



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



**PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSSOLVE DA BIOMASSA RESIDUAL DE
EUCALIPTO UTILIZANDO ETANOL**

Dissertação de Mestrado

Orientando: LILIANA BERNARDINO DE OLIVEIRA E SOUZA

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares

UBERLÂNDIA – MG

2021



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



LILIANA BERNARDINO DE OLIVEIRA E SOUZA

PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSSOLVE DA BIOMASSA RESIDUAL DE
EUCALIPTO UTILIZANDO ETANOL

Dissertação de Mestrado apresentado 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

2021

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

S729 2021	Souza, Líliliana Bernardino de Oliveira e, 1983- PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSSOLVE DA BIOMASSA RESIDUAL DE EUCALIPTO UTILIZANDO ETANOL [recurso eletrônico] / Líliliana Bernardino de Oliveira e Souza. - 2021. Orientador: Ricardo Reis Soares . Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Biocombustíveis. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.228 Inclui bibliografia. 1. Biocombustível. I. , Ricardo Reis Soares,1965-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós- graduação em Biocombustíveis. III. Título. CDU: 662.756
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em
Biocombustíveis

Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34) 3239-4385 / 4208 - www.iq.ufu.br - ppbic@iqufu.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 42, PPBIC				
Data:	08 de março de 2021	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	16:30
Matrícula do Discente:	11722PGB008				
Nome do Discente:	Liliana Bernardino de Oliveira e Souza				
Título do Trabalho:	PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSOLVE DA BIOMASSA RESIDUAL DE EUCALIPTO UTILIZANDO ETANOL				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Processos químicos e bioquímicos				
Projeto de Pesquisa de vinculação:					

Reuniu-se em ambiente virtual, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta pelos Doutores: Vinicius Rossa, da Universidade Federal Fluminense; Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende; e Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Ricardo Reis Soares, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

[A]provado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Reis Soares, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/03/2021, às 15:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende, Usuário Externo**, em 09/03/2021, às 16:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vinicius Rossa, Usuário Externo**, em 09/03/2021, às 16:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2625520** e o código CRC **EEDF7A84**.

Referência: Processo nº 23117.016365/2021-87

SEI nº 2625520

AGRADECIMENTO

Primeiramente ao dom da vida e a todas as pessoas que entraram na minha vida que me inspiraram e iluminaram com sua presença.

Aos meus pais Maria e Djalma por terem educado minha mente e fortalecido meu espírito, mesmo não estando presentes fisicamente entre nós, cujo a luz e amor continuam a brilhar em minha vida.

Ao meu amor, Tiago, que sempre acreditou em mim e sempre esteve ao meu lado, Te amo!

Aos meus irmãos, Júnior, Renata e Fernando por serem minha segurança.

Ao meu sobrinho Vitor, que você se torne um homem maravilhoso, como o papai.

Expresso minha gratidão e amizade a todos os colegas que fiz durante o mestrado, muito obrigada, pelo carinho e respeito mútuo que tivemos no laboratório, vocês fizeram com que os dias fossem mais leves e produtivos.

Vinicius, obrigada pela sua amizade e pela confiança, vou sentir saudades! Desejo toda felicidade do mundo a você.

Agradeço ao professor Ricardo, pela oportunidade e atenção.

Aos membros da banca, muita gratidão por participarem deste momento tão especial e inesquecível na minha vida.

Agradeço ao meu fiel amigo Bento Augusto, nunca me esquecerei das noites em claro e você se acalutando aos meus pés, obrigada por sempre me ouvir e por sempre estar disposto aos nossos passeios pela manhã e no final da tarde, foi meus momentos de alívio da ansiedade, me fez acreditar em mim.

RESUMO

As discussões sobre o uso de combustíveis fósseis, como o petróleo, são norteadas não somente pela sua carga poluente mas principalmente por se tratar de um recurso não renovável. Com o crescimento dos países, as sociedades se tornam mais dependentes dos avanços tecnológicos o que aumenta a demanda de energia e,consequentemente, aumenta a pressão sobre os recursos não-renováveis. Muitas alternativas são estudadas atualmente buscando a substituição dos combustíveis fósseis por recursos renováveis. A biomassa é uma alternativa viável, renovável e sustentável não só para a produção de biocombustíveis mas também como plataforma para a fabricação de produtos químicos de alto valor agregado. Ao longo das últimas décadas, houve o aumento nos estudos envolvendo o fracionamento da biomassa lignocelulósica nos seus polímeros, celulose, hemicelulose e lignina de modo que cada constituinte possa ser alcançado gerando produtos de comercialização, por meio de métodos de pré-tratamento, sendo um deles o método de pré-tratamento organossolve que através de uma mistura com solventes orgânicos/água em altas temperaturas, é capaz de desconstruir e fracionar a biomassa, obtendo elementos com alto grau de pureza. O objetivo do presente trabalho foi efetuar a extração da lignina na biomassa residual de eucalipto sendo proposto um planejamento experimental fatorial $2^{(3-0)}$ com o intuito de verificar quais variáveis, temperatura (180°C,200°C,220°C), concentração de solvente (50%,60%,70%) e tempo de reação (120min,180min,240min) são significativas no processo de deslignificação da biomassa.No método de pré-tratamento organossolve foi utilizado um reator batelada afim de identificar, no final de cada experimento, a biomassa deslignificada (parte sólida) e o licor negro (parte líquida). Por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) o licor negro foi analisado, e a lignina extraída foi separada por precipitação ácida e depois caracterizada. A biomassa “*in natura*” e as pré-tratadas foram caracterizadas em relação a sua composição química, utilizando o equipamento de difração de raios-X para identificação de sua estrutura e índice de cristalinidade, forma e aspecto (Microscopia Eletônica de Varredura –MEV). Após, foi obtido o rendimento final e o teor de deslignificação. Também foi feita a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de verificar os grupos constituintes na cadeia polimérica das ligninas, permitindo identificar tipos de ligações e grupos funcionais, assim podendo avaliar as principais semelhanças com a lignina comercial padrão (Sigma Aldrich).Os experimentos que mostraram maior deslignificação foram aqueles caracterizados por maior temperatura e maior concentração de etanol (220 °C; 70 %) o que significa que, na maior temperatura e na maior concentração de etanol, ocorre maior deslignificação da biomassa. Numa análise visual foi possível perceber picos bem pronunciados que apresentaram porção cristalina significativa em relação a biomassa “*in natura*” e também a mudança na estrutura e aspectos nas fibras da biomassa após o pré-tratamento organossolve. As análises feitas das ligninas no infravermelho mostraram espectros bastante coincidentes se comparados a lignina comercial, apenas, com pequenas variações nas intensidades de alguns picos.

Palavras-chaves: *Pré-tratamento, organossolve, lignina.*

ABSTRACT

The discussions about the use of fossil fuels, such as oil, are guided not only by its pollutant load but mainly because it is a non-renewable resource. As countries grow, societies become more dependent on technological advances, which increases the demand for energy and, consequently, increases the pressure on non-renewable resources. Many alternatives are currently being studied seeking to replace fossil fuels with renewable resources. Biomass is a viable, renewable and sustainable alternative not only for the production of biofuels but also as a platform for the manufacture of high value-added chemicals. Over the past decades, there has been an increase in studies involving the fractionation of lignocellulosic biomass in its polymers, cellulose, hemicellulose and lignin so that each constituent can be achieved generating commercialization products, through pretreatment methods, one of them being the organosolve pretreatment method that through a mixture with organic solvents/water at high temperatures, is able to deconstruct and fractionate the biomass, obtaining elements with a high degree of purity. The objective of this study was to perform the extraction of lignin from residual biomass of eucalyptus being proposed a factorial experimental planning 2 (3-0) in order to verify which variables, temperature (180°C, 200°C, 220°C), solvent concentration (50%, 60%, 70%) and reaction time (120min, 180min, 240min) are significant in the process of biomass delignification. In the organosolve pretreatment method a batch reactor was used in order to identify, at the end of each experiment, the delignified biomass (solid part) and the black liquor (liquid part). By High Performance Liquid Chromatography (HPLC) the black liquor was analyzed, and the extracted lignin was separated by acid precipitation and then characterized. The "in natura" and pre-treated biomass were characterized in relation to its chemical composition, using X-ray diffraction equipment to identify its structure and crystallinity index, shape and aspect (Scanning Electron Microscopy - SEM). Then, the final yield and delignification content were obtained. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was also performed in order to verify the constituent groups in the lignin polymer chain, allowing the identification of types of bonds and functional groups, thus being able to assess the main similarities with the standard commercial lignin (Sigma Aldrich). The experiments that showed the highest delignification were those characterized by higher temperature and higher ethanol concentration (220 °C; 70%), which means that at the highest temperature and higher ethanol concentration, greater biomass delignification occurs. In a visual analysis it was possible to notice very pronounced peaks that presented significant crystalline portion in relation to the biomass "in natura" and also the change in structure and aspects in the fibers of biomass after the organosolve pretreatment. The infrared analysis of the lignins showed spectra quite coincident when compared to commercial lignin, only, with small variations in the intensities of some peaks.

Keywords: *Pretreatment, organosolv, lignin*

LISTA DE SIGLAS E ABREVIÇÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AcA	Ácido acético
AcF	Ácido fórmico
AcG	Ácido glicólico
AcL	Ácido láctico
AcV	Ácido levulínico
AFEX	Explosão de fibras com amônia
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de Variância
Ara	Arabinose
DRX	Difração de Raios-X
Fur	Furfural
Gli	Glicose
HMF	Hidroximetilfurfural
PDA	Arranjo de fotodíodos
RID	Detector de índice de refração
PPGB	Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
Lig	Lignina
Hemi	Hemicelulose
Cel	Celulose
RF	Rendimento Final
BM	Balanco Material
PD	Porcentagem de Deslignificação
RID	Detector de índice de refração
TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Polpa e Papel
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
Xil	Xilose
FIT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mesh	Número de abertura por polegada
ICr	Índice de Cristalinidade

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus celsius
≈	Aproximadamente
Å	Angström
λ	Lambda
μ	Micro
%	Por cento
Θ	Theta
Cm	Centímetro
G	Grama
g L ⁻¹	Grama por litro
H	Hora
L	Litro
min	Minutos
mm	Milímetro
mL	Milílitro
m	Metro
L	Litro
W _i	Massa inicial da biomassa seca
W _f	Massa final seca da biomassa após o pré-tratamento
W _b	Massa da biomassa seca usada no pré-tratamento
pH	Potencial de hidrogênio
T	Temperatura
>	Maior do que
<	Menor do que
rpm	Rotação por minuto
nm	Nanômetro
Ton	Tonelada

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- Cálculo teor de umidade.....	46
Equação 2- Cálculo teor de cinzas.....	47
Equação 3-Cálculo teor extrativos.....	48
Equação 4- Cálculo teor de celulose.....	51
Equação 5 - Cálculo do teor hemicelulose.....	51
Equação 6/7/8- Cálculo do teor de lignina solúvel.....	52
Equação 9 - Cálculo do teor de lignina insolúvel.....	54
Equação 10-Cálculo do Rendimento.....	54
Equação 11- Cálculo Lignina total.....	55
Equação 12- Cálculo teor de deslignificação.....	55
Equação 13- Cálculo índice de cristalinidade	55
Equação 14- Teste F1.....	58
Equação 15- Teste F2.....	66
Equação 16- Equação do modelo estatístico para deslignificação.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Arquitetura da parede celular vegetal	21
Figura 2	Estrutura de uma cadeia de celulose.....	22
Figura 3	Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses.....	23
Figura 4	Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides Guaiacila.....	24
Figura 5	Estrutura molecular lignina de eucalipto.....	25
Figura 6	Efeito do pré-tratamento nos principais componentes dos materiais lignocelulósicos após procedimento de hidrólise.....	27
Figura 7	Produtividade do eucalipto e do pinus.....	33
Figura 8	Áreas detalhadas da produtividade por estado.....	34
Figura 9	Modelo Processo simplificado da produção de Etanol.....	36
Figura 10	Produção mundial de etanol.....	36
Figura 11	Volume etanol produzido 2000-2020.....	37
Figura 12	Reator batelada.....	41
Figura 13	Fluxograma das etapas realizadas no pré-tratamento.....	43
Figura 14	Granulometria.....	44
Figura 15	Sistema de extração por Soxhlet.....	47
Figura 16	Difratograma para cálculo da cristalinidade pela intensidade.....	57
Figura 17	Aspectos estruturais da biomassa após pré-tratamento.....	59
Figura 18	Gráfico de Pareto - Deslignificação.....	64
Figura 19	Gráfico dos resultados obtidos experimentalmente <i>versus</i> resultados obtidos pelo modelo proposto – Deslignificação.....	66
Figura 20	Difratogramas de Raio- X da biomassa <i>in natura</i> e pré-tratadas.....	68
Figura 21	Análise de Espectrômetro de Infravermelho das ligninas	71
Figura 22	Micrografias Eletrônicas de Varredura	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Oferta interna de energia no Brasil ano base 2020.....	19
Tabela 2:	Composição de alguns materiais Lignocelulósicos.....	21
Tabela 3:	Efeitos de vários métodos de pré-tratamento na composição química/física da biomassa.....	28
Tabela 4:	Planejamento planejamento fatorial $2^{(3-0)}$ com ponto central.....	40
Tabela 5:	Condições de análise dos carboidratos e produtos de degradação.....	49
Tabela 6:	Composição química da biomassa de eucalipto “ <i>in natura</i> ”.....	59
Tabela 7:	Composição química da biomassa de eucalipto “ <i>in natura</i> ” e pré-tratada	61
Tabela 8:	Planejamento fatorial $2^{(3-0)}$ – Deslignificação.....	62
Tabela 9:	Efeito de cada variável no processo de deslignificação.....	64
Tabela 10:	ANOVA para variável de resposta: Deslignificação.....	65
Tabela 11:	Resultados experimentos complementares	67
Tabela 12:	Resultado índice de cristalinidade.....	69
Tabela 13:	Atribuições das bandas espectro de absorção no infravermelho.....	72
Tabela 14:	Lignina resultante da extração ácida do licor negro.....	74

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	<i>Objetivo geral.....</i>	19
2.2	<i>Objetivo específico.....</i>	19
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
3.1	Biomassa e energia.....	20
3.2	Composição da Biomassa Lignocelulósica.....	21
3.2.1	Celulose.....	23
3.2.2	Hemicelulose.....	24
3.2.3	Lignina.....	25
3.2.4	Extrativos.....	27
3.2.5	Cinzas.....	27
3.3	Pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas.....	28
3.3.1	Pré-tratamentos Físico- Químicos.....	29
3.3.2	Pré-tratamentos Biológicos.....	31
3.3.3	Pré-tratamentos Químicos.....	31
3.3.4	Pré-tratamento Organossolve.....	32
3.4	Resíduos das indústrias de base florestal.....	33
3.4.1	Biomassa de Eucalipto.....	33
3.4.2	Etanol como Solvente no pré-tratamento.....	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Equipamentos.....	39
4.1.1	Reagentes.....	40
4.1.2	Planejamento Experimental.....	40
4.1.3	Processo do pré-tratamento Organossolve.....	42
4.2	Caracterização biomassa residual de eucalipto “in natura”.....	44
4.2.1	Granulometria.....	44
4.2.2	Determinação do teor de umidade	37
4.2.3	Determinação do teor cinzas.....	38
4.2.4	Determinação do teor de extrativos	47

4.3	Hidrólise da biomassa livre de extrativos.....	49
4.3.1	Determinação de carboidratos e seus produtos de degradação.....	49
4.3.2	Determinação dos teores de Celulose e Hemicelulose.....	50
4.3.3	Determinação de lignina solúvel.....	52
4.3.4	Determinação de lignina insolúvel	53
4.5	Caracterização da biomassa após pré-tratamento Organossolve.....	54
4.5.1	Rendimento após pré-tratamento.....	54
4.5.2	Análise do teor de umidade.....	55
4.5.3	Análise do teor de lignina insolúvel e solúvel.....	55
4.5.4	Porcentagem de deslignificação.....	55
4.5.5	Teores de Celulose e Hemicelulose.....	56
4.5.6	Ánalyse do Licor negro.....	56
4.5.7	Precipitação e extração da Lignina.....	56
4.6	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)....	57
4.7	Difração de raios- x 9 (DRX).....	59
4.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1	Aspecto Físico após pré-tratamento.....	61
5.2	Composição química da biomassa residual de eucalipto “in natura”.....	62
5.3	Caracterização da biomassa residual de eucalipto e balanço de massa.....	63
5.3.1	Resultados da deslignificação.....	68
5.3.2	Experimentos complementares.....	68
5.4	Espectros de raio- x.....	68
5.5	Índice de Cristalinidade.....	70
5.6	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	74
5.7	Resultados obtidos da extração de lignina do licor negro.....	75
5.8	Ánalyse morfológicas por MEV da biomassa “in natura” e pré-tratada.	
6	CONCLUSÃO.....	80
7	REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO.....	82

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, o uso da biomassa tem sido alternativa utilizada para produção de diversos produtos que hoje têm como matéria-prima o petróleo. O problema é que os recursos fósseis, além de serem finitos, causam prejuízos ao meio ambiente.

A utilização de resíduos gerados pelas indústrias de base florestal é uma forma de redução dos impactos ambientais associados a tais atividades, produção de um produto de maior valor agregado, geração de renda e também uma forma de valorização de um material que simplesmente seria descartado. Dessa maneira, pesquisas envolvendo a utilização de biomassas residuais florestais devem ser ampliadas para que seus benefícios possam ser repassados para a sociedade.

A biomassa é baseada na utilização dos resíduos primários (resíduos florestais), secundários (indústrias madeireira, moveleira, resíduos de processamento de alimentos, da produção de carvão vegetal, etc.) e terciários (decorrentes do consumo de alimentos e materiais), (LORA et al; 2012).

O uso sustentável de biomassa lignocelulósica na geração de eletricidade é uma alternativa que pode trazer importantes benefícios ambientais, além de mitigar emissões de gases efeito estufa como no sequestro de carbono (MARTÍNEZ et al; 2005).

De acordo com a Lei nº 12.305/10 (BRASIL, 2010) a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) a destinação final dos resíduos de biomassa, não deverão ser descartados indiscriminadamente no ambiente, eles terão que entrar novamente no processo produtivo das biorrefinarias, sendo reutilizados, bem como a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

Além da geração de energia, as biomassas e seus resíduos vêm sendo aplicados nas biorrefinarias baseadas em materiais lignocelulósicos, que têm como objetivo o fracionamento desses materiais em seus componentes (Celulose, Hemicelulose e Lignina) através de processos químicos, termoquímicos ou biológicos que requerem o pré-tratamento, etapa importante no processo de alteração da biomassa, a fim de deixar mais expostas suas fibras, quebrando as ligações entre seus principais componentes (LEIF et.al, 2016).

Portanto, os métodos de pré-tratamentos se dividem em: pré-tratamentos biológicos por microorganismos (fungos), físicos (moagem de bola e extrusão), químicos (ácido, alcalino e organossolve) ou métodos combinados.

No processo de pré-tratamento organossolve, solventes orgânicos e água são utilizados para o pré-tratamento a altas temperaturas da biomassa, a fim, de extrair seus principais ativos. Os solventes mais comuns utilizados são: ácido acético, ácido fórmico, etanol (XU et al; 2007).

No presente trabalho, o pré-tratamento organossolve é realizado com um solvente de baixo custo (etanol), tendo como variáveis desse processo a temperatura, a razão etanol/água e o tempo da reação, visando identificar seus componentes, com ênfase na produção de lignina a custo baixo e mais pura. Segundo LI et al,(2015), o método organossolve é capaz de promover uma maior remoção da lignina.

No entanto, no decorrer dos anos os processos mais empregados para remoção de lignina são os processos Kraft e Lignossulfonatos, voltados para geração de energia, devido ao excesso de lignina nas indústrias (LORA et al; 2012). Algumas indústrias também utilizam a lignina para fabricação de adesivos, dispersantes, protetores do solo, tintas, resinas, bioplásticos, insumos químicos, etc. A desvantagem destas ligninas (Kraft e lignossulfonatos) é que apresentam altos teores de compostos de enxofre em suas estruturas, diminuindo seu rendimento e impedindo a produção de subprodutos (WILD et al; 2015).

De acordo com HUIJGEN et al;(2010), em que as aplicações da lignina foram discutidas, as ligninas isentas ou com baixo valor de enxofre são as preferidas e, em particular, as ligninas obtidas pelos métodos de pré-tratamento organossolve, devido à sua maior homogeneidade, pureza e reatividade, sendo assim promissoras e provavelmente a primeira escolha para obtenção de subprodutos.

Por fim, a lignina tem se mostrado bastante atraente para o mercado, seja voltado ao seu método de extração ou em processos de modificação de sua estrutura (SALANTI et al; 2010).

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivo geral

O presente trabalho tem como principal objetivo realizar a deslignificação da biomassa residual de Eucalipto pelo método do pré-tratamento organossolve, a fim de obter uma parte sólida com o mínimo de perda de celulose e uma parte líquida com o máximo de lignina e hemicelulose extraídas.

2.2 - Objetivos Específicos

- Análise do processo organossolve de acordo com as variáveis, tempo, razão etanol/água e temperatura;
- Estudo estatístico e posterior avaliação dos resultados obtidos dos componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina)
- Comparação da a lignina extraída no trabalho com uma lignina comercial.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Biomassa e energia

A biomassa é uma fonte de energia limpa e renovável disponível em grande abundância e derivada de materiais orgânicos. Todos os organismos capazes de realizar fotossíntese (ou derivados deles) podem ser utilizados como biomassa. Exemplos: restos de madeira, culturas agrícolas, efluentes domésticos e até mesmo os resíduos sólidos urbanos.

A biomassa renovável mais abundante e disponível em nível mundial é a biomassa lignocelulósica, considerada uma alternativa promissora ao petróleo, para a produção de biocombustíveis e produtos químicos.

Segundo a (Diretiva 2001/77/EC, de 27 de Setembro de 2001), a biomassa constitui “a fração biodegradável de produtos e resíduos da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da floresta e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

Dados do Relatório de Síntese, ano base 2019, da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), a Biomassa Tradicional juntamente com a Biomassa Moderna, equivale aproximadamente a 19% da oferta interna de energia do Brasil, como mostra a Tabela 1, (EPE,2020).

Tabela 1. Oferta interna de energia no Brasil ano base 2019. Fonte: EPE,2020

Fonte de Energia	%
Renováveis - Total	84,2
Energia Hidráulica e Elétrica	63,5
Biomassa Tradicional: Carvão vegetal	2,4
Biomassa Moderna: Lenha, bagaço de cana e seus derivados (Líxivia negra)	8,3
Energia Solar e Eólica	10
Não-renováveis	15,8
Gás Natural	9,6
Petróleo e seus derivados	1,3
Urânio	2,6
Outras não-renováveis	2,3

Na produção de energia a biomassa representa um recurso sustentável de baixo custo e pode ser convertida em biocombustível, produtos químicos de alto valor agregado (açúcares e ácidos) e também utilizada na produção de plástico, materiais farmacêuticos, entre outros.

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

3.2- Composição da Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica representa uma fonte natural, barata e abundante que pode ser explorada para produção de biocombustíveis e bioprodutos de alto valor agregado. Os principais componentes estão divididos em Lignina, Hemicelulose e Celulose, que juntas formam o grupo da Holocelulose (OLIVEIRA; 2016).

A quantidade de celulose, hemicelulose e lignina nos diferentes tipos de biomassas lignocelulósicas é variável. De forma geral, se encontram nas seguintes proporções: a celulose 40 a 60%, a hemicelulose entre 15 a 50% e a lignina, de 10 a 30% aproximadamente, dependendo do tipo de planta, por isso a maior parte dos bioprodutos é oriundos de celulose e hemicelulose LORA et. al; (2012).

A lignocelulose provém da camada que envolve as células vegetais, a parede celular. Esta parede consiste de uma mistura complexa de polissacarídeos e outros polímeros que são secretados pela célula, formando uma estrutura unida por ligações covalentes e não covalentes, contendo também proteínas estruturais, enzimas, polímeros fenólicos e outros materiais que modificam suas características físicas e químicas (US DOE, 2006).

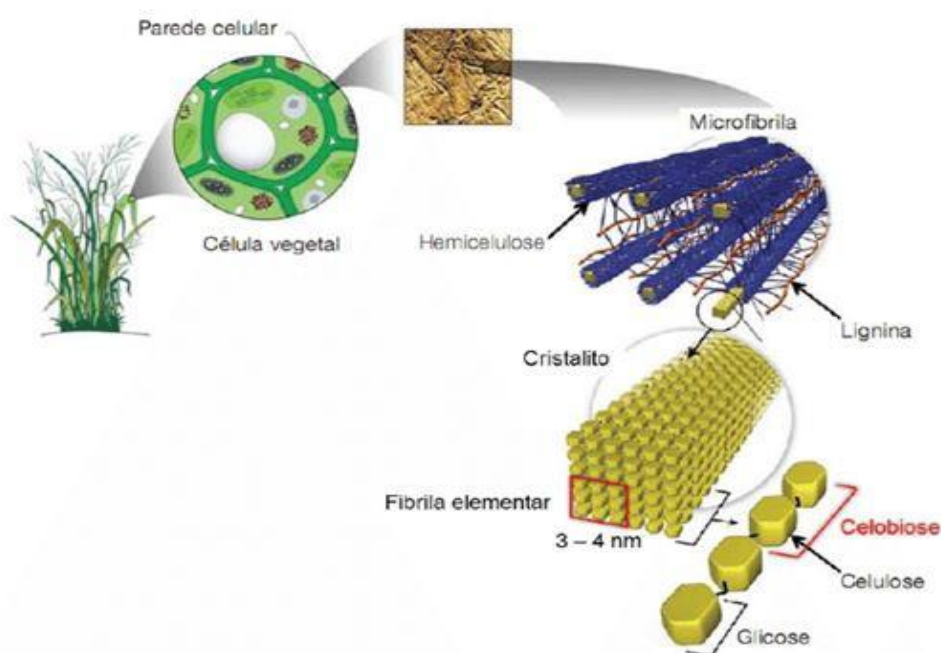


Figura 1- Arquitetura da parede celular vegetal, adaptado de SANTOS et al.(2012)

O percentual que resulta dos constituintes das biomassas lignocelulósicas da Tabela 2, podem ser variáveis de acordo com a idade, espécie vegetal, fase de crescimento, entre outros. Por exemplo, enquanto a fibra de coco é constituída de 41% -45% de lignina, o algodão é bem menos abundante neste elemento.

Tabela 2 – Composição de alguns materiais Lignocelulósicos
Fonte: US DOE; 2005.

Biomassa lignocelulósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Palha de Cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de Cana	32-48	19-24	23-32
Madeira Dura	43-47	25-35	16-24
Madeira Mole	40-44	25-29	25-31
Talo de Milho	35	25	35
Espiga de Milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de Trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Palha de Arroz	43,3	26,4	16,3

Forragem de Milho	38-40	28	7-21
Fibra de Coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de Bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

3.2.1- Celulose

A celulose é o componente majoritário da parede celular da planta, é um polímero linear ($C_6H_{10}O_5$) de glicoses unidas por enlaces B 1-4 glicosídicos e as orientações dos enlaces de hidrogênio adicional fazem com que o polímero seja rígido e difícil de se quebrar (LORA et. al,2012). Este polímero natural é um homopolissacarídeo linear cuja unidade repetitiva é a celubiose. As moléculas formam uma rede rígida, resultando na estrutura compacta pela qual é conhecida, Figura 2.

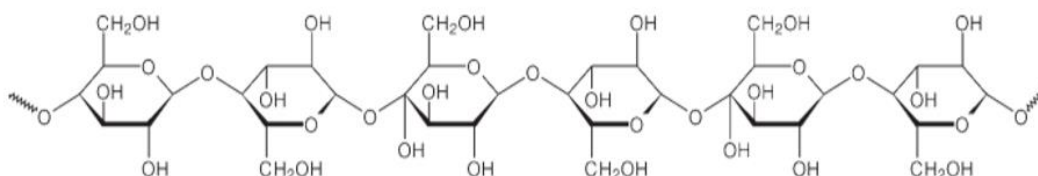


Figura 2- Estrutura de uma cadeia de celulose
Fonte: FENGEL E WEGENER,1989.

Ela é encontrada na forma de microfibrilas, constituídas de regiões amorfas e cristalinas. Devido a sua forma e ligações fortes, a celulose apresenta resistência à degradação química e biológica. O teor da celulose em madeira de eucalipto pode variar de 46-49% (RABELO, 2010).

3.2.2- Hemicelulose (Polioses)

A hemicelulose conta com pequenas cadeias altamente ramificadas de vários açúcares, principalmente xilose (uma pentose ou açúcar (C₅)), arabinose (C₅), galactose (C₆) e manose (C₆). Esta também contém pequenas quantidades de compostos diferentes dos açúcares, tais como os grupos acetil e metil. A hemicelulose é relativamente fácil de ser hidrolisada devido à sua natureza amorfa e ramificada (HAMELINCK et.al, 2005).

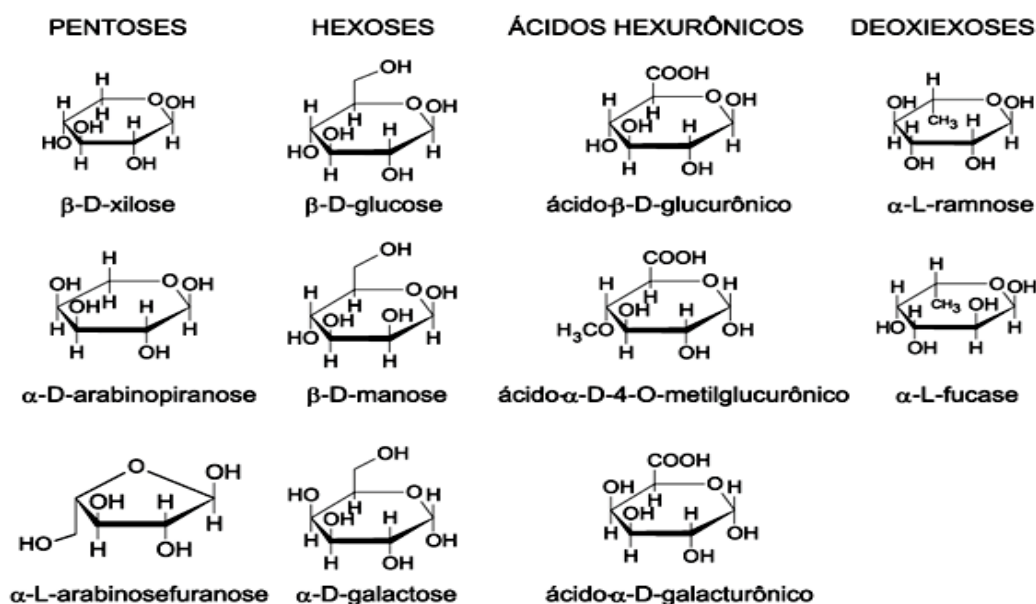


Figura 3- Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses
Fonte: MORAIS et al (2005).

As hemiceluloses possuem funções variadas, dentre elas funcionamento como mecanismo de defesa, reserva de carbono, sustentação e transporte de nutrientes, e água (BUCKERIDGE et. al; 1997). Encontram-se em forte associação com a celulose na parede celular, onde a interação ocorre devido às ramificações que proporcionam estabilidade e flexibilidade, impedindo colapso entre moléculas de celulose e de fibras paralelas (MENDES, 2013; OLIVEIRA, 2017).

Cabe ressaltar que as hemiceluloses não apresentam regiões cristalinas, são atacadas rapidamente por ácido mineral diluído, são solúveis em meio alcalino, o que não acontece com a celulose (MORAIS et. al; 2004).

3.2.3- Lignina

A lignina é um polímero abundante na natureza excedido apenas pela celulose. É do tipo amorfo tridimensional repleta de ligações cruzadas, constituídas de unidades de fenilpropano, com três alcoóis aromáticos como precursores, o álcool *p*-cumarílico e sinapílico (U.S DOE, 2009).

- Álcool *p*-cumarílico, sem substituição, precursor das unidades *p*- hidroxifenílicas (H).
- Álcool coniferílico, com grupo metoxílico na posição 3 do anel aromático, precursor das unidades de guaiacil (G).
- Álcool sinapílico que dá lugar às unidades de siringil(S) e apresenta os grupos metoxílico nas posições 3 e 5 do anel aromático.

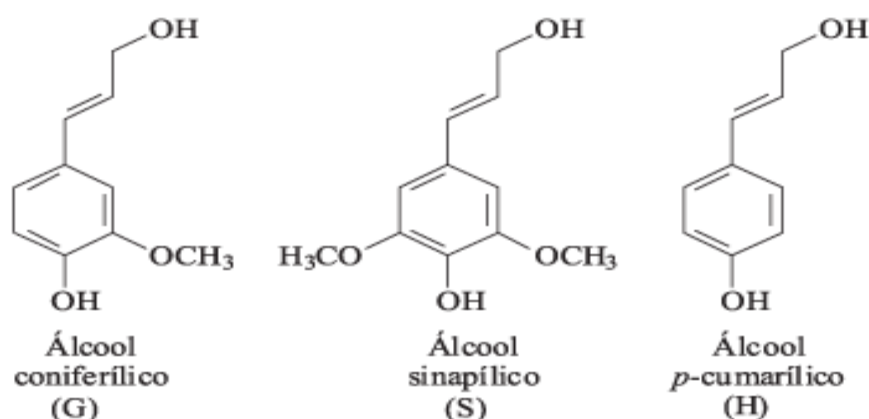


Figura 4- Álcoois precursores das unidades fenil propanoídes Guaiacila (G), Siringila (S) e *p*- hidroxifenila (H).Fonte: (FENGEL E WEGNER; 1989).

A lignina desempenha uma função vital no sistema de defesa da planta contra enzimas e doenças degradantes. A lignina também se liga às fibras para formar uma matriz forte e resistente de plantas e fornece suporte mecânico aos vasos da planta para o transporte de água e nutrientes (ELUMALAI, 2011). Essas características constituem a causa da dificuldade na exploração tecnológica de materiais biológicos provenientes de lignina para produção de biocombustíveis e outros materiais de base biológica, sendo, portanto um dos componentes que promovem a recalcitrância da biomassa, (HIMMEL,2007).

A lignina apresenta uma estrutura aromática complexa e tem um alto grau de variabilidade na sua estrutura, que difere de acordo com a fonte de biomassa e processo de recuperação utilizado, como na figura abaixo.

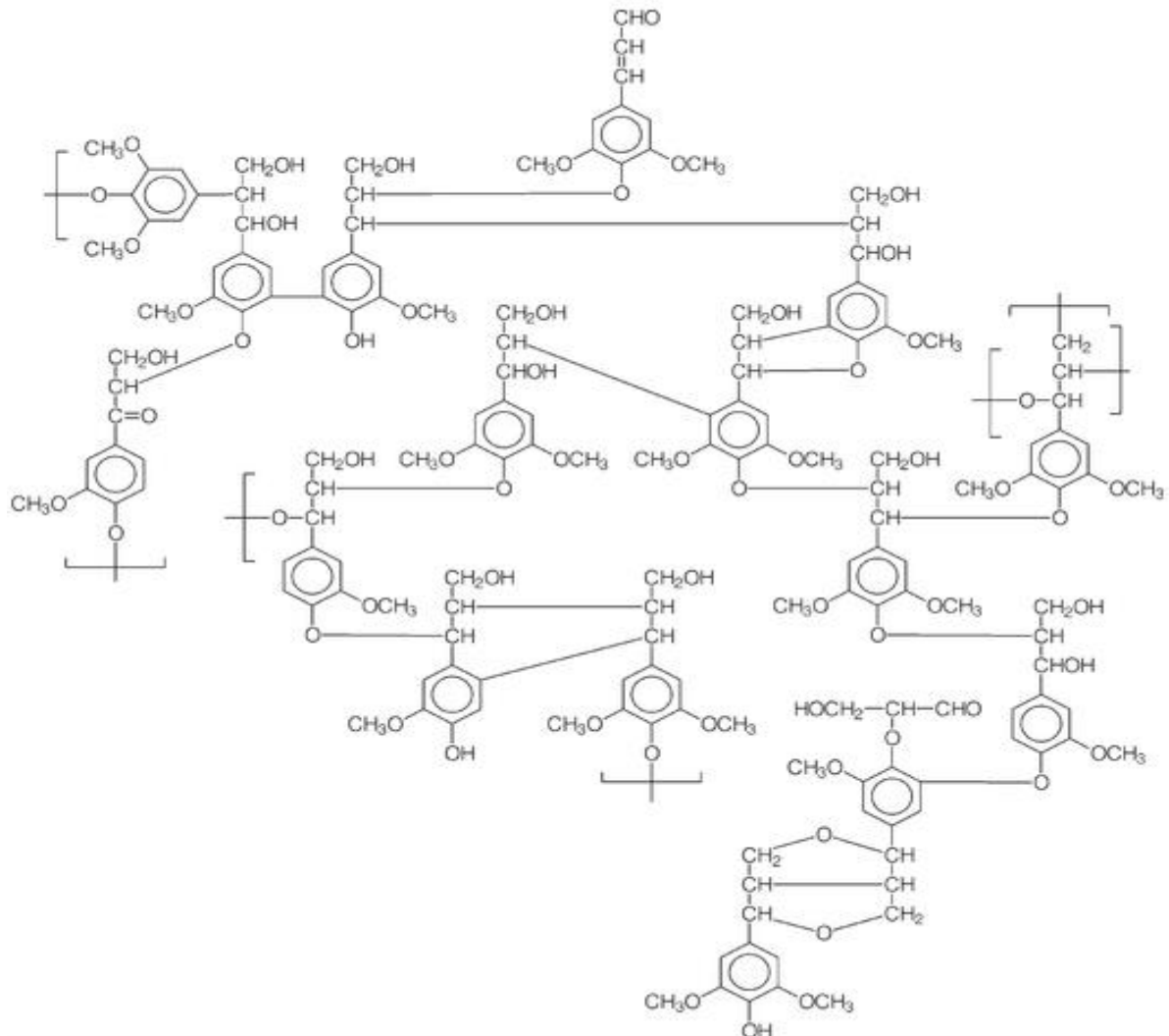


Figura 5- Estrutura molecular Lignina de Eucalipto (SANTOS, et. al 2012).

Tendo em vista a variabilidade na sua estrutura, são dispostas na literatura possíveis classificações de acordo com as espécies vegetais e dos padrões de substituição (MARABEZI ; 2009):

- Lignina de Coníferas: são mais homogêneas, contendo quase que exclusivamente unidades de guaiacila (Ligninas – G);
- Ligninas de Folhosas: A apresentam quantidades equivalentes de grupos guaiacila e siringila, e pequenas unidades p-hidroxifenila (Lignina – GS);

- Ligninas de Gramíneas: apresentam maior quantidade de unidades p-hidroxifenila que as encontradas em madeiras (coníferas ou folhosas), mas sempre em proporção menor que as outras unidades (Ligninas - GSH).

3.2.4- Extrativos

O material orgânico é geralmente chamado de extrativos e a parte inorgânica de cinzas. Podem ser extraídos tanto por solventes polares quanto por apolares, que não são componentes estruturais da parede celular. Os principais grupos químicos que compreendem as substâncias de baixo ou médio peso molecular são: (PINO, et al; 2007) gorduras, ceras, proteínas, alcaloídes, compostos fenólicos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais (MANDAL, et al; 2007).

A etapa de remoção dos extrativos é fundamental para caracterização química de materiais lignocelulósicos “*in natura*” (ROCHA, et al; 2011).

3.2.5- Cinzas

As cinzas são resultantes da combustão da biomassa, a qual se processa em altas temperaturas, 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 (MARABEZI, 2009).

Altas concentrações de cinzas podem reduzir o poder calorífico (DEMIRBAS, 2004), podem também gerar maior custo com o manuseio já que é necessária a retirada deste resíduo dos fornos e/ou caldeiras. Ainda, as cinzas apresentam um alto nível de minerais alcalinos que juntamente com a sílica, podem se fundir e/ou depositar nas paredes diminuindo a eficiência das caldeiras ou causar maior desgaste nos equipamentos (MCKENDRY, 2001).

3.3- Pré-tratamento de Biomassas Lignocelulósicas

No processo do pré – tratamento de biomassas lignocelulósicas, acontecem ações mecânicas e físicas, limpeza e ajuste da granulometria e a destruição da estrutura da biomassa, a fim de deixar mais exposta a fibra da celulose, na etapa seguinte de sacarificação através de tratamentos químicos ou bioquímicos. Como na figura 6 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 (FERREIRA, 2015).

Um pré-tratamento ideal deve:

- 1) Alterar a estrutura da fibra sem que ocorra a perda de carboidratos;
- 2) Aumentar o rendimento da hidrólise enzimática;
- 3) Não deve formar subprodutos que inibem a fermentação alcoólica,
- 4) Possuir baixo custo (SUN et al; 2015).

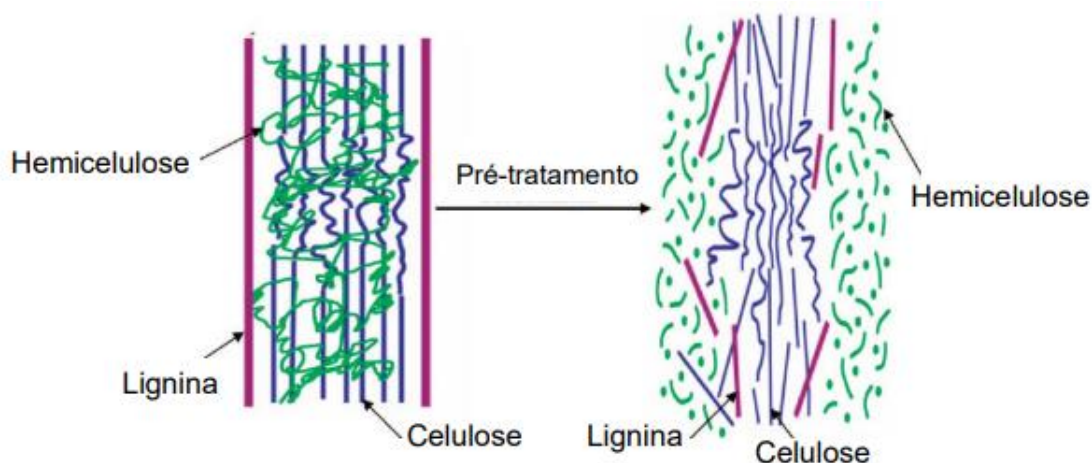


Figura 6 – Efeito do pré-tratamento nos principais componentes dos materiais lignocelulósicos após procedimento de hidrólise. Fonte: CUCCATO (2012)

Cada tipo de biomassa requer um método de pré-tratamento particular para minimizar a degradação do substrato e maximizar o rendimento de açúcares fermentáveis (SUN et.al; 2015), como os pré-tratamentos biológicos por

microorganismos (fungos), físicos (moagem de bola e extrusão), químicos (ácido, alcalino e organossolve) ou combinados.

3.3.1- Pré-tratamentos físico-químicos

O propósito do pré-tratamento físico-químico é remover a lignina e a hemicelulose, incrementar a porosidade dos materiais e reduzir a cristalinidade da celulose, para fazê-la mais acessível ao ataque das enzimas as quais convertem os polímeros carboidratados em açúcares fermentáveis.

Os processos físico-químicos de pré-tratamento utilizando ácido diluído, vapor de alta pressão ou água quente possibilitam a remoção seletiva da hemicelulose, produzindo soluções sacarídicas (pré-hidrolisados) com elevado teor de pentoses e reduzido teor de lignina. Processos alcalinos tendem a promover maior dissolução da lignina e menor solubilização/fragmentação da hemicelulose. Basicamente, extrações seletivas de componentes não celulósicos (lignina e hemicelulose), utilizando-se álcalis ou ácidos, têm sido realizadas a custos relativamente razoáveis.

Na Tabela 3 é possível analisar alguns métodos de pré-tratamentos e seus efeitos na composição química/física da biomassa lignocelulósica. Adaptada de (MOSIER et al; 2005).

Tabela 3- Efeitos de vários métodos de pré-tratamento na composição química/física da biomassa. Fonte: (Adaptada de MOISIER et al.; 2005).

Pré-tratamentos	Incremento da superfície da área acessível	Descristalização da celulose	Remoção da hemicelulose	Remoção da lignina	Alteração da estrutura da lignina
Explosão com vapor não catalizado	+		+		-
Hidrotermólise	+	ND	+		-
Ácido diluído	+		+		+
Afex	+	+	-	+	+

+ : Maior efeito

- : Menor efeito

ND: Não Determinado

Explosão a vapor: Nesta técnica de pré-tratamento, o material lignocelulósico é rapidamente aquecido somente com vapor saturado, sem adição de nenhum agente químico. O contato biomassa/vapor é mantido por um determinado período de tempo a fim de promover a hidrólise da hemicelulose. O processo finaliza com uma súbita descompressão do equipamento, produzindo uma lama de cor marrom resultante da fragmentação da biomassa. A biomassa é tratada com vapor saturado entre 160-240°C e pressão em torno (cerca de 6-34 bar) durante um tempo de reação entre 1-15 min, após este tempo, ocorre a descompressão do sistema e o material é coletado.

