues\\_-\\_2o\\_lev\\_-\\_16-17.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_08_18_12_03_30_boletim_cana_portugues_-_2o_lev_-_16-17.pdf)>. Acesso em: set. 2017.

CRUZ, S.F. Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas. Tese (Doutorado). Pós-Graduação em Química pela Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia - MG, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17505/1/d.pdf>. Acesso em: nov. 2017.

CUCCATO, M.T. Estudo dos processos de hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar. Monografia (graduação). Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba - SP. 2012.

CYBULSKA, I.; BRUDECKI, G.P.; ZEMBRZUSKA, J.; SCHIDT, J.E.; LOPEZ, C.G.B.; THOMSEN, M.H. Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates. *Applied Energy*. v. 185, Part 2, 1 January 2017, Pages 1040-1050. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.094>

DANIELS, J.; ROACH, B. T. Taxonomy and evolution. In: HEINZ, D. J. (Ed.). *Sugarcane improvement through breeding*. Amsterdam: Elsevier, 1987. p. 7-84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42769-4.50007-2>



DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*, v.50, p.2782-2801, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.035>

DEMIRBAS, A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v.71, p.803-815, 2004.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.10.008>

DRABER, K.M.M. Etanol de segunda geração já é realidade. Monografia (graduação). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena -SP, 2013. Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2013/MBI13004.pdf>. Acesso em: set. 2017.

DE ASSUMPÇÃO, S.M.N.; PONTES, L.A.M.; DE CARVALHO, L.S.; CAMPOS, L.M.A.; DE ANDRADE, J.C.F.; DA SILVA, E.G. Pré-tratamento combinado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH para obtenção das frações lignocelulósicas do bagaço da cana-de-açúcar. *Revista Virtual de Química*, v.8, n. 3, p. 803-822, 2016.

DE VASCONCELOS, S.M. Pré-tratamentos hidrotérmico e com ácido fosfórico diluído de bagaço de cana-de-açúcar para aplicação em biorrefinaria. Tese (Doutorado). 2012. 195f. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Recife. Disponível em: [http://www.repositorio.ufpe.br/bitstream/handle/123456789/11929/SOLANGE%20MARIA%20DE%20VASCONCELOS%2c%20S.M%20TESE%20DOUTORADO\\_2012\\_VERS%C3%83O%20FINAL%20CORRIGIDA%20.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://www.repositorio.ufpe.br/bitstream/handle/123456789/11929/SOLANGE%20MARIA%20DE%20VASCONCELOS%2c%20S.M%20TESE%20DOUTORADO_2012_VERS%C3%83O%20FINAL%20CORRIGIDA%20.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: dez. 2017

EMBONG, R., SHAFIQ, N., KUSBIANTORO, A., NURUDDIN, M. F. Effect iveness of low-concentration acid and solar drying as pretreatment features for producing pozzolanic sugarcane bagasse ash. *Journal of Cleaner Production*. v. 112, p. 95362,

2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.066>

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Análise de conjuntura dos biocombustíveis (2015). Brasília, 2015. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/An%C3%A1lise%20de%20Conjuntura%20dos%20Biocombust%C3%Adveis%20-%20boletins%20peri%C3%B3dicos/An%C3%A1lise%20de%20Conjuntura%20-%20Ano%202014.pdf>. Acesso em: set. 2017.

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

FERREIRA, J. Etanol de segunda geração: definições e perspectivas. Revista Conexão eletrônica, v.12, n.1, Três Lagoas - MS, 2015.

FERRI, A.; COSTA, M.A.S.; BATISTOTE, M.; NAKA, M.H. Análise do perfil de produção de etanol em usinas localizadas na região da Grande Dourados- MS. Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.10, n.18; p. 2014.

FIGUEREDO, F.C. Efeito prebiótico de xilo-oligossacarídeos produzidos a partir da hemicelulose de bagaço de cana-de-açúcar utilizando extração alcalina e hidrólise de xilanasesfúngicas. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro- SP, 2016. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/138300>. Acesso em: set.2017.

FURTADO, F.B. Estudo químico, análise do óleo essencial e atividades biológicas de Inga Laurina (Sw.) Willd. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Química na Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia - MG, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17408/1/EstudoQuimicoAnalise.pdf>. Acesso em: nov. 2017

GEDDES, C. C., PETERSON, J. J., ROSLANDER, C., ZACCHI, G., MULLINNIX, M. T., SHANMUGAM, K. T., INGRAM, L. O. Optimizing the saccharification of sugar cane bagasse using dilute phosphoric acid followed by fungal cellulases. *Bioresource Technology*. v. 101, p. 1851-1857, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.070>

GOMES, F. D.; PINHEIRO, I.R.; RADAEL, L.C.R.; CAMPOS, P.R.; SOUZA, R.F. Processo de obtenção de álcool de segunda geração a partir de material lignocelulósico. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 4, n. 1, p. 38-43, 2017. <https://doi.org/10.5151/SEQUFES2016-009>

GONÇALVES, A.Z.L. Produção de enzimas ligninolíticas por fungos basidiomicetos por fermentação em estado sólido utilizando resíduos sólidos agroindustriais, visando potencial aplicação na produção animal. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas. Instituto de Biociências na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Disponível em: [http://alsafi.ead.unesp.br/bitstream/handle/11449/103955/goncalves\\_azl\\_dr\\_rcla.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://alsafi.ead.unesp.br/bitstream/handle/11449/103955/goncalves_azl_dr_rcla.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: nov. 2017.

GONÇALVES, G. C., PEREIRA, N. C., VEIT, M. T. Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. *Biomass and Bioenergy*. v. 85, p. 178-86, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.12.013>

GONÇALVES, L.A.L. Pré-tratamento oxidativo de bagaço de cana com persulfato de sódio para sacarificação enzimática e produção de etanol celulósico. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto - SP, 2013. Disponível em: <http://200.145.6.238/bitstream/handle/11449/111020/000794446.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: set. 2017.

GOSHADROU, Amir; KARIMI, Keikhosro; TAHERZADEH, Mohammad J. Bioethanol production from sweet sorghum bagasse by *Mucor hiemalis*. *Industrial*

CropsandProducts, v. 34, n. 1, p. 1219-1225, 2011.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.04.018>

GOUVEIA, E.R.; NASCIMENTO, R.T.; SOUTO-MAIOR, A.M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. Revista Química Nova, v.32, n.6, p. 1500-1503, 2009.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600026>

GRASEL, F.S.; STIEHL, A.C.R.; BERNARDI, L.P.; HERPICH, T.L.; BEHRENS, M.C.; ANDRADE, L.B. SCHULTZ, J.; MANGRICH, A.S. Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetumpurpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharumofficinarum*). Revista Virtual de Química, v. 9, n. 1, 2016.

GROSSI, Elton Carlos. Produção de etanol de segunda geração a partir de um derivado de celulose. Dissertação (Mestrado). Programa Pós-Graduação em Tecnologias Químicas e Biológicas da Universidade de Brasília - UnB, Brasília - DF, 2015. Disponível em: [http://www.repositorio.unb.br/bitstream/10482/18579/3/2015\\_EltonCarlosGrossi.pdf](http://www.repositorio.unb.br/bitstream/10482/18579/3/2015_EltonCarlosGrossi.pdf). Acesso em: nov. 2017.

GUIMARÃES, R.R.P. Avaliação da qualidade nutritiva da biomassa foliar de leguminosas nativas selecionadas para adubação verde em agrossistemas da Amazônia. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Agricultura no Trópico Úmido (PPG - ATU/ INPA), Manaus - AM, 2015. Disponível em: <http://bdtd.inpa.gov.br/handle/tede/2119#preview-link0>. Acesso em: out. 2017.

GURGEL, L. V. A. Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol. 2010. 315 f. Tese (Doutorado) Instituto de Química. Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2010. Disponível em: [www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde.../LeandroViniciusAlvesGurgelR.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde.../LeandroViniciusAlvesGurgelR.pdf). Acesso em: dez. 2017.

HATFIELD, R.; FUKUSHIMA, R. S.; Can lignin be accurately measured? Crop Science, v.45, p.832-839, 2005.  
<https://doi.org/10.2135/cropsci2004.0238>

HORST, D.J. Avaliação da produção energética a partir de ligninas contidas em biomassas. Dissertação (mestrado). Universidade Tecnológica do Paraná, Ponta Grossa-PR, 2013.

HSING, T.Y.; PAULA, N.F.; PAULA, R.C. Características densrométricas químicas e densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla*. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 26, n. 1, p. 273-283, jan.-mar., 2016.  
<https://doi.org/10.5902/1980509821119>

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Estatística da produção agrícola. Indicadores do IBGE. Abril de 2017.  
[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Agricola/Fasciculo\\_Indicadores\\_IBGE/estProdAgr\\_201704.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Fasciculo_Indicadores_IBGE/estProdAgr_201704.pdf). Acesso em: 08 ago. 2017.

INDARTI, E.; MARWAN; WANROSLI, W.D. Thermal stability of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) nanocrystalline cellulose: effects of post-treatment of even drying and solvent exchange techniques. Journal of Physics: Conference Series, v. 622, 2015.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/622/1/012025>

ISIKGOR, Furkan H.; BECER, C. Remzi. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. Polymer Chemistry, v. 6, n. 25, p. 4497-4559, 2015.  
<https://doi.org/10.1039/C5PY00263J>

JIANG, L.Q.; FANG, Z.; LI, X.K.; LUO, J.; FAN, S.P. Combination of dilute acid and ionic liquid pretreatments of sugarcane bagasse for glucose by enzymatic hydrolysis. Process Biochemistry, v.48, pp. 1942-1946, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.09.012>

JUAREZ, B.P.; NETO, P.N.M.; LIMA, C.R.; FREITAS, M.F.; DINIZ, C.E.F. Efeitos dos extrativos e cinzas na resistência natural de quatro madeiras a cupins xilófagos. Cernes, v.19, n.3, p. 399-405, jul./set., 2013. <https://doi.org/10.1590/S0104-77602013000300006>

LORENCINI, P. Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana para a sua utilização como substrato na produção biológica de hidrogênio. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013. Disponível em: [www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-11062013-133935/.../tese.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-11062013-133935/.../tese.pdf). Acesso em: dez. 2017.

MACHADO, C.M.M.; ABREU, F.R. Produção de álcool combustível a partir de carboidratos. Revista Política Agrícola, p. 64-78, ano XV, n° 3, 2006.

MAGALHÃES, T.S. Estudo de pré- tratamento de bagaço de cana para produção de etanol celulósico por hidrólise enzimática. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, 2011.

MAZARON, B.H.S. Crescimento da cana-de-açúcar em superfícies irrigadas, com diferentes exposições e declividades. 2013. viii, 55 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal, 2013. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/88239>. Acesso em: out. 2017.

MARINHO, F.G. Pré-tratamento do bagaço do fruto da palma de óleo com solução aquosa de ácido acético. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia - MG, 2016. Disponível: <https://www.escavador.com/sobre/6076535/fabio-goncalves-marinho>. Acesso em: dez. 2017.

MARTIN, C.; VOLKOY, P.V.; ROZHKOVA, A.M. PULS, JURGEN, SINITSYN, A.P. Comparative study of the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse pretreated with

glycerol and dilute acid using cellulase preparations based on *Penicillium* and *Trichoderma*. *Cultures and Industrial Products*. v. 77, December 23, 2015, Pages 382-390. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.015](http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.015)  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.015>

MARTINS, J.A.; GUIMARÃES, P.R.S.; PRESTES, M.R. Co-geração de energia através da queima do bagaço da cana-de-açúcar. Monografia (Graduação). Curso de Tecnologia de Sistemas Elétricos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense - IFF, Campos dos Goytacazes -RJ, 2016. Disponível em: <http://bd.centro.iff.edu.br/handle/123456789/944>. Acesso em: set. 2017.

MARYANA, R.; MARIFATUM, D.; WHENI I, A.; SATRIYO, K.W.; RIZAL, A. Alkaline pretreatment on sugarcane bagasse for bioethanol production. *Energy Procedia*, v. 47, pp. 250-254, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.221>

MEIGHAN, B.N. Fracionamento de bagaço de cana-de-açúcar por processo hidrotérmico e organossolve no contexto da biorrefinaria lignocelulósica. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG, 2016. Disponível em: [http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/7087/1/DISSERTA%C3%A7%C3%83O\\_FracionamentoBaga%C3%A7oCana.pdf](http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/7087/1/DISSERTA%C3%A7%C3%83O_FracionamentoBaga%C3%A7oCana.pdf). Acesso em: out. 2017.

MENDES, K.C.S. Estudo do processo de pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar para otimização de produção de xilose com reduzida formação de produtos de degradação. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco, Recife PB, 2013. Disponível em: <http://repositorio.ufpe.br/bitstream/handle/123456789/10314/Disserta%C3%A7%C3%A3o-20Kassandra%20Mendes%20Vers%C3%A3o%20Final%20com.pdf?sequence=1&is%20ficha%20Allowed=y>. Acesso em: set. 2017. %.

METTANANT, V.; BASU, P.; BUTLER, J. Agglomeration of Biomass Fired Fluidized Bed Gasifier and Combustor. Canadian Journal of Chemical Engineering. v.87, p.656-684,2009.

<https://doi.org/10.1002/cjce.20211>

MORAES, A.P.S.; BROETTO, F. Pré-hidrólise de bagaço de cana-de-açúcar e sua caracterização físico-química. Revista Energia na agricultura, v. 27, n. 4, p. 01-12, 2012.

<https://doi.org/10.17224/EnergAgric.2012v27n4p01-12>

MORAES, A. Tamanho ideal de amostra em diferentes espaçamentos entre plantas para avaliação de famílias de cana-de-açúcar. Dissertação (mestrado). Programa de Mestrado Profissional em Genética e Melhoramento de Plantas, Universidade Federal de Lavras, 2017. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/15364/1/DIS>

SERTA%C3%87%C3%83O\_Tamanho%20ideal%20de%20amostra%20em%20diferentes%20espa%C3%A7amentos%20entre%20plantas%20para%20avalia%C3%A7%C3%A3o%20de%20fam%C3%ADlias%20de%20cana-de-a%C3%A7%C3%BAcar.pdf.

Acesso em: nov.2017.

MORETTI, M.M.S.; PERRONE, O.M.; NUNES, C.C.C.; TABOGA, S.; ROSCOLO, M.; SILVA, R.; GOMES, E. Effect of pretreatment and enzymatic hydrolysis on the physical-chemical composition and morphologic structure of sugarcane bagasse and sugarcane straw. Bioresource Technology. Univ. Estadual Paulista - IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto, São Paulo, Brazil, vol. 219 (2016) pag. 773-777.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.075>

MORETTI, M.M.S.; BOCCHINI-MARTINS, D.A.; NUNES, C.C.C.; VILLENA, M.A.; PERRONE, O.P.; SILVA, R.; BOSCOLO, M.; GOMES, E. Pretreatment of sugarcane bagasse with microwaves irradiation and its effects on the structure and on enzymatic hydrolysis. Applied Energy, 122, 189-195, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.020>



MÜLLER, Priscila Schultz. Desenvolvimento de embalagem ativa biodegradável de amido de pinhão e de mandioca com antioxidantes e antimicrobianos naturais para conservação de manteiga orgânica. 2016.

MURAD, N.F. Redes de regulação gênica do metabolismo da sacarose em cana-de-açúcar utilizando redes bayesianas. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Genética e Biologia Molecular na Universidade de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, 2013. Disponível em: <http://www.tede2.ufrpe.br:8080/tede/handle/tede2/5119#preview-link0>. Acesso em: dez. 2017.

NASCIMENTO, V.; RABELO, S.C.; PIMENTA, M.T.B.; ROCHA, G.J.M. Metodologia de caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar. Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol, 2012.

NREL - National Renewable Energy Laboratory. Disponível em: <https://www.nrel.gov/>. Acesso em: 02/01/18.

OKOROIGWE, E.C.; SAFFRON, C.M., 2012. Determination of bio-energy potential of palm kernel shell by physicochemical characterization. Nigeria J. Technol., 31, 329-335.

OLIVEIRA, C.A.P. Estudo de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com ácido acético em sistema pressurizado. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia-MG, 2016. Disponível em: <http://repositorio.ufu.br/handle/123456789/18161>.

OLIVEIRA, D.C. Função de produção de etanol de cana-de-açúcar sob diferentes lâminas de irrigação e doses de nitrogênio. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Energia da Biomassa da Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo - AL, 2017. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/1712/1/Fun%C3%A7%C3%A3o%20de%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20etanol%20de%20cana-de->

a%C3%A7%C3%A7%C3%A3o%20e%20doses%20de%20nitrog%C3%AAnio.pdf.

Acesso em: nov. 2017.

OLIVEIRA, J.A. Síntese e caracterização de nanacompostos poliméricos reforçados com whiskers de celulose da fibra de lucuri. Dissertação (mestrado). Universidade Federal da Bahia - Salvador, BA. 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/18597>. Acesso em: set. 2017.

PANTOJA, D.E.L.; SAMANEZ, C.P.M.; AIUBE, F.A.L. Valoração econômica da flexibilidade de produção em diferentes regiões do setor sucroalcooleiro brasileiro. Revista Brasileira de Gestão de Negócios, São Paulo, v. 18, n. 60, p. 226-244 abr./jun. 2016.

PARK, S.; BAKER, J.O.; HIMMEL, M.E.; PARILLA, P.A.; JOHNSON, D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. Biotechnology for biofuels, v.3, p. 2-10, 2010. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>

PAULA, L.E.R., TRUGILHO, P.F., NAPOLI, A., BIANCHI, M.L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. Cerne. v. 17, p. 237-46, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0104-77602011000200012>

PEREIRA, A. L. S. Extração de nanocelulose de fibras vegetais. 54 f. Monografia. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010. Disponível em: [http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC\\_2010\\_Pereira.pdf](http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC_2010_Pereira.pdf). Acesso em: dez. 2017.

PERRONE, O.M. Avaliação térmica e estrutural do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ozônio, ultrassom e micro-ondas para produção de etanol celulósico por hidrólise enzimática. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto -SP, 2015. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/127894/000846745.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 04 out. 2017.

PIN, T.C. Avaliação de líquidos iônicos próticos para o pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (mestre). Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2017. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/322204>. Acesso em: dez. 2017.

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, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.04.013>

PINTO, M.S. Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de derivados fenólicos de lignina em sedimentos por SPME-GC/FID. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/134950/334383.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: set. 2017.

PITARELO, A. P. "Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor." Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química pela Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2013. Disponível em: <http://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/32102/R%20-%20T%20-%20ANA%20PAULA%20PITARELO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: nov. 2017.

POL, E., BAKKER, R., ZEELAND, A., GARCIA, D. S., PUNT, A., EGGINK, G. Analysis of by-products formation and sugar monomerization in sugarcane bagasse pretreated at pilotplant scale: differences between autohydrolysis, alkaline and acid pretreatment. *Bioresource Technology*. v. 181, p. 114-23, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.033>

RAMBO, M. K. D. Caracterização de resíduos lignocelulósicos por espectroscopia NIR aliada à quimiometria para a obtenção de insumos químicos. 2013. 182 f. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013. Disponível em: [http://repositorio.unicamp.br/handle/R\\_EPOSIP/248545](http://repositorio.unicamp.br/handle/R_EPOSIP/248545). Acesso em: dez. 2017.

RAO, Y.; XIANG, B. Determination of total ash and acid-insoluble ash of chinese herbal medicine *Prunellae Spica* by infrared spectroscopy. *Yakugaku Zasshi*, v. 129, p.881-886, 2009.  
<https://doi.org/10.1248/yakushi.129.881>

REZENDE, M.F. Uso de cinza de bagaço de cana-de-açúcar em cimento Portland como mecanismo de desenvolvimento limpo. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de materiais da REDEMAT, Ouro Preto - MG, 2016. Disponível em: [http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/6981/1/TESE\\_UsoCinzaBaga%C3%A7o.pdf](http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/6981/1/TESE_UsoCinzaBaga%C3%A7o.pdf). Acesso em: dez. 2017.

ROCHA, G.J.M.; MARTIN, C.; SOARES, I.B.; MAIOR, A.M.S.; BAUDEL, H.M.; ABREU, C.A.M. Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. *Biomass and Bioenergy*, 35, 663-670, 2011.  
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.10.018>

ROCHA, M.S.R.S.; ALMEIDA, R.M.R.G.; CRUZ, A.J.G. Avaliação do potencial de resíduos agroindustriais provenientes de diferentes regiões brasileiras. *ENGEVISTA*, v.19, n.1, p. 217-235, jan. 2017.  
<https://doi.org/10.22409/engevista.v19i1.821>

RODRIGUES, J.A.R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Revista Química Nova*, v.34, n.7, p.1242-1254, 2011.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700024>

ROMAMI, A.; RUIZ, H.A.; TEIXEIRA, J.A.; DOMINGUES, L. Valorization of Eucalyptus wood by glycerol-organosolv pretreatment with in the biorefinery concept: An integrated and intensified approach. Renewable energy. Volume 95, September 2016, Pages 1-9.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.106>

RUIZ, H.A.; ROMANI, A.; MICHELIN, M.; GONÇALVES, F.A.; VELAZQUEZ, J.; LARA-FLORES, A.A.; TEIXEIRA, J.A. O pré-tratamento hidrotérmico no conceito de biorrefinárias. XX Simpósio Nacional de bioprocessos, Fortaleza - CE, 2015. Disponível em: [https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/38515/1/document\\_26507\\_1.pdf](https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/38515/1/document_26507_1.pdf). Acesso em: 12 out. 2017.

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.  
<https://doi.org/10.1021/ie50421a009>

SAKDARONNARONG, C.; SRIMARUT, N.; LUCKNAKHUL, N.; NA-SONGKLA, N.; JONGLERTJUNYA, W. Two-step acid and alkaline ethanolysis/alkaline peroxide fractionation of sugarcane bagasse and rice straw for production of polylactic acid precursor. Biochemical Engineering Journal, v.85, pp. 49-62, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.02.003>

SAMBUSITI, C., LICARI, A., SOLHY, A., ABOULKAS, A., CACCIAGUERRA, T., BARAKAT, A. One-Pot dry chemo-mechanical deconstruction for bioethanol production from sugarcane bagasse. Bioresource Technology. v. 181, p. 200-06, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.058>

SAMPAIO, R.P. Estudo de caso dos possíveis efeitos deletérios causados pelo combustível derivado de resíduo (CRD) em caldeiras voltadas a produção de energia elétrica queimando principalmente bagaço de cana. Dissertação (Mestre). Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia de São Carlos da

Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2014. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18147/tde-20072015-152703/en.php>.

Acesso em: out. 2017.

SAMPAIO, Z.L.M. Análise do comportamento mecânico de concretos produzidos com incorporação de cinza do bagaço da cana-de-açúcar de variedades SP911049, RB92579 e SP816949. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal- RN, 2013. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/14843/1/ZodinioLMS\\_DISSERT.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/14843/1/ZodinioLMS_DISSERT.pdf). Acesso em: Out. 2017.

SANTOS, F.A. Avaliação de pré- tratamento hidrotérmico de palha de cana- de- açúcar para produção de etanol de segunda geração. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa- MG, 2013.

SANTOS, F.A.; QUEIROZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha da cana- de- açúcar para produção de etanol. Revista Química Nova, v. 35, n. 5, pág. 1004- 1010, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>

SANTOS, I.D. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. Dissertação (mestrado). Universidade de Brasília, DF, 2008.

SASMAL, S.; GOUD, V.V.; MOHANTY, K. Characterization of biomasses in the region of North-East India for production of biofuels. Biomass and Bioenergy, v.45, p.212-220, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.06.008>

SATHITSUKSANO, N.; ZHU, Z.; WI, S.; ZHANG, Y.-H.P. Cellulose solvent-based biomass pretreatment breaks highly ordered hydrogen bonds in cellulose fibers of

switchgrass. *Biotechnology and Bioengineering*, v.108, p.521-529, 2011.  
<https://doi.org/10.1002/bit.22964>

SCHOGOR, A. L. B. Avaliação agrônômica da cana-de-açúcar submetida a métodos de colheita para produção animal. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Agronomia. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11139/tde-14102008-101106/pt-br.php>. Acesso em: set. 2017.

SCHNEIDER, W.D.H. Secretômica e atividades enzimáticas da linhagem selvagem 2HH do mutante S1M29 de *Penicillium echinulatum*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul - Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://docplayer.com.br/42443388-Universidade-de-caxias-do-sul.html>. Acesso em: dez. 2017.

SILVA, A.S. Estimativa de produtividade da cana-de-açúcar utilizando dados agrometeorológicos e imagens do sensor modis. Tese (Doutorado). Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife - PE, 2016. Disponível em: <http://www.tede2.ufrpe.br:8080/tede/bitstream/tede2/5319/2/Anderson%20Santos%20da%20Silva.pdf>. Acesso em: dez. 2017.

SILVA, G.M. Avaliação de diferentes configurações de hidrólise enzimática e fermentação utilizando bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol 2G. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos- SP, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/3970/6832.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 04 set. 2017.

SILVA, L.N.C. Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro- RJ, 2010.

SILVA, T.A.L. Avaliação do pré-tratamento de explosão a vapor catalisado por ácido cítrico e hidróxido de sódio sobre a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis IFMJ/UFU, Uberlândia - MG, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/18193/1/AvaliacaoPreTratamento.pdf>. Acesso em: dez. 2017.

SILVÉRIO, H.A. Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de sabugo de milho, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando poli (álcool vinílico) como matriz. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia - MG, 2013. Disponível em: <http://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17378/1/HudsonAlves.pdf>. Acesso em: set. 2017.

SOUZA, D.R.S. Preparação e caracterização de pontos de carbono e material carbonoso nanoestruturado a partir da celulose e nanocristais de celulose. Tese (Doutorado). Departamento de Química de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, 2017. Disponível em: [http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-ARJUMH/tese\\_debora.pdf?sequence=1](http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-ARJUMH/tese_debora.pdf?sequence=1). Acesso em: dez. 2017.

SOUZA, F.C.S.; SANTOS, J.M.G.M.; CAMPOS, L.M.A; CARVALHO, L.S. Análise da eficiência das técnicas de caracterização do bagaço de cana-de-açúcar, após pré-tratamento ácido de etanol de segunda geração (E2G). Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, UNIFACS v. 13, 2014. Disponível em: <http://www.revistas.unifacs.br/index.php/sepa>.

SUN, F.F.; WANG, L.; HONG, J.; REN, J.; DU, F.; HU, J. ZHANG, Z. ZHOU, B., 2015. The impact of glycerol organosolv pretreatment on the chemistry and enzymatic hydrolyze ability of wheat straw. *Bioresour. Technol.*, 187, 354-361. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.051>



TAPPI - Technical Association Of The Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T13m-54 modificada: "Acid-soluble lignin in wood and pulp". Atlanta: Tappi Technology Park, 1991, v.1.

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, v.1.

TAPPI - Technical Association Of The Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T211 om-02: "Ash in wood, pulp, paper and paperboard". Atlanta: Tappi Technology Park, 2002, v.1.

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, v.1.

TELLES, M.R.; SARAN, L.M.; UNÊDA-TREVISOLLI, S.H. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. *Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal*, v. 2, n. 1, p. 52-63, 2011. ISSN 2178-9436.

THYGESEN, A., ODDERSHEDE, J., LILHOLT, H., THOMSEN, A. B., STAHL, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose*. v. 12, p. 563-76, 2005.  
<https://doi.org/10.1007/s10570-005-9001-8>

VARGA, D.; TOLVAJ, L.; TSUCHIKAWA, S; BEJO, L.; PREKLET, E. Temperature dependence of wood photodegradation monitored by infrared spectroscopy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 348, p. 219-225, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.08.040>

VIERA, R. C.; ANTUNES, D. P. C.; SILVA, M. C. S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; BISPO, V. G.; "Pré-tratamento de bagaço e de palha de cana-de-açúcar visando a deslignificação

para produção de etanol, p. 7291-7298. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014, Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2. São Paulo: Blucher, 2015.  
<https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0558-24959-175877>

WANG, G., ZHANG, S., XU, W., QI, W., YAN, Y., XU, Q. Efficient saccharification by pretreatment of bagasse pith with ionic liquid and acid solutions simultaneously. Energy Conversion and Management. v. 89, p. 120-26, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.029>

WU, H., HANNA, M.A., JONES, D.D., 2012. Thermogravimetric characterization of dairy manure as pyrolysis and combustion feedstocks. Waste Manage. Res., 30, 1066-1071.  
<https://doi.org/10.1177/0734242X12452906>

ZHANG, Z.; WONG, H. H.; ALBERTSON, P. L.; HARRISON, M. D.; DOHERTY, W. O.; O'HARA, I. M. Effects of glycerol on enzymatic hydrolysis and ethanol production using sugarcane bagasse pretreated by acidified glycerol solution. Bioresource Technology. v. 192, September 2015, Pages 367-373.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.093>

ZHAO, X. WANG, L., LU, X., ZHANG, S. Pretreatment of corn stover with dilute acid acetic for enhancement of acidogenic fermentation. Bioresource Technology. v. 158, p. 12-18, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.122>

YOON, L.W.; ANG, T.N.; NGOH, G.C.; CHUA, A.S.M. Regression analysis on ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse and assessment of structural changes. Biomass and Bioenergy, v. 36, pp. 160-169, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.033>

YU, Q.; ZHUANG, X.; LV, S.; HE, MINCHAO, H.; ZHANG, Y.; YUANG, Z.; QI, W.; WANG, Q.; WANG, W.; TAN, X. Liquid hot pretreatment of sugarcane bagasse and its comparison with chemical pretreatment methods for the sugar recovery na structural changes. *Bioresource Technology*, v.129, pp. 592-598, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.099>