

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

GUILHERME BUENO CHRISTOFOLETTI

Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar

São Carlos

2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

GUILHERME BUENO CHRISTOFOLETTI

Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais  
Orientador: Prof. Dr. Antônio Aprigio da Silva Curvelo

São Carlos

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Christofoletti, Guilherme Bueno

Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar. / Guilherme Bueno Christofoletti; orientador Antonio Aprigio da Silva Curvelo. -- São Carlos, 2010. 143p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Biorrefinaria. 2. Seletividade. 3. Hidrólise química. I. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Guilherme Bueno Christofolletti

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovado(a) em 18.08.2010

Comissão Julgadora

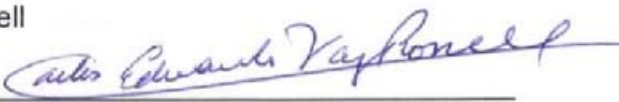
Prof(a). Dr(a). Antonio Aprigio da Silva Curvelo

Instituição: IQSC/USP

Assinatura 

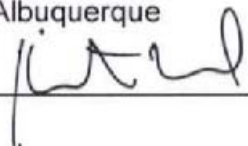
Prof(a). Dr(a). Carlos Eduardo Vaz Rossell

Instituição: ABTLuS

Assinatura 

Prof(a). Dr(a). Hamilton Brandão Varela de Albuquerque

Instituição: IQSC/USP

Assinatura 



## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha família e aos amigos especiais. Aos meus pais, Sr. Paulo e Sra. Lourdinha, pelo amor, incentivo para a minha formação, apoio para suportar a ausência de suas presenças em meu dia a dia. Para meus irmãos, Rafael e Alessandra, por ser simplesmente exemplos de filhos, amigos e irmãos. A minha tia, amiga e uma mãezona Laurinha, pelo acolhimento, apoio, preocupações e carinho nesta jornada. Às lembranças de minha madrinha, Odila Braga, que muitas saudades nos deixou.





## AGRADECIMENTOS

É com sentimento de dever e satisfação que agradeço:

Ao *Prof. Dr. Aprigio*, pelo apoio durante o processo de definição e orientação.

À colega e funcionária *Márcia Dib Zambon* do IQSC/USP, pela ajuda na execução das análises cromatográficas;

Ao funcionário *Luizão* por contribuir no laboratório;

Aos colegas de trabalho *Karen, Tais, Fernanda, Bárbara, Leandro* pelo companheirismo do dia a dia;

Ao programa Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais pela oportunidade de conclusão deste trabalho;

Ao diretor, *Dr. Luiz Cunalli* e ao gerente industrial, *Sr. Hênio Respondovisk* da Usina Iacanga de Açúcar e Álcool Ltda pelo apoio.

Aos colegas de trabalho *Sr. João Porfírio* (supervisor de geração e distribuição de energia), *Sr. Elitton Rodrigues de Souza* (supervisor de caldeira e utilidade) e *Sra. Angélica de Pietro* (supervisora de laboratórios), pelo aprendizado no dia a dia.

A todos os *meus familiares*, que sempre manifestaram o carinho, o apoio e a compreensão de minha ausência nos momentos de convívio em família.

**Muito obrigado!**



“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas com uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”

Albert Einstein



## RESUMO

CHRISTOFOLETTI, Guilherme Bueno. **Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar** 2010. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

De forma sustentável o setor sucroalcooleiro nacional apresenta grande potencial para o desenvolvimento tecnológico de fontes alternativas de energia. A partir das novas concepções de emprego de energias alternativas, o resíduo industrial do processamento da cana-de-açúcar passa a ser uma matéria-prima com grande potencial e valor. De forma ilustrativa da potencialidade deste material, os dados de produção de bagaço de cana e suas aplicações estão destacados na parte introdutória, compreendendo a possível integração das usinas com as biorrefinarias. A utilização do bagaço de cana-de-açúcar como combustível para co-geração de energia atende à necessidade de mercado, sendo que a rentabilidade de energia elétrica é altamente viável. Porém, considerando-se que esta matéria-prima apresenta características peculiares para a biorrefinaria, objetivou-se o fracionamento da biomassa. As metodologias são investigadas por abranger a conversão da biomassa (bagaço e palha de cana-de-açúcar) para uma variedade de produtos de maior valor agregado (energia, biomateriais e produtos químicos). As etapas de fracionamento, ou seja, de pré-tratamentos foram: pré-hidrólise, deslignificação e branqueamento. A pré-hidrólise apresentou-se seletiva para a remoção das hemiceluloses, já para a etapa de deslignificação, mostrou-se mais seletiva para a remoção de ligninas, embora houvesse grande remoção também das hemiceluloses. Para a etapa de branqueamento, a remoção residual de lignina foi atingida, porém também foi removido celulose. A avaliação das etapas de pré-tratamentos foi realizada pela determinação dos rendimentos de processos, da seletividade reacional, bem como pela quantificação dos produtos e resíduos obtidos. Os materiais obtidos nas etapas de pré-tratamentos foram caracterizados e posteriormente submetidos ao processo de hidrólise ácida. São apresentados os resultados de rendimento de obtenção de glicose a partir de celulose, em base celulose inicial e em base celulose reagida. Na primeira parte, discutiram-se os rendimentos gravimétricos das reações de hidrólise ácida que para o material “in natura” resultaram em maiores rendimentos de hidrólise. Os maiores rendimentos obtidos no estudo de hidrólise de celulose foram obtidos para substratos derivados do bagaço integral na concentração de ácido de 0,14%. Os resultados da quarta, relativa a obtenção de coprodutos, HMF e furfural revelou a geração de baixas concentrações desses inibidores da fermentação etanólica. De forma

conclusiva, a associação dos resultados dos processos de pré-tratamentos com os resultados obtidos nas reações de hidrólise poderá ser empregada para compreender as vantagens e desvantagens de cada etapa, mostrando caminhos para um melhor aproveitamento da biomassa vegetal, em especial o bagaço de cana de açúcar. Considerando-se a produção de etanol de segunda geração, determinaram-se também as quantidades de inibidores de fermentação etanólica.

Palavras-chave: Biorrefinaria. Seletividade. Hidrólise ácida.

## ABSTRACT

CHRISTOFOLETTI, Guilherme Bueno. **Study of the effects of pretreatment steps in acid hydrolysis of sugarcane bagasse.** 2010. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Sustainably the Brazilian sugarcane sector presents great potential for technological development of alternative sources of energy. From the new concepts of employment of alternative energy sources, industrial waste from processing of sugarcane becomes a raw material with great potential and value. Illustratively of the potential of this material, the production data of sugarcane bagasse and their applications are highlighted in the introductory section, including the possible integration of the sugarcane mills to biorefineries. The utilization of crushed sugarcane as fuel for co-generation of energy meets the market need, and the profitability of electricity is highly feasible. However, considering that this raw material has peculiar characteristics to the biorefinery, this work aimed at the fractionation of biomass. The methodologies are investigated for covering the conversion of biomass (bagasse and straw from sugarcane). For a variety of products with higher added value (energy, biomaterials and chemicals). The steps of fractionation, or pre-treatments were pre-hydrolysis, delignification and bleaching. The pre-hydrolysis showed up selective removal of hemicelluloses. On the other hand, the delignification step was more selective for the removal of lignin, although there was also large removal of hemicelluloses. For the bleaching stage, the removal of residual lignin was achieved, but some cellulose was also removed from the pulps. The evaluation of the pre-treatments steps were performed by determined the yields of the processes, the selectivity and the quantification of the reaction products and wastes obtained. The materials obtained by the pre-treatment steps were characterized and further submitted to acid hydrolysis. It were presented the results of glucose yields of production base on initial cellulose and reacted cellulose. The first part of the work discusses the gravimetric yield of the acid hydrolysis reaction that produced the highest yield for the “in natura” material. The highest yields obtained in this study of cellulose hydrolysis were obtained for substrates derivates from integral bagasse at acid concentration of 0.14%. The results of the fourth step, concerning the production of HMF and furfural, revealed the production of low concentrations of these inhibitors of ethanol fermentation. Conclusively, the association of the results obtaining in the pre-treatment processes with that one’s obtained by the hydrolysis processes can be used to understand the advantages and disadvantages of the individual steps, showing trends towards a better utilization of vegetal biomass, especially crushed sugarcane.

In terms of second generation ethanol, it was presented the results of the quantification of potential inhibitors of ethanolic fermentation.

Keywords: Biorefineries. Selectivity. Acid hydrolysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Correlação de moagem de cana-de-açúcar e a produção de bagaço de cana..	36
Figura 2-	Correlação de produção de bagaço de cana por período de chuvas.....	37
Figura 3-	Ilustração do processo de cogeração de energia elétrica.....	38
Figura 4-	A – Fórmula da celulose; B – Grupos terminais da cadeia polimérica de celulose.....	44
Figura 5-	A – Ligação de hidrogênio intra e intermolecular em duas moléculas adjacentes de celulose nativa; B – Cella unitária da celulose nativa, proposto por Meyen-Misch.....	45
Figura 6-	Estrutura da parede celular.....	46
Figura 7-	Estrutura dos açúcares componentes das hemiceluloses.....	47
Figura 8-	Precusores básicos na formação da molécula de lignina.....	49
Figura 9-	Esquema estrutural da lignina de madeira mole, proposto por Adler compreendendo 16 unidades fenilpropânicas.....	50
Figura 10-	Esquema estrutural da lignina de folhosas.....	51
Figura 11-	Sistema integrado de uma unidade sucroalcooleira com uma biorrefinaria....	53
Figura 12-	Esquema simplificado de separação dos componentes de biomassa.....	54
Figura 13-	Transformações a partir da celulose para diversos produtos.....	55
Figura 14-	Lignina como matéria-prima para diversos produtos.....	56
Figura 15-	O emprego das hemiceluloses para diversos produtos.....	57
Figura 16-	Sítios principais de reação em unidades fenilpropânicas.....	60
Figura 17-	Fluxograma de etapas de pré-tratamentos e substratos obtidos a partir da composição em massa da fração fibra.....	99
Figura 18-	Fluxograma de etapas de pré-tratamentos e substratos obtidos a partir da composição em massa do bagaço integral.....	100
Figura 19-	Hidrólise ácida dos substratos de fibra; 200°C, reação de 30 min., em duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%).....	103
Figura 20-	Hidrólise ácida dos substratos de bagaço integral; 200°C, reação de 30 min., em duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%).....	105
Figura 21-	Tendência do rendimento de hidrólise celulósica versus a composição de celulose nos substratos da fibra sob as condições: 200°C, reação de 30 min., duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%).....	110
Figura 22-	Tendência do rendimento de hidrólise celulósica versus a composição de celulose nos substratos do bagaço sob as condições: 200°C, reação de 30 min., duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%).....	113
Figura 23-	Tendência de conversão de celulose para glicose sob as condições: 200°C, reação de 30 min., concentração 0,07%, empregando frações da fibra.....	115

Figura 24-	Tendência de conversão de celulose para glicose sob as condições: 200°C, reação de 30 min., concentração 0,14%.....	<b>117</b>
Figura 25-	Tendência de conversão de celulose para glicose sob as condições: 200°C, reação de 30 min., concentração 0,07%, empregando frações do bagaço integral.....	<b>119</b>
Figura 26-	Tendência de conversão de celulose para glicose sob as condições: 200°C, reação de 30 min., concentração 0,14%, empregando frações do bagaço integral.....	<b>120</b>
Figura 27-	Organograma da correlação de pré-tratamentos e a obtenção de glicose a partir de substratos da fração fibra e derivados à concentração de 0,07%.....	<b>122</b>
Figura 28-	Organograma da correlação de pré-tratamentos e a obtenção de glicose a partir de substratos da fração fibra e derivados à concentração de 0,14%.....	<b>123</b>
Figura 29-	Organograma da correlação de pré-tratamentos e a obtenção de glicose a partir de substratos do bagaço integral à concentração de 0,07%.....	<b>124</b>
Figura 30-	Organograma da correlação de pré-tratamentos e a obtenção de glicose a partir de substratos do bagaço integral à concentração de 0,14%.....	<b>126</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Balço de viabilidade entre a comercialização de energia elétrica e a venda de bagaço.....	<b>39</b>
Tabela 2-	Classificação dos processos de polpação com base no rendimento de polpa..	<b>59</b>
Tabela 3-	Fator de correção <i>d</i> em função do valor de V1.....	<b>74</b>
Tabela 4-	Composição da fração fibra e do bagaço de cana-de-açúcar integral.....	<b>81</b>
Tabela 5-	Composição da fração fibra e do bagaço integral pré-hidrolisados.....	<b>83</b>
Tabela 6-	Composição da polpa da fração fibra e do bagaço integral pré-hidrolisados.....	<b>84</b>
Tabela 7-	Composição da polpa da fração fibra e do bagaço integral.....	<b>85</b>
Tabela 8-	Composição da polpa branqueada da fração fibra e do bagaço integral.....	<b>87</b>
Tabela 9-	Composição da polpa branqueada da fração fibra e do bagaço integral pré-hidrolisado.....	<b>87</b>
Tabela 10-	Rendimento no processo de pré-hidrólise do bagaço integral e fração fibra..	<b>89</b>
Tabela 11-	Perda de massa dos constituintes no processo de pré-hidrólise.....	<b>89</b>
Tabela 12-	Acidificação do meio reacional no processo de pré-hidrólise.....	<b>90</b>
Tabela 13-	Composição dos constituintes das hemiceluloses extraídos na pré-hidrólise.	<b>91</b>
Tabela 14-	Rendimentos do processo de polpação organossolve.....	<b>92</b>
Tabela 15-	Perdas de massa dos componentes no processo de polpação organossolve sem a etapa precedida de pré-hidrólise.....	<b>92</b>
Tabela 16-	Extração de constituintes na polpação organossolve de materiais não pré-hidrolisado.....	<b>94</b>
Tabela 17-	Perdas de massa dos componentes no processo de polpação organossolve precedido pela etapa de pré-hidrólise.....	<b>95</b>
Tabela 18-	Extração de constituintes das hemiceluloses na polpação organossolve de materiais pré-hidrolisados.....	<b>95</b>
Tabela 19-	Rendimento do processo de branqueamento.....	<b>97</b>
Tabela 20-	Perdas de massa dos componentes no processo de branqueamento.....	<b>97</b>
Tabela 21-	Taxa da reação de hidrólise ácida da fração fibra e seus derivados em diferentes concentrações de ácido sulfúrico.....	<b>102</b>
Tabela 22-	Hidrólise ácida dos substratos de bagaço integral; 200°C, reação de 30 min., em duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%).....	<b>104</b>
Tabela 23-	Razão de hidrólise ácida dos substratos de bagaço integral e da fração fibra 200°C, reação de 30 min., em duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%).....	<b>106</b>
Tabela 24-	Rendimento de hidrólise de celulose dos substratos de fibra à 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,07%.....	<b>108</b>