Hidrotermólise ou lavagem com água quente: Também denominada solvólise não-catalítica ou aquasolv, utiliza água pressurizada em contato com a biomassa durante 1-15 min sob temperatura entre 170 e 130°C (BOBLETER, 1994), a fim de desintegrar e separar a matriz lignocelulósica. Na saída deste processo, verifica-se a formação de dois produtos: o solubilizado que consiste, principalmente, de oligossacarídeos de hemicelulose (remoção quase total), lignina (35-60%) e uma pequena quantidade de celulose (4-15%) e a fração sólida, composta majoritariamente por celulose (BALAT, 2005).

Ácido diluído: Geralmente utiliza-se ácido sulfúrico como agente hidrolítico, embora outros ácidos (nitríco, clorídrico e fosfórico) possam ser utilizados. Neste processo a mistura (solução do ácido e biomassa) pode ser aquecida indiretamente no reator, ou diretamente por injeção de vapor, apresentando, neste caso, relativa semelhança ao sistema de explosão a vapor. Adiciona-se o ácido ao líquido, percolando através do leito fixo de biomassa ou ainda misturado com a biomassa por meio de agitação mecânica (MOSIER et al., 2005; MACEDO, 2008).

Ammonia Fibre Explosion / Explosão de Fibra da Amônia (AFEX): Neste processo a biomassa é submetida à ação da amônia líquida (5-15%) através de um reator de coluna com a biomassa a temperatura de 160-180°C, sob pressão de 9-17 bar e uma velocidade de fluxo de 1 mL/cm² min com tempos de residência de 14 min (MOSIER et al, 2005; WYMAN et al, 2005). Em seguida, sofre uma súbita descompressão e o material “explodido” é coletado em um tanque de expansão. Sob estas condições, a amônia líquida reage primeiramente com a lignina (não com a

celulose), e causa a despolimerização da lignina e rompe as ligações lignina-carboidrato (LORA, 2012).

Pré-tratamento alcalino: Os processos de pré-tratamento alcalinos geralmente utilizam condições moderadas de operação, em termos de temperaturas e pressões, em comparação aos sistemas ácidos. O principal efeito do pré-tratamento consiste na remoção da lignina da biomassa, promovendo maior reatividade da fibra. O álcali (geralmente soda ou cal) tende a causar um “inchamento” da biomassa, de modo que a cristalinidade da celulose decresce, enquanto ocorre incremento da superfície específica de contato e porosidade da mesma. Evidencia-se uma cisão das ligações lignina-carboidrato, além da fragmentação da estrutura da lignina. Em alguns casos, o pré-tratamento pode ser conduzido à temperatura ambiente, porém demanda tempos de reação elevados, da ordem de horas ou mesmo dias. Diferentemente dos sistemas ácidos, uma limitação importante acontece porque alguns álcalis são convertidos em sais ou são incorporados como sais na biomassa mediante reações de pré-tratamento (HOSLTZAPPLE et. al;2005).

3.3.2- Pré- tratamentos biológicos

Pré-tratamentos biológicos usam fungos para solubilizar a lignina. A biodeslignificação e a degradação biológica da lignina são realizadas, neste caso, utilizando microorganismos. Atualmente, este processo é de alto custo, com baixos rendimentos de produção e longo tempo de reação; além disso, ocorre o envenenamento dos microorganismos pelos derivados de lignina. Estes processos têm como vantagem o reduzido consumo de energia e as condições ambientais moderadas. Porém, a taxa da hidrólise impede sua implementação (HAMELINCK et al., 2005).

3.3.3 - Pré-tratamentos químicos

Os pré-tratamentos químicos são os mais utilizados na produção industrial, estes processos, se aplicados em resíduos agroindustriais, colaboram para diminuição da degradação ambiental. Devido a sua eficácia em processos de transformação da biomassa, são considerados como um dos mais promissores para o desenvolvimento das biorrefinarias (WYMAN,2005).

3.3.3.1- Pré- tratamento Organossolve

O pré-tratamento organossolve deslignifica o material lignocelulósico, empregando solventes orgânicos e água, capazes de remover a lignina. A primeira adaptação desta tecnologia como auxílio na hidrólise, surgiu no Canadá, empregando acetona como solvente. Mais recentemente, processos empregando metanol e etanol estão sendo levados à prática. (SOARES, et. al; 2007).

Os principais parâmetros incluem temperatura, tempo de permanência, adição química e concentração de água. O efeito é: separar a lignina da biomassa lignocelulósica; solubilizar hemicelulose; e aumentar o tamanho dos poros e área superfície na parede celular. Neste processo a lignina é tipicamente recuperada como um precipitado pela diluição do licor com água, produzindo três fluxos distintos: uma polpa rica em celulose e um precipitado sólido rico em lignina, bem como um líquido rico em hemicelulose. O solvente orgânico pode ser recuperado do fluxo líquido por destilação e reutilizado.

De uma perspectiva amigável do ambiente, o processo organossolve satisfaz com sucesso vários dos critérios do processo verde, reduz a quantidade e a concentração de produtos químicos perigosos usados em polpação de madeira mais convencionais (por exemplo, polpação Kraft), bem como métodos de pré-tratamento, como processos ácidos, básicos e oxidativos, e elimina a necessidade de neutralização de fluxos de processo. Reduz a quantidade de resíduos gerados pelo processo, pois a lignina é isolada como um produto puro e não como um subproduto ao final do ciclo de produção do biocombustível. Finalmente, permite a produção de moléculas de base biológica que podem ser usadas para produzir resinas, polímeros, etc. naturais ou biodegradáveis, em comparação com as suas contrapartes baseadas em fósseis.

ZHAO et al., (2008) apontam que o pré-tratamento organossolve oferece vantagens em comparação aos processos convencionais:

- A qualidade do sólido é competitiva no mercado entre as convencionais;
- Os custos de produção são mais baixos;
- Pode ser economicamente operado em menor escala. Associado principalmente a menores complicações químicas e por necessitar de menos equipamentos para controle da poluição;

- As hemiceluloses e açúcares podem ser recuperadas;
- Os subprodutos comercializáveis;
- Processo ambientalmente amigável comparando aos processos Kraft e Sulfito.

3.4 -Resíduos das indústrias de base florestal

Os resíduos florestais são definidos como as sobras que ocorrem no processamento mecânico, físico ou químico da madeira, e que não são incorporados ao produto final, sendo sua geração significativa no setor florestal. Sua geração é consequência natural da transformação da madeira em algum produto florestal, como painéis de madeira, celulose, carvão vegetal, móveis etc. (GOUVÊA et al; 2009).

Tem sido significativo o aumento na quantidade de resíduos gerados no setor florestal em 2018, o setor gerou 52,0 milhões de toneladas de resíduos sólidos, sendo que, desse total, 36,9 milhões (70,9%) foram gerados pelas atividades florestais e 15,1 milhões (29,1%) pelas operações industriais (IBÁ;2019).

Os resíduos não só representam um problema econômico, através do desperdício, como também um sério problema ambiental. Esses problemas podem ser revertidos em soluções, se forem adotadas medidas eficientes de gerenciamento, para que os resíduos sejam transformados por meio de técnicas simples e de baixo custo em matérias-primas.

3.4.1- Biomassa de Eucalipto

Mundialmente, o Brasil tem se destacado na produção florestal, isto, devido à elevada abundância de terras agricultáveis e as ótimas condições de solo e clima, ainda mais com incentivos e amparo das empresas e instituições florestais no progresso tecnológico e científico. Devido à elevada produtividade, as biomassas florestais de eucalipto e pinus são as mais evidenciadas no mercado (TOLMASQUIM; 2016). Nativa da Austrália, o eucalipto tem atualmente uma participação centralizada na indústria papel e celulose. Dentre as espécies de eucalipto existentes no País, o *Eucalyptus grandis* tem a maior produção. A produção no Brasil gera ciclos mais rápidos se comparado a outros países, resultado de condições geomorfológicas favoráveis para plantação florestal. Na região sul e

sudeste, encontram-se as maiores quantidades de eucaliptos plantados (SOUZA; et al; 2014).

A Figura abaixo apresenta os valores de produtividade média do eucalipto e do pinus, no Brasil e em alguns países com atividade florestal importante.

PRODUTIVIDADE E ROTAÇÃO MÉDIA NO BRASIL VERSUS OUTROS IMPORTANTES PLAYERS MUNDIAIS
 PRODUCTIVITY AND AVERAGE ROTATION IN BRAZIL VERSUS OTHER SIGNIFICANT PLAYERS WORLDWIDE

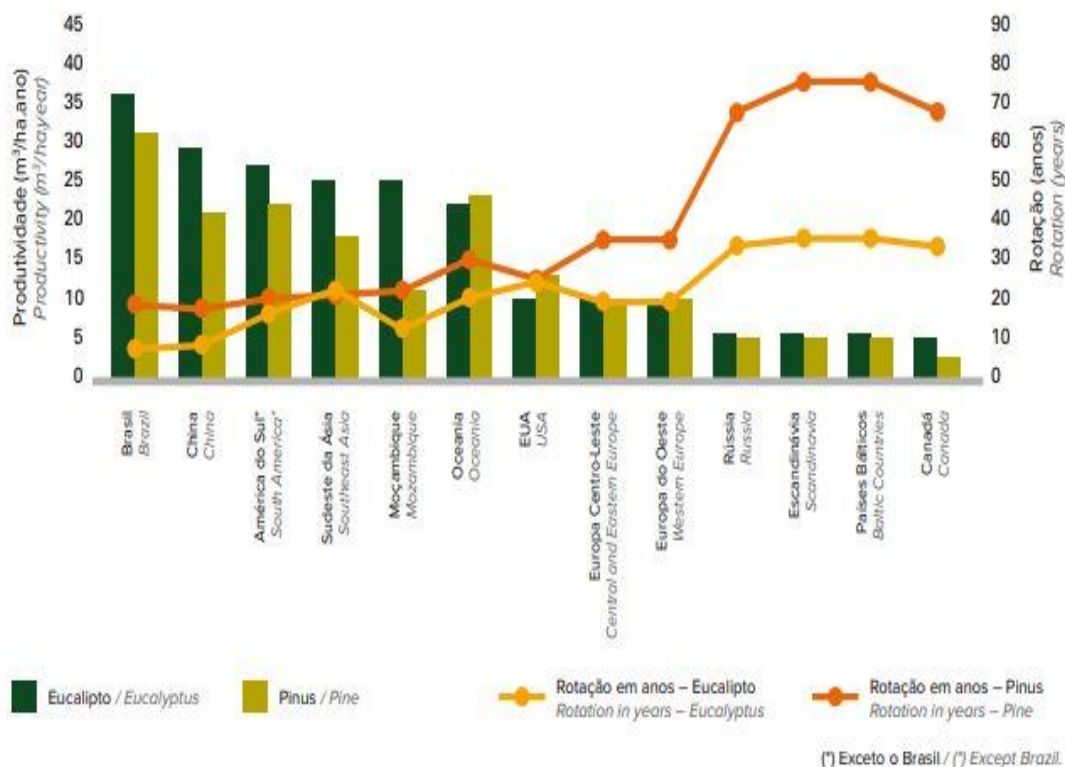


Figura 7: Produtividade de eucalipto e de pinus, no Brasil e em países seleccionados
 Fonte: (IBÁ; 2019).

Em 2019, o Brasil apresentou uma produtividade média de 35,3 m³/há/ano para os plantios de eucalipto, enquanto a de pinus foi de 31,3 m³/há/ano.

Segundo com Tolmasquim, 2016; até o ano de 2050 a produtividade florestal no Brasil será de 63,9 m³/ha/ano, já incluindo as culturas de clones de eucalipto que correspondem a 30-40% do total.

A área total de árvores plantadas no Brasil totalizou 9,0 milhões de hectares em 2019, um aumento de 2,4% em relação a 2018. Os plantios de eucalipto ocupam

6,97 milhões de hectares da área de árvores plantadas do País e estão localizados principalmente, em Minas Gerais 28%, Mato Grosso do Sul 16% e São Paulo 17%.

DISTRIBUIÇÃO E EVOLUÇÃO DA ÁREA COM PLANTIOS DE EUCALIPTO POR ESTADO

Distribution of and Changes in Area Planted with Eucalyptus (by state)

Elaboração: FGV e Ibá. | Source: FGV and Ibá.

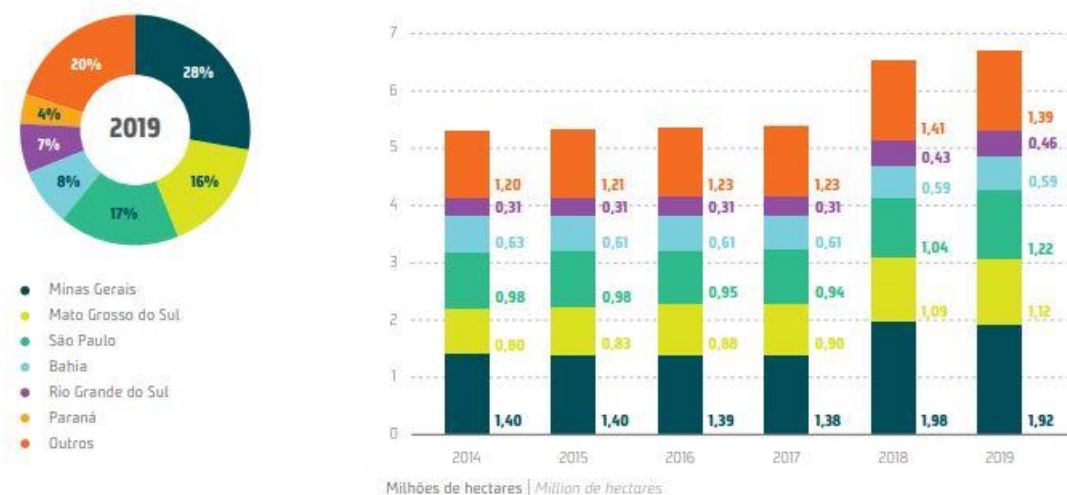


Figura 8 : As áreas detalhadas por estado. Fonte: (IBÁ;2020).

3.4.2- Etanol como solvente no pré-tratamento Organossolve

Uma vantagem de se empregar álcool nos processos de pré-tratamento, principalmente o etanol, é seu baixo ponto de ebulição, uma vez que promove uma rápida recuperação por destilação simples, com baixo consumo de energia. Além disso, alcoóis são totalmente miscíveis em água. As perdas de etanol podem ser facilmente repostas pela fermentação de açúcares dissolvidos no processo (RUZENE et al, 2007; ZHAO et al, 2009).

Também conhecido como álcool etílico de fórmula molecular C_2H_5OH e massa dos átomos igual a $46,06 \text{ g mol}^{-1}$, o etanol apresenta ponto de fusão e ebulição iguais a $-114,3$ e $78,4$ °C, respectivamente. É um líquido incolor, volátil, solúvel em água, com densidade de $0,789 \text{ g cm}^{-3}$, viscosidade de $1,2 \text{ cP}$ (20 °C), índice de refração igual a $1,36$ (25 °C) e possui um diâmetro cinético de $0,45 \text{ nm}$. (PERRY et al; 1997).

O etanol é classificado em dois tipos básicos (RIBAS, et. al; 2012):

- Etanol anidro: é o etanol isento de água. Seu principal componente é o álcool etílico, com teor alcoólico mínimo de 99,3°. É utilizado como aditivo na gasolina no processo de octanagem numa proporção de 20 a 25%.

- Etanol hidratado: é uma mistura hidro alcoólica composta de 92,6° de álcool etílico e 5% de água. É utilizado diretamente como combustível para veículos leves com motores álcool ou classificados como *flexfuel*.

O etanol anidro, também conhecido por etanol absoluto, é obtido através do processo de desidratação do etanol hidratado, que ocorre com a destilação fracionada, em que se evapora a água após separá-la do etanol.

O etanol é caracterizado como um combustível, conseguido tanto por meio de processos petroquímicos e carboquímicos quanto pelo uso de biomassa. Pode ser produzido a partir de qualquer matéria de origem biológica que contenha quantidades apreciáveis de açúcar ou de materiais que possam se converter em açúcares, tais como o amido e a celulose. A cana-de-açúcar, a beterraba açucareira e o sorgo açucareiro são exemplos de matérias-primas que contêm açúcar. O trigo, a cevada e o milho, são matérias-primas que contêm amido, que podem ser convertidos facilmente com as tecnologias disponíveis, em açúcares. Uma fração significativa da madeira das árvores e das ervas é composta por celulose, que pode ser também convertida em açúcares, mas o processo é mais complicado que o requerido para transformar o amido (PALACIO et. al, 2012). Também pode ser produzido pela hidratação do etileno (eteno) e redução do acetaldeído (etanal) provenientes das refinarias de petróleo e chamado de etanol de origem fóssil.

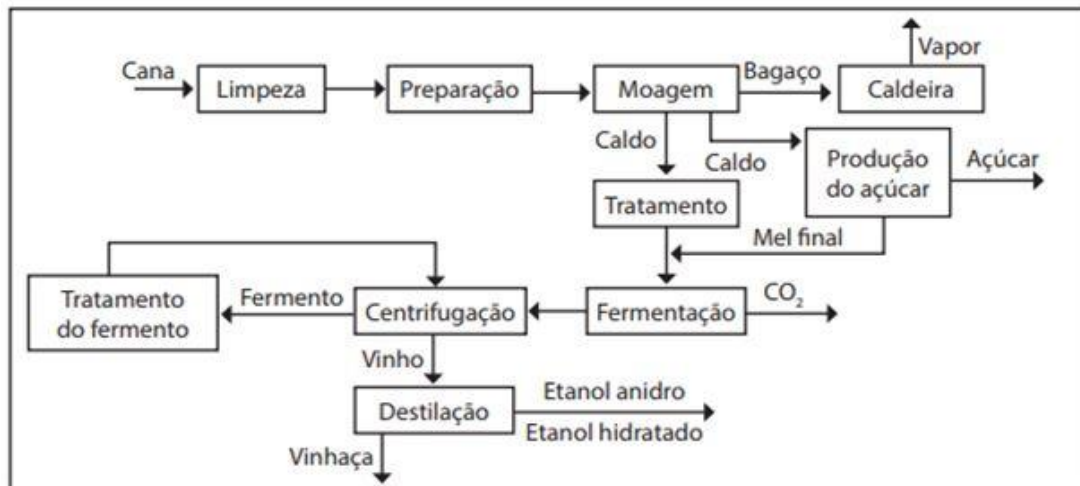


Figura 9: Modelo do processo simplificado da produção de etanol cana de açúcar. Fonte: ZANARDI, et al; 2016.

A produção mundial de etanol cresce a cada ano. A Figura 11 abaixo mostra a produção global de etanol por país ou região, de 2015 a 2019. A produção global atingiu o pico em 2018 após uma queda em 2011 e 2012. Os Estados Unidos é o maior produtor mundial de etanol, tendo produzido 54% da produção mundial em 2019. Juntos, Estados Unidos e Brasil produzem 84% do etanol mundial. A grande maioria do etanol produzido pelos EUA é produzida através do milho, enquanto o Brasil utiliza principalmente a cana-de-açúcar.

Região	2015	2016	2017	2018	2019	% da produção mundial
Estados Unidos	14.807	15.413	15.936	16.091	15.778	54%
Brasil	7.200	6.750	6.650	7.990	8.590	30%
União Europeia	1.360	1.360	1.420	1.450	1.370	5%
China	770	670	800	770	1.000	3%
Canadá	450	460	460	460	520	2%
Índia	190	280	200	430	510	2%
Tailândia	310	340	390	390	430	1%
Argentina	220	240	290	290	280	1%
Resto do mundo	393	487	454	529	522	2%
Total	25.700	26.000	26.600	28.400	29.000	

Figura 10 – Produção mundial de Etanol. Fonte: (ERRE, 2020)

O cultivo da cana-de-açúcar é responsável pela absorção de 90% do CO₂ produzido pela queima de combustíveis de automóveis no Brasil. O uso de biocombustíveis é uma das maneiras mais efetivas de reduzir a emissão de gases do efeito estufa, sendo que o etanol brasileiro (obtido da cana-de-açúcar) é o que apresenta mais vantagens dentre todos eles em relação à redução de emissões de gases (MACEDO, 2008).

O etanol da cana-de-açúcar gera impressionantes 9,3 unidades de energia renovável para cada unidade de energia fóssil consumida em sua produção(BRASKEM, 2017).

Em 2019, no Brasil, foram produzidos 36 bilhões de litros de etanol, divididos em 25,3 bilhões de hidratado e 10,7 bilhões de anidro que é utilizado na gasolina. Ocorreu um aumento de 4,8% comparando ao ano passado etambém observa-se uma diferença enorme se comparado ao ano de 2017.

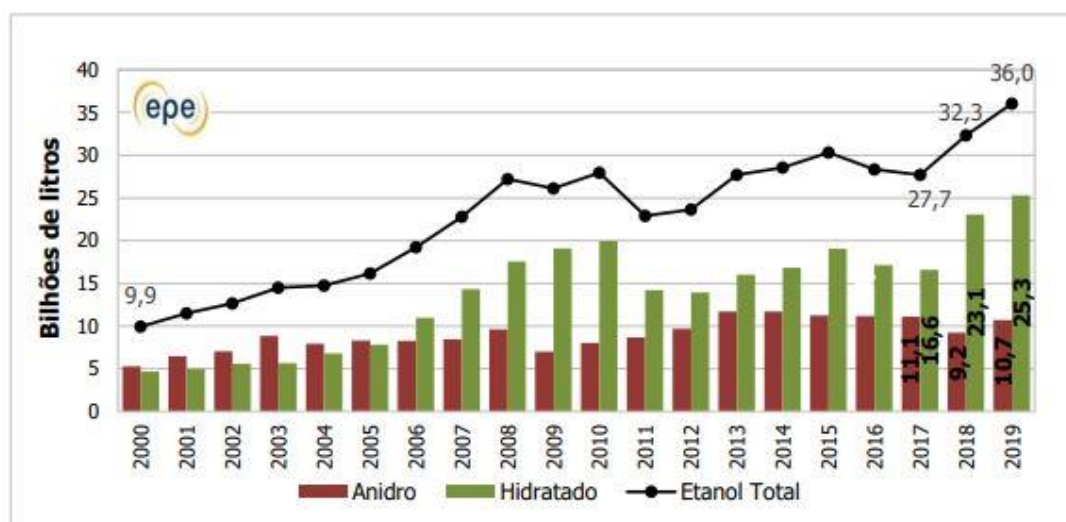


Figura 11- Volume de etanol produzido 2000-2019

Fonte: EPE a partir MAPA, 2020.

O aumento na produção de etanol em 2019 se deve a três principais fatores (EPE, 2020).

- A baixa dos preços de açúcar;
- A relação entre preços médios relativos do etanol hidratado e da gasolina, tornou-se favorável ao etanol nestes últimos anos.

4-- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- Equipamentos

- Conjunto de peneiras 8, 12, 16, 20, 28, 32, 48, 60 mesh
- Estufa de secagem
- Mufla
- Agitador magnético
- Manta de aquecimento
- Balança de precisão
- Difratorômetro de raios-X
- Espectrofotômetro UV/VIS
- Cromatógrafo líquido - HPLC
- Ultrassom
- Infravermelho
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
- Difração de raio-X (DRX)
- Autoclave
- Banho Maria
- Centrífuga
- Dessecador
- Cadinhos
- Bastões de Vidro
- Béqueres de Vidro
- Bomba a Vácuo
- kitassato de Vidro

4.1.1-Reagentes

- Álcool etílico, P.A, 98%;
- Ácido sulfúrico,P.A, 95-98%;
- Ácido acético glacial, P.A,99,5%;
- Ácido fórmico, 99% ;
- Ácido láctico, 99% ;
- Ácido clorídrico 0,3 M;
- Furfural 99% ;
- Hidroximetilfurfural 98%;
- Xilose 99%;
- Arabinose 99%;
- Glicose 99%;
- Hidróxido de sódio 1%;

4.1.2- Planejamento experimental

Alguns autores foram estudados no âmbito de trabalhos em pré-tratamento organossolve servindo como base referencial para designar as variáveis que estão sendo utilizadas no trabalho.

Para os autores, a deslignificação varia entre 80°C e 390°C, portanto temperaturas acima de 200°C levam à degradação da celulose.

Os estudos de (Zang et. al; 2013) e (Yañez et. al; 2014) revelaram que a extração de lignina é baixa quando as concentrações de etanol são diminuídas (35%, por exemplo). Já para concentrações maiores de etanol se obtém um rendimento bem maior em lignina, isto está associado a uma redução na concentração de íons hidrôgenio na solução, reduzindo a despolimerização de lignina e a solubilidade no licor.

O tempo da reação também é uma variável de relevância no processo de pré tratamento organossolve. Um tempo excessivo pode levar à degradação dos açúcares da biomassa (YAMAMOTO et al; 2014).

Dentre os estudos que estudaram a extração da lignina da biomassa de eucalipto e etanol no processo organossolve e com autohidrolise, destacamos os seguintes autores:

Yañes et al;(2014) realizaram o processo do método organossolve utilizando temperaturas de 200°C, com concentração de etanol a 50% e o tempo de reação de 90 minutos, obtendo um rendimento de lignina de 63%.

Romaní et al;(2011) trabalharam com um processo combinado de autohidrólise e após utilizou-se o organossolve, a uma concentração de etanol 60% e variando a temperatura entre (180°C-200°C) em um tempo de reação de 60 minutos, sendo que o resultado do rendimento de extração de lignina foi o mais promissor, com 81%.

Considerando esse rendimento e o objetivo do trabalho, o planejamento experimental foi feito a partir do trabalho de Romaní et al; (2016) que utilizou o etanol como solvente e também a biomassa de eucalipto.

Para verificação do efeito das variáveis na eficácia do pré-tratamento, foi realizado um planejamento fatorial do tipo $2^{(3-0)}$ com auxílio do software STATISTICA 8.0. Os experimentos 1 a 8 na Tabela 3 correspondem ao planejamento fatorial 2^3 . As corridas 9 a 11 se referem ao ponto central, a triplicata que é feita para permitir a estimativa do erro experimental, erro puro. As temperaturas do pré-tratamento organossolve foram estudadas entre 180 e 220 °C, sendo 200 °C o ponto central. O volume (100 mL) da mistura (etanol/água) foi mantido constante em todos os experimentos, variando somente a relação etanol/água em 50, 60 e 70% (v/v). O tempo de reação variou em 120, 180, 240 min. A massa da biomassa residual de eucalipto se manteve em todas os experimentos em 5 gramas. Todas as variáveis foram extraídas através da literatura.

Tabela 4: Planejamento fatorial $2^{(3-0)}$ com ponto central.

Experimentos	Temperatura	Concentração de Etanol	Tempo
1	180°C	50 %	120 min
2	220°C	50%	120 min
3	180°C	70 %	120 min
4	220°C	70 %	120 min

5	180°C	50 %	240 min
6	220°C	50 %	240 min
7	180°C	70 %	240 min
8	220°C	70 %	240 min
9	200°C	60 %	180 min
10	200°C	60 %	180 min
11	200°C	60 %	180 min

4.1.3- Processo do Pré-tratamento Organossolve

O pré-tratamento Organossolvefoi realizado em reator batelada, fabricado em aço inox, com capacidade total de 230mL. 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 12).

A: Manômetro;

B: Engate rápido para entrada de gases;

C: Entrada termopar;

D: Válvula para despressurização;

E: Parafusos de fixação;

F: Parte interna do reator

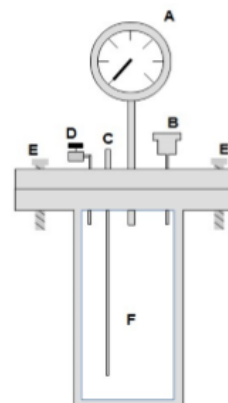


Figura 12 - Reator batelada.
Fonte: Oliveira, 2016.

Foram adicionadas 5 gramas de biomassa residual de eucalipto a 100,0mL de solução etanol/água de acordo com especificações do planejamento estatístico. Logo após, o reator foi hermeticamente fechado e acoplado em um forno envolto em lã de vidro sob constante agitação (270 rpm).

O tempo de reação começou a ser contado a partir do momento em 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, o reator foi reaberto, logo a mistura (biomassa + licor negro) restante no reator 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 50mL de uma solução de NaOH (1% p/p) e depois porções de água a 60°C, previamente destilada e deionizada até pH =7, procedimento realizado de acordo com (Romani, et al;2017).

Após este processo como no Fluxograma abaixo a biomassa retida no papel filtro foi seca e guardada dentro de potes plásticos, longe de umidade e o licor filtrado em potes de vidro (colocados em temperatura de 4°C) para análises posteriores.

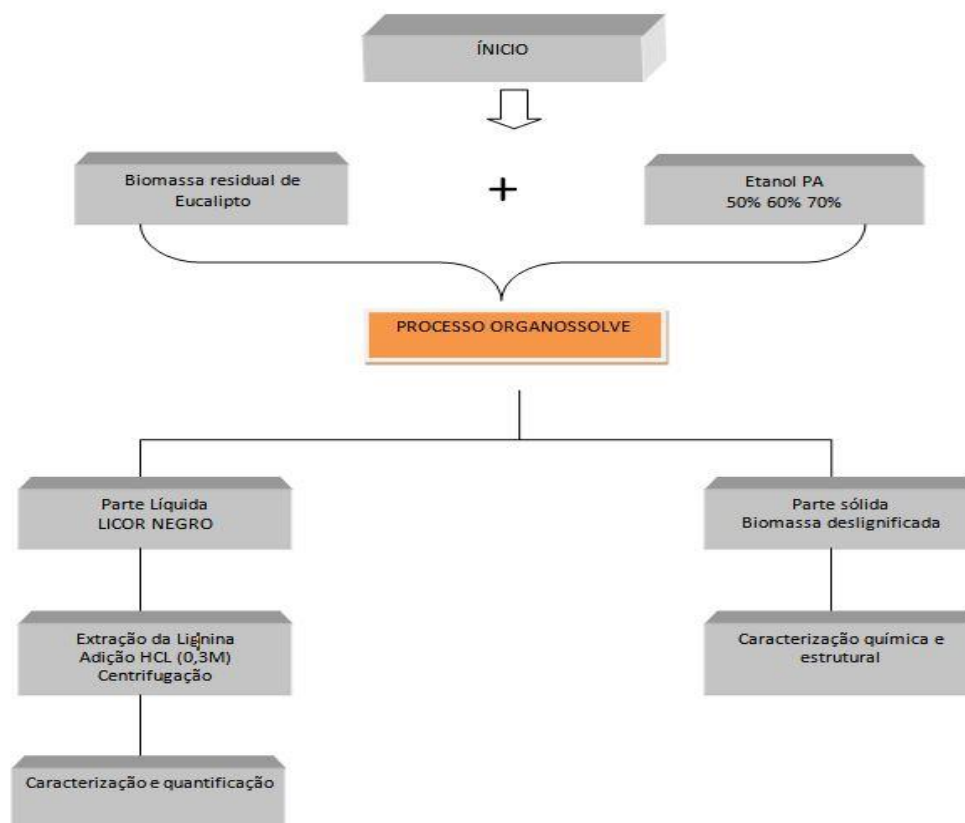


Figura 13: Fluxograma das etapas do pré tratamento
 Fonte: Autoria própria

4.2- Caracterização Biomassa Residual de Eucalipto “in natura”

Os procedimentos para caracterização da biomassa “*in natura*” do estudo estão descritos neste tópico, tendo sido as análises feitas com auxílio da metodologia descrita pela Technical Association of Pulp and Paper Industry- TAPPI norma técnica da indústria de papel e celulose.

Os experimentos da biomassa “*in natura*” analisados estão relacionados aos seguintes parâmetros: granulometria, teor de umidade, teor de cinzas, teor de extrativos, teor de lignina, teor de hemicelulose, teor de celulose.

4.2.1- Granulometria

A biomassa residual de eucalipto foi cedida pela antiga empresa Lwarcel Celulose, atualmente chamada de Bracellé uma das maiores produtoras mundiais de

celulose solúvel e celulose especial no mundo, com duas operações principais no Brasil - em Camaçari, na Bahia, e em Lençóis Paulista, em São Paulo.

A análise granulométrica foi feita seguindo a T257 cm-85(TAPPI;1996), por um jogo de peneiras de 8, 12,16, 20, 28, 32, 48, 60 mesh, acopladas a um sistema de vibração por um período de 60 min. Na Figura 15 (?) abaixo apresenta-se a distribuição do tamanho da partícula da biomassa “*in natura*” utilizada no trabalho, para a biomassa com diâmetro entre 0,25 – 1,50mm.

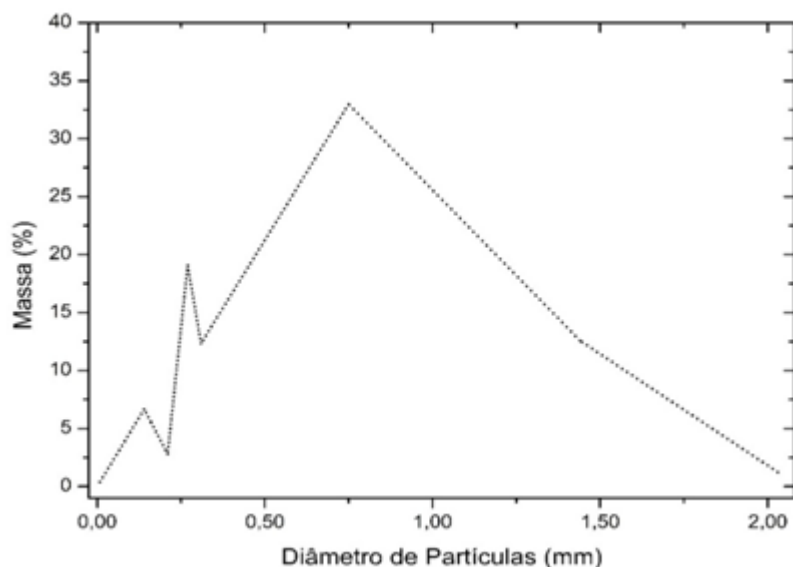


Figura14: Granulometria Fonte: Autoria própria

Na análise granulométrica é importante a máxima uniformidade da amostra, quando as cascas são cozidas com diferentes dimensões ocorrendo a desigualdade do cozimento e, conseqüentemente, o aumento dos rejeitos no sólido.

4.2.2 - 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 esta consome o calor por vaporização, o que faz diminuir o poder calorífico do biocombustível (DEMIRBAS, 2004).

Nos biocombustíveis, a presença de grande quantidade de água pode causar problemas no motor, como impedir seu fluxo através do motor, impedir seu fluxo através dos filtros, provocar corrosão do tanque de armazenamento e dos componentes metálicos. Pode ocasionar também o crescimento microbiano (LIRA et.

al., 2010), que leva à corrosão do tanque de combustível e à oxidação hidrolítica (MONTEIRO et al., 2008).

A determinação do teor de umidade na biomassa seguiu a norma T264 cm-88 (TAPPI, 1996). Primeiramente os cadinhos vazios foram colocados na estufa a 105°C por 30 minutos, depois levados ao dessecador para eliminar a umidade e após, pesados.

Pesou-se em triplicata 1g da biomassa, colocando na estufa a uma temperatura de 105°C por 2 horas. Passadas as 2 horas, os cadinhos foram retirados da estufa e colocados no dessecador por 30 minutos. No final, foi pesado o conjunto (cadinho + biomassa), até obter massa constante.

Equação 1:

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{(w_{cu} - w_c) - (w_{cs} - w_c)}{(w_{cu} - w_c)} \cdot 100$$

Onde w é a massa;

w_{cu} = conjunto úmido = massa da biomassa inicial com umidade, antes do processo de secagem;

w_c = massa do cadinho

w_{cs} - conjunto seco = massa da biomassa livre de umidade após o processo de secagem.

4.2.3- 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 et al; 2009). A determinação do teor de cinzas da biomassa foi realizada seguindo a norma T211 cm-93 (TAPPI, 2002).

Primeiramente, os cadinhos vazios foram colocados em mufla a 400°C por 4 horas, logo após retirados e colocados no dessecador para eliminar a umidade e esfriar, para, então, serem pesados. Pesou-se cerca de 1,0 gramas de biomassa livre de umidade, em triplicata.

Foram levados os cadinhos com a biomassa à mufla a uma temperatura de 900°C por 4 horas (contados a partir do momento que a mufla chega a essa temperatura). Ao fim da calcinação, a temperatura da mufla foi reduzida a 150 °C. Os cadinhos foram transferidos para o dessecador e depois que atingiram temperatura ambiente, pesados em balança analítica.

O conteúdo de cinzas relativo à massa da amostra seca é determinado pela Equação 2, abaixo.

Equação 2:

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{w_{cc} - w_c}{w_b} \cdot 100$$

Onde w é a massa,

w_{cc} , conjunto cadinho/cinzas = massa das cinzas, após o processo de calcinação, e a massa do cadinho;

w_c = massa do cadinho;

w_b = massa da biomassa “in natura”.

4.2.4– Determinação do teor de extrativos

A remoção de extrativos é uma etapa fundamental para caracterização química de materiais lignocelulósicos “in natura”. Foi feita a quantificação destes compostos de acordo com a norma T204 cm-97 (TAPPI; 2007).

Princípio de Funcionamento: O aparelho Soxhlet possui um sifão que proporciona o refluxo contínuo do solvente.

Para a remoção de extrativos é necessária utilização de cartucho de extração ou a confecção de saquinhos de papel de filtro.

Foi utilizado papel de filtro qualitativo fazendo um retângulo de 14 cm de comprimento por 10 cm de largura. Foram dobradas e grampeadas as laterais do retângulo.

Foi medida a massa de ± 5 gramas da biomassa “*in natura*” e colocada dentro do saquinho feito de papel anteriormente. Após, montou-se o sistema de remoção de extrativos, conforme a Figura 15.

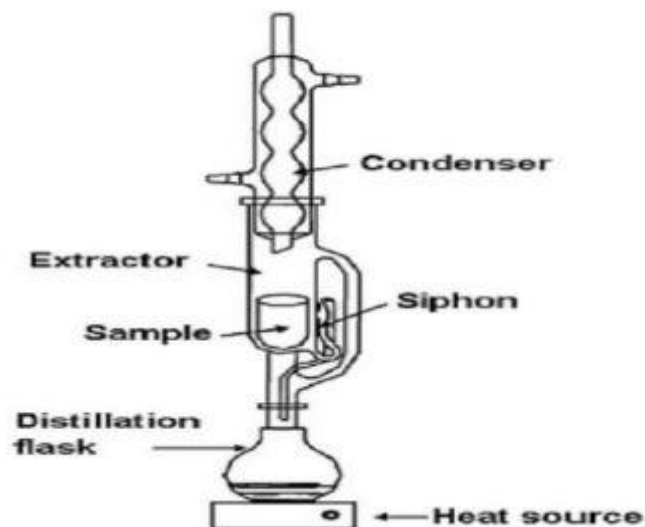


Figura 15 – Sistema de extração por Soxhlet.
Fonte: JENSEN, 2007

Após a extração aquosa, retirou-se o conjunto final, papel filtro e biomassa “*in natura*” livre de extrativos de dentro do extrator Soxhlet, lavando-se com 100 mL de água quente e secando-se na estufa a 100°C, durante a noite.

Por fim, pesou-se o papel filtro e registrou-se a massa encontrada, calculando-se a porcentagem de extrativos, através da Equação 3, a seguir.

Equação 3:

$$\text{Extrativos}(\%) = \frac{(W_{ci} - w_p) - (w_{cf} - w_p)}{(w_{ci} - w_p)} \cdot 100$$

Onde w é a massa

w_{ci} , conjunto inicial = massa da biomassa inicial com extrativos, antes do processo de extração e massa do papel filtro;

w_{cf} , conjunto final = massa da biomassa livre de extrativos após o processo de extração e massa do papel filtro;

w_p = massa do papel filtro.

4.3.- Hidrólise da Biomassa Livre de Extrativos

Nesta parte obtém-se a quantidade de celulose, hemicelulose e lignina presentes na amostra sem extrativos.

4.3.1- Determinação de carboidratos e seus produtos de degradação

Para abertura da amostra foi feita a hidrólise ácida. Para isso foram adicionadas 2 gramas de biomassa livre de extrativos e umidade em becker de 100 mL previamente identificado com 15 mL de ácido sulfúrico a 72%. O béquer foi colocado no banho térmico a 45°C, aguardando-se de 2 a 5 min para equilíbrio da temperatura e depois com auxílio de um bastão de vidro agitou-se por 7 min. A reação foi interrompida pela adição de 50 mL de água destilada.

Após, lavou-se com 225 mL de água ideionizada e transferiu-se a amostra digerida com ácido no béquer, para o frasco de erlemeyer de 500 mL identificando cada amostra e vedando o elenmeyer com papel alumínio dobrado em 3 partes, plástico filme, elástico de borracha e fita durex, autoclavado por 30 min a uma temperatura de 120°C, retirando as amostras apenas no dia seguinte.

Em seguida, o hidrolisado contendo o resíduo sólido (lignina insolúvel e cinzas) foi filtrado em papel filtro qualitativo (previamente tarado) em um sistema funil/ balão volumétrico e lavado com água destilada.

O papel filtro contendo o resíduo sólido foi lavado com água destilada para total remoção do ácido residual e seco em estufa a 100°C, sendo posteriormente usado para determinação de lignina insolúvel.

Do filtrado, foram reservados 50 mL para análise de açúcares e outros produtos de degradação, que foi quantificado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) através de uma curva de calibração externa;

- 30 mL do conteúdo balão volumétrico para a análise de lignina solúvel, que foi determinado por Espectroscopia no UV-Vis

4.3.2- Determinação dos teores de Celulose e Hemicelulose

A quantificação dos carboidratos e produtos de degradação foram realizados por cromatografia líquida de alta eficiência HPLC (Shimadzu, UFLC Prominence, Kyoto, Japão), utilizando detectores de índice de refração (RID-10A) e de arranjo de fotodiodo (SPD-M20A). A coluna cromatográfica utilizada para estas análises foia Supelcogel C-610H 6%, comprimento 30 cm x D.I. 7,8 mm x partícula 9µm, Sigma-Aldrich, com recheio de resinas copoliméricas de poliestireno sulfonado e divinilbenzeno, própria para realizar a separação de carboidratos, álcoois e ácidos orgânicos presentes em cada experimento.

As amostras foram injetadas no HPLC nas seguintes condições: 32 °C, vazão de 0,5 mL/min utilizando o detector RID pra quantificar Celobiose, Glicose, Xilose e Arabinose; e detector PDA em 210 nm para quantificar ácido fórmico e acético; utilizando como fase móvel um solução aquosa de H₃PO₄ 0,1 %v/v, no tempo de 30 min. Para quantificar hidroximetilfurfural e furfural; utilizou-se como fase móvel um solução aquosa de H₂SO₄ 5 Mm, por 60 min, nas condições: 55°C, vazão de 0,6 mL/min utilizando o PDA em 274 nm.

Tabela 5: Condições de análise dos carboidratos e produtos de degradação
Fonte: Autoria própria

Produto	Temperatura	Fase Móvel	Vazão	Tempo
Glicose Xilose Arabinose Ácido Acético Ácido	32°C	Ácido fosfórico (0,1 % v/v)	0,5mLmin ⁻¹	30 min

Fórmico				
Furfural HMF	55°C	Ácido sulfúrico (0,005 mol L ⁻¹)	0,6mLmin ⁻¹	60 min

Para calcular a quantidade de celulose e hemicelulose foram usadas as seguintes equações:

Equação 4:

$$\text{Celulose (\%)} = \frac{0,95 \cdot w_{\text{Gli}} + 0,95 \cdot w_{\text{Cel}} + 1,20 \cdot w_{\text{HMF}} + 3,46 \cdot w_{\text{Ác.F}}}{W_{\text{Biomassa livre de umidade e extrativos}}} \cdot 100$$

Onde ^w é a massa em gramas

^wGli= Glicose

^wCel= Celubiose

^wHMF= Hidroximetilfurfural

^wÁc. F=Ácido Fórmico

Equação 5:

$$\text{Hemicelulose\%} = \frac{0,88 \cdot w_{\text{Xil}} + 0,88 \cdot w_{\text{Ara}} + 1,37 \cdot w_{\text{Fur}} + 0,72 \cdot w_{\text{Ác. Acético}}}{W_{\text{Biomassalivredeumidadeextrativos}}} \cdot 100$$

Onde ^w é a massa em gramas

^wXil= Xilose

^wAra= Arabinose

^wFur = Furfural

4.3.3- Determinação de lignina solúvel

De acordo com norma T13m-54 (TAPPI; 1996) e UM-250 (TAPPI; 1996), sob adaptação, retirou-se uma alíquota de 5mL do frasco de 30 mL, contendo o hidrolisado, para a análise de lignina solúvel;

Foram transferidos 5mL para um balão volumétrico de 100 mL, adicionando-se aproximadamente 20 mL de água deionizada;

Utilizando a solução de NaOH 6,5 mol/L, previamente preparada, ajustou-se o pH para 12-12,5 (aproximadamente 20 gotas), favorecendo assim a total dissolução da lignina no meio;

As amostras foram levadas ao laboratório de Química da Universidade de Uberlândia, MG onde foram analisadas no Espectrofotômetro de UV Visível Em 280 nm, utilizando a água iodeinizada como branco.

A concentração de lignina solúvel foi determinada de acordo com a equação abaixo:

Equação 6:

$$C_{\text{Lig Sol}} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = (4,187 \times 10^{-2} \cdot (A_{t280} \cdot F_{\text{Dil}}) - A_{\text{pd}280}) - 3,279 \times 10^{-4}$$

Sendo necessário o uso da Equação 7 abaixo:

$$A_{\text{pd}280} = (C_{\text{Furf}} \cdot \epsilon_{\text{Furf}}) + (C_{\text{HMF}} \cdot \epsilon_{\text{HMF}})$$

Onde:

^cLignina solúvel = concentração de lignina solúvel em g/L;

A_{280} = Absorbância da solução de lignina junto com os produtos de degradação em 280 nm;

F_{Dil} = Fator de diluição, no caso é 20;

A_{pd280} = Absorbância, em 280 nm, dos produtos de decomposição dos açúcares (furfural e 5-hidroximetilfurfural), cujas concentrações C_{furf} e $CHMF$ foram determinadas previamente por HPLC e ϵ_{Furf} e ϵ_{HMF} são suas absorvidades e valem, respectivamente, 146,85 e 114,00 L/g cm-1, conforme determinado experimentalmente pelo grupo de Rocha (1997).

A quantidade de lignina solúvel (%) foi obtida pela Equação 8.

Equação 8:

$$\text{Lig Sol (\%)} = \left(\frac{C_{\text{Lig Sol}} \cdot V_{\text{Hidrolisado}}}{w_{\text{Biomassa livre de umidade e extrativos}}} \right) \cdot 100$$

Onde:

C_{LigSol} = concentração (g/L) da lignina solúvel obtida após análise no espectrofotômetro de UV-Visível;

$V_{\text{Hidrolisado}}$ = é o volume obtido no erlenmeyer antes do hidrolisado ir para autoclave, considerando densidade igual a 1 g/L;

$w_{\text{Biomassa livre de umidade e extrativos}}$ = massa da biomassa utilizada na abertura da amostra por hidrólise com ácido sulfúrico.

4.3.4- Determinação lignina insolúvel

Das amostras filtradas como descrito anteriormente, retirou-se o papel filtro contendo a lignina insolúvel e colocou-o na estufa. Após, foi realizado o armazenamento em dessecador, para chegar a temperatura ambiente.

Depois, os cadinhos foram pesados e os papéis filtro contendo a lignina insolúvel. Foram registradas as massas e levadas a mufla por 2h a 200°C e por 4h a 900°C. Após resfriamento da mufla foram retirados os cadinhos com as cinzas da biomassa.

O conteúdo de lignina insolúvel relativo à massa da amostra seca foi determinado pela Norma T222 om-98 (TAPPI, 1999) com modificações (Eq. 9):

Equação 9:

$$\text{Lignina insolúvel (\%)} = \left(\left(\frac{W_k - W_{cz}}{W_{\text{Biomassa livre de umidade e cinzas}}} \right) \right) \cdot 100$$

Sendo:

W_k = massa de lignina insolúvel seca;

W_{cz} = massa de cinzas;

$W_{\text{Biomassa livre de umidade e cinzas}}$ = massa utilizada na abertura da amostra com ácido sulfúrico.

4.5- Caracterização da fração sólida após pré-tratamento organossolve

Depois do pré-tratamento realizado, foram utilizados os métodos, a seguir, afim de calcular a eficiência das variáveis e as decorrências acometidas na biomassa após o processo.

4.5.1- Rendimento após o pré-tratamento

Após a lavagem da fase sólida, a biomassa foi seca à temperatura ambiente e posteriormente pesada e, para o cálculo do rendimento, foi utilizada a Equação 10:

Equação 10

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

Onde;

M_f : Massa final seca da biomassa após o pré-tratamento (g);

M_i : Massa inicial da biomassa seca (g);

R: Rendimento.

4.5.2- Análise do Teor de Umidade

O teor de umidade da fração sólida após o pré-tratamento organossolve foi determinado considerando os critérios do tópico 4.2.3.

4.5.3- Análise do teor de Lignina Insolúvel e Solúvel

O teor de lignina insolúvel e solúvel foi determinado através das Equações citadas nos tópicos 4.3.3 e 4.3.4.

Salienta-se que a lignina total é calculada através da seguinte Equação:

Equação 11:

$$\text{Lignina Total (\%)} = \text{Lignina insolúvel (\%)} + \text{Lignina solúvel (\%)}$$

4.5.4- Porcentagem de Deslignificação

Após determinações das quantidades de lignina solúvel, insolúvel e o rendimento, é calculada a partir da Equação 11 abaixo a porcentagem de deslignificação proposta por Pasquini et al; (2005) e Romani et al; (2013).

Equação 12:

$$\text{Deslignificação (\%)} = \left(\frac{\text{LKb} - [\text{LKpt} \cdot (\frac{\text{R}}{100})]}{\text{LKb}} \right) \cdot 100$$

Onde;

LKb = Lignina Klason Biomassa in natura (%);

LKpt = Lignina Klason Biomassa pré-tratada (%);

R = Rendimento do pré-tratamento (%).

4.5.5-Teores de Celulose e Hemicelulose

As definições dos teores de Celulose e Hemicelulose da fração sólida após o pré-tratamento organossolve foram determinadas considerando os critérios do tópico 4.3.2.

4.5.6 – Análise do Licor Negro

Para avaliações em relação à presença dos componentes glicose, arabinose, xilose, hidroximetilfurfural, furfural, ácido acético, ácido fórmico no licor, foram preparadas amostras diluídas com água deionizada e injetadas para serem analisadas por cromatografia de alta eficiência (CLAE) seguindo os mesmos critérios propostos na Tabela 5.

4.5.7- Precipitação e extração da lignina

A partir de amostras líquidas do licor negro com adição de uma solução ácida foi possível a extração da lignina em pó.

A preparação foi feita adicionando-se 5 gramas de licor negro a um volume de 10 mL de solução de HCl 0,3M, em tubos falcom (previamente pesados), tampados e levados à centrífuga, a uma rotação de 4000 rpm, durante 40 minutos. Após centrifugação, as soluções foram destampadas e deixadas em repouso a uma temperatura de 4°C durante a noite, no dia seguinte, deixado a temperatura ambiente até evaporação do restante do líquido. Então, foi feita a retirada da lignina em pó dos tubos falcom, procedimento proposto por (Romaniet.al;2016).

Conseguiu-se com este procedimento a quantificação da lignina em cada experimento visando, a partir de análises estatísticas, identificar quais foram as melhores variáveis para cada extração.

Além disso, a lignina extraída foi analisada por espectroscopia definida no tópico, a seguir.

4.6- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é um método de impressão digital extremamente confiável e bem reconhecido. Muitas substâncias podem ser caracterizadas, identificadas e também quantificadas por este método.

Neste trabalho, foram investigadas por espectroscopia os principais grupos funcionais e ligações químicas da lignina extraída após pré-tratamento e a lignina comercial padrão (Sigma Aldrich), para possível comparação.

As análises foram conduzidas em um espectrômetro de absorção da marca Equinox 55, da marca Brucker do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia-MG.

Amostras de lignina, previamente secas em dessecador, foram misturadas a uma porção de KBr, prensadas, tendo sido obtidas pastilhas as quais foram analisadas na região do infravermelho nas seguintes condições de determinações dos espectros: foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , onde encontra-se a porção de maior utilidade para o estudo de moléculas orgânicas SALIBA, (1998), e em modo de absorvância com 32 varreduras (scans) segundo (Gonçalves, et al;2014).

4.7-Difração de raios-X (DRX)

O ensaio por difração de raios-x (DRX) é uma técnica não destrutiva para caracterização de materiais muito antiga. Um feixe de raios-x incide sobre um material que absorve parte desse feixe e reflete a outra parte. Os feixes espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração de acordo com seu ângulo de espalhamento. A combinação da intensidade dos feixes refletidos e difratados com os ângulos de incidência do feixe e de reflexão fornece informações das posições dos átomos no material (ROE, 1985).

Espera-se que, após o pré-tratamento, o índice de cristalinidade da celulose diminua, devido à separação das fibras, deixando-as desordenadas, além da remoção da lignina e hemiceluloses que são amorfas, causando assim o aumento da cristalinidade.

Neste estudo, foram analisadas as biomassas “*in natura*” e pré-tratadas, para melhor leitura do difratômetro (Shimadzu XRD - 6000 LabX). Foram feitas pastilhas utilizando a máquina de prensa.

As pastilhas foram colocadas no porta amostras nas seguintes condições, com intervalo de 4 a 45° (2θ), velocidade de varredura de 2°/min, potência de 40 kV com uma corrente de 30 mA e radiação CuKα (1,5406 Å) (THYGESEN et al., 2005; SAMBUSITI et al., 2015). O índice de cristalinidade das amostras foi calculado através da Equação 12, proposta por (Segalet al; 1959).

Para o cálculo da cristalinidade, foram utilizadas as alturas máximas do pico (I_{200}) = 22° e os picos da região amorfa (I_{am}) = 18°. Os dados foram analisados com aplicação do software Origin® 6.0 for Expert Data Analysis.

Equação 13:

$$I_{cr}(\%) = \left(\frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \right) \cdot 100$$

Onde;

$I_{cr}(\%)$ é o índice de cristalinidade da biomassa;

I_{200} refere-se à intensidade máxima, em unidades arbitrárias, no pico cristalino à 2θ aproximadamente ($22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$) e;

I_{am} é a intensidade da região amorfa em ($18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$), (SASMAL et al., 2012).

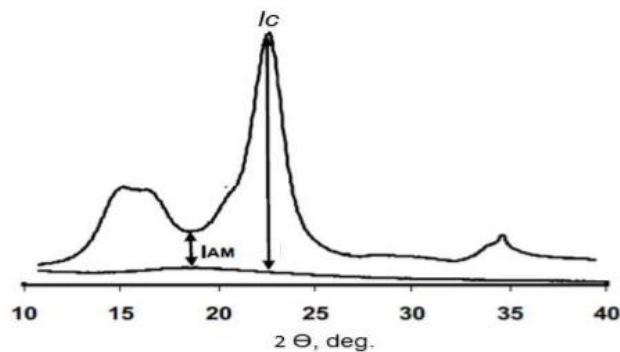


Figura 16 - Difratograma de raios X ilustrando os picos usados no cálculo da cristalinidade pela intensidade. Fonte: Adaptado de PARK et al, 2010.

4.8- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

No intuito de se caracterizar as superfícies dos depósitos obtidos em relação às suas propriedades e composição microestruturais dos experimentos, foi utilizado um Microscópio de Varredura Eletrônica, (modelo Carl Zeiss EVO 10 MA), no Laboratório Multiusuário da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI-UFU) da Universidade Federal de Uberlândia.

As amostras foram fixadas em suportes de alumínio com fita de carbono e metalizadas com ouro. As imagens de MEV foram obtidas com ampliação de 100x, 500x e 1000x na tensão de aceleração de 5.0 kV.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 -Aspecto físico

Após a etapa de pré-tratamento da biomassa residual de eucalipto, foi notória a diferença das frações sólidas obtidas em cada condição experimental. A biomassa residual de eucalipto “*in natura*” e o pré-tratado apresentaram aspectos físicos diferentes, como por exemplo, a redução do tamanho da fibra e a coloração conforme é apresentado na Figura 17.

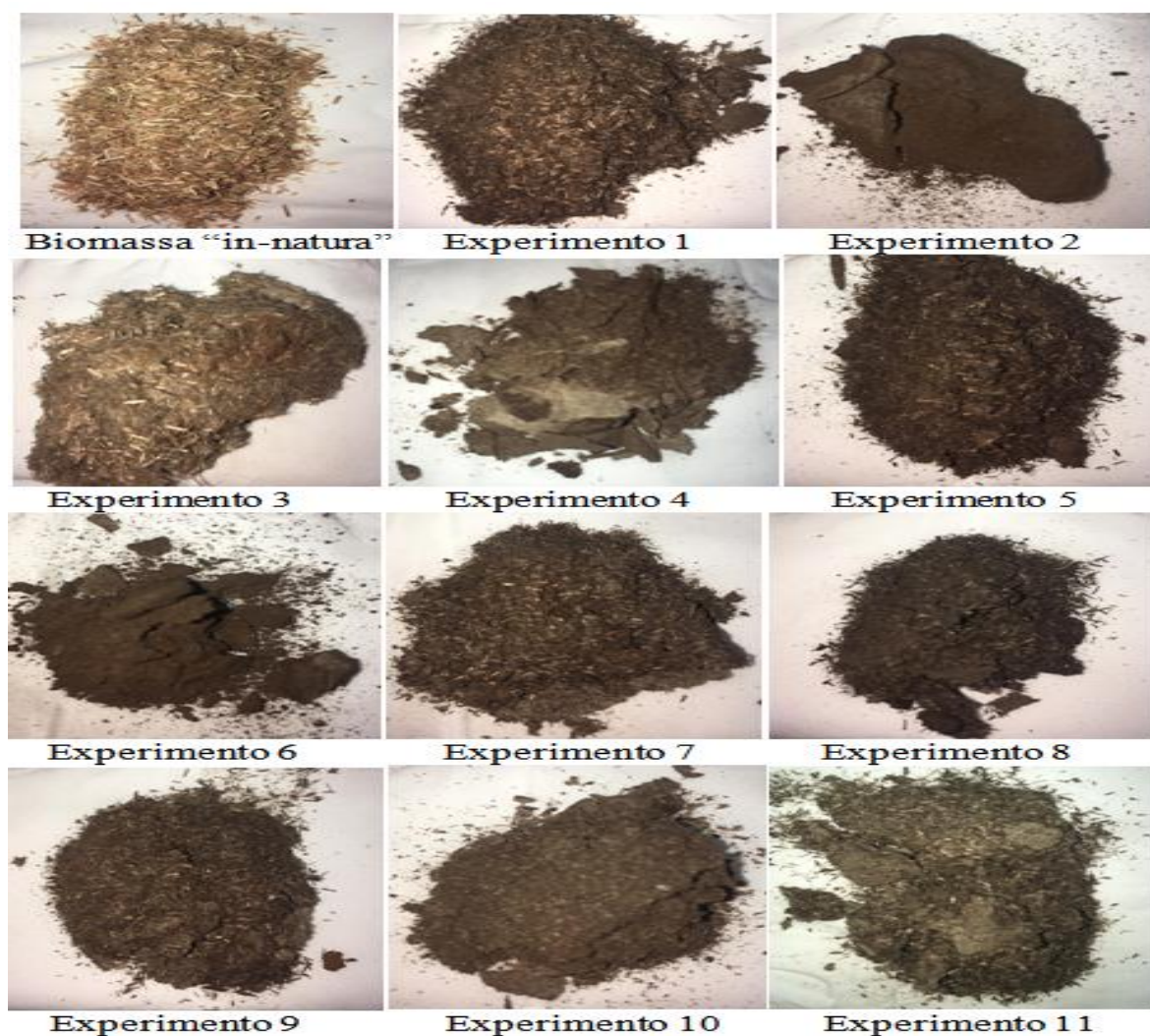


Figura 17: Aspectos estruturais da biomassa após pré-tratamento

Fonte: Autoria própria

5.2-Composição química da biomassa residual de eucalipto “in natura”

Tabela 6: Composição química da biomassa de eucalipto “in natura”

BRE- Biomassa Residual de Eucalipto
DP – Desvio Padrão

Amostra	BRE ± DP
Biomassa (g)	4,06 ± 0,05
Umidade (%)	1,50 ± 0,01
Cinzas (%)	1,01 ± 0,01
Extrativos (%)	7,08 ± 2,11
Celulose (%)	48,57 ± 0,04
Hemicelulose (%)	13,03 ± 1,55
Lignina Total (%)	27,87 ± 0,03
Total (%)	99,06 ± 0,40

De acordo com a caracterização química da biomassa residual de eucalipto “*in natura*”, os resultados obtidos mostraram a presença dos seguintes carboidratos: celulose com teor de 48,57% e hemicelulose com porcentagem de 13,03%. Ambos valores são próximos dos encontrados na literatura, como a porcentagem de 45% de celulose (DEMIRBAS, 2003) e 20% a 40% de hemicelulose em madeiras de eucalipto (BARRICHELO et al; 1976).

A faixa reportada na literatura de extrativos fica entre 0 e 20% em materiais lignocelulósicos e de cinzas entre 0,2 e 1,2 % em madeiras de eucaliptos (SILVA; 2010), a porcentagem foi de 7,23% de extrativos (gorduras, resinas, terpenos e fenóis), presentes na biomassa e 1,01% de cinzas. Quanto menor a quantidade de cinzas, melhor resultado do fracionamento, pois menores serão os componentes indesejados.

Gomide, et al; (2005) relataram que os valores de lignina total variam entre 27,5% e 31,7%, o que mostra bastante coerência em relação ao resultado obtido, já que a porcentagem de lignina total (lignina solúvel + lignina insolúvel), nos resultados obtidos no presente trabalho para biomassa *in natura* é 27,87%.

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram o balanço de massa para casca de eucalipto “*in natura*” que foi de 99% com desvio padrão de 0,40 fechando o balanço de massa, sendo possível determinar os componentes e a caracterização corretamente. Considerados na literatura como sendo bons, os valores entre 90 – 110%, tendo em vista a complexidade dos materiais lignocelulósicos e as diferentes metodologias para a determinação da composição química (BAÊTA, 2016).

5.3 -Caracterização da biomassa residual de eucalipto pré-tratada e balanço de Massa

Após a realização do pré-tratamento e a deslignificação da biomassa em diferentes temperaturas, concentrações de etanol/água e tempo, foi feita a caracterização quanto aos teores de hemicelulose, celulose, lignina total e o balanço de massa global do processo. A Tabela 7 apresenta os valores desta caracterização.

Tabela 7: Composição química da biomassa de eucalipto “*in natura*” e pré-tratada
 Fonte: Autoria própria

Composição Química das Biomassas <i>In Natura</i> e Pré-Tratadas e Balanço de Massa Global do Processo										
	Celulose (%)		Hemicelulose (%)		Lignina (%)		Umidade (%)	Cinzas (%)	Extrativos (%)	Total (%)
<i>In Natura</i>	48,57		13,03		27,87		1,50	1,79	7,08	99,84
Experimentos	Licor	Sólido	Licor	Sólido	Licor	Sólido				
1	8,74	38,98	12,32	0,27	15,66	12,21	1,48	1,53	6,42	97,61
2	15,12	32,45	10,53	0,31	18,07	9,80	1,43	1,64	7,02	96,37
3	21,78	24,32	9,59	4,51	21,53	6,34	1,49	1,73	7,03	98,32
4	21,39	26,15	11,23	1,41	22,45	5,42	1,45	1,54	7,07	98,11
5	12,98	34,23	10,37	1,11	14,31	13,56	1,50	1,68	6,98	96,72
6	16,87	30,98	12,78	0,22	15,87	12,00	1,43	1,52	7,17	98,83
7	23,57	24,11	8,89	4,14	21,31	6,56	1,47	1,72	6,87	98,64
8	21,33	26,63	12,56	1,77	22,75	5,12	1,44	1,42	6,53	99,56
9	14,54	34,75	10,11	0,01	17,19	10,68	1,38	1,57	6,73	96,96
10	13,38	35,00	12,37	0,01	17,24	10,63	1,40	1,71	6,98	98,72
11	15,12	32,65	11,23	0,01	18,63	9,24	1,48	1,84	6,58	96,78

Conforme análise dos dados obtidos, conclui-se que o método do pré-tratamento organossolve apresentou ser bem eficiente tanto no coeficiente de solubilidade da hemicelulose, quanto na extração da lignina e na conservação da fração celulósica da biomassa residual de eucalipto.

Na caracterização das biomassas pré-tratadas, a hemicelulose sofreu uma maior degradação se comparada com a biomassa “*in natura*”, que apresentou um teor de cerca de 13,3 %. Após o pré-tratamento, o resultado não excedeu o valor de 8,89% de hemicelulose no licor e no sólido, como se esperava, conseguiu quase sua extração total de 0,01%. Segundo El-Naggar (2014), as hemiceluloses se degradam com uma maior facilidade devido à sua estrutura amorfa e ao seu baixo grau de polimerização. Confirmou-se também esta degradação da hemicelulose através das análises cromatográficas do licor negro, detectando a existência de furfural.

Para os resultados obtidos em relação ao teor de celulose na biomassa “*in natura*” e pré-tratadas, o pré-tratamento mostrou-se eficiente para conservação da mesma, sendo satisfatório, já que é de interesse que a biomassa (sólido) esteja com maior teor de celulose para o processo posterior de fermentação e geração de etanol de segunda geração (2G) (ROMANÍ, et al. 2013).

Considerando os resultados obtidos nos pré-tratamentos realizados destacam-se o Experimento 4 e o Experimento 8, ambos realizados a mesma temperatura 220°C, concentração 70% de etanol, só variando o tempo de reação de 120 a 240 min, conforme Tabela 3. Neles foram alcançados teores altos de celulose e maior extração de lignina. Assim, os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o método do pré-tratamento organossolve da biomassa residual de eucalipto, utilizando como solvente o etanol, foi eficaz na extração da lignina presente na biomassa residual de eucalipto, além da manutenção da celulose na fração sólida pré-tratada.

5.3.1- Resultados obtidos após Deslignificação

Foi proposto um planejamento experimental fatorial $2^{(3-0)}$ com o intuito de verificar quais variáveis foram significativas no processo de deslignificação da biomassa, como mostra a Tabela 8. Foram estudadas 3 variáveis: Temperatura (°C), Concentração de etanol/água (%) e Tempo de reação (min). Gerando uma matriz com 8 experimentos, também foram adicionados ao planejamento 3 experimentos no ponto central a fim de verificar o erro experimental, totalizando 11 experimentos, conforme já havia sido indicado na Tabela 8

Tabela 8 - Matriz do planejamento experimental $2^{(3-0)}$ e os resultados obtidos para a variável de resposta: Deslignificação (%).

Experimento s	Temperatura (°C)	Concentração (%)	Tempo (min)	Deslignificação o (%)
1	180	50	120	62,08
2	220	50	120	79,33
3	180	70	120	83,63
4	220	70	120	88,32
5	180	50	240	62,86
6	220	50	240	77,06
7	180	70	240	84,23
8	220	70	240	89,69
9	200	60	180	79,24
10	200	60	180	76,55
11	200	60	180	80,11

Observa-se na Tabela 8 que os melhores resultados para a deslignificação da biomassa foram obtidos nos experimentos 4 e 8. Os experimentos 4 88,32% e 8

89,69% são caracterizados por temperatura e concentração de etanol superiores (22°C; 70 %) o que indica que, na maior temperatura e na maior concentração de etanol, ocorre uma melhor deslignificação da biomassa.

Existe um forte efeito da concentração do solvente sobre a solubilidade dos fragmentos de lignina no licor de extração, quando se é utilizado o solvente etanol. Em elevadas concentrações, fragmentos de elevada massa molecular de lignina tornam-se solúveis no meio, favorecendo a extração. Em baixas concentrações de etanol, essa solubilização só ocorre se os fragmentos de lignina apresentarem baixa massa molecular, o que é obtido pela adição de um catalisador ácido ao meio (ZHANG et al, 2016). A elevada concentração de etanol no meio também reduz o nível de inchamento das fibras (ZHAO et al; 2008).

YANÉZ et al; 2014, estudaram o pré-tratamento Organossolve, a uma concentração de etanol 50%, temperatura de 200°C e tempo de 90 min e obtiveram um rendimento de deslignificação de 63%.

Outros autores que estudaram as variáveis: temperatura 180-210°C, concentração de etanol 60%, tempo 60 min, obtiveram uma deslignificação de 81% (ROMANI et al; 2013).

Comparando os resultados obtidos na literatura podemos observar que os valores obtidos no presente trabalho estão bem próximos aos desejáveis, citando também (FOELKEL, 2009) que relata que a deslignificação remove cerca de 90% da lignina.

A Tabela 8 mostra os resultados dos efeitos das variáveis estudadas para o processo de deslignificação da biomassa e a Figura 17 apresenta o gráfico de Pareto, obtido a partir do modelo estatístico quadrático proposto.

Tabela 9- Respostas dos efeitos para cada variável explorada no planejamento experimental $2^{(3-0)}$ para a variável de resposta: Deslignificação (%).

Fator	Efeitos	Desvios-padrão	t(2)	P
Média/Interações	78,4637	0,5596	140,2187	0,00005
(1)Temperatura (°C)	10,4000	1,3123	7,9248	0,0155
(2)Concentração de Etanol (%)	16,1350	1,3123	12,2949	0,0065
(3)Tempo (min)	0,1200	1,3123	0,0914	0,9355
1 por 2	-5,3250	1,3123	-4,0577	0,0557
1 por 3	-0,5700	1,3123	-0,4343	0,7064
2 por 3	0,8650	1,3123	0,6591	0,5775
R ² ajustado = 0,97				
Erro Puro = 3,44				

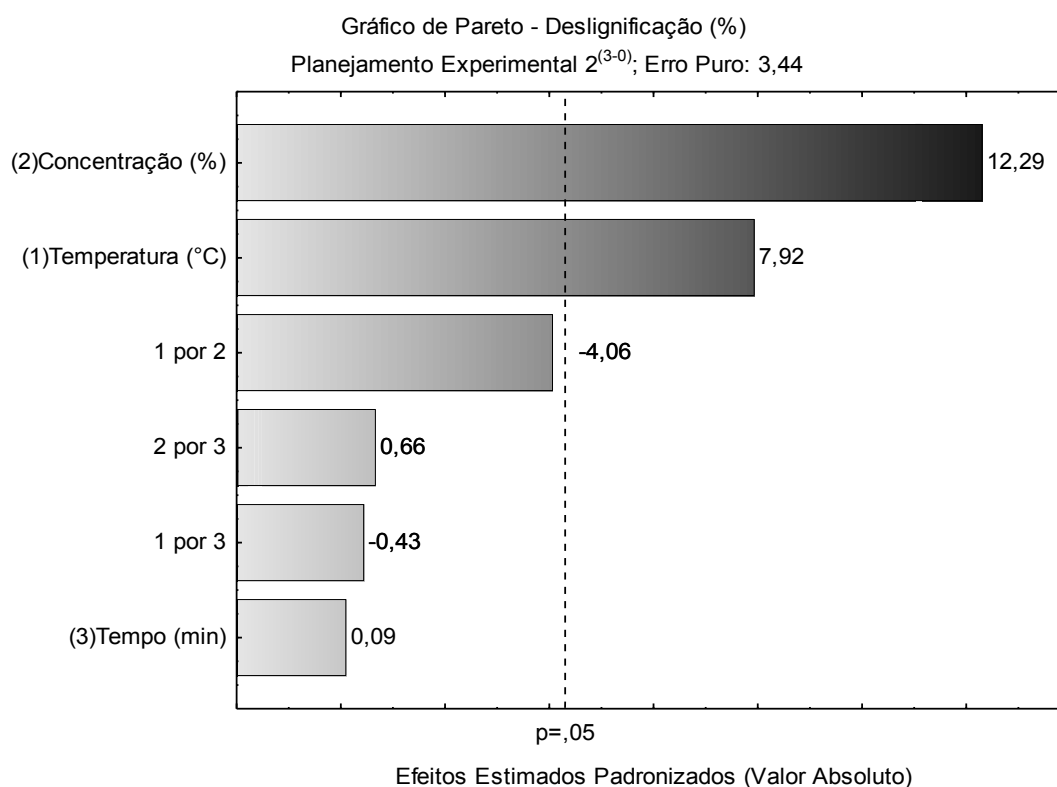


Figura 18- Gráfico de Pareto para a variável de resposta: Deslignificação (%).

Através da Tabela 8 e da Figura 19 foi verificado que as variáveis Temperatura (°C) e Concentração de etanol em água (%) foram significativas e positivas no processo de deslignificação da biomassa. Já a variável tempo (min), não foi significativa para a deslignificação da biomassa, na faixa estudada.

Com a finalidade de validar o modelo empregado foram realizadas as análises de variância ANOVA e distribuição F. Os dois testes F realizados foram:

Equação 14:

1) Teste F1:

$$F1_{(6,4)} = \frac{MQ_{\text{Regressões}}}{MQ_{\text{Resíduos}}}$$

Onde o valor de F1 calculado deve ser maior que o valor do F1 tabelado, porém não 10 vezes maior.

Equação 15:

2) Teste F2:

$$F2_{(2,2)} = \frac{MQ_{\text{Falta de ajuste}}}{MQ_{\text{Erro puro}}}$$

Onde o valor de F2 calculado deve ser menor que o valor do F2 tabelado.

A Tabela 10 apresentam os resultados para a ANOVA e para os dois testes F realizados nesta etapa da análise estatística.

Tabela 10 - ANOVA para a variável de resposta: Deslignificação (%).

Fonte: Autoria própria.

ANOVA	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{Tabelado}
Regressão	795,8828	6	132,6471	F1 = 60,08	F1 = 6,16
Resíduos	8,8317	4	2,2079		
Falta de ajuste	1,9428	2	0,9714	F2 = 0,28	F2 = 19
Erro puro	6,8889	2	3,4444		
Total	804,7145	10			
R ² ajustado = 0,97					
Erro Puro = 3,44					

SQ: soma dos quadrados; GL: graus de liberdade; MQ: médias dos quadrados.

Ao analisar a Tabela 9, verifica-se que as condições de F1 e F2 foram satisfeitas, $F1_{\text{Calculado}} > F1_{\text{Tabelado}}$ e $F2_{\text{Calculado}} < F2_{\text{Tabelado}}$, e que o coeficiente de determinação é muito próximo de 1, ($R^2 = 0,97$). Portanto, o modelo proposto na análise estatística do planejamento experimental $2^{(3-0)}$ pode explicar 97 % dos resultados obtidos experimentalmente para a deslignificação (%).

A Figura 19 mostra o gráfico dos resultados obtidos experimentalmente *versus* os resultados obtidos pelo modelo proposto para a variável de resposta Deslignificação (%).

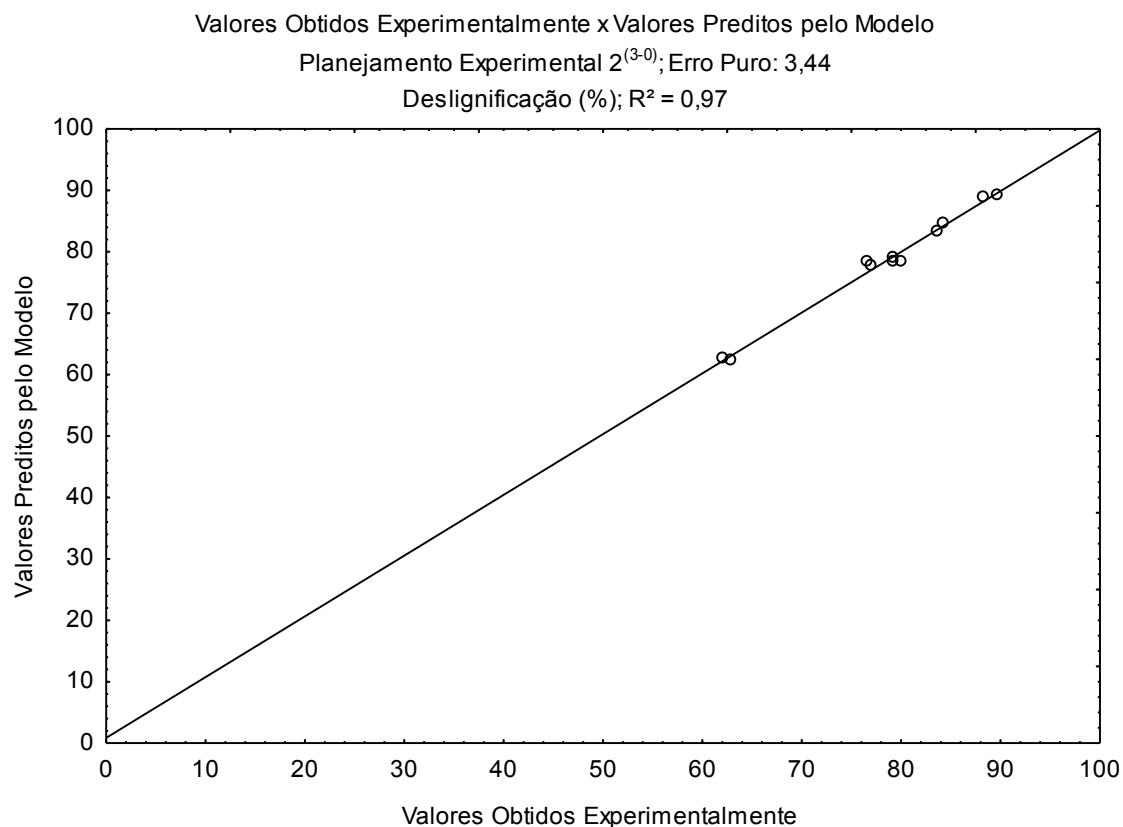


Figura 19 - Gráfico dos resultados obtidos experimentalmente *versus* os resultados obtidos pelo modelo proposto para a variável de resposta: Deslignificação (%).

Ao analisar a Figura 19, foi verificada uma boa concordância entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático.

O modelo quadrático foi altamente significativo para informar que as variáveis Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e Concentração de Etanol (%) são as únicas variáveis significativas e positivas no processo de deslignificação da biomassa, através do modelo quadrático descrito na Equação 16:

Equação 16:

$$Des(\%) = 0,70T + 3,34C + 0,03t - 0,01TC - 0,0002Tt + 0,0007Ct - 82,45$$

Onde:

Des = Deslignificação

T = Temperatura ($^{\circ}\text{C}$);

C = Concentração (%);

t = tempo (min).

5.3.2.-Experimentos complementares

Após isso, para verificar se uma concentração de etanol maior que 70% favorecia o processo de deslignificação foram realizadas mais três reações nas condições de temperatura de 220°C e 240 min, utilizando concentrações mássicas de etanol de 70, 80 e 100 %.

Tabela 11– Experimentos complementares realizados nas condições de temperatura e tempo do experimento 8 do planejamento experimental 2⁽³⁻⁰⁾, variando a concentração de etanol para valores maiores.

Fonte: Autoria própria

Experimento	T (°C)	C _{Et(OH)} (%)	t (min)	Deslignificação (%)
12	220	70	240	88,05
13	220	80	240	82,70
14	220	100	240	35,95

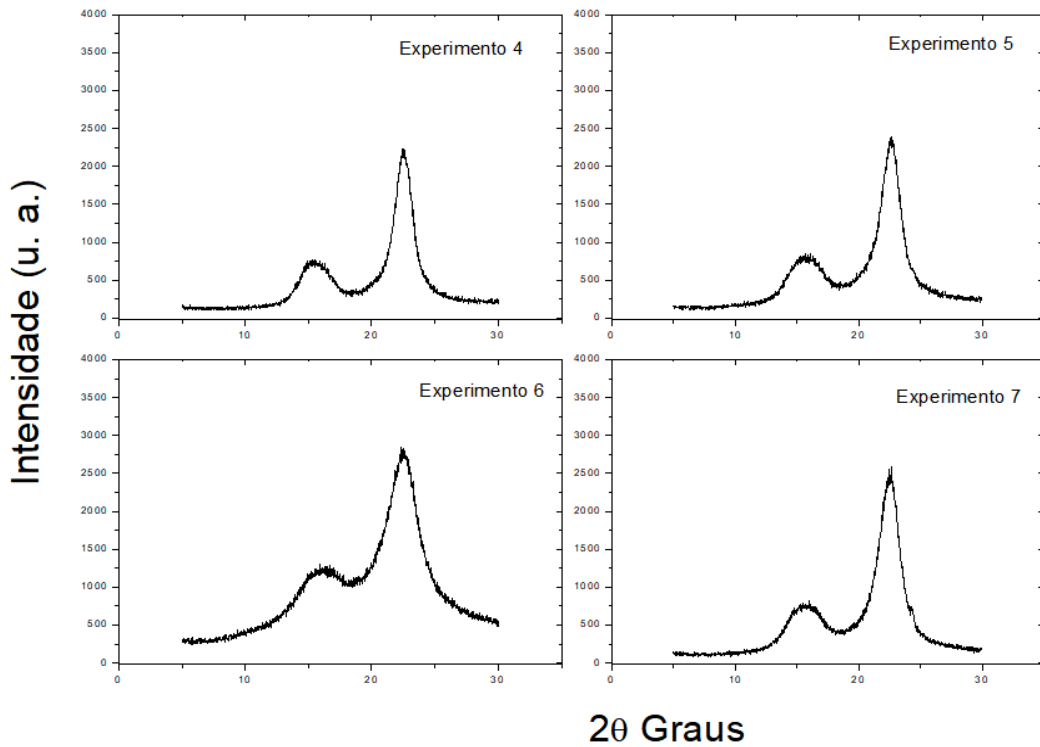
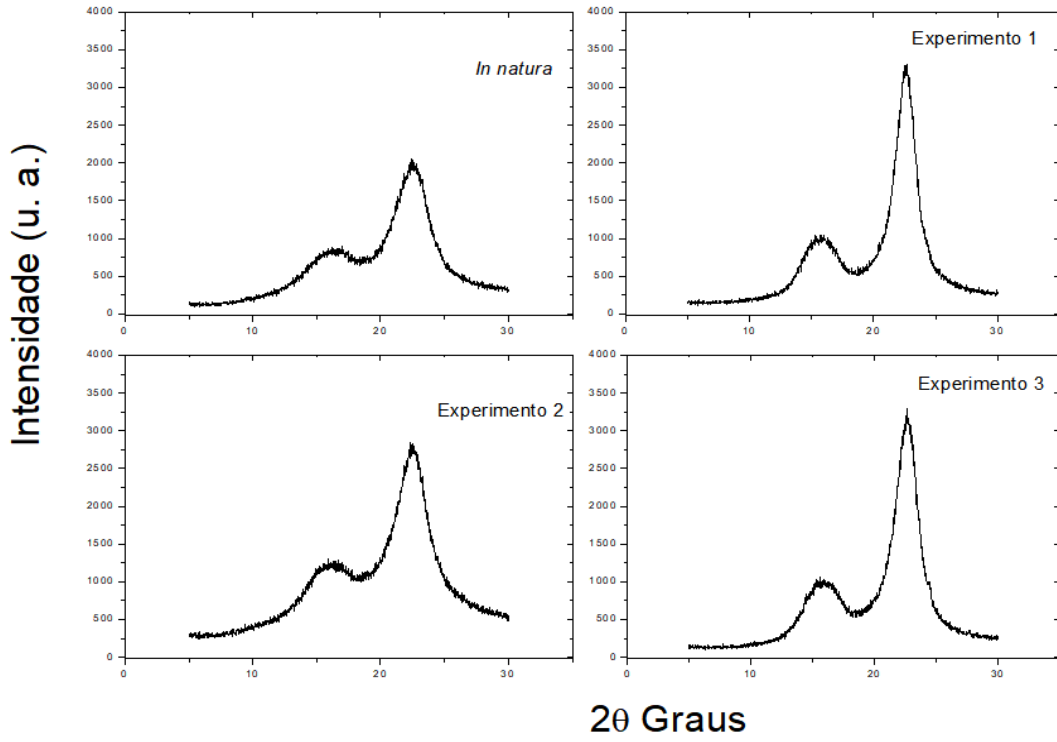
Os resultados da Tabela 11 apontam que, para que ocorra uma deslignificação mais efetiva, a concentração máxima de etanol deve estar em 70 %.

5.4 - Difração RX

Numa análise visual, é possível perceber picos bem pronunciados que apresentam porção cristalina significativa e também é interessante notar na Figura 20 o gráfico da biomassa “in natura” para propor a comparação.

Segundo Pimenta(2005), conforme o pré-tratamento utilizado, poderá ter uma perda significativa da região amorfa da celulose, uma vez que esta está mais atingível aos solventes colocados no experimento e dependendo das variáveis (tempo, temperatura, razão sólido/ líquido, massa solvente), a própria região cristalina “in natura” pode ser afetada.

Os espectros evidenciam aspecto cristalino intenso, apresentando picos nas regiões dos planos cristalinos típicos da celulose, sendo o halo amorfo localizado entre $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ e o pico cristalino entre $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$, como mostramos gráficos Segue as Figura 21.



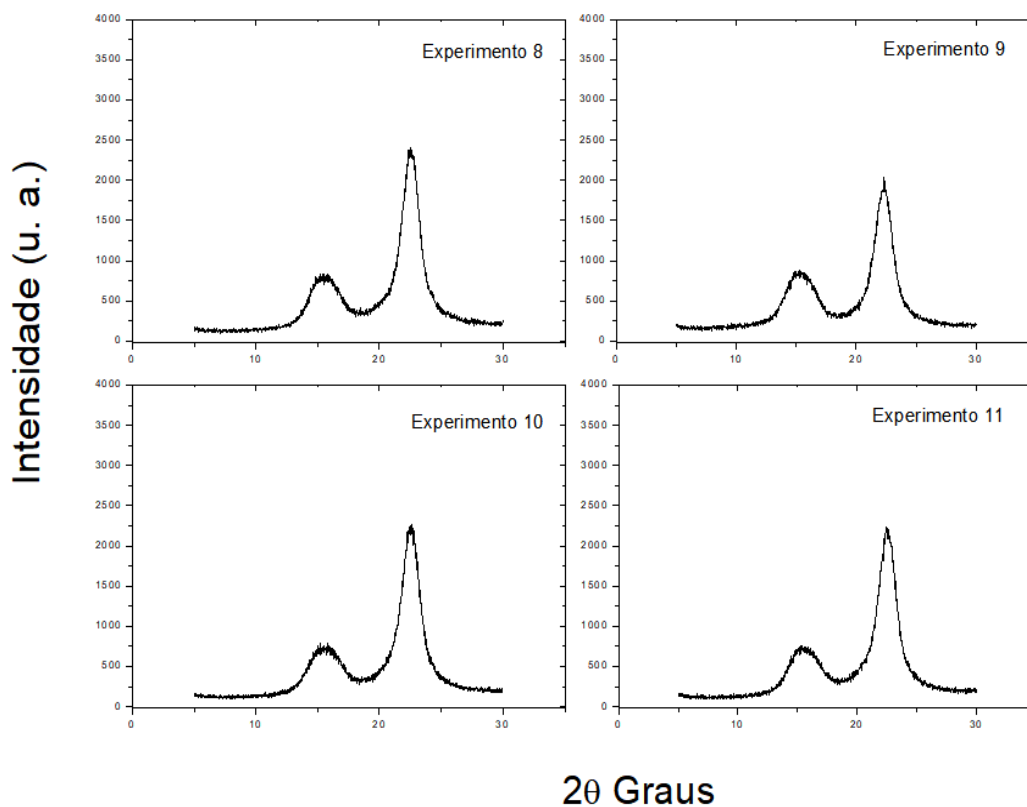


Figura 20: Difratogramas de Raio-X da biomassa de eucalipto *in natura* e após os pré-tratamentos.

Após obtenção dos espectros da biomassa “*in natura*” e de todos os experimentos estudados foi feito o cálculo do Índice de Cristalinidade –ICr, com objetivo de analisar se o pré-tratamento Organossolve provocou alguma mudança na estrutura da celulose.

5.5- Índice de Cristalinidade (ICr)

Tabela 12: Índice de cristalinidade

Fonte: Autoria própria

Experimento	ICr (%)
Biomassa “<i>In natura</i>”	67,77
Experimento 1	78,17
Experimento 2	80,20
Experimento 3	74,37

Experimento 4	83,80
Experimento 5	80,23
Experimento 6	81,90
Experimento 7	82,65
Experimento 8	87,23
Experimento 9	86,13
Experimento 10	87,61
Experimento 11	85,93

O resultado de cristalinidade obtido para o biomassa "*in natura*" é (67,77%), já as pré-tratadas apresentam índice maior, sendo relatado na literatura que o aumento do índice de cristalinidade se deve ao ataque do ácido àspartes mais suscetíveis, que são as regiões amorfas da biomassa lignocelulósica (KLEMM et al; 1998).

Diante do resultado, o aumento do índice de cristalinidade foi quase 20% em relação à biomassa "*in natura*" podendo ser justificado pela remoção de parte da hemicelulose e lignina (amorfos) e aumento da celulose que é cristalina.

5.6- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A lignina é um dos produtos da biomassa com maior poder calorífico e a sua utilização como fonte energética já é comprovada pela indústria de celulose e papel. O uso da lignina contida no licor negro é uma opção que vai de encontro ao conceito geral de biorrefinaria (TRUGILLO; 2018). Logo, o uso da lignina tende a aumentar por ser um material renovável, disponível em grandes quantidades, de baixo custo e não tóxico. Possui alto potencial de aplicação em diversas indústrias para a síntese de uma variedade de novos produtos (SENA; ALMEIDA;DUARTE, 2008).

Pode ser utilizada como combustível sólido ou gasoso, tais como hidrogênio, metano e monóxido de carbono via gaseificação do licor negro, como matéria-prima para indústria de dispersantes, emulsificantes, agentes quelantes para remoção de

metais pesados de efluentes industriais, fibras de carbono, entre outros (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

O objetivo desta análise foi verificar os grupos constituintes na cadeia polimérica das ligninas, permitindo identificar tipos de ligações e grupos funcionais, assim podendo avaliar as principais semelhanças com a lignina comercial padrão (Sigma Aldrich).

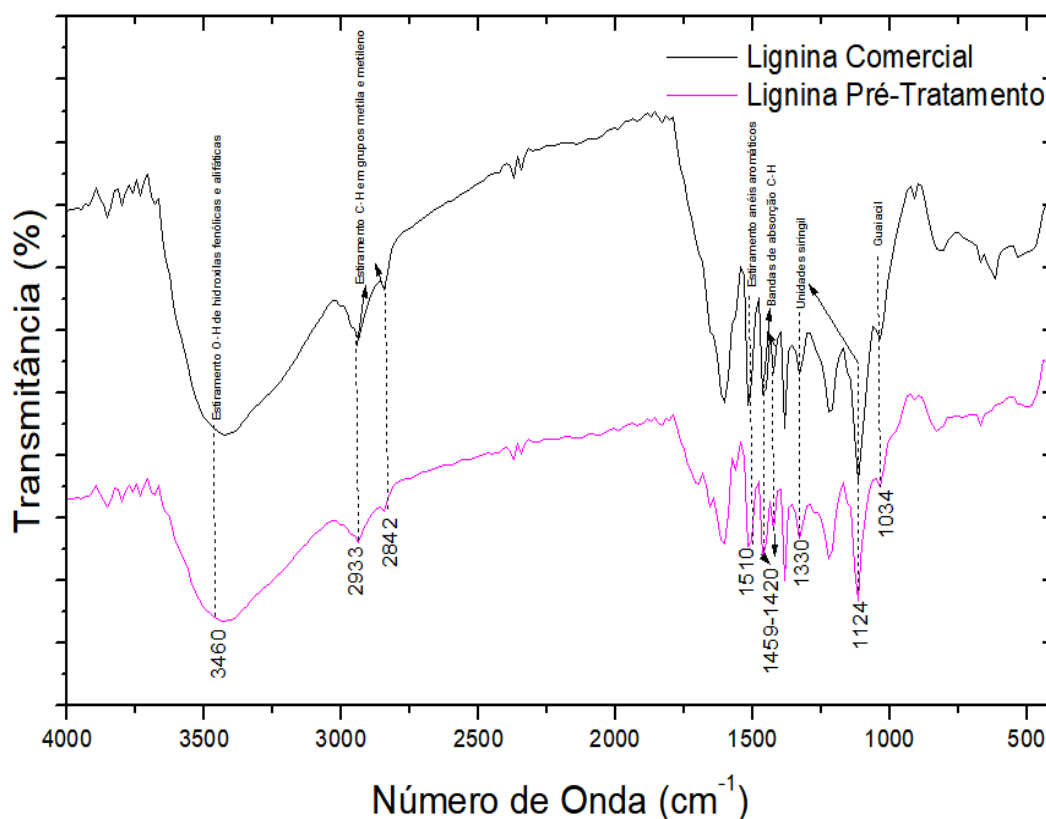


Figura 21: Análise de Espectrômetro de infravermelho das ligninas
Fonte: Autoria própria

A Figura 22 apresenta as bandas características de ligações químicas pertencentes à lignina e que foram atribuídas de acordo com Faix (1991); Romaní et al; (2016). Entre elas, destacam-se as bandas na região de 3460 cm^{-1} referentes ao estiramento O-H de hidroxilas fenólicas e alifáticas, também entre 2933 e 2842 cm^{-1} , características de grupos metilênicos, e em 1593 e 1510 cm^{-1} , concernentes ao estiramento C=C de anel aromático. Bandas de absorção referentes à ligação C-H de aromáticos podem ser observadas em 1459 e 1420 cm^{-1} . A presença dessas bandas

indica que sua estrutura central ainda permaneceu inalterada após o processo de deslignificação (FAIX, 1991).

As bandas de absorção em 1330 e 1124 cm^{-1} caracterizam unidades siringil, a unidade de guaiacil em 1034 cm^{-1} (CONSTANT et al., 2016). Conclui-se através do espectro de FT-IR que as ligninas são bem semelhantes.

Tabela 13: Atribuições das bandas do espectro de absorção no infravermelho da biomassa lignocelulósica.

Fonte: Adaptado

FAIX(1992); DING et al. (2012); SHI; LI (2012); SILL Set al. (2012); KUBO; KADLA (2005).

Faixa de número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Polímero
3500– 3100	Estiramento OH dos grupos	lignina
2842 - 3000	Estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos	lignina
1709 – 1738	Estiramento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e Gruposéster	hemicelulose, lignina
1682	Estiramento C=O (não conjugado)	lignina
1595	Vibrações do esqueleto aromático influenciada por estiramento C=O	lignina
1593 – 1605	Vibrações no esqueleto aromático influenciada por estiramento C=O	lignina
1500 – 1515	Vibrações do esqueletoaromatic C=C	lignina
1427	Deformação angular de O-H no plano	celulose, hemicelulose, lignina
1422 – 1430	Vibrações do esqueleto aromático combinados com deformação C-C dos anéis aromáticos	lignina
1365 – 1380	Deformação angular de C-H; grupo fenólico OH	celulose, hemicelulose, lignina
1335	Vibração C-H e deformação angular O-H no plano	celulose, hemicelulose, lignina

1325 – 1330	Anéis S e G condensados	lignina
1327	C-O de anel siringil	lignina
1266 – 1270	Vibrações do anel Guaicilicos, influenciada por estiramento C=O	lignina
1221 – 1230	Estiramento C-C, C-O, C=O	lignina
1166	Estiramento C=O em grupos éster conjugados	lignina
1215	Estiramento C-C e C-O	lignina
1043	Estiramento C-O, C-C, C-OH	celulose, hemicelulose, lignina
1030 – 1035	Deformação onoplanode C-H, deformação C-O em álcoois primários, influenciada por estiramento C=O não conjugado	lignina
780– 945	Deformação C-H associadas a anéis aromáticos	lignina

5.7- Resultado da extração de lignina obtida a partir do licor negro

Este tópico apresenta a quantificação da extração de lignina obtida após extração ácida presente no licor negro. Na Tabela 14, foram calculados os rendimentos de lignina em relação à quantidade em gramas de lignina por 100g de biomassa.

Observam-se concentrações ótimas de extração de lignina, evidenciando o experimento 4 com 22,45g_{lig}/100 g_{biomassa} e também o experimento 8 com 22,75g_{lig}/100 g_{biomassa}, que no pré-tratamento organossolve se diferenciam por terem variáveis com maior concentração de solvente e temperatura.

Tabela 14. Lignina resultante da extração ácida do licor negro
 Fonte: Autoria Própria

Experimento	g_{lig}/100 g_{biomassa}
1	15,66
2	18,07
3	21,53
4	22,45
5	14,31
6	15,87
7	21,31
8	22,75
9	17,19
10	17,24
11	18,63
12 (70 %, 220 °C, 240 min)	22,65
13 (80 %, 220 °C, 240 min))	20,77
14 (100 %, 220 °C, 240 min	11,32

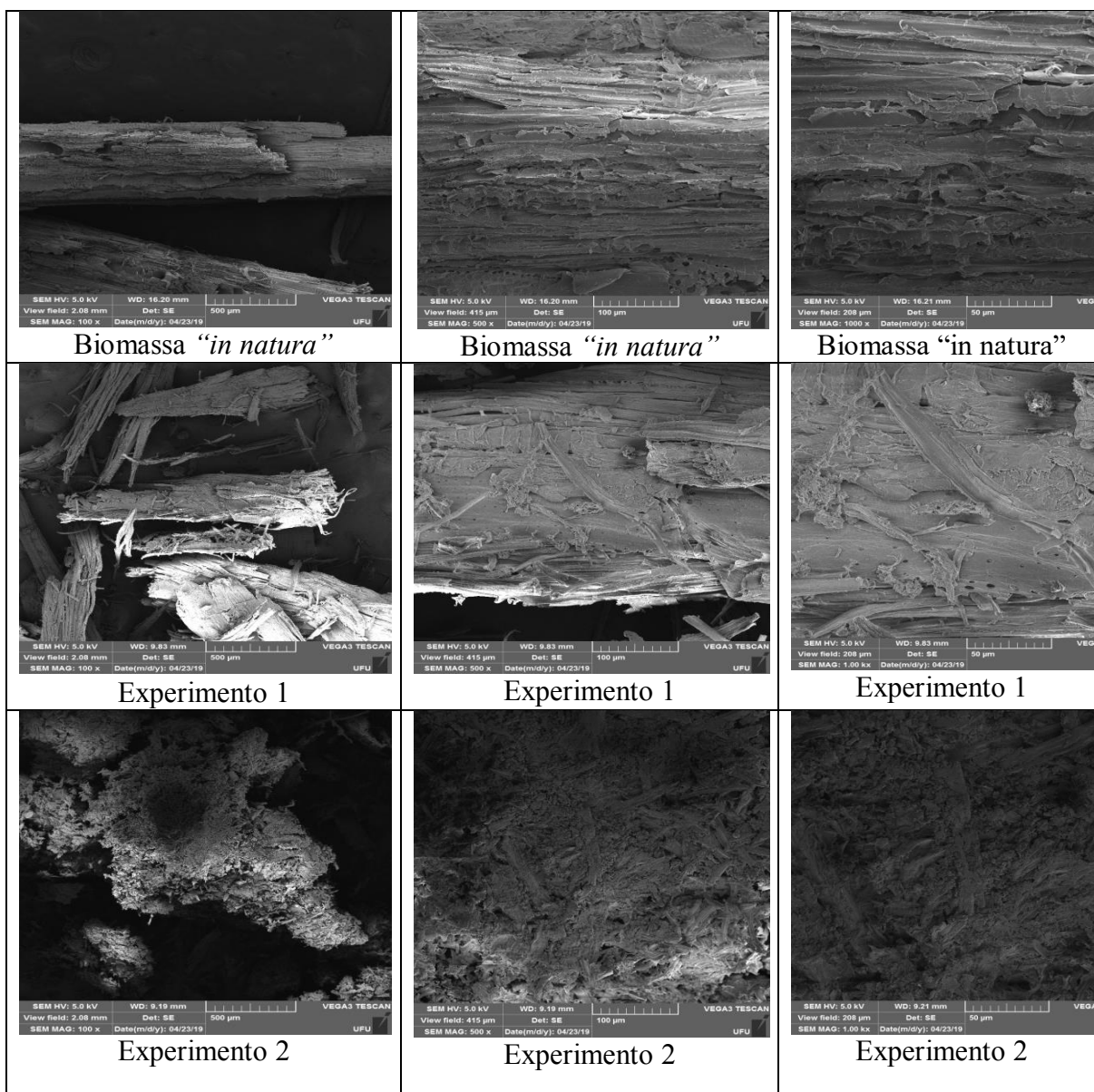
Não foram identificados muitos trabalhos científicos que apresentam como metodologia a realização do pré-tratamento organossolve e a extração da lignina. No entanto, em comparação com Romaniet.al;(2016) que utilizou outro solvente (Glicerina pura), na temperatura de 200°C, tempo 69 minutos e concentração (Glicerina/água) 58%, obtendo como resultado cerca de 15 g de lignina a cada 100 g de biomassa de eucalipto, se comprova neste trabalho, que com a utilização do etanol foi possível conseguir um resultado melhor e mais satisfatório.

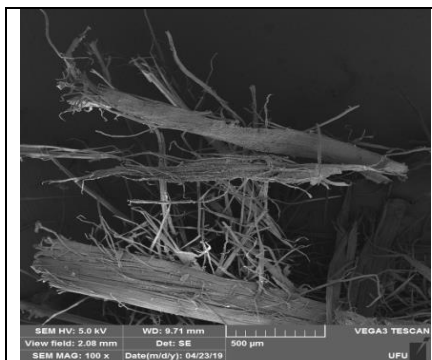
5.8- Análises morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura da Biomassa “*in natura*” e pré-tratadas

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram feitas tanto na biomassa “*in natura*” quanto em todas amostras obtidas de biomassas após o pré-tratamento organossolve e tiveram como propósito indicar modificações morfológicas nas biomassas submetidas a diferentes condições de pré-tratamento.

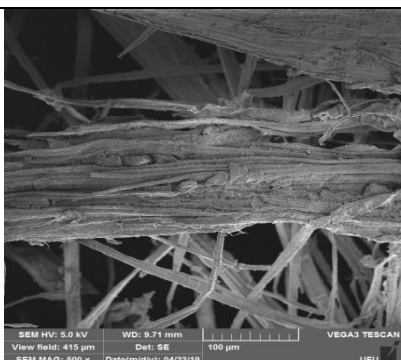
A morfologia micro estrutural da biomassa “*in natura*” na Figura 23 mostra uma estrutura fibrosa, ordenada e com pequenos pontos de ruptura. Após o processo

de pré-tratamento organossolve, observa-se uma fragmentação nas suas estruturas, em muitos com fibras limpas e finas, podendo afirmar que o pré-tratamento permitiu uma maior abertura dos tecidos vegetais, tornando as fibras de celulose mais expostas.

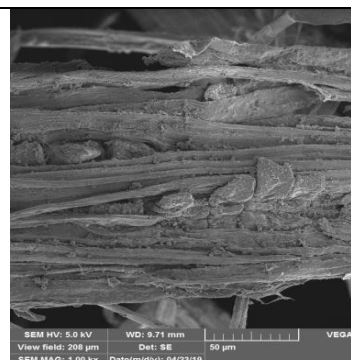




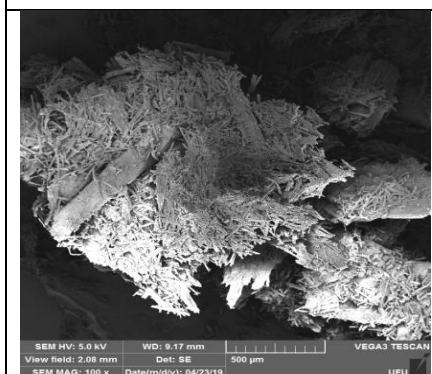
Experimento 3



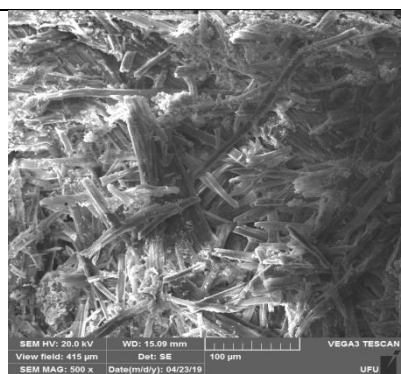
Experimento 3



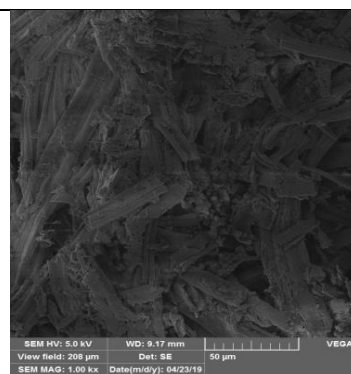
Experimento 3



Experimento 4



Experimento 4



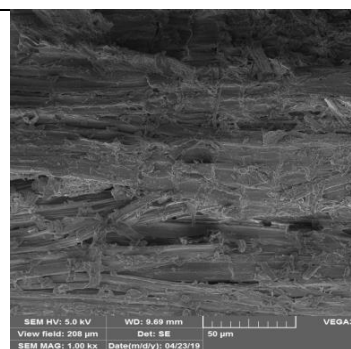
Experimento 4



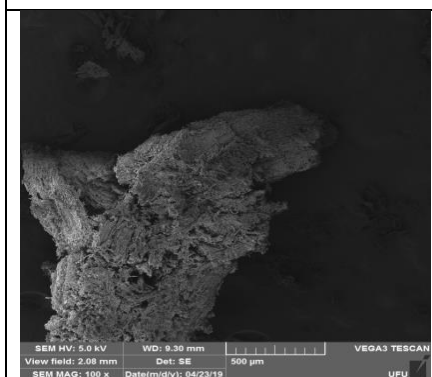
Experimento 5



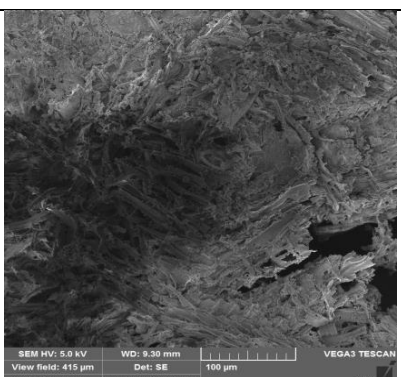
Experimento 5



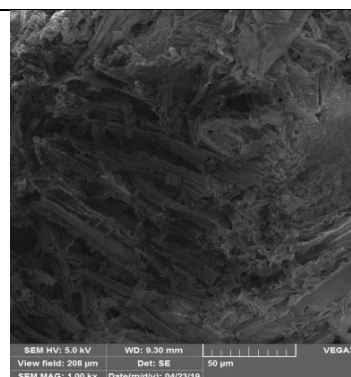
Experimento 5



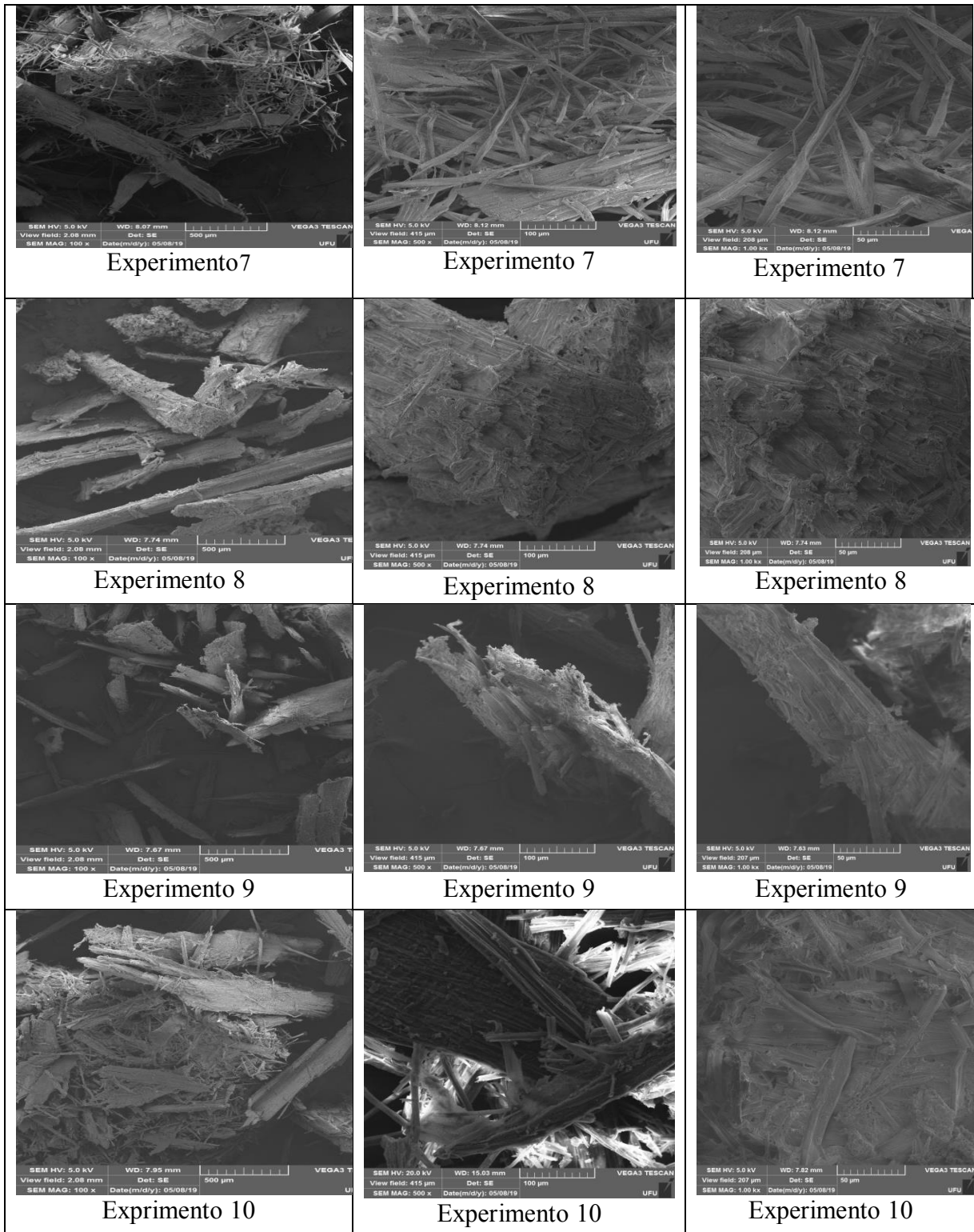
Experimento 6



Experimento 6



Experimento 6



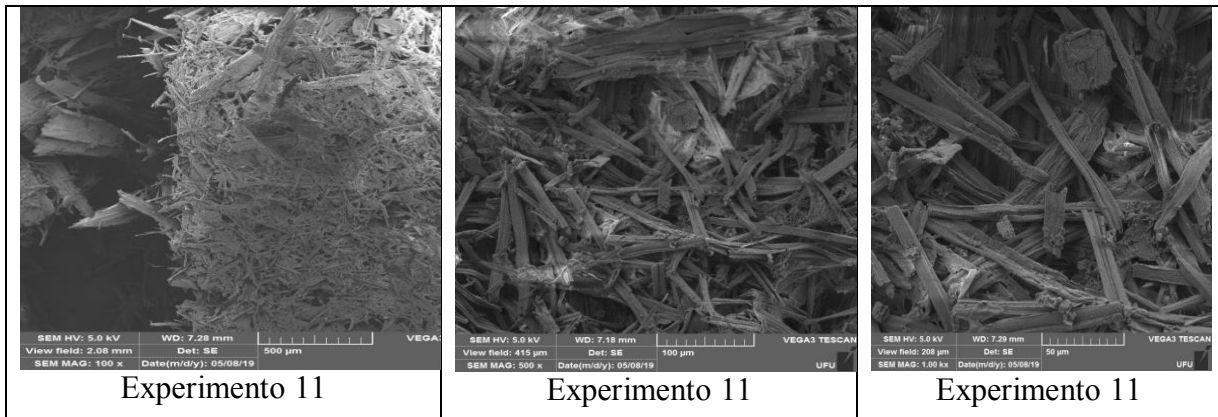


Figura 22: Micrografias Eletrônicas de Varredura
Fonte: Autoria Própria

6- Conclusão

Neste trabalho, através da utilização do método de pré-tratamento organossolve foi possível verificar a potencialidade de deslignificação da biomassa residual de eucalipto. O etanol tem elevada razão de deslignificação e baixo custo de aquisição (KLEIERT,1974). Além disso, o processo do pré-tratamento apresenta a possibilidade da recuperação do solvente por evaporação, o que permite a reincorporação do mesmo ao processo.

A determinação das melhores condições da extração da lignina e as descobertas dos componentes precipitados, traz consigo grandes benefícios para o aproveitamento da lignina, levando à valorização da lignina e seus produtos de valor agregado.

Através da utilização do planejamento experimental foi possível identificar quais foram as variáveis mais significativas, obtendo, portanto, a temperatura e concentração de solvente maiores e positivas. Tendo-se como resultado a deslignificação de até 89,69 %.

As análises feitas das ligninas no infravermelho apresentaram espectros bastante coincidentes se comparados a lignina comercial apenas com pequenas variações nas intensidades de alguns picos.

Nas Micrografias Eletrônicas de Varredura, foi possível verificar as alterações na estrutura da biomassa residual de eucalipto de forma que sua área superficial e sua porosidade aumentaram, mostrando assim a importância do pré-tratamento e facilitando o processo posterior da hidrólise.

A utilização da técnica de difração de Raio-X possibilitou comprovar a eficiência do pré-tratamento organossolve na remoção de lignina e hemicelulose da biomassa, pois os índices de cristalinidade sofreram aumento médio em torno de 20% quando comparados ao da biomassa “*in natura*”, devido ao fato de que a celulose é cristalina e lignina e hemicelulose serem amorfas.

Foram encontrados valores entre 96 a 99% dos quais foram satisfatórios no balanço de massa feito por cromatografia líquida.

Trabalhos Futuros:

- ✓ Análise da lignina extraída em busca de possíveis contaminantes e propriedades ;
- ✓ Análise RMN (Ressonância Magnética Nuclear) na lignina obtida;
- ✓ Poder Calorífico, análise CHN (carbono, hidrogênio e nitrogênio);
- ✓ Uma possível autohidrólise antes do pré-tratamento organossolve, de acordo com as melhores variáveis encontradas;
- ✓ Estudar a possibilidade do uso da biomassa pré-tratada para utilização na produção de etanol de segunda geração;
- ✓ Avaliação técnica, econômica e ambiental da rota e de rotas alternativas.

7. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ACVI, A.; SAHA, B.C.; DIEN, B.S.; KENNEDY, G.J.; COTTA, M.A. Response surface optimization of cornstoverpretreatmentusing dilute ephosphoricacid for enzymatichydrolysisandetanol production. **BioresourceTechonology**. 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%Anio.pdf. Acesso em: 14 dez. 2017.

AGUIAR, C.M. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulases 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-residuoslignocelulosicosutilizandoenzimasproduzidaspelefungo.html>. Acesso em: dez. 2017.

AGUILAR, R., RAMIREZ, J. A., GARROTE, G., VÁZQUEZ, M. Kineticstudyoftheacidhydrolysisof sugar cane bagasse. **JournalofFoodEngineering**. 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. Recentadvances in pretreatmenttechnologies for efficienthydrolysisoflignocellulosicbiomass. **Environmental ProgressandSustainable Energy**. v. 35, p. 489-511, 2016. <https://doi.org/10.1002/ep.12257>

ALEIXO T. R. T. **Aproveitamento da biomassa de cana para a produção de bioetanol**. 2012. 63 f. Monografia. Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba, 2012. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/217987759/APROVEITAMENTODABIOMASSAEKANAPARAPRODUCAODEBIOETANOL>. Acesso em: set. 2017.

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. **JournalofBioenergyandFood 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/CynthiaKerziaCostaDeAraujoDISSERT.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/arqtrabalhosusuario/2876.pdf> Acesso em: nov. 2017.

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

BALAT, M. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical ethanol. **Ciencia e tecnologia energetica**. 2005.

BOTELHO, A.P.M. **Pós-tratamento utilizando processo oxidativo avançado H₂O₂/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.

BRASIL, Lei Nº 12.305 de 02 de agosto de 2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

BRASKEM, Relatório anual 2017, disponível em: <https://www.braskem.com.br/relatorioanual2017> Acesso em: 13 de Março 2018.

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%20CAMPINI.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?sequence1&isAllowed Acesso em: 27 dez. 2017.

CAPAREDA, S.C. 2013. Introduction to biomass energy conversions. 1st. 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: 27 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?sequence1>. Acesso em: dez. 2017.

CASTRO, D.O.; FROLLINI, E.; MARINI, J.; RUVOLO-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.

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: 28 set. 2016.

CIPRIANO, D.F. **Análise quantitativa dos teores de lignina e celulose em materiais de biomassa por RMN de ¹³C 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/tese9031Disserta%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/10.1590/S0104-14282013005000002>

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. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/1164> Acesso em: 11/09/2018.

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 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/160818120330boletimcanaportugues-2olev-16-17.pdf> Acesso em: 27 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. Organosolvent lignification 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.

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: <https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2013/MBI13004.pdf> Acesso em: 04 set. 2017.

DE ASSUMPCÃO, 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 H₂SO₄/H₂O₂/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%2M%20ARIA%20DE%20VASCONCELOS%2c%20S.M.TESE%20DOUTORADO_2012_VERS%C3%830%20FINAL%20CORRIGIDA%20.pdf?sequence=1&isAllowed=y Acesso em: dez. 2017.

DING, T. Y.; HUI, S. L.; ONG, L. G. A. Comparison of pretreatment strategies for conversion of coconut husk fiber to fermentable sugars. **BioResources**, v. 7, p. 1540-1547, 2012. <https://doi.org/10.15376/biores.7.2.1540-1547>

EMBONG, R., SHAFIQ, N., KUSBIANTORO, A., NURUDDIN, M. F. Effectiveness of low-concentration acid and solar drying as pretreatment features for producing pozzolanic sugarcane bagasse ash. **Journal of Cleaner Production**. v. 112, p. 95362, 2016.

EMUMALAI, E.K; PRASAD, T.N.V.K.V; NAGAJYOTHI, P.C; DAVID, E. **A bird's eye view on biogenic silver nanoparticles and their applications**. 2011.

EPE. (2020a). Balanço Energético Nacional 2020: Ano-base 2019. Empresa de Pesquisa Energética, Rio de Janeiro. Disponível em : www.epe.gov.br Acesso em: 02 de fev. 2021.

FAIX, O. Fourier transformed infrared spectroscopy. **Methods in Lignin Chemistry**, p. 458-464, 1992. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_16

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 xilanases fúngicas**. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro- SP, 2016. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/138300> Acesso em: 12 set. 2017.

FURTADO, F.B. Estudo químico, análise do óleo essencial e atividades biológicas de *IngaLaurina* (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. Optimizingthesaccharificationof sugar cane bagasse usingdilutephosphoricacidfollowedbyfungalcellulases. **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. **BlucherChemicalEngineeringProceedings**, v. 4, n. 1, p. 38-43, 2017.

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 no Instituto de Biociências na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Disponível em: https://alsafi.ead.unesp.br/bitstream/handle/11449/103955/goncalves_azl_dr_rcla.pdf?sequence=1&isAllowed=y Acesso em: nov.2017.

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 no Instituto de Biociências na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Disponível em:

https://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. **BiomassandBioenergy**. v. 85, p. 178-86, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.12.013>

GONÇALVES, F. A.; RUIZ, H. A.; NOGUEIRA, C. C.; SANTOS, E. S.; TEIXEIRA, J. A.; MACEDO, G. R. **Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies**. *Fuel*, 131, p. 66-76, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.021>

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/11449/111020/000794446pdfs>

Acesso em: 15 set. 2017.

GOSHADROU, Amir; KARIMI, Keikhosro; TAHERZADEH, Mohammad J. Bioethanol production from sweet sorghum bagasse by *Mucor hiemalis*. **Industrial Crops and Products**, 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 (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*). **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, 2016.

BUCKERIDGE, M.S., CROMBIE, H.J., MENDES, C.J.M., REID, J.S.G., GIDLEY, M.J. & VIEIRA, C.J. A new family of xyloglucan oligosaccharides from cotyledons of *Hymenaea courbaril*: structure determination of the oligosaccharide by enzymatic sequencing & NMR. **Carbohydrate Research**, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(97\)00161-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(97)00161-4)

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/10482/18579/3/2015EltonCarlosGrossi.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#previewlink0> 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. Acesso em: dez. 2017.

HAMELINCK, C.N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A.P.C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle-and long-term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 384-410, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.09.002>

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

HIMMEL, M, E; DING,S. JHONSON,D. K;ADNEY,W,S; NIMLOS,M,R;Mark BRADDY,J,W;FOUST, T,D. **Biomass Recalcitrance: Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production**, 2007. Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/315/5813/804.abstract> .Acesso em : 17 de novembro de 2019. <https://doi.org/10.1126/science.1137016>

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

HOLTZAPPLE, M. T.Cellulose, hemicellulose, and lignin. In: Macrae, R., Robinson, R.K., Saddler, J.M. (Eds.), **Encyclopedia of Food Science, Food Technology, and Nutrition**. Academic Press, London, 1993.F

HUIJGEN,W.J.J;REITH,W.JH. **Lignin Production by Organosolv Fractionation of Lignocellulosic Biomass**.2010. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/265482148_Lignin_Production_by_Organosolv_Fractionation_of_Lignocellulosic_Biomass Acesso em: 17 de novembro 2019.

HSING, T.Y.; PAULA, N.F.; PAULA, R.C. Características densométricas químicas e densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptusgrandis*X*Eucalyptusurophylla*. **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_IndicadoresIBGE/estProdAgr201704.pdfAcesso 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>

IPEF – Anuário Estatístico da IBÁ (Industria Brasileira de Árvore) – Ano-Base 2019. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf> Acesso em 02/02/2021

IPEF – Anuário Estatístico da IBÁ (Industria Brasileira de Árvore) – Ano-Base 2020. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf> Acesso em 02/02/2021

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>

JENSEN, W.B. The Origin of the Soxhlet Extractor. **Journal of Chemical Education** v.84 No. 12, p.1913, December 2007. <https://doi.org/10.1021/ed084p1913>

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. **ProcessBiochemistry**, 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>

LEIF J. J., MARTÍN.C, Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects, **Bioresource Technology**, 2016.

LI, H. Y., SUN, S. N., ZHOU, X., PENG, F. & SUN, R. C. Structural Characterization of Hemicelluloses and Topochemical changes in Eucalyptus Cell Wall During Alkali Ethanol Treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 17–26, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.066>

LIRA, L. F .B; ALBUQUERQUE,M.S; PACHECO,J.G.A; FONSECA, T,M; CAVALCANTI, E. H. S; STRAGEVITCH,L; Infrared spectroscopy and multivariate calibration to motor stability quality parameters of biodiesel. **Microchemical Journal**, 2010.

LORA, Electo Eduardo Silva; VENTURINI, Osvaldo José. Biocombustíveis. **Editora Interciência**.2012

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-11062013-133935tese.pdf Acesso em: dez. 2017.

KUBO, J. H.; KADLA, J. F. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2815-2821, 2005. <https://doi.org/10.1021/bm050288q>

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.

MACEDO.I.C; SEABRA,J.E.A.R Greenhouse gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020. **Biomass and Bioenergy**.2008. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.12.006>

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.

MANDAL, V.; MOHAN, Y.; HEMALATHA, S. Microwave assisted extraction – An innovative and promising extraction tool for medicinal plant research. **Pharmacognosy Reviews**, v. 1, n. 1, p. 7-18, 2007.

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.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. Dissertação de mestrado- Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

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://repositorio.ufu.br/handle/123456789/21518> 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, Dezembro, 2015, Pag 382-390. Disponível em: <http://dx.doi.org.ez34.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.indcrop>. Acesso em out 2018.

MARTÍNEZ, M.M. Combustión y quemadores. **Nova Productica**. Marcombo. Barcelona, 2005.

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.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass: overview of biomass. **Bioresource technology**. 2001.

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%87%C3%83OFracionamentoBaga%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+Allowed>. 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>

MOISIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELENDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, 2005.

MONTEIRO, M.R.; AMBROZIN, A.R.P.; LIÃO, L.M.; FERREIRA, A.G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization; **Talanta**, p.77, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.07.001>

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/bitstream/1/15364/1/DISSERTA%C3%87%C3%83OTamanho%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: 08 jul. 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.apenergy.2014.02.020>

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.

MORAIS, S.A.L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da Madeira de Pinus oocarpa parte I- estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**. v.29,n.3,p.461-470, 2004.

MOSIER, N; WYMAN, C; DALE, B; ELANDER, R; LEE, Y; HOLTZAPPLE, M; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic Biomass. **Bioresource Technology**. 2005.

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/tede2/53> Acesso em: dez. 2017.

MUSSATO, S.I. Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery, 2016. **Elsevier**, p.674.

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.br> Acesso em: 02/01/18.

OKOROIGWE, E.C.; SAFFRON, C.M., 2012. Determination of bioenergy 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/12345678918161> Acesso: nov. 2019.

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%BAcar%20sob%20diferentes%20l%C3%A2minas%20de%20irriga%C3%A7%C3%A3o%20e%20doses%20de%20nitrog%C3%AAnio.pdf> Acesso em: nov. 2017.

OLIVEIRA, J.A. **Síntese e caracterização de nanocompósitos 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/handler/18597> Acesso em: 11 set. 2017.

PALACIO, J. C. E., LORA, E. E. S., VENTURINI, O. J., OLMO, O. A. Biocombustíveis, meio ambiente, tecnologia e segurança. In: LORA, E. E. S.,

VENTURINI, O. J. Biocombustíveis. Rio de Janeiro: **Ed. Interciência**. Cap. 1, p 2 - 46, vol 1, 2012.

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>

PASQUINI, D.; PIMENTA, M.T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. S. Extraction of lignin from sugarcane bagasse and Pinus taeda wood chips using ethanol-water mixtures and a carbon dioxide at high pressures. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, n.1, p. 31-39, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.03.004>

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/TFC2010Pereira.pdf>. Acesso em: dez. 2017.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition), **McGraw-Hill**, 1997.

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/REPOSIP322204> 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: Jan 2019.

POL, E., BAKKER, R., ZEELAND, A., GARCIA, D. S., PUNT, A., EGGINK, G. Analysis of by-products formation and sugar monomerization in sugarcane bagasse pre treated at pilot plants: differences between auto hydrolysis, alkaline and acid pretreatment. **Bioresour Technol.** v. 181, p. 114-23, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.033>

RABELO, S. C. **Avaliação E Otimização De Pré-Tratamentos E Hidrólise Enzimática Do Bagaço De Cana-De-Açúcar Para a Produção De Etanol De Segunda Geração.** Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia. 2010.

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 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 Acesso em: dez. 2017.

RIBAS, S.L.S; FLAUSINIO, B.F.P.G. **Mercado do etanol brasileiro: composição de preços e perspectivas.** XXXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2012, Disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2012_TN_STP_167_970_19736.pdf Acesso: 12 de outubro 2018.

RFA - RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. **Markets & Statistics Annual Ethanol Production. U. S. & World ethanol production.** Disponível em: <https://ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production/>. Acesso em: 02 de fev. de 2021.

ROCHA, G.J.M.; MARTIN, C.; SOARES, I.B.; MAIOR, A.M.S.; BAUDEL, H.M.; ABREU, C.A.M. Dilutemixed-acidpretreatmentofsugarcane bagasse for etanol production. **BiomassandBioenergy**, 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>

ROE, R. **X-ray diffraction. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Vol 17. Nova York, 1985.

ROMANÍ, A; RUIZ H.A; PEREIRA,F.B; DOMINGUES,L; TEIXEIRA,J.A.Fractionation of Eucalyptus globulus wood, by glycerol-water pretreatment:optimization and modeling. **Ind Eng. Chem Res**, v.52, pp. 14342-52,2013. <https://doi.org/10.1021/ie402177f>

ROMANÍ, A., GARROTE, G., LÓPEZ, F. & PARAJÓ, J. C. Eucalyptus Globulus Wood Fractionation by Autohydrolysis and Organosolv Delignification. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5896–5904, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.070>

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

ROSO, V.R.; NORA, M.D.; MARTINS, M.E.S.; MACHADO, P. R. M. Consumo de combustível e emissões de poluentes em um motor Diesel convertido a etanol para geração térmica de energia elétrica. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina**, v. 37, n. 1, p. 131-142, jan./jun. 2016. <https://doi.org/10.5433/1679-0375.2016v37n1p131>

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 Acessoem: 12 out. 2017.

RUZENE, D.S.; GONÇALVES, A.R.; TEIXEIRA, J.A. DE AMORIM, M.T.P. Carboxymethylcelluloseobtainedbyethanol/waterorganosolvprocessunderacidcond itions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 136, p. 572-582, 2007. https://doi.org/10.1007/978-1-60327-181-3_47

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.; NASONGKLA, 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>

SALANTIA, Z.; ZOIA, L.; ORLAND, M.; ZANINI, F.; ELEGIR, G. Structural characterization and antioxidant activity evaluation of lignins from rice husk. **Journal of agricultural and food chemistry**, p. 58, 2010. <https://doi.org/10.1021/jf102188k>

SALIBA, E.O.S. **Caracterização química e microscópica das ligninas dos resíduos agrícolas de milho e de soja expostas a degradação ruminal e seu efeito sobre a digestibilidade dos carboidratos estruturais**. Belo Horizonte, 1998. 252p. Tese (Doutorado em Ciência Animal) – EV-UFMG, 1998.

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_DISSE.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/ptbr.php>. Acesso em Março,2019.

SCHNEIDER, W.D.H. Secretômica e atividades enzimáticas da linhagem selvagem 2HH do mutante S1M29 de *Penicillium chitinatum*.**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/42443388Universidadedecaxiasdosul.html>Acesso em: dez. 2017.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN Jr., A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**. v. 29, p. 786-94, 1959. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>

SHI, J.; LI, J. Metabolites and chemical group changes in the wood forming tissue of *Pinus koraiensis* under inclined condition. **BioResources**, v. 7, p. 3463-3475, 2012.

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%0da%20Silva.pdf> Acesso em fev;2019.

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&isAllowedby> 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 demilho, 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.

SOARES, P. A; ROSSEL,C.E.V.**Conversão da celulose pela tecnologia organosolv.** Núcleo de Análise Interdisciplinar de Políticas Energéticas da Universidade de São Paulo (NAIPPE). Universidade de São Paulo, 2007.

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/SFSAARJUMH/tese_debora.pdf?sequence1 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> Acesso em set 2018.

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 T 211 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.

TAPPI - **Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 257 cm-85: sampling and preparing wood for analysis**. Atlanta: Tappi Technology Park , 1996. 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.Disponível em: link.springer.com/article/10.1007%2Fs10570-005-9001-8 Acesso em out de 2019 <https://doi.org/10.1007/s10570-005-9001-8>.

TOLMASQUIM, M. T. Energia Renovável: Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica. **Empresa de Pesquisa Energética**, 2016.

TRUGILHO,P.F;LIMA,L.T;MORI,F,A. Correlação canônica das características químicas e físicas de clones de Eucaliptus grandis e Eucaliptus saligna, **Revista Cerne**.V.9,n,1,p66-80,2003.

U.S DEPARTAMENT OF ENERGY (DOE).**A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy- To 2030 and Beyond**.Washington,2001.

VARGA, D.; TOLVAJ, L.; TSUCHIKAWA, S; BEJO, L.; PREKLET, E. Temperature dependence of wood photodegradation monitored by infrared spectroscopy. **JournalofPhotochemistryandPhotobiology: 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. **BlucherChemicalEngineeringProceedings**, v.1, n.2. São Paulo: Blucher, 2015. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3saeastamazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0558-24959-175877.pdf>.

WILD.P. J. D., W. HUIJGENJ. J., LINDEN.R. V. D., UIL. H. D., LEUVEN, J. S. K.; B.MLAYAH.B. **Organosolv Fractionation of Lignocellulosic Biomass for an Integrated Biorefinery.** ECN-V--14-010, 2015. Disponível em: <https://publicaties.ecn.nl/PdfFetch.aspx?nr=ECN-V--14-010> Acesso Maio 2019.

WANG, G., ZHANG, S., XU, W., QI, W., YAN, Y., XU, Q. Efficient saccharification by 110 pretreatment of bagasse with ionic liquid and acid solution simultaneously. **Energy Conversion and Management.** v. 89, p. 120-26, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.029>

WYMAN, C. E. E. A. Coordinated Development of Leading Biomass Pretreatment Technologies. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 18, p. 1959–1966, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.010>

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>

ZHANG, H., ZHAO, X., DING, X., LEI, H. & WANG, Z. Preparing Spherical Lignin from Rice Husk. **Bioprocess Biosyst Eng**, v. 36, p. 1149–1155, 2013. <https://doi.org/10.1007/s00449-012-0851-9>

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

ZANARDI, S. M.; JUNIOR, C. F. E. Tecnologia e perspectiva da produção de etanol no Brasil. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v.17, n. 27, p.01-118. 2016 <https://doi.org/10.31514/rliberato.2016v17n27.p20>

YAMAMOTO, M., IAKOVLEV, M. & HEININGEN, A. Kinetics of SO₂-Ethanol-Water (Sew) Fractionation of Hardwood and Softwood Biomass. **Bioresource Technology**, v. 155, p. 307-313, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.100>

YAÑEZ, M., MATSUHIRO, B., NUÑES, P., S. , HUBBELL, C. A., SANNIGRAHI, P. & RAGAUSKAS, A. J. Physicochemical Characterization of Ethanol Organosolv Lignin (Eol) from Eucalyptus Globulus: Effect of Extraction Conditions on the Molecular Structure. **Polymer Degradation and Stability**, v. 110, p. 184-194, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.026>

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>

XU, Y. L., K.; ZHANG, M. . Lignin Precipitation on the Pulp Fibers in the Ethanol-Based Organosolv Pulping. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, v. 301, n. 1-3, p. 255-263, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.078>

ZHANG,K;PEI,Z;WANG,D.Prganic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review. **Bioresource Technol**, v,199,p 21-30,2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.102>

ZHAO,W;LI,Z;ZHAO,G;ZHANG,F;ZHU,Q.Effect of air preheating and fuel moisture on combustion characteristics of corn straw in a fixed bed. **Energy Conversion and Management**, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.07.006>