Tabela 25-	Rendimento de hidrólise de celulose dos substratos de fibra à 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,14%.....	<b>109</b>
Tabela 26-	Rendimento de hidrólise celulósica dos substratos de bagaço integral à 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,07%.....	<b>111</b>
Tabela 27-	Rendimento de hidrólise celulósica dos substratos de bagaço integral à 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,14%.....	<b>112</b>
Tabela 28-	Obtenção de glicose a partir de substratos celulósicos da fração fibra nas condições reacionais: 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,07%.....	<b>115</b>
Tabela 29-	Obtenção de glicose a partir de substratos celulósicos da fração fibra nas condições reacionais: 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,14%.....	<b>116</b>
Tabela 30-	Obtenção de glicose a partir de substratos celulósicos do bagaço integral nas condições reacionais: 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,07%.....	<b>118</b>
Tabela 31-	Obtenção de glicose a partir de substratos celulósicos do bagaço integral nas condições reacionais: 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,14%.....	<b>120</b>
Tabela 32-	Composição do substrato e obtenção de coprodutos (HMF e Furfural) na hidrólise da fração fibra, empregando-se concentrações de ácido 0,07% e 0,14%.....	<b>128</b>
Tabela 33-	Composição do substrato e obtenção de coprodutos (HMF e Furfural) na hidrólise dos substratos do bagaço, empregando-se concentrações de ácido 0,07% e 0,14%.....	<b>129</b>
Tabela 34-	Concentração em mM dos coprodutos HMF e furfural para a fração fibra e seus derivados as concentrações de ácido igual a 0,07% e 0,14%.....	<b>131</b>
Tabela 35-	Concentração em mM dos coprodutos HMF e furfural para a fração fibra e seus derivados as concentrações de ácido igual a 0,07% e 0,14%.....	<b>132</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
CNUMA	Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente
OMM	Organização Meteorológica Mundial
PNUMA	Programa das Nações Unidas sobre Meio Ambiente
CQNUMC	Convenção Quadro das Nações sobre Mudanças Climáticas
COP-15	15ª Conferência das Partes
GEE	Gases de Efeito Estufa
ppmv	Partes por milhão em volume
AECH	Álcool Etílico Carburante Hidratado
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HMF	Hidroximetilfurfural
F	Fibra “in natura”
FP	Fibra pré-hidrolisada
FO	Polpa organossolve de fibra
FPO	Polpa organossolve de fibra pré-hidrolisada
FOBr	Polpa organossolve branqueada de fibra
FPOBr	Polpa organossolve branqueada de fibra pré-hidrolisada
B	Bagaço integral “in natura”
BP	Bagaço integral pré-hidrolisado
BO	Polpa organossolve de bagaço integral
BPO	Polpa organossolve de bagaço integral pré-hidrolisado
BOBr	Polpa organossolve branqueada de bagaço integral
BPOBr	Polpa organossolve branqueada de bagaço integral pré-hidrolisado



## SUMÁRIO

<b>1 APRESENTAÇÃO.....</b>	<b>27</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 PANORAMA CLIMÁTICO MUNDIAL E O SETOR SUCROALCOOLEIRO COMO PRECURSOR DE FONTES ALTERNATIVAS.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1.1 Mudanças Climáticas.....</b>	<b>29</b>
2.1.1.1 Evolução do panorama sobre as mudanças climáticas.....	31
2.1.1.2 Os desafios climáticos mundial.....	33
2.1.1.3 As energias renováveis e suas contribuições ao meio ambiente.....	34
<b>2.1.2 O Bagaço de Cana-de-Açúcar como fonte alternativa de matéria-prima.....</b>	<b>35</b>
<b>2.1.3 Palha da cana-de-açúcar.....</b>	<b>40</b>
<b>2.2 INTEGRAÇÃO ENTRE O SETOR SUCROALCOOLEIRO E A BIORREFINARIA.....</b>	<b>41</b>
<b>2.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar: do resíduo industrial à matéria-prima.....</b>	<b>42</b>
<b>2.2.2 Constituintes químicos majoritários.....</b>	<b>43</b>
2.2.2.1 Celulose.....	43
2.2.2.2 Hemiceluloses.....	47
2.2.2.3 Ligninas.....	48
<b>2.2.3 Biorrefinaria: contribuições e perspectivas.....</b>	<b>52</b>
2.2.3.1 Biorrefinaria como potencial de agregação de valores.....	54
2.2.3.2 Pré-tratamentos para separação dos componentes majoritários da biomassa.....	57
2.2.3.3 Processo de pré-hidrólise como precursor de separação.....	58
2.2.3.4 Deslignificação da biomassa.....	59
2.2.3.5 Branqueamento da polpa celulósica.....	61
2.2.3.6 Hidrólise química da celulose.....	61
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>65</b>

<b>4 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>67</b>
<b>BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR PARA A BIORREFINARIA.....</b>	<b>67</b>
<b>4.1 Preparo do Bagaço de cana-de-açúcar.....</b>	<b>67</b>
<b>4.2 Etapas de Biorrefinaria.....</b>	<b>67</b>
4.2.1 Processo de Pré-Hidrólise.....	68
4.2.2 Processo de Deslignificação – Etanol/Água.....	68
4.2.3 Processo de Branqueamento.....	69
<b>4.3 Caracterização das matérias-primas.....</b>	<b>70</b>
4.3.1 Teor de umidade.....	70
4.3.2 Teor de cinzas.....	70
4.3.3 Teor de lignina Klason insolúvel em meio ácido.....	71
4.3.4 Teor de lignina Klason solúvel em meio ácido.....	72
4.3.5 Determinação do Número Kappa das polpas obtidas.....	73
4.3.6 Determinação de carboidratos e ácido orgânicos por CLAE.....	74
4.3.7 Determinação de furfural e hidroximetilfurfural por CLAE.....	75
<b>4.4 Etapa de Hidrólise Ácida da Celulose.....</b>	<b>75</b>
4.4.1 Análise dos hidrolisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	76
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>79</b>
<b>5.1 BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR PARA A BIORREFINARIA.....</b>	<b>79</b>
<b>5.1.1 Fracionamento Físico do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....</b>	<b>79</b>
<b>5.1.2 Caracterização da Fração Fibra e do Bagaço Integral.....</b>	<b>80</b>
<b>5.1.3 Caracterização das matérias-primas obtidas pelos processos de pré-tratamentos.....</b>	<b>82</b>
<b>5.1.4 Eficiência de Processo de Pré-tratamentos.....</b>	<b>88</b>
5.1.4.1 Processo de Pré-Hidrólise.....	88
5.1.4.2 Processo de Deslignificação – Etanol/Água.....	91
5.1.4.3 Processo de Branqueamento.....	96



<b>5.2 ESTUDO DO PROCESSO DE HIDRÓLISE ÁCIDA.....</b>	<b>101</b>
<b>5.2.1 Eficiência de Processo de Hidrólise Ácida.....</b>	<b>102</b>
<b>5.2.2 Rendimento da Hidrólise de Celulose pela análise de celulose residual.....</b>	<b>107</b>
<b>5.2.3 Obtenção de Glicose a partir de Celulose reagida.....</b>	<b>114</b>
<b>5.2.4 Correlação entre Processos de Pré-tratamentos e Glicose obtida.....</b>	<b>121</b>
<b>5.2.5 HMF e furfural obtidos e a fermentação Etanólica.....</b>	<b>127</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>135</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>139</b>

## 1 APRESENTAÇÃO

Como motivações para este estudo têm-se as inúmeras discussões sobre as mudanças climáticas mundial, o panorama de sua evolução e os diversos desafios para equilibrar os não sustentáveis avanços tecnológicos, políticos e econômicos das nações desenvolvidas e em desenvolvimento. As necessidades de utilização de energias alternativas e de subprodutos a partir da biomassa têm recebido atenção crescente tanto da academia quanto da indústria.

Na parte introdutória deste trabalho são apresentados de forma sucinta dados de produção de bagaço de cana e suas aplicações em uma unidade industrial de processamento de cana-de-açúcar para ilustrar o potencial deste resíduo industrial como matéria-prima para a biorrefinaria.

A primeira fase desta investigação tem como objetivo de estudo a viabilidade do fracionamento dos constituintes físicos e químicos do bagaço de cana-de-açúcar, enfatizando a biorrefinaria. Esta metodologia é investigada por abranger a conversão da biomassa (bagaço e palha de cana-de-açúcar, palha de cereais, madeiras, etc.) para uma variedade de produtos de maior valor agregado (energia, biomateriais e produtos químicos). As etapas de pré-tratamentos têm como objetivo desagregar a estrutura física e química do vegetal para conseguir uma separação mais seletiva destes principais constituintes químicos. As análises de rendimento de processos em conjunto com composição química dos materiais obtidos estão destacadas. A avaliação em termos de etapas de pré-tratamentos, rendimentos de processos, seletividade reacional bem como produtos e resíduos obtidos torna-se necessária para determinar a escolha do sistema empregado.

Posterior às etapas de pré-tratamentos, os materiais obtidos e os materiais na sua forma integral “in natura” foram submetidos ao processo de hidrólise ácida, com a finalidade de investigar o rendimento reacional de hidrólise. A hidrólise das cadeias poliméricas da celulose e das hemiceluloses tornam-se os objetivos evidentes nesta etapa.

Análises dos constituintes hidrolisados tendem a distinguir o sistema reacional que favoreça a obter o maior teor de glicose no licor hidrolisado, embora possa apresentar um rendimento reacional de hidrólise desfavorável. De forma similar, análise de co-produtos obtidos do processo de hidrólise como o Hidroximetilfurfural (HMF) e o Furfural foram considerados, pois apresentam grande influência inibitória no processo de fermentação etanólica. Esta investigação pode vir a ilustrar uma tendência de que pré-tratamentos sejam

interessantes para obtenção de produtos de hidrólise com menor teor de co-produtos inibitórios para a obtenção de etanol.

A etapa de obtenção da glicose a partir da hidrólise celulósica contribuirá para os estudos de etanol de segunda geração. Assim, a compilação de dados de obtenção dos materiais pelos processos de pré-tratamentos com os resultados obtidos pelo processo de hidrólise empregando estes materiais permitiu avaliação das vantagens e desvantagens de cada estudo mostrando uma tendência para o melhor aproveitamento da biomassa, em especial o bagaço de cana de açúcar.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 PANORAMA CLIMÁTICO MUNDIAL E O SETOR SUCROALCOOLEIRO COMO PRECURSOR DE FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA E MATERIAIS**

Esta parte introdutória contextualizará as discussões globais sobre mudanças climáticas, a influência da população mundial como consumidores e contribuidores para o controle de emissões de gases de efeito estufa, o desafio nacional e mundial em buscas de novas fontes de energia e como destaque, o emprego do bagaço de cana-de-açúcar como fonte alternativa. De forma ilustrativa do potencial de excedente de matéria-prima (bagaço de cana) para o aproveitamento em biorrefinarias estão expostos os números de produção de bagaço, consumo para geração térmica e elétrica e a venda de excedente de bagaço de uma unidade industrial de processamento de cana-de-açúcar. O setor sucroalcooleiro já se apresenta como grande contribuidor na produção de energias alternativas. Em conjunto de metodologias de biorrefinaria, o setor pode contribuir com uma parcela na substituição de fontes não renováveis favorecendo o panorama climático.

#### **2.1.1 Mudanças Climáticas**

Atualmente, o sistema energético mundial é fortemente dependente de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás). Cerca de 80% do consumo mundial de energia se originam dessas fontes, consumo este que apresentava um crescimento anual de cerca de 2% (média em 20 anos) e que nos últimos cinco anos cresceu em média 3,1% ao ano (1). Esta é uma situação que não pode perdurar, não só pela exaustão gradativa das reservas de combustíveis fósseis como também pelos efeitos negativos ao meio ambiente que resultam do seu uso, entre os quais, a contribuição no acréscimo de gases de efeito estufa podendo vir a favorecer o aumento médio da temperatura terrestre.

O efeito estufa é um fenômeno natural e existe na natureza independentemente da ação do homem, mas pode também ser intensificado pelas emissões descontroladas de

determinados gases na atmosfera terrestre que são chamados de Gases de Efeito Estufa (GEE), entre os quais se destacam: Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), Metano ( $\text{CH}_4$ ), Óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Hidrofluorcarbonos (HFCs), Perfluorcarbonos (PFCs) e Hexafluoretos de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) (2,3).

No entanto, sabe-se que a presença atmosférica destes gases, medida em termos de concentração, vem aumentando devido às intensas e crescentes atividades socioculturais, econômicas e industriais. Essa intensificação também se denomina como efeito estufa antrópico. Para que uma determinada substância seja considerada como causadora de efeito estufa antrópico, ela precisa ser um gás, nas condições normais de temperatura e de pressão, e apresentar, no mínimo, uma das duas características a seguir (4):

- Ser capaz de absorver radiação infravermelha e ser estável na atmosfera com tempo de residência de anos a séculos;
- Ser de origem fóssil e convertida em GEE, após lançado para a atmosfera.

Partindo do período pré-industrial (~1800) até os últimos 20 anos as atividades industriais mostraram uma parcela de 100 partes por milhão em volume (ppmv), de contribuição para o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, que corresponde a 31% do total da concentração de dióxido de carbono presente na atmosfera (3). Ressalta-se que neste período a população era de aproximadamente 1,0 bilhão de habitantes, com expectativa de vida abaixo dos 35 anos e já para os últimos 20 anos (~1990) a população terrestre tornou-se 5,3 bilhões com expectativa de 63 anos. Atualmente a população terrestre é de aproximadamente 6,7 bilhões de pessoas com expectativa de vida de 67 anos (5). De forma direta o crescimento populacional está relacionado ao consumo industrializado forçando ao aumento das atividades indústrias, à exploração de forma não sustentável dos recursos naturais entre outros.

Os cientistas do IPCC, em seus últimos 30 anos de estudos, posicionam-se alertando para o aumento da concentração dos gases responsáveis pelo efeito estufa, principalmente  $\text{CO}_2$ , resultado da combustão de fontes de origem fóssil, e que provocarão um aumento na temperatura média do planeta entre  $1,4^\circ\text{C}$  e  $5,8^\circ\text{C}$  nos próximos 100 anos caso a emissão de GEE não seja equilibrada (6). Acrescenta-se que o resultado do possível aquecimento global não seja apenas consequência dos gases de combustão de fontes fósseis, mas tem-se para avaliação o aumento exponencial da população humana. Para as nações em desenvolvimento (crescente produto interno bruto per capita) e as nações desenvolvidas pode-se correlacionar a intensificação das mudanças climáticas tanto como fatores do crescimento econômico e populacional.

Possíveis indícios das mudanças estão sendo observados atualmente com a ocorrência de fenômenos relacionados ao aumento na frequência e intensidade de eventos climáticos extremos, como alterações nos regimes de chuvas, intensificação de períodos de seca, aumento no nível dos oceanos e redução das geleiras nas regiões polares (7). Estima-se que a disponibilidade de água poderá se tornar limitada, ou até mesmo escassa. As projeções para a produção agrícola são de redução em virtude da alteração dos regimes de precipitação e período de estiagem. Em algumas regiões poderão ocorrer perdas de culturas ou estas terão de ser remanejadas para áreas com clima adequado à cultura ou melhoradas geneticamente para se adaptarem aos novos regimes climáticos (7).

Países desenvolvidos e em desenvolvimento sentirão de formas variadas os efeitos das mudanças climáticas. Destaca-se que os países em desenvolvimento sentirão os maiores efeitos das mudanças climáticas, seja pela fragilidade tecnológica e de pesquisas, ou pela postergação da criação de políticas voltadas para a adaptação a essas variações.

Assumindo uma posição global, independentemente das causas e consequências das mudanças climáticas, a busca de um desenvolvimento mais limpo, equilibrado e sustentável merece maior atenção e deve ser assumida como o grande desafio para a humanidade.

#### **2.1.1.1 Evolução do panorama sobre as mudanças climáticas**

As mudanças climáticas vêm sendo discutidas principalmente a partir da década de 70, nas pautas de reuniões governamentais e de órgãos internacionais que possibilitaram a criação de mecanismos de gerenciamento ambiental e regulamentação firmadas em acordos estabelecidos entre vários países durante os diversos eventos internacionais realizados (8).

Em 1972 é que maior destaque foi atribuído à causa ambiental, com a realização da 1ª Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente (CNUMA), realizada em Estocolmo. Este evento deixou explícita a necessidade da criação de medidas de controle efetivo dos fatores que afetam diretamente as alterações no meio ambiente (9).

A Conferência de Estocolmo contribuiu de maneira importante para gerar um novo entendimento sobre os problemas ambientais e a maneira como a sociedade provê a sua subsistência. Os acordos ambientais multilaterais, firmados após a Conferência, procuraram considerar a relação meio ambiente e desenvolvimento de modo que não mais seria possível tratar desenvolvimento sem considerar o meio ambiente e vice-versa (9).

A preocupação com o aquecimento global incentivou a parceria entre a Organização Meteorológica Mundial (OMM) e o Programa das Nações Unidas sobre Meio Ambiente (PNUMA) que uniram esforços e realizaram, em 1979, a 1ª Conferência do Clima, resultando na instituição, por essas entidades, do Programa Mundial do Clima. Esses dois órgãos, OMM e PNUMA, também instituíram, em 1988, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC). Como resultado dos trabalhos do IPCC e do Programa Mundial do Clima, proliferou-se, no âmbito das Nações Unidas, uma série de propostas e resoluções, todas reconhecendo a urgência e importância de enfrentamento do problema. Em 1990, durante a 2ª Conferência do Clima, chegou-se à conclusão de que os Estados deveriam adotar medidas nacionais e regionais destinadas a reduzir as fontes emissoras e também negociar um tratado internacional sobre o tema (8).

Já o período compreendido entre a 1ª CNUMA e a Rio 92 se caracteriza pela busca de uma nova relação entre o meio ambiente e desenvolvimento, uma vez que havia indicações de que a forma como o desenvolvimento estava sendo conduzido poderia causar danos à biosfera e, conseqüentemente, afetar drasticamente a humanidade (9).

Assim, em 1992, diversos países se reuniram no Rio de Janeiro para a 2ª Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, onde firmaram a Convenção Quadro das Nações sobre Mudanças Climáticas (CQNUMC).

A convenção-quadro foi o primeiro acordo ambiental que envolveu a comunidade internacional e que entrou em vigor em 1994 com apoio de mais de 160 Estados que assumem, assim, um compromisso internacional para a proteção legal do equilíbrio climático, sob os termos da convenção (10,11). Para atingir tais objetivos, foram estabelecidas “responsabilidades comuns, porém diferenciadas” para os países mais industrializados do planeta e que são os responsáveis pela maior parte das emissões históricas de GEE (11).

O Protocolo de Quioto representou o primeiro acordo realizado no âmbito da CQNUMC a estabelecer compromissos de redução das emissões de Gases de Efeito Estufa, além de definir critérios e diretrizes para a utilização de mecanismos de mercado. Desta forma, foram quantificadas metas de redução de emissões de GEE para os países participantes, em média 5,2% em relação aos níveis de 1990, para um período de compromisso entre 2008 e 2012 (11).

Para possibilitar que as metas de redução de GEE sejam atingidas, o Protocolo estabelece que qualquer país possa transferir ou adquirir, de qualquer outro país, unidades de redução de emissões a fim de cumprir os compromissos de reduções (11).

Deve-se ressaltar, contudo, que a CQNUMC não confere a nenhum país uma licença para poluir. Como a mudança do clima é um problema global, os esforços não devem ser centralizados, mas ser global. O que muda é a natureza das obrigações nos diferentes países.

Recentemente, em Copenhague, realizou-se a 15.<sup>a</sup> Conferência das Partes (COP-15) sendo um encontro de Estados para discussão de acordos multilaterais ambientais com o objetivo de estabelecer o tratado que substituirá o Protocolo de Quioto, vigente de 2008 a 2012 (12).

O objetivo desses esforços, contudo, é um futuro em que o desenvolvimento se baseie em um equilibrado consumo de carbono. O Brasil não tem, de acordo com o regime da Convenção, obrigações quantificadas de limitação ou redução de emissões, mas vem apresentando contribuições significativas de desenvolvimento limpo.

### **2.1.1.2 Os desafios climáticos mundial**

Para os desafios climáticos há diversas interpretações e que confrontam ordens políticas, econômicas, ambientalistas e socioculturais. Contudo os objetivos em comum focalizam-se na preservação do meio habitat no qual vivemos. A humanidade avança como também avança a degradação do meio ambiente. Estima-se que para 2050 a população humana atinja 9.2 bilhões de pessoas (5) assim, em um período de 40 anos, o desafio para essa humanidade é a preservação do seu próprio habitat, de forma a ser um desenvolvimento equilibrado, sustentável e limpo.

Alguns países, regiões e empresas estão conseguindo um progresso considerável na redução das emissões dos GEE, porém ainda há evidências que o aquecimento global continua em uma curva ascendente. Em parte por causa dessa tendência, as tecnologias de energias mais limpas como turbinas eólicas, sistemas solares fotovoltaicos entre outras tecnologias estão surgindo e são potenciais contribuintes para o controle de emissões dos GEE. Por outro lado, potências econômicas na produção e uso de energia, dependente de combustíveis fósseis incluindo carvão e o petróleo, continuarão a emitirem os GEE (13).

Vários estudos sugerem que uma transição mundial, mesmo que parcial, dos combustíveis fósseis para fontes de energia renovável seja desejável e viável, acompanhada de maior eficiência energética (13). Porém, a maioria desses estudos concentra-se nas tecnologias usadas para realizar essa transição, mas não aborda as estratégias políticas e



econômicas para a implantação tecnológica. Assim, o desafio não é apenas tecnológico. Muitas das tecnologias de energia limpa como eólica, nuclear, fotovoltaica e outras ou já estão disponíveis comercialmente ou estão emergindo no mercado. O desafio principal é superar as barreiras que podem impedir a ampla adoção dessas tecnologias nas próximas décadas, isto é, como implantar uma revolução de energias limpas (13).

Nas economias modernas, para reduzir estas emissões sem sacrificar o desenvolvimento econômico, as principais proposições são para a substituição dos combustíveis fósseis por outras fontes alternativas e renováveis, como hidroeletricidade, energia solar e biomassa sustentável e também para a conservação ou usar de forma mais eficiente todas as formas de energia usadas pela sociedade.

O mundo é abundante em formas comprovadas de usar energia com mais produtividade, e empresas conscientes caminham para explorá-las. Ao longo da última década, a companhia química DuPont aumentou a produção em 30%, mas cortou o uso de energia em 7% e as emissões de gases-estufa em 72%. Cinco outras grandes empresas, IBM, British Telecom, Alcan, Norske Canada e Bayer reduziram suas emissões de carbono em mais de 60% (14).

No contexto brasileiro há um grande potencial de economia de energia entre os consumidores finais, quer seja pelo uso de tecnologias mais eficientes em carros, motores, aparelhos eletrodomésticos, etc., quer seja indiretamente com medidas como a melhoria dos sistemas de transporte.

Acreditando-se que a nova geração de energia seja renovável, o emprego de combustíveis fósseis não irão se ausentar, fato de que é uma matéria prima de propriedades nobres para setor fabril. Adotando-se o percentual de uso parcial é interessante a busca também de novas tecnologias para o emprego mais eficiente e menos emissora de CO<sub>2</sub>, tornando-se também uma forma atrativa de controle de emissões de GEE.

Essa atratividade é reforçada pelo fato de que, para manter ou aumentar o uso de fontes de biomassa não-emissoras, dependerá, em parte, deste aperfeiçoamento da eficiência do processo de transformação.

### **2.1.1.3 As energias renováveis e suas contribuições ao meio ambiente.**

O balanço energético é caracterizado pela sua conservação na natureza. Com isso é possível elaborar um balanço partindo-se da energia em sua forma primária (petróleo, lenha,

energia hídrica, gás natural, carvão mineral, etc.), passando por uma série de transformações que a convertem em formas secundárias de mais fácil utilização (gasolina, carvão vegetal, eletricidade, coque, etc.) e que é finalmente utilizada nos diversos setores da atividade humana (residências, indústrias, veículos, etc.) (15).

A maior parte das emissões causadoras do efeito estufa está relacionada a gases que contêm carbono (dióxido de carbono e metano, principalmente). As fontes energéticas ditas fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural) têm sua energia química armazenada sob a forma de compostos de carbono, sendo que para sua formação considera uma escala de tempo de séculos a milênios. As fontes de origem na biomassa armazenam energia em moléculas de carbono retiradas da atmosfera pela fotossíntese dos vegetais que possuem seus ciclos de crescimento vegetativo na ordem de anos a décadas. Logo, o balanço de carbono para a fonte de biomassa é mais dinâmico, pelo fato de capturar o carbono presente na atmosfera e ter a escala de tempo menor quando comparada com a escala de tempo das fontes fósseis para a obtenção de massa (16).

As energias renováveis são aquelas que, à nossa escala de tempo, são continuamente disponibilizadas pela natureza, como as fontes eólica, solar, hídrica, a proveniente da biomassa e outras que contribuem para evitar emissões de gases de efeito estufa (15).

A fonte alternativa oriunda de biomassa, admitindo que sua exploração seja feita de uma forma sustentável, apresenta-se com grande potencial no balanço de emissão e captura de carbono. Uma forma possível de estimar a contribuição da biomassa é quantificar as emissões lançadas na atmosfera em decorrência da combustão da biomassa, as quais não são contabilizadas por não contribuírem para o aumento do efeito estufa, uma vez que são absorvidas no processo de fotossíntese durante o crescimento da planta.

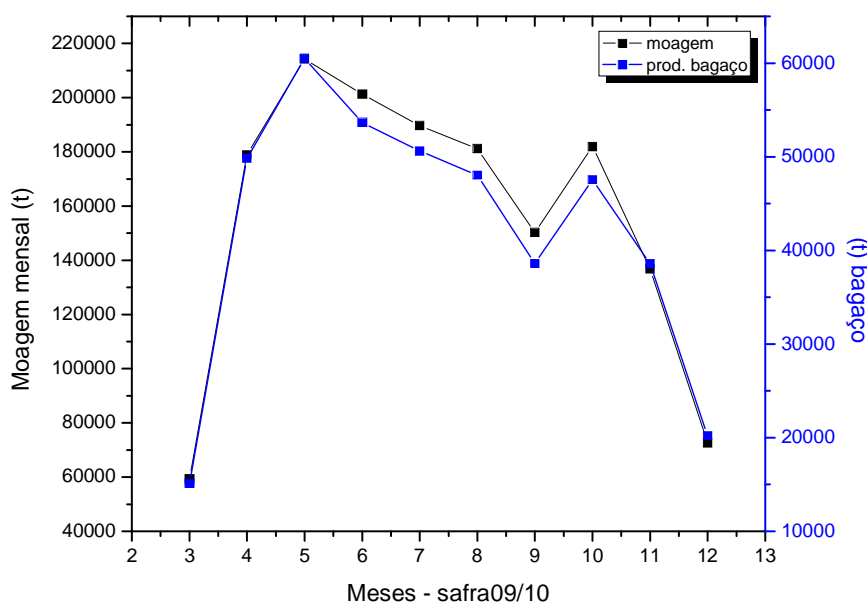
As projeções para o futuro indicam a importância da biomassa como fonte alternativa energética e como matéria-prima para a biorrefinaria que objetiva a substituição de alguns possíveis produtos derivados do petróleo, favorecendo o balanço energético e como contribuição na redução de emissões de gases de efeito estufa.

### **2.1.2 O Bagaço de Cana-de-Açúcar como fonte alternativa de matéria-prima.**

O bagaço de cana deixou de ser apenas um resíduo industrial e passou a ser matéria-prima de grandes aplicações na própria indústria produtora como produto de alto valor

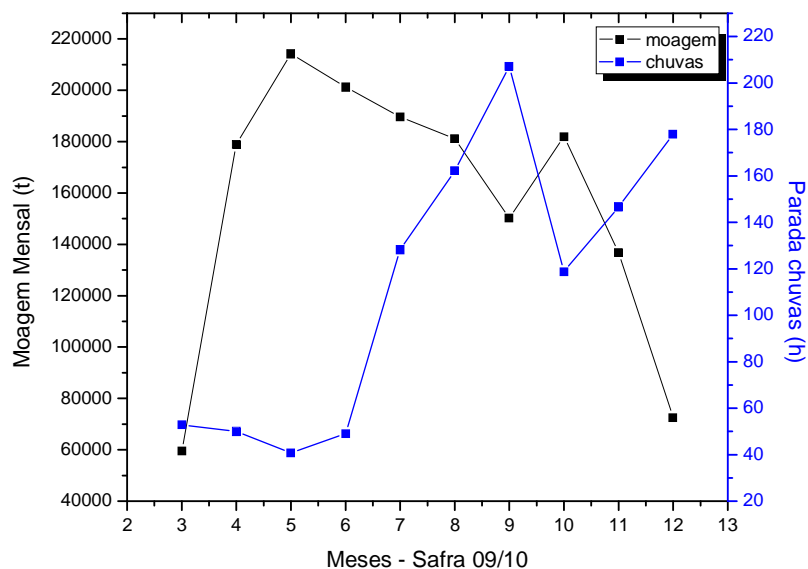
agregado. Nessa seção a apresentação de dados reais de uma unidade industrial contribui para ilustrar os diversos empregos do bagaço de cana-de-açúcar e a sua disponibilidade. Assim, é pertinente a demonstração da sua produção, o consumo para geração de energia térmica e elétrica, a venda comercial e a possível aplicação em biorrefinarias.

A produção de bagaço de cana-de-açúcar corresponde a uma medida derivada do total de cana esmagada, estabelecendo que o peso de fibra seja o mesmo na entrada e na saída das moendas (17). A produção de bagaço também se correlaciona com a eficiência de moagem e períodos de chuvas conforme demonstra as figuras 1 e 2, respectivamente. Estima-se a produção de 24% a 28% de bagaço integral com 50% umidade em relação ao total de cana cortada.



**Figura 1** - Correlação de moagem de cana-de-açúcar e a produção de bagaço (21)

Para a região centro-sul, a quantidade de cana processada na safra de 2009 teve um acréscimo de 4,57%, partindo de 490,5 para 512,9 milhões de toneladas (18), gerando um potencial de produção de bagaço (umidade de 50%) de 128,25 milhões de toneladas.



**Figura 2** - Correlação de produção de bagaço por período de chuvas (21)

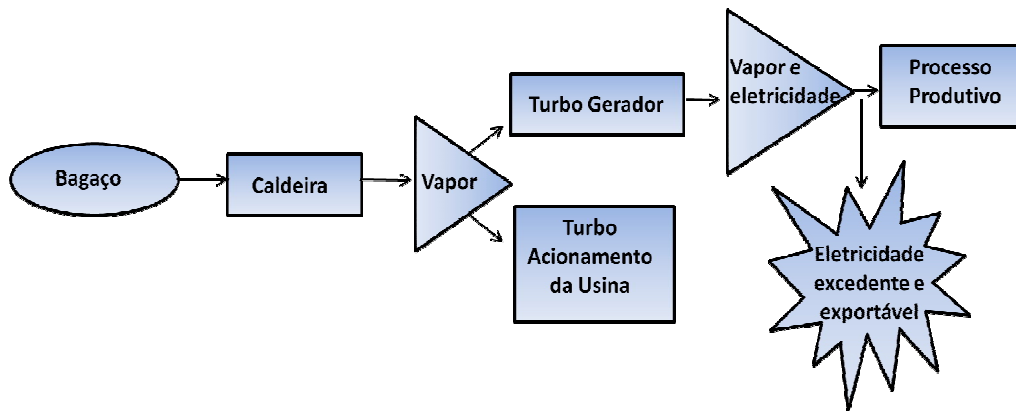
As primeiras idéias de utilização do bagaço de cana foram como combustível para a geração de vapor atendendo à necessidade de aproveitar este resíduo industrial. O bagaço como combustível representa uma substancial fonte de calor, sendo de aproximadamente 2000 a 2500 Kcal/Kg quando queimado úmido (50%) e 3800 a 4750 Kcal/Kg quando seco (19). Seu aproveitamento nos primeiros anos do programa Pró-Álcool registrou em 1977 o consumo de 20,9 milhões de toneladas, que corresponde a 4,7 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (20). Para a safra de 2009, cerca de 128 milhões de toneladas de bagaço foram produzidas, que corresponde a 29 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (18).

Comumente as usinas açucareiras com destilarias anexas são auto-suficientes, dos pontos de vista, térmico e de produção de energia. Para uma destilaria autônoma, que produz cerca de 700 mil litros/dia de álcool etílico carburante hidratado, consome-se cerca de 275 mil toneladas de bagaço, durante todo o período de safra (estimado de 270 dias), que corresponde cerca de 68,5% do total de bagaço produzido, para gerar aproximadamente 600 toneladas de vapor direto (21). Observa-se que para manter as necessidades térmicas dessa indústria a relação de produção de vapor com o consumo de bagaço corresponde a aproximadamente 2,10 (Kg vapor/Kg bagaço).

É importante ressaltar que a produção de vapor se faz necessário durante todo o período de safra para manter o equilíbrio térmico industrial e mesmo para acionamento de equipamentos movidos a vapor.

Com o crescimento na demanda de energia elétrica e uma redução dos recursos hídricos, incentivaram-se os investimentos para a produção de energia elétrica adicional, mediante usinas açucareiras e destilarias autônomas. Os sistemas de cogeração são uma alternativa eficiente, face aos sistemas tradicionais do sistema elétrico. A cogeração é uma tecnologia já introduzida e desenvolvida no setor industrial devido às suas diversas vantagens, sendo um processo energético baseado em centrais térmicas que produzem vapor e eletricidade, os quais são depois utilizados para o consumo (22).

O processo de cogeração de energia no setor sucroalcooleiro consiste em aproveitar o vapor produzido (energia térmica) pela queima do bagaço em caldeiras, para movimentar os equipamentos da própria unidade industrial e, simultaneamente, acionar conjuntos geradores de energia elétrica, (23) como ilustra a figura 3.



**Figura 3** - Ilustração do processo de cogeração de energia elétrica

A primeira venda de energia gerada através do bagaço de cana ocorreu em 1987 (24). Para os últimos três anos, o segmento de cogeração de energia a partir do bagaço de cana no Brasil dispõe de uma potência instalada de bioeletricidade (eletricidade a partir de biomassa da cana) estimada em 2.700 MW, dos quais 1.900 MW são para autoprodução (auto atendimento do empreendimento) e 800 MW são comercializados com distribuidoras do setor de energia (25).

Em um estudo realizado por LEAL 2004, são apresentados números de até 6.000 MW e índices de produção de excedentes de 150 kWh/t de cana moída, com tecnologia comercial,

considerando a geração ao longo de todo o ano com uso da palha como combustível complementar (26).

Mantidas as condições básicas para operação da indústria e considerando-se que o bagaço excedente pode ser vendido “in natura” ou convertido em energia elétrica, estima-se com base nos valores médios de consumo específico, preço de venda do bagaço e preço de venda da energia elétrica produzida, considerando as seguintes premissas:

- Fixado o valor de venda de energia elétrica (VN = 165,00 R\$/MWh)
- Variando-se o preço do bagaço “in natura”
- Considerando-se que 1 tonelada de cana produz 250 Kg de bagaço com 50% de umidade (conservativa);

Temos, conforme mostra a tabela 1:

**Tabela 1** - Balanço de viabilidade entre a comercialização de energia elétrica e a venda de bagaço

<b>Considerações Iniciais</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Consumo Específico Médio	KWh/tc	18,97
Consumo Específico Médio	KWh/tb	75,88
Necessidade Mínima Mensal de Energia	KWh	3.282.703
Valor pago pela Energia Elétrica produzida	R\$/MWh	165,00
Moagem Mensal de cana	t	180.000
Produção Mensal de Bagaço	t	45.000
Valor de venda do Bagaço	R\$/t	75,88
Necessidade Mínima Mensal de Bagaço	t	30.600
Sobra potencial de bagaço	t	14.400
Receita com a venda de Energia	R\$	1.092.672,00
Receita com a venda de bagaço	R\$	1.092.672,00

\* considerando-se o processamento de 1,55 milhões de toneladas-safra para destilaria autônoma de 700mil litros/dia AECH (21).

KWh/tc = KWh por tonelada de cana.

KWh/tb = KWh por tonelada de bagaço.

Pode-se observar que para valores de venda de bagaço até de R\$ 76,88/ton. é aconselhável produzir energia elétrica, contudo, para valores superiores a esse patamar, a venda de bagaço “in natura” é mais rentável que a produção de energia, porém valores acima a este patamar não são praticados pelo mercado (21).

Cabe, portanto, ressalvas importantes quanto ao destino das usinas quando vistas pelo lado da administração de recursos energéticos. É provável que em algumas delas não haja investimentos para sistema de cogeração de energia, direcionando-as à venda do bagaço excedente.

A prática da comercialização do bagaço vem declinando devido a futuros projetos de novas unidades estarem contemplando a cogeração de energia de bagaço excedente. Amplos estudos também direcionam para o melhor aproveitamento da biomassa agregando e gerando matéria-prima para diversos produtos. Sendo assim, o que era sério problema ambiental para o setor sucroalcooleiro, hoje contribui para práticas mais sustentáveis de exploração de energia.

### **2.1.3 Palha de cana-de-açúcar**

Outro subproduto da cana de açúcar que pode ser incorporado como matéria-prima junto ao bagaço é a palha de cana-de-açúcar. A palha (pontas e folhas) é um resíduo da colheita da cana crua que é descartada na lavoura pós corte e que como consequência assume uma característica de proteção do solo. Considerando-se a rota de corte e limpeza mecanizados de cana picada, seguida de enfardamento e transporte da palha, pode-se adotar índice de 140 Kg de palha, com 15 % de umidade por tonelada de cana moída, e poder calorífico de aproximadamente 3047 Kcal/Kg (19). Nota-se que a significativa característica energética da palha que desperta o interesse de aproveitamento como combustível já que seu poder calorífico é, aproximadamente, 75% maior que o poder calorífico do bagaço (com umidade de 50%) da ordem de 2000 a 2500 Kcal/Kg (19). Porém, pode ser aproveitada energeticamente no sistema de geração de energia colaborando para o aumento da eficiência do processo.

Para aproveitar ao máximo a palha que fica nos campos, pode-se utilizar um dos dois tipos de alternativa abaixo descritos:

A cana picada sem queimar e sendo limpa pela colheitadeira mecânica. Durante a operação, a cana é ventilada quando colhida. Os toletes são conduzidos pelo elevador da máquina até o caminhão ou transbordo e a palha é deixada no campo. Testes de campo indicaram que em média 30% da palha permanece entranhada na cana e o que é deixado sobre o solo pode ser recolhido e enfardado. Em simulações realizadas, utilizando-se esta técnica,

foi possível recolher de 50 a 70% da palha na lavoura. O processo de recolhimento foi feito por uma máquina enfardadora que prensa e prepara a palha para o transporte.

A cana é colhida e carregada sem limpeza. Toda a palha acompanha a cana, mas não poderá ser moída porque diminuiria a capacidade de extração da sacarose. Assim, antes de chegar à indústria, a cana deve ser entregue a uma “estação de limpeza a seco”.

Alguns resultados obtidos com um protótipo da estação de limpeza indicaram que 70% da palha são separadas da cana.

Através das técnicas acima descritas pode-se, portanto, aumentar a eficiência da geração de energia elétrica na usina através da incorporação da palha ao bagaço de cana para a queima nas caldeiras. Essa técnica também pode ser usada para favorecer a geração de energia excedente no período da entressafra e, com isso, garantir o fornecimento de energia elétrica e/ou energia elétrica excedente para suprir o sistema elétrico através da concessionária ou da indústria localizada em seu entorno.

## **2.2 INTEGRAÇÃO ENTRE O SETOR SUCROALCOOLEIRO E A BIORREFINARIA**

Esta seção do trabalho abordará a discussão sobre integração entre o setor sucroalcooleiro e a biorrefinaria. O potencial do setor sucroalcooleiro baseia-se na hipótese de se apresentar como um grande fornecedor de matéria-prima (bagaço e palha de cana-de-açúcar). Sendo assim, a plausível contribuição poderá justificar-se através do estudo da viabilidade do fracionamento dos constituintes físicos e químicos do bagaço de cana-de-açúcar enfatizando a biorrefinaria. O fracionamento da matéria-prima pode ser realizado por etapas, objetivando-se desagregar a estrutura física e química da matéria para posteriormente realizar uma separação seletiva dos respectivos constituintes. Uma avaliação em termos de etapas de pré-tratamentos, rendimentos de processos, seletividade reacional bem como produtos e resíduos obtidos torna-se necessário para determinar a viabilidade do sistema empregado. Esta metodologia é investigada por abranger a conversão da biomassa (bagaço e palha de cana-de-açúcar, palha de cereais, madeiras, etc.) para uma variedade de produtos de maior valor agregado (energia, biomateriais e produtos químicos).



### 2.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar: resíduo industrial à matéria-prima

O bagaço de cana-de-açúcar proveniente do processo de extração da sacarose da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é um material lignocelulósico e abundante fonte renovável de carbono. O Brasil é o maior produtor mundial de açúcar e álcool a partir da cana-de-açúcar e esta indústria gera uma grande quantidade de resíduos sólidos (palha e bagaço de cana-de-açúcar). Em 2009, a produção nacional de cana-de-açúcar foi de cerca de 687 milhões de toneladas (27), gerando cerca de 192 milhões de toneladas de bagaço, umidade 50%, ou seja, aproximadamente 28% da massa de cana-de-açúcar produzida. Com a colheita mecanizada a palha da cana é separada e deixada na lavoura, sendo que os fatores limitantes para seu emprego também como combustível em caldeiras são o transporte para as unidades industriais e tecnologia de aplicação. O bagaço de cana é em grande parte usado como combustível na geração de calor para as usinas, embora o excedente seja ainda bastante significativo (17). Algumas unidades industriais, como focos principais no grande volume de exportação de energia elétrica, já empregam a palha de cana como combustível nas caldeiras, embora possa ser questionável a logística deste processo.

A biomassa vegetal produz compostos orgânicos específicos que devem ser considerados quando se pretende o uso desses recursos como fonte de insumos para a indústria química e fonte de energia renovável para reduzir a utilização de matéria prima fóssil em inúmeras aplicações (28).

Outras formas de resíduos são os das indústrias de papel e celulose que empregam a madeira como fonte de fibra vegetal. Esse emprego é favorecido nas regiões onde há grande extensão de reflorestamento, enquanto nas regiões onde predomina a agricultura ocorre uma maior utilização de fibras provenientes de resíduos agrícolas, como o bagaço de cana-de-açúcar (29).

As fibras naturais podem ser denominadas fibras celulósicas devido a seu principal componente que é a celulose, ou fibras lignocelulósicas, considerando-se que contêm adicionalmente um polímero natural polifenólico, denominado lignina, em sua composição (30).

## 2.2.2 Constituintes químicos majoritários

O bagaço de cana-de-açúcar é constituído fisicamente pelas frações fibra e medula que correspondem a mais de 90% dos componentes orgânicos e inorgânicos. Essas frações são compostas por cerca de 55 a 60% fibra e 30 a 35% de medula. Há também na composição da massa total do bagaço, acima de 5%, os extrativos, como graxas, gomas, amígos, alcalóides, resinas e óleos essenciais (31).

A macroestrutura fibrosa é composta pelos constituintes químicos majoritários celulose (40-50%), hemicelulose (25-30%) e lignina (20-25%), com pequenas quantidades de extrativos e de compostos inorgânicos classificados como constituintes minoritários na estrutura celular (31).

A complexa estrutura vegetal originada por seus macro e micro constituintes oferece uma gama de produtos com potencial para agregação de valor à cadeia produtiva. O maior entendimento da estrutura vegetal e dos principais constituintes do bagaço de cana (celulose, hemiceluloses e lignina) se faz necessário para se atingir o objetivo de separação seletiva. Como ilustração dos diversos produtos, a glicose obtida da celulose pode ser usada como matéria-prima para a produção de etanol, enquanto açúcares com 5 carbonos, provenientes da fração de hemiceluloses, podem ser usados para a produção de furfural. Por sua vez, a lignina presente nos tecidos vegetais é uma fonte em potencial para a produção em larga escala de diferentes compostos fenólicos (32).

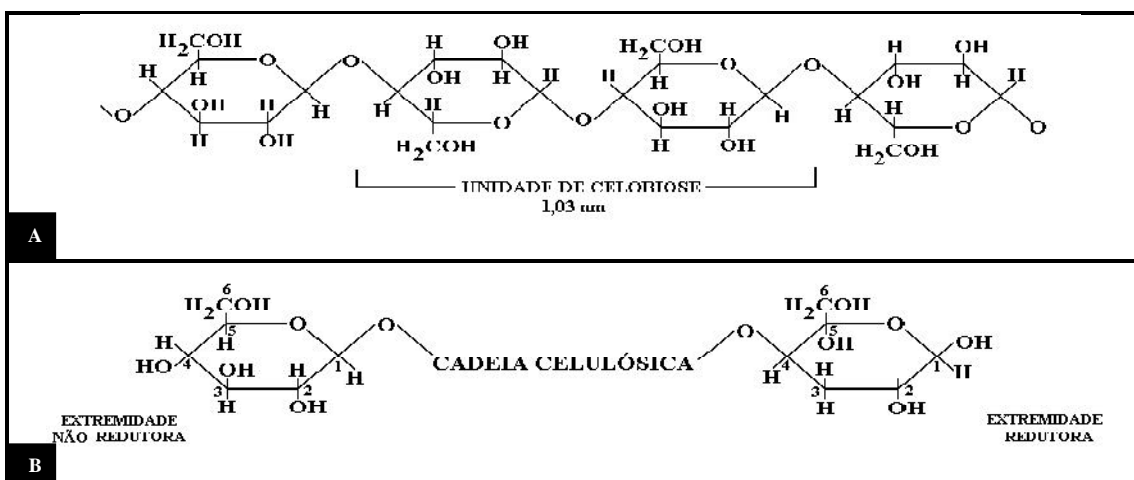
### 2.2.2.1 Celulose

O termo celulose foi reportado pela primeira vez no século XIX pelo químico francês Anselme Payen. Com o objetivo preliminar de caracterização de um resistente material fibroso obtido pelo processo de extração de vários tecidos vegetais foi determinada a fórmula molecular  $C_6H_{10}O_5$  por análise elementar. Posterior observação da isomeria com o amido complementou-se a caracterização, designando-se celulose (33).

De forma geral, a celulose é uma das mais comuns cadeias poliméricas, representando uma produção anual de cerca de  $1,5 \times 10^{12}$  toneladas e que é considerado uma inesgotável fonte de matéria-prima para o desenvolvimento sustentável (33).

Do ponto de vista químico, a celulose é um polissacarídeo formado a partir de moléculas de glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) que, por sua vez, são sintetizadas pela reação fotossintética. Para a formação de uma molécula de celulose, a glicose é utilizada como monômero que, na reação de polimerização, perde uma molécula de água para que a nova ligação química seja formada. Assim, a fórmula empírica da celulose é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , onde  $n$  é o grau de polimerização que pode ser calculado pela razão entre a massa molar da celulose e a massa molar de uma unidade de glicose. Em média, o grau de polimerização da celulose situa-se no intervalo de 1.000 a 15.000 que corresponde a uma massa molar entre 162.000 a 2.430.000 (31).

Para a formação de uma molécula de celulose, sucessivas reações entre hidroxilas do carbono 1 de  $\beta$ -D-glicopiranoses com grupos hidroxilas do carbono 4 de outras unidades  $\beta$ -D-glicopiranoses devem ocorrer para que origine um polímero linear. Na molécula de celulose, cada unidade de glicose, ou mero, contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, como mostra a figura 4. Portanto, os grupos terminais da molécula de celulose devem diferir entre si, sendo um redutor devido ao grupo hemiacetal e outro não redutor (31,34).



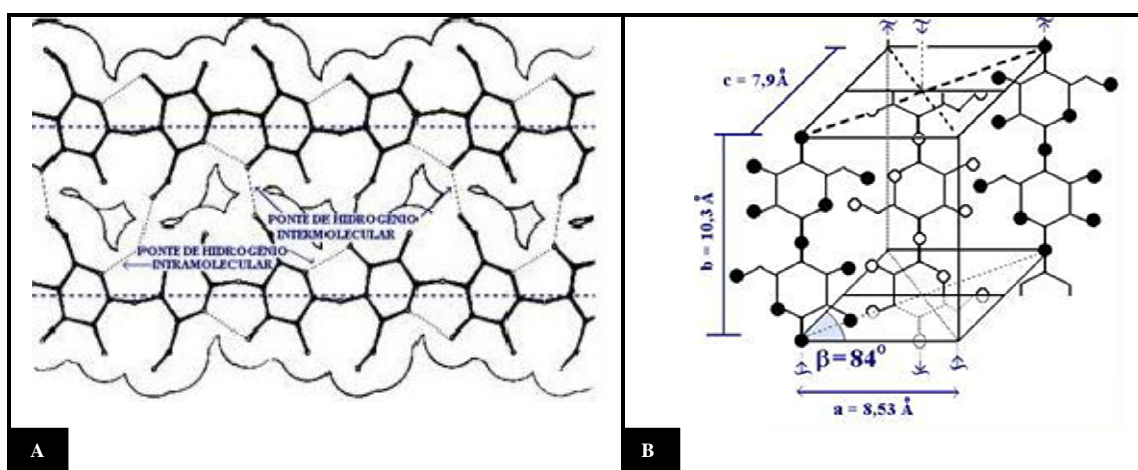
**Figura 4** – A- Fórmula da celulose. B- Grupos terminais da cadeia polimérica de celulose (31- adaptado).

Em relação à reatividade da celulose, as hidroxilas presentes ao longo da cadeia molecular podem reagir com agentes de adição, substituição e oxidação. Os grupos acetais também presentes ao longo da cadeia, podem sofrer hidrólise tanto em meio ácido quanto em meio alcalino e os grupos aldeídicos, presentes em um dos extremos da cadeia molecular, podem ser reduzidos para grupos alcoóis e por oxidação para grupos carboxílicos. No entanto,

a acessibilidade de solventes e reagentes à molécula de celulose é dificultada pela presença de regiões cristalinas (34).

A presença dos grupos OH das unidades de glicose, por toda a extensão da cadeia celulósica, é responsável tanto pela sua estabilidade quanto pelo comportamento físico e químico conferido à molécula, devido à formação de ligações de hidrogênio. Dois tipos de ligações de hidrogênio são formados na molécula de celulose: intramolecular, pela interação de grupos OH de unidades de uma mesma cadeia e intermolecular, pela interação dos grupos OH de moléculas vizinhas. As pontes de hidrogênio intramoleculares tornam a molécula de celulose mais rígida, enquanto aquelas intermoleculares permitem a formação de uma complexa estrutura tridimensional correspondendo também ao aparecimento de regiões cristalinas em uma associação primária de moléculas de celulose (31).

A estrutura cristalina da celulose nos tecidos vegetais, denominada celulose I, pode ser afetada em função do tratamento químico a que esta é submetida. Assim, existem três outros tipos de estruturas cristalinas denominadas celulose II, celulose III e celulose IV, dentre as quais a mais importante é a celulose II que pode ser obtida por meio do tratamento da celulose com uma solução alcalina, ou através de uma etapa de dissolução da celulose seguida de posterior regeneração (31). A figura 5 ilustra a formação de ligações de hidrogênio e a cela unitária na celulose nativa.



**Figura 5** - A - Pontes de hidrogênio intra e intermolecular em duas moléculas adjacentes de celulose nativa (31); B – Cela unitária da celulose nativa, proposto por Meyer-Misch (34).

O grau de cristalinidade varia de uma espécie para outra e apresenta valores de até 80% para o algodão, entre 60 e 70% em pastas de madeira e aproximadamente 45% em rayon.

A celulose também pode ser classificada após tratamento com solução aquosa de NaOH 17,5%, obtendo-se duas frações de celulose. A parte que não solubiliza denomina-se alfa-celulose.

Atribui-se a denominação de beta-celulose quando a fração que solubilizou é neutralizada e parte da celulose dissolvida precipita. Uma terceira fração, solúvel em meios alcalino e neutro, recebe o nome de gama-celulose e pode ser precipitada com a adição de álcoois alifáticos de cadeia curta (31,34).

A alfa-celulose é responsável pelas regiões cristalinas que se intercalam com as regiões amorfas. Esta estrutura recebe a denominação de micela que apresenta maior resistência física à tração.

As micelas, por sua vez, alinham-se, formando as microfibrilas de celulose. O conjunto de microfibrilas alinha-se para formar a macrofibrila que, juntamente com as hemiceluloses e lignina, irão formar a parede celular. A figura 6 ilustra, em diversos níveis, a maneira como se organizam os componentes da parede celular para madeiras.

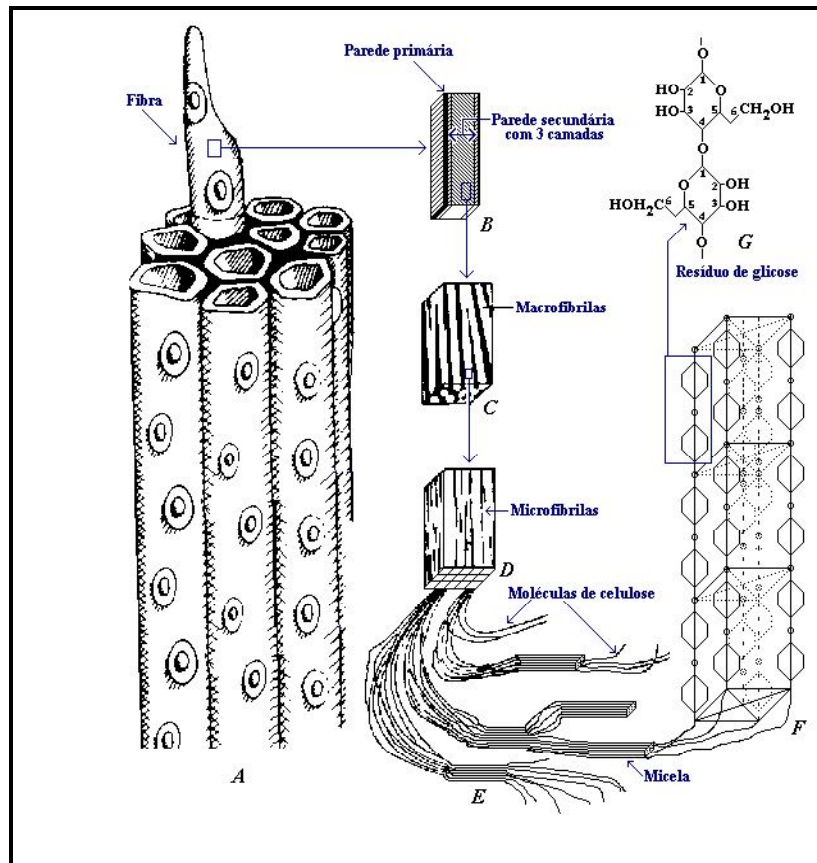
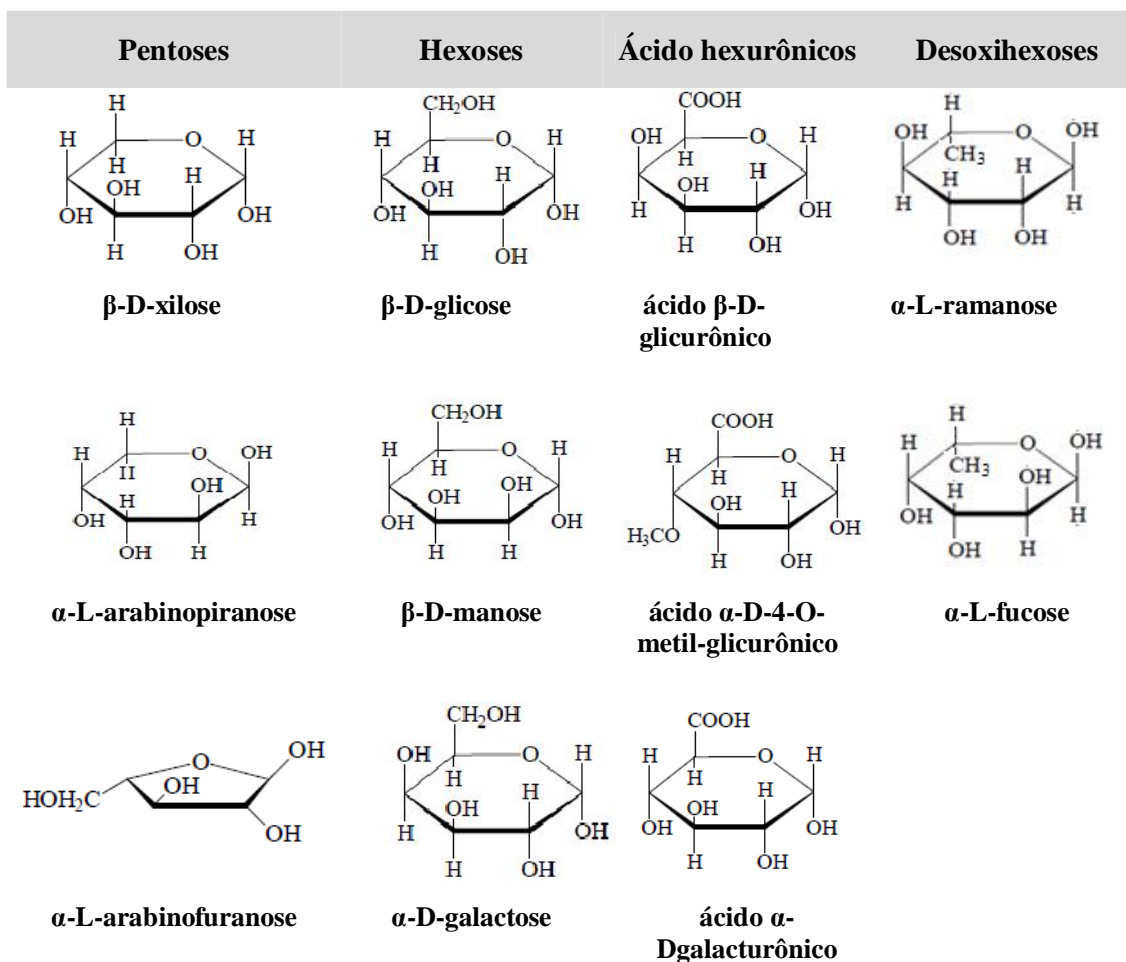


Figura 6 - Estrutura da parede celular (34-adaptado).

### 2.2.2.2 Hemiceluloses

O termo hemiceluloses, utilizado para designar uma grande variedade de polissacarídeos, foi proposto em 1891 por E. Schulze baseado na crença de que as hemiceluloses eram precursoras da celulose. Atualmente, utiliza-se este termo (ou polioses) para designar uma mistura de polímeros de açúcar de baixa massa molar comparada com as cadeias celulósicas.

As hemiceluloses diferem da celulose em relação à composição química, uma vez que na celulose apenas unidades de glicose são utilizadas para a formação do polímero, enquanto nas hemiceluloses podem aparecer, em proporções variadas, os seguintes açúcares, como mostra a figura 7:  $\beta$ -D-xilose,  $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-glicose,  $\alpha$ -L-arabinose,  $\alpha$ -D-galactose, ácido  $\beta$ -D-glicurônico, ácido  $\beta$ -D-galacturônico, e ácido  $\alpha$ -D-4-O-metilglicurônico,  $\alpha$ -L-ramanose e  $\alpha$ -L-fucose.



**Figura 7** - Estruturas dos açúcares componentes das hemiceluloses (39-adaptado).

Nas hemiceluloses algumas unidades de açúcar possuem apenas cinco átomos de carbono e são denominadas pentoses, enquanto outras, as hexoses, possuem seis átomos de carbono. Os polímeros formados pela condensação de pentoses são chamados pentosanas, e os formados por hexoses, hexosanas. As hemiceluloses não são, portanto, um composto químico definido, mas sim uma classe de compostos poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada um destes componentes propriedades peculiares (34).

Há grandes diversificações na formação de cadeias poliméricas que podem ser classificadas como homopolimérica (unidades de um mesmo tipo de açúcar) e heteropolimérica (unidades diferentes de açúcar). No bagaço de cana, a principal hemicelulose presente é a xilose e que pode formar as xilanas (homopolímeros) e as arabinoxilanas (heteropolímeros) (31).

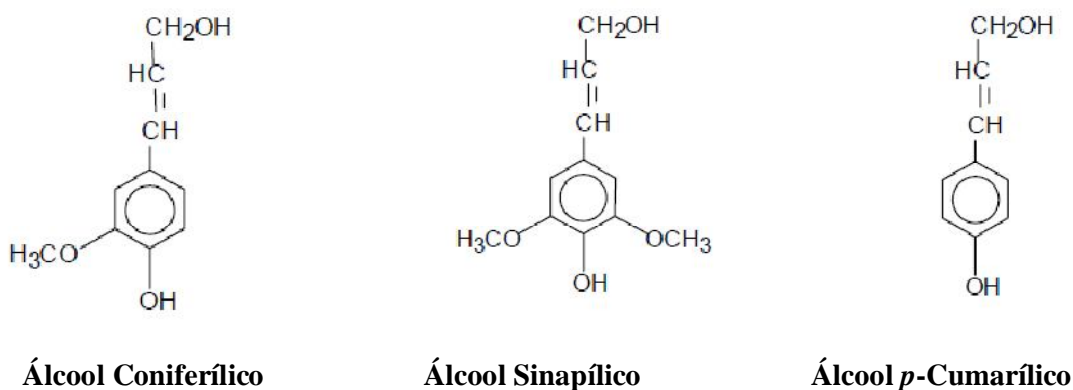
Além das diferenças citadas, ressalta-se que as hemiceluloses não apresentam regiões cristalinas, são atacadas rapidamente por ácido mineral diluído e à quente e são solúveis em meio alcalino, o que não acontece com a celulose.

Estas macromoléculas podem representar de 20 a 35 % da massa seca da biomassa e exercem, dentre outras funções, a de atuar como interface ou agente de ligação entre as moléculas de celulose e de lignina. Essa interface é dada por formação de moléculas emaranhadas e com grandes números de pontes de hidrogênio formadas, ausentando-se de ligações covalentes entre os constituintes nos modelos propostos. Essas complexidades estruturais e macromoleculares dificultam uma separação seletiva para quantificação dos diversos tipos de cadeias poliméricas que compõem o tecido vegetal (34).

### **2.2.2.3 Ligninas**

Após a celulose, as ligninas são as substâncias orgânicas naturais mais abundantes e a maior fonte de carbonos aromáticos. Além de agir como material de incrustação, a lignina desempenha múltiplos papéis essenciais para a planta. Pelo fato de promover a impermeabilização das paredes celulares, a lignina permite um eficiente transporte de água pelos tecidos vegetais. Adicionalmente, confere rigidez e protege o vegetal contra ataque de microorganismos. É uma substância que vai sendo incorporada durante o crescimento do vegetal, sendo composta basicamente de unidades fenilpropano formando uma

macromolécula tridimensional e amorfa, representando de 20 a 30% da massa total do material lignocelulósico (31,34). Pode ser considerada como um material macromolecular amorfo formado pela polimerização desidrogenativa de três álcoois precursores: álcool *p*-cumarílico(I), álcool coniferílico(II) e álcool sinapílico(III), apresentados na figura 8. O processo de biossíntese da lignina leva a um crescimento aleatório de uma macromolécula com diferentes tipos de ligações entre as unidades monoméricas, principalmente do tipo éter e carbono-carbono.



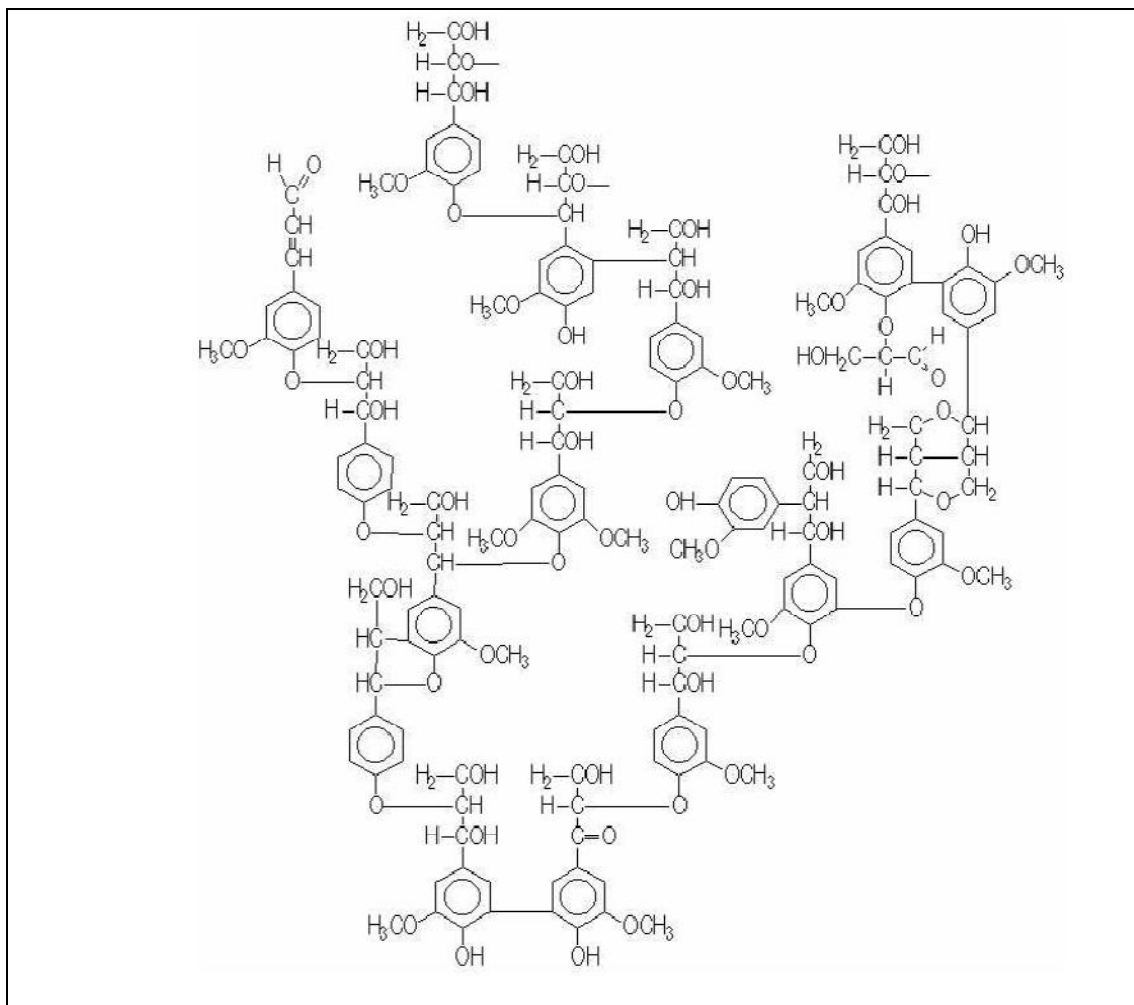
**Figura 8** – Precursores básicos na formação da molécula de lignina

As ligninas não podem ser consideradas uma substância única e sim uma classe de substâncias similares, pois as ligninas não são a mesma em todas as espécies. As denominadas ligninas G possuem como precursor majoritário o álcool coniferílico, estão presentes na maioria das madeiras de coníferas (gimnospermas). As ligninas guaiacila-siringila (GS) têm como precursores os álcoois sinapílico e coniferílico, estão presentes em madeiras de folhosas (angiospermas). Possuem quantidades aproximadas de unidades guaiacila e siringila. As ligninas (HGS) são características de plantas anuais e gramíneas, apresentando maior quantidade de unidades *p*-hidroxifenila do que a encontrada em madeiras de coníferas ou folhosas, mas sempre em proporções menores do que as outras unidades (31). As unidades monoméricas da lignina se encontram unidas por diferentes tipos de ligações. A composição e a estrutura da lignina variam dependendo da região de cultivo do vegetal, espécie, parte e idade da planta.

O primeiro modelo estrutural de lignina foi proposto por Freudenberg para a lignina coníferas (31). Este modelo foi baseado no conceito de polimerização desidrogenativa e satisfazia todos os dados analíticos disponíveis na época. Baseados na distribuição de unidades monoméricas e ligações entre elas, Adler e Freudenberg construíram esquemas



estruturais para a lignina de madeira do tipo abeto e Nimz construiu para lignina de madeira de faia. A figura 9 representa o esquema descrito por Adler (35) e a figura 10, o modelo descrito por Nimz. A estrutura da lignina pode ser representada por modelos, como os mostrados a seguir, devem ser vistos apenas como veículos de ilustração dos tipos e modos de ligação dos elementos estruturais.



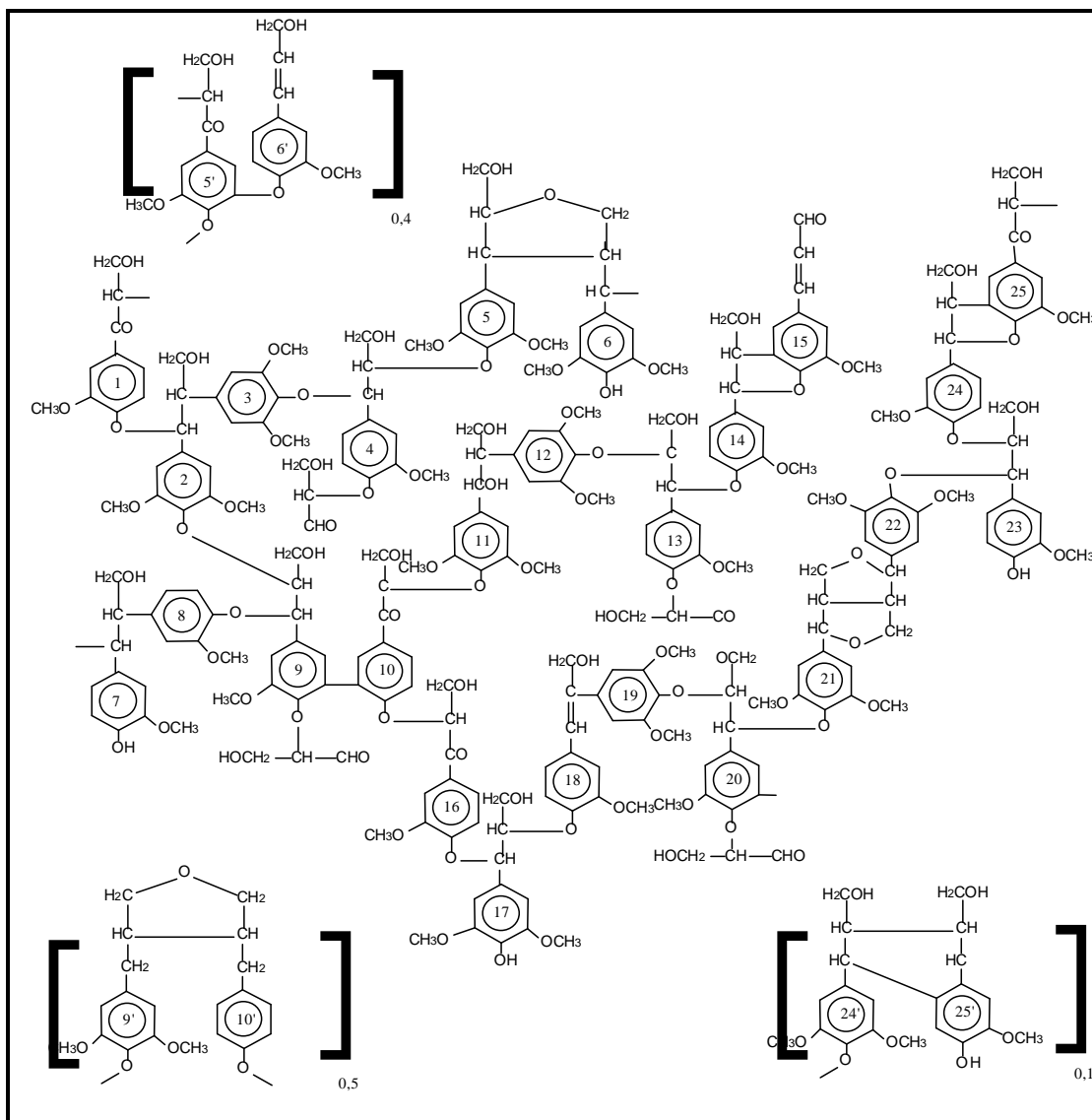
**Figura 9** - Esquema estrutural da lignina de madeira mole, proposto por Adler compreendendo 16 unidades fenilpropânicas (35).

Embora não esteja indicado no modelo estrutural, há evidências de que a lignina está ocasionalmente ligada aos polissacarídeos, principalmente através de unidades de arabinose, xilose e galactose.

A distribuição dos grupos funcionais existentes na lignina pode variar de acordo com a região morfológica da planta, com a espécie da planta e com o método de isolamento, já que a lignina precisa ser fragmentada para que possa ser retirada da planta e, dependendo dos

reagentes utilizados no processo de isolamento, podem ser gerados diferentes tipos de grupos funcionais.

A lignina de bagaço de cana-de-açúcar apresenta, em seus extremos, unidades de ácido p-cumárico que estão ligados a lignina através de ligações éster. Este tipo de ligação pode ser facilmente rompido, gerando, então, como um dos produtos de degradação desta lignina, o ácido p-cumárico (36).



**Figura 10** - Esquema estrutural da lignina de folhosas (31).

### 2.2.3 Biorrefinaria: contribuições e perspectivas

Embora recentes descobertas para explorações de novas reservas de petróleo como no atual cenário brasileiro após a descoberta da camada pré-sal na bacia de Santos, buscas de fontes alternativas energéticas para a substituição parcial ou mesmo integral do petróleo vêm dominando as discussões e as estratégias de planejamento político, tecnológico e econômico mundial. Porém, interesses de governos, instituições e pesquisadores não se restringem apenas ao álcool combustível, mas tende a se estender ao etanol grau químico, além de outros produtos, revitalizando assim o conceito da alcoolquímica.

O Brasil, país tropical que apresenta uma agricultura extensa e diversificada com grandes áreas agriculturáveis, como a cana-de-açúcar, grãos e outros, torna-se grande fornecedor de matérias-primas renováveis. Naturalmente, é provável que o avanço da alcoolquímica no Brasil se dê, inicialmente, com a cana-de-açúcar, resultado da tecnologia de fabricação do álcool existente e a intensa busca de tecnologia do álcool de segunda geração. Além de ser renovável, o cultivo da cana-de-açúcar para a fabricação de álcool, substituinte da gasolina, tem outra importante consequência que é a redução das emissões de gases de efeito estufa (principalmente CO<sub>2</sub>). Sendo a cana-de-açúcar uma planta de metabolismo fotossintético C<sub>4</sub>, é considerada altamente eficiente na conversão de energia radiante em energia química (37).

Embora se considere o setor sucroalcooleiro sustentável, ainda há a necessidade de transformá-lo em referência de desenvolvimento limpo. Entretanto, se faz necessária a substituição de insumos utilizados na lavoura e no processo industrial (fertilizantes, calcário, ácido sulfúrico e outros) por fontes alternativas e com o melhor aproveitamento de resíduos industriais como a vinhaça e o bagaço de cana (38).

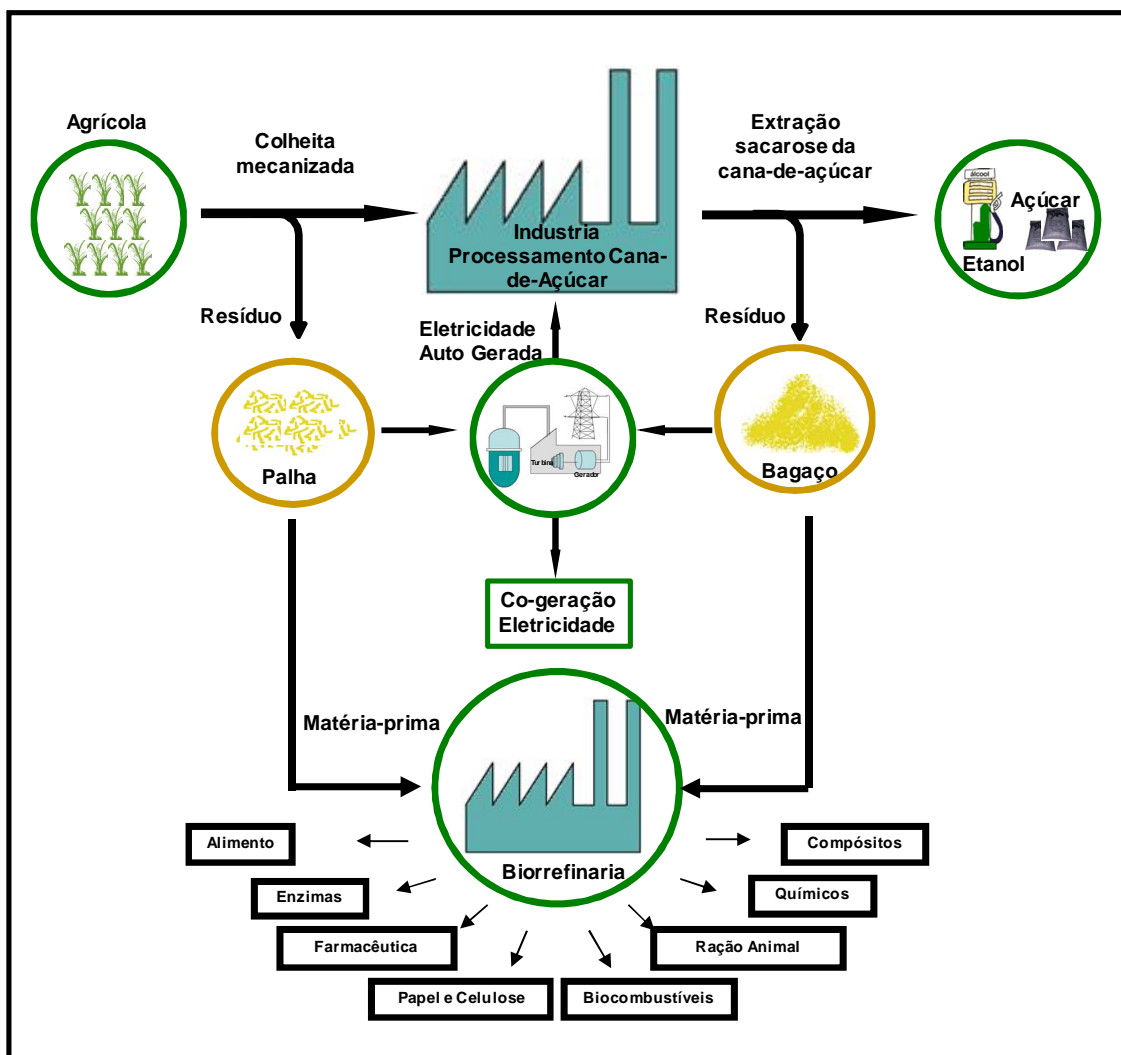
Como princípios da clássica refinaria, o emprego do bagaço de cana-de-açúcar abrangendo o fracionamento desse material lignocelulósico visa à liberação e separação de seus constituintes para posteriores tratamentos e são uma das motivações principais da biorrefinaria.

A possibilidade de conversão da biomassa (bagaço e palha de cana-de-açúcar, palha de cereais, madeiras, etc.) para uma variedade de produtos de maior valor agregado (energia, biomateriais e produtos químicos) contribuirá para o melhor balanço energético e a sustentabilidade de desenvolvimento econômico (39). Logo, a estratégia é a busca de desenvolvimento tecnológico na fabricação de produtos idênticos aos produzidos na indústria

petroquímica, ou desenvolver e produzir produtos semelhantes que possam substituir os produtos petroquímicos a partir de biomassa vegetal.

Em particular para o setor sucroalcooleiro, a biorrefinaria começa na lavoura, com a colheita da produção agrícola. As colheitadeiras mecanizadas separam e transportam apenas partes específicas da planta (colmos), deixando na lavoura grande quantidade da biomassa produzida (palha e ponteiros). Após o processamento da cana já nas unidades industriais, gera-se o bagaço de cana, material fibroso lignocelulósico, sendo um dos principais subprodutos da agroindústria, como proposto na Figura 11.

Considerando-se as etapas de fracionamento da biomassa, a contribuição do setor de fabricação de polpa celulósica e papel deve ser vista como uma possível fornecedora de tecnologia de processo e equipamentos, sendo que tradicionalmente ambas operam com biomassa vegetal (40).

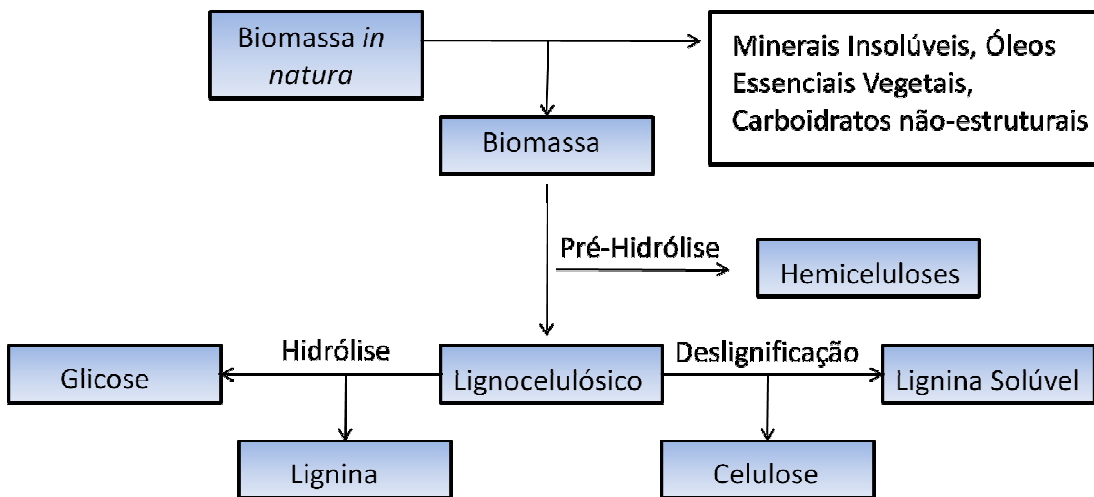


**Figura 11** - Sistema integrado de uma unidade sucroalcooleira com uma biorrefinaria.

Especialistas em refinaria de biomassa acreditam que as futuras tecnologias para a biorrefinaria constituirão a indústria-chave para o presente século, promovendo o que se pode designar como uma nova revolução industrial, tamanha é a importância de que se reveste em termos de tecnologia e dos seus efeitos sobre o atual paradigma industrial, tão dependente da matriz energética dominada pelo petróleo e seus derivados.

### 2.2.3.1 Biorrefinaria como potencial de agregar valores

A utilização de resíduos industriais, florestais, entre outros mais complexos como resíduos municipais, para matéria-prima na fabricação de inúmeros produtos, passam a ser indispensáveis para uma política econômica sustentável. Assim, a produção de derivados a partir destas matérias-primas, em especial a biomassa lignocelulósica, envolve tanto a transformação destes componentes, sem prévia separação, compreendendo, por exemplo, sacarificação, quanto à utilização de seus componentes principais após a realização de pré-tratamentos (41). Na figura 12, encontra-se um esquema simplificado da separação dos componentes físicos e químicos.



**Figura 12** - Esquema simplificado de separação dos componentes de biomassa.

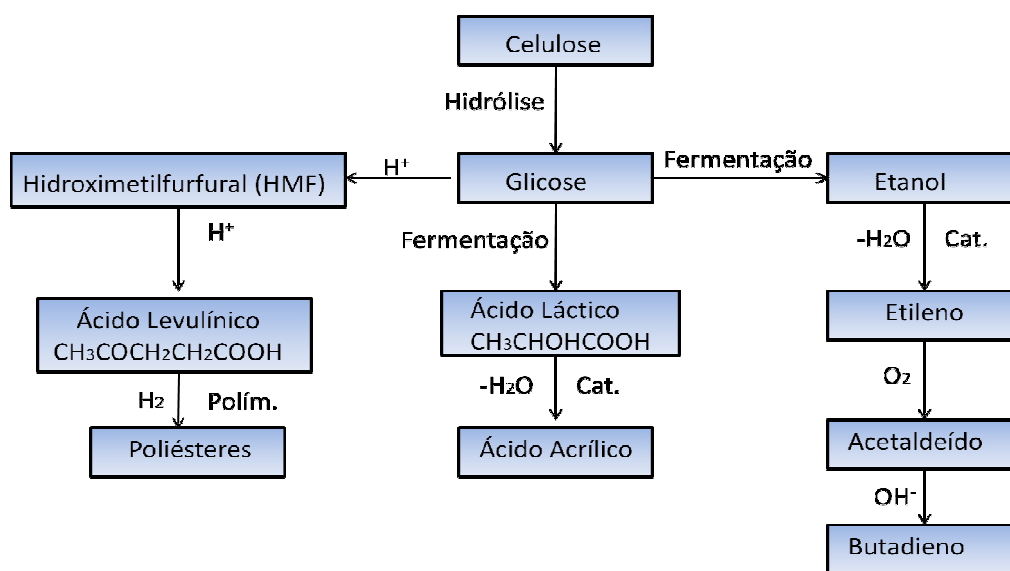
O desenvolvimento da biorrefinaria contempla desde a produção de produtos similares ao já obtidos por processos convencionais como produtos mais complexos na forma de obtenção e aplicação. Diversos produtos como o etanol, biodiesel, glicerol, lipídios, óleos,

ácido cítrico, ácido láctico, ácido acético, metanol, isopropanol, vitaminas, açúcares e proteína poderiam ser produzidos para diversos segmentos industriais como o de alimentos, cosmético, farmacêutico entre outros (39).

Logo, a viabilidade de separação com altos rendimentos junto à obtenção dos constituintes com alto teor de pureza dado pelo caráter seletivo de reação de pré-tratamentos da biomassa se faz necessária para as posteriores etapas de transformação.

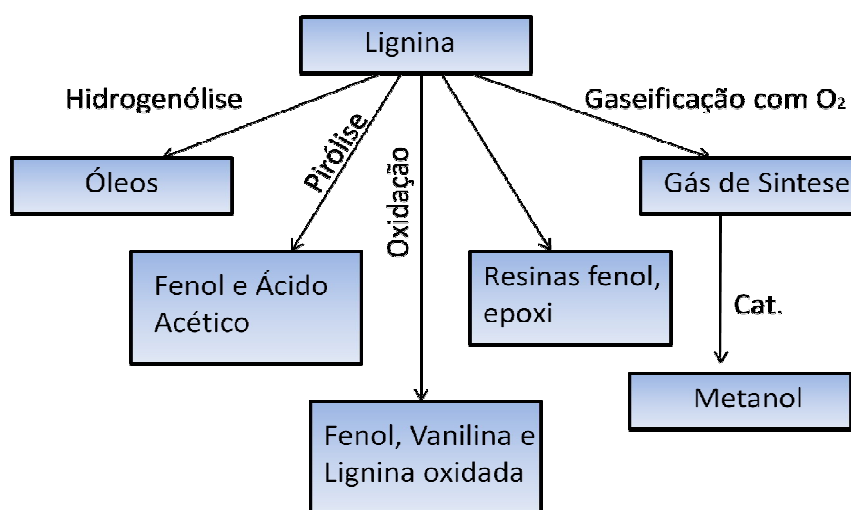
Para cavacos de madeira (resíduos da indústria de papel e celulose) e o bagaço de cana-de-açúcar (resíduo de usina de açúcar e álcool) o constituinte majoritário da biomassa, a celulose, já é utilizado na produção de polpas celulósicas e na obtenção de fibras naturais. Já para as etapas de transformações da celulose em insumos químicos tem-se, como uns dos diversos precursores, a glicose obtida através da hidrólise. A glicose pode ser transformada em etanol pelo processo convencional de fermentação etanólica e, posteriormente, transformada em etileno, propileno, butadieno e ácido acrílico. Através de outros processos fermentativos pode-se ainda obter butanol, isopropanol, glicerol, acetona, ácido acético e outros (41).

No processo de hidrólise da celulose com ácidos diluídos pode-se favorecer a reação para obter o hidroximetilfurfural (HMF) que pode ser clivado em ácido levulínico e ácido fórmico. O ácido levulínico pode ser um interessante insumo para poliésteres (41). A figura 13 ilustra algumas possíveis transformações, empregando a celulose como matéria-prima e a glicose como precursora na obtenção de produtos de maior valor agregado.



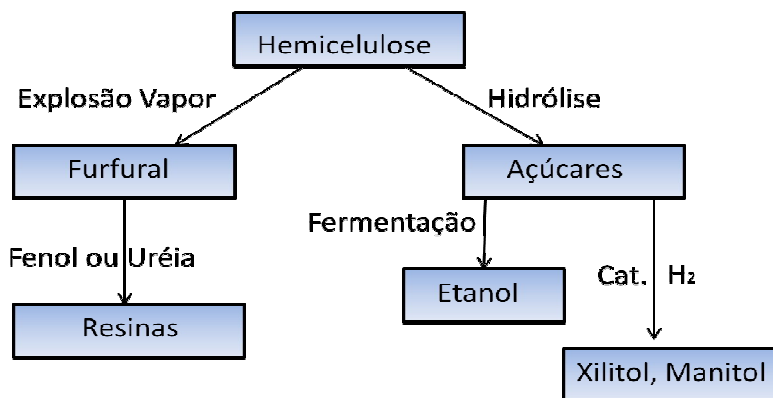
**Figura 13** - Transformações a partir da celulose para diversos produtos (41).

As ligninas, o segundo constituinte majoritário da biomassa, são mais hidrofóbicas e podem ser transformadas em óleos através da hidrogenólise (42). Com maior interesse para as indústrias químicas produtos como fenol e ácido acético podem ser obtidos pelo processo pirolítico (43). Para o processo oxidativos há a formação de produtos também como fenol, vanilina e ligninas oxidadas (44). Uma vasta aplicação também para as ligninas incluem a produção de resinas fenol-formaldeído e também resinas epoxi (45). A figura 14 mostra alguns produtos obtidos da lignina.



**Figura 14** - Lignina como matéria-prima para diversos produtos (42,44,45).

Para maior aproveitamento das hemiceluloses, alguns processos de conversão podem ser adotados como o processo de pré-hidrólise em condições suaves que hidrolisa as hemiceluloses em açúcares (pentoses) para a fermentação etanólica. A separação das hemiceluloses através do processo físico de explosão a vapor leva à produção principal de furfural que forma resinas com fenol e uréia, podendo também ser hidrolisados para ácido maleico (46). Pode-se ainda produzir, por hidrogenação catalítica, xilitol a partir da xilose (47), manitol a partir de manose (48) e um grande número de outros produtos. A figura 15 demonstra alguns produtos obtidos a partir das hemiceluloses.



**Figura 15** - O emprego das hemiceluloses para diversos produtos (46,47,48).

As investigações de pré-tratamentos de biomassa apresentam-se amplamente desenvolvidas. Logo, a necessidade dos produtos a serem obtidos é que direcionará o mecanismo reacional a ser empregado para o melhor aproveitamento da matéria-prima.

### 2.2.3.2 Pré-tratamentos para separação dos componentes majoritários da biomassa

As madeiras, o bagaço de cana-de-açúcar, assim como outros materiais lignocelulósicos são matérias-primas formadas de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante. A celulose compactada e complexada na matriz juntamente com a lignina e as hemiceluloses apresenta-se altamente ordenada e cristalina com regiões amorfas (31). Obviamente que a redução da cristalinidade da celulose e a remoção da lignina e das hemiceluloses são importantes objetivos para uma separação seletiva dos constituintes majoritários da biomassa.

Logo, em termos gerais, os processos de pré-tratamentos são empregados para desorganizar a estrutura lignocelulósica (celulose, hemiceluloses e lignina) do vegetal e posteriormente, a separação seletivamente de seus constituintes.

Diversos métodos de pré-tratamentos do material lignocelulósico vêm sendo discutidos amplamente na literatura. Dos muitos métodos de pré-tratamentos, alguns têm demonstrado ser eficientes na separação exclusiva das ligninas, largamente empregado nas indústrias de papel e celulose. Outros métodos objetivam a remoção exclusiva dos complexos de carboidratos e outros a própria estrutura de celulose. Esses pré-tratamentos são geralmente



classificados como pré-tratamento físico, pré-tratamento químico e pré-tratamento biológico (49).

Dentre os vários métodos de pré-tratamentos, os processos químicos têm sido extensivamente utilizados para a remoção da lignina da matriz lignocelulósica e para a desorganização da estrutura cristalina da celulose. Tradicionalmente, a indústria de papel emprega a deslignificação química para a produção de seus produtos derivados da polpa celulósica. Dentre os vários métodos, os processos químicos de polpação que empregam reagentes inorgânicos são os processos Soda, processo Kraft e processo Sulfito. Os processos organossolve utilizam solventes orgânicos geralmente associados com água (50). O processo organossolve etanol/água tem se mostrado promissor pela alta eficiência, sistema simples de recuperação de solvente e da fração de lignina extraída, com potencial para diversas aplicações industriais (45). O pré-tratamento ácido do material lignocelulósico tem sido amplamente empregado para a remoção da fração de hemicelulose (51).

### **2.2.3.3 Processo de pré-hidrólise como precursor de separação**

O processo de pré-hidrólise é classificado como um dos métodos de pré-tratamento químico do material lignocelulósico. A pré-hidrólise é uma etapa precursora de fracionamento dos constituintes químicos, objetivando a remoção da fração de hemiceluloses (xilose, arabinose e outros açúcares) favorecendo a abertura física da estrutura celular (51).

O processo de pré-hidrólise com o emprego de ácidos diluídos apresenta duas categorias. O pré-tratamento com ácido diluído e a altas temperaturas (superior a 160°C) é comumente empregado sob o sistema de fluxo contínuo e a razão sólido/líquido do meio reacional em torno de 5-10%, (m/m). O pré-tratamento com ácido diluído e a baixas temperaturas (inferior a 160°C) é normalmente empregado para processo de batelada e a razão sólido/líquido do meio reacional de 10-40% (m/m) (52).

As condições reacionais no processo de pré-hidrólise são normalmente brandas para apenas hidrolisar a fração de hemiceluloses para seus açúcares (xilose, arabinose e outros) e não as demais frações como celulose amorfa e cristalina e a lignina.

A redução da cristalinidade da celulose e a remoção da lignina e hemiceluloses são importantes objetivos para pré-tratamentos que visem o processamento posterior da celulose.

### 2.2.3.4 Deslignificação da biomassa

A lignina presente na complexa estrutura celular do vegetal lignocelulósico atua como agente ligante. Para a separação celular é necessário despende certa quantidade de energia. Assim, o processo de deslignificação (remoção da lignina) pode ser definido como sendo processos de separação das fibras pela utilização de energia química e/ou mecânica. (31).

Dentre os diversos processos de polpação, uma variável importante é o rendimento de polpa produzida. Este rendimento varia principalmente em função do teor de lignina residual presente na polpa, sendo que rendimentos mais baixos estão normalmente associados a altos teores de celulose, por implicar em uma maior remoção de lignina. Assim, é possível realizar polpação até mesmo sem que haja remoção significativa de lignina, como ocorre com as polpas mecânicas (53). A tabela 2 apresenta o rendimento de polpa obtida por diferentes processos, o que implica, entretanto, na obtenção de diferentes produtos.

**Tabela 2** - Classificação dos processos de polpação com base no rendimento de polpa (53).

<b>Processo</b>	<b>Rendimento sobre madeira (%)</b>
Mecânico	95 – 98
Termomecânico e quimimecânico	85 – 95
Semiquímico	65 – 85
Químico de alto rendimento	50 – 65
Químico	40 – 50
Químico para polpa solúvel	30 - 40

Para o processo de polpação mecânica normalmente emprega-se madeira, sendo que o conceito desse processo baseia-se na ação mecânica de cisalhamento, em presença de água, em desfibradores. O processo opera a temperaturas elevadas (150°C-190°C), resultando na plasticização da lignina e o desfibramento do material. Esse processo resulta em alto rendimento e mantém igual o teor de celulose da matéria-prima. (50).

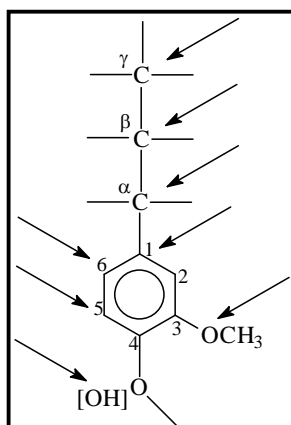
Nos processos de polpação química obtêm-se rendimentos baixos devido a uma grande extração de lignina e de hemiceluloses produzindo derivados solúveis no licor de cozimento. Os reagentes químicos não só degradam as hemiceluloses e a lignina, mas também

servem como solvente para produtos desta decomposição. Dessa forma, se obtém uma polpa com um teor de celulose que vai depender do tipo e da quantidade de reagente utilizado e também das condições de temperatura e pressão do meio reacional.

No processo de polpação soda, a lignina e as hemiceluloses são atacadas em grande extensão e são solubilizadas no licor de cozimento. Dependendo das condições de processo, quase toda a lignina e hemiceluloses presentes são removidas, o que leva a rendimentos da ordem de 40 a 60% (31).

A polpação Kraft utiliza uma solução composta de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio como licor de cozimento e opera a temperaturas altas (160 – 170°C) com um tempo reduzido de cozimento (31). A remoção das ligninas e das hemiceluloses são em grande extensão obtendo-se rendimentos na ordem de 50%.

No processo organossolve é utilizado um solvente orgânico, geralmente associado com água e em muitos casos com um catalisador ácido. A água age como um nucleófilo e reage com os centros ativados pelo catalisador na protolignina. O solvente orgânico que normalmente é utilizado em frações superiores a 50% age na solubilização da lignina e na impregnação do tecido vegetal. Juntamente com o ataque nuclefílico da água, ocorrem reações solvolíticas, o que facilita a fragmentação da molécula de lignina e o transporte dos fragmentos produzidos para a solução de cozimento. As diferentes reações na lignina podem ocorrer na cadeia propânica, nos átomos de carbono do anel aromático, no grupo metoxila e com menor frequência nas hidroxilas fenólicas, conforme mostra a figura 16 (35).



**Figura 16** - Sítios principais de reação em unidades fenilpropânicas (35).

Quanto às polpas obtidas, geralmente são conseguidos rendimentos superiores àqueles obtidos nos processos convencionais, considerando-se um mesmo teor de lignina residual.

(50). Algumas vantagens tecnológicas do processo organossolve em relação aos demais merecem destaque, como o baixo investimento necessário à implantação de uma planta industrial, a facilidade de recuperação do solvente utilizado e das hemiceluloses e lignina extraídas e, finalmente, a facilidade de adequação de etapas de branqueamento com a utilização de reagentes não clorados.

Embora a produção industrial de polpa celulósica a partir do processo organossolve não esteja implantada, este se tem mostrado promissor pela alta eficiência na remoção da lignina e das hemiceluloses, ser um sistema simples e favorável na recuperação de solvente. O Brasil, por ser um dos maiores produtores mundial de etanol, torna o processo organossolve etanol/água ainda mais interessante do ponto de vista econômico e ambiental.

#### **2.2.3.5 Branqueamento da polpa celulósica**

O branqueamento (alveamento) é o tratamento físico-químico, geralmente realizado em mais de uma etapa, que tem por finalidade promover a remoção da lignina residual, ainda presente na polpa celulósica após a polpação, agregando maior alvura do produto final, pela ação de agentes oxidantes tais como cloro, hipoclorito de sódio ou cálcio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, ou agentes redutores tal como hidrosulfito de zinco, muito usado para alvejar a pasta mecânica, degradando-a, produzindo desta forma substâncias facilmente solúveis em solução de NaOH (50). A branqueabilidade é determinada pelo número de cloro ou pelo número de permanganato que se faz necessário para determinar a facilidade de remoção da lignina residual pelo processo de branqueamento.

Os processos de polpação e branqueamento viabilizam o isolamento das fibras (ricas em celulose) da biomassa vegetal.

#### **2.2.3.6 Hidrólise química da celulose**

Para a conversão da celulose e das hemiceluloses em seus açúcares constituintes podem ser empregados dois mecanismos hidrolíticos: a hidrólise enzimática e a hidrólise química. O presente tópico desenvolve o emprego químico para a hidrólise da celulose.

As cadeias poliméricas de celulose podem ser degradadas pelo processo de hidrólise química sob diversas condições e apresentando resistência ou não na reação. Normalmente, esta deterioração é acompanhada por uma modificação química da molécula de celulose, bem como um aumento no poder de redução e o desenvolvimento de grupos reativos ao longo da cadeia polimérica. A estrutura microcristalina caracteriza a resistência e boa estabilidade à cadeia celulósica. Já a celulose amorfa é intermediária ao ataque químico. Logo, a mais comum manifestação desta deterioração é por decréscimo no grau de polimerização. A hemicelulose hidrolisa quase instantaneamente devido a sua estrutura ser ramificada e formada por cadeias mais curtas do que a celulose. (54, 55 e 56).

A hidrólise ácida de biomassa lignocelulósica é conhecida desde 1819 (57). Os exemplos são o processo modificado de Bergius (40% HCl) operado durante a Segunda Guerra Mundial na Alemanha e os processos mais recentemente modificados de Scholler (0,4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) realizados na União Soviética, no Japão e no Brasil (58).

Os processos de hidrólise ácida de material lignocelulósico se dividem em dois principais grupos: processos que utilizam ácidos concentrados e processos que utilizam ácidos diluídos. Nestas condições podem-se empregar distintos ácidos incluindo o ácido sulfuroso, sulfúrico, clorídrico, fluorídrico, fosfórico, nítrico e fórmico (54). Os produtos das reações químicas hidrolíticas dos materiais lignocelulósicos produzem dentre outros: hexoses, tais como glicose, galactose e manose; pentoses, tais como xilose e arabinose; lignina; furfural; 5-hidroximetil furfural; ácido acético e metanol dentre outros, em proporções variáveis em função da matéria-prima processada (55).

Os processos que envolvem ácidos concentrados são operados em baixas temperaturas e produzem elevados rendimentos de hidrólise, cerca de 90% do rendimento teórico de glicose, porém as grandes quantidades de ácidos usados causam problemas associados com a corrosão do equipamento e recuperação e/ou neutralização do ácido empregado. Entretanto, estes processos atraíram novos interesses devido a novos métodos econômicos para a recuperação dos ácidos, conforme proposto por diferentes grupos (59).

A vantagem principal da hidrólise por ácido diluído é o menor consumo de ácido. Entretanto, altas temperaturas são requeridas para a obtenção de taxas de conversão aceitáveis. Adicionalmente, as altas temperaturas empregadas aumentam também as taxas da decomposição dos açúcares liberados de hemiceluloses e de corrosão dos equipamentos (59). Os produtos da degradação do açúcar podem também causar a inibição no estágio subsequente da fermentação (60). O rendimento máximo da glicose é obtido com o uso de

temperatura elevada e baixo tempo de residência, mas mesmo nestas situações, o rendimento de glicose situa-se entre 50% e 60% do valor teórico (61).

Processos em dois estágios foram desenvolvidos para diminuir a degradação dos açúcares hidrolisados. Em um primeiro estágio, realizado em condições mais brandas, ocorrem as reações de hidrólise das hemiceluloses, que são retiradas do meio reacional antes do início do segundo estágio, o qual ocorre em condições mais severas para efetivar a hidrólise da celulose. Este procedimento associa rendimentos de glicose na faixa de 50% e dos demais açúcares na faixa de 70 a 98%, com minimização da produção de furfural, hidroximetilfurfural e de outros produtos da degradação (62).

Nos Estados Unidos, a empresa BCI está comercializando tecnologia baseada em processo de hidrólise com ácido diluído em dois estágios. Na primeira etapa, as hemiceluloses são hidrolisadas em temperaturas de 170 a 190°C, e na segunda etapa a celulose é hidrolisada a temperaturas de 200 a 230°C (63).

No entanto, ambos os processos citados acima apresentam um problema em comum. A operação de sacarificação se dá sem a deslignificação, criando um problema adicional no gerenciamento de etapas posteriores tais como de separação e recuperação.

Assim, trabalhos realizados no sentido de obter-se um processo contínuo de hidrólise ácida que provesses a deslignificação e a sacarificação simultâneas do material lignocelulósico são objetivos de estudos tanto a nível acadêmico quanto industrial. Como exemplo de trabalho na área acadêmica destaca-se o trabalho de Paszner e colaboradores que patentearam o processo que utiliza acetona-água como solvente, operando entre 180 a 200 °C, empregando 0,05 a 0,25 % em massa de ácidos minerais como catalisadores (64). Como prática industrial destaque deve ser dado aos trabalhos da Dedini S/A que desenvolveram o processo organossolve de sacarificação empregando mistura etanol-água e ácido sulfúrico no intervalo de concentração de 0,01 a 0,1N, operando entre 180 a 190 °C (65).

Apesar de tais processos reportarem elevados graus de recuperação de lignina e conversão de açúcares, tal desempenho não foi quantitativamente registrado, sendo que execuções do mesmo em escala laboratorial demonstraram amplas possibilidades de melhoramentos.



### 3 OBJETIVOS

Com as inúmeras discussões sobre a preservação do meio ambiente, desenvolvimento sustentável e os desafios para o emprego de novas fontes energéticas, este estudo contempla o aproveitamento do resíduo industrial da cana-de-açúcar (bagaço de cana-de-açúcar) como matéria-prima para a biorrefinaria e suas contribuições para um desenvolvimento sustentável.

A primeira fase desta investigação tem como objetivo avaliar a viabilidade do fracionamento dos constituintes físicos e químicos do bagaço de cana-de-açúcar enfatizando a biorrefinaria. As etapas de pré-tratamentos objetivam-se para desagregar a estrutura física e química do vegetal para conseqüentemente uma separação mais seletiva destes principais constituintes químicos. As análises de rendimento de processos em conjunto com composição química dos materiais obtidos serão destacadas. A avaliação em termos de etapas de pré-tratamentos, rendimentos de processos, seletividade reacional bem como produtos e resíduos obtidos torna-se necessário para determinar a viabilidade do sistema empregado.

Posterior às etapas de pré-tratamentos, os materiais obtidos e os materiais na sua forma integral “in natura” foram submetidos ao processo de hidrólise ácida, com a finalidade de investigar o rendimento reacional de hidrólise. A hidrólise das cadeias poliméricas da celulose e as classes de poliooses obtendo-se os polissacarídeos precursores tornam-se evidentes nesta etapa. Análises dos constituintes hidrolisados tendem a distinguir o sistema reacional que favoreça a obter o maior teor de glicose no licor hidrolisado, embora possa ser o rendimento reacional de hidrólise desfavorável. De forma similar, foi considerada a análise de coprodutos obtidos do processo de hidrólise como o Hidroximetilfurfural (HMF) e o Furfural, pois apresentam grande influência inibitória no processo de fermentação etanólica. Esta investigação pode vir ilustrar uma tendência de que pré-tratamentos sejam interessantes para obtenção de produtos de hidrólise com menor teor de coprodutos inibitórios para a obtenção de etanol.

A etapa de obtenção da glicose a partir da hidrólise celulósica contribuirá para os estudos de etanol de segunda geração.

A terceira etapa é compilar os dados de obtenção dos materiais pelos processos de pré-tratamentos com os resultados obtidos pelo processo de hidrólise empregando estes materiais.



Assim, pode-se concluir a avaliação das vantagens e desvantagens de cada estudo mostrando uma tendência para o melhor aproveitamento da biomassa, em especial o bagaço de cana de açúcar.

## **4 PARTE EXPERIMENTAL**

### **BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR PARA A BIORREFINARIA**

#### **4.1 Preparo do bagaço de cana-de-açúcar**

Para o desenvolvimento desta primeira etapa do trabalho, o bagaço de cana-de-açúcar foi gentilmente cedido pela Usina Ipiranga, Unidade Matriz do Grupo Ipiranga, localizada na cidade de Descalvado, SP. O bagaço foi gerado na safra de 2007.

O bagaço recebido passou por um processo de extração em água aquecida a 80°C, sob agitação mecânica por 1 hora. Este procedimento serviu para eliminar extrativos solúveis em água bem como alguns compostos inorgânicos.

Com a finalidade de separação física entre a fibra e medula (desmedulamento), realizou-se o mecanismo anterior seguido por um peneiramento úmido e frio em peneira de 10 mesh. O bagaço integral, a fibra e a medula foram secos no ambiente. Este procedimento foi realizado a fim de separar a fração medula (células parenquimáticas) da fração fibra para investigar a influência das respectivas frações nas etapas de pré-tratamento. De forma comparativa, este procedimento apenas empregou o bagaço integral e a fibra fracionada, para concluir se houve ou não influência da fração medula neste estudo.

#### **4.2 Etapas de Biorrefinaria**

As metodologias adotadas para os processos de separação dos constituintes físicos e químicos do bagaço de cana-de-açúcar têm como objetivo a remoção seletiva em cada etapa. Posteriormente, uma avaliação sobre a influência destes constituintes no processo de hidrólise química da celulose será descrita.

#### 4.2.1 Processo de Pré-Hidrólise

A pré-hidrólise do bagaço integral e da fração fibra tem como objetivo a remoção parcial das hemiceluloses, conforme condições experimentais desenvolvidos por CARASCHI que adicionou aproximadamente 70 gramas de material (bagaço integral e fração fibra) em um reator de aço inoxidável de modelo Parr de 1 litro de capacidade junto com 840 mL de água destilada (66). Após uma rampa de aquecimento de aproximadamente 80 min. seguiu-se a reação por 60 minutos a uma temperatura de 160°C. Após o tempo reacional, foi realizado o resfriamento do reator com fluxo de água e a despressurização. O material residual foi posteriormente filtrado e lavado exaustivamente com água. Determinou-se o rendimento da pré-hidrólise (remoção de hemiceluloses) com base na massa do material pré-hidrolisado seco à massa do material inicial seco conforme a equação (1).

$$\% PH = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

%PH = rendimento de pré-hidrólise;

$m_1$  = massa (g) de material pré-hidrolisado seco.

$m_2$  = massa (g) de material inicial seco.

#### 4.2.2 Processo de Deslignificação – Etanol/Água

O processo de deslignificação organossolve etanol-água foi desenvolvido sob as condições experimentais já estudados por diversos pesquisadores (67).

Aproximadamente 70 gramas de material (bagaço integral e fração fibra) foram adicionadas em um reator modelo Parr de 1 litro de capacidade junto com 770 mL de uma mistura etanol/água (1:1 v/v).

Após um intervalo de aquecimento de aproximadamente 80 min. seguiu-se por um período de 150 minutos a uma temperatura de 190°C. A pressão reacional do sistema nas

condições de equilíbrio atingiu a faixa de 220-240 psi. Após o tempo reacional resfriou-se o reator com fluxo de água e, em seguida, houve a despressurização. O material residual passou por um desfibrador, adicionando cerca de 500 mL de etanol.

Posteriormente a polpa bruta obtida foi lavada com hidróxido de sódio 0,1% sob agitação mecânica por 5 minutos, em seguida filtrada com funil de Buncher. A lavagem foi repetida até a completa eliminação da lignina solubilizada.

Determinou-se o rendimento de polpação (remoção da lignina) com base na massa da polpa bruta seca obtida à massa do material inicial seco conforme a equação (2).

$$\%R = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

%R = rendimento de polpação;

$m_1$  = massa (g) de polpa bruta obtida.

$m_2$  = massa (g) de material inicial seco.

#### 4.2.3 Processo de Branqueamento

O processo de branqueamento foi realizado nas polpas organossolve etanol/água obtidas do bagaço integral, bagaço integral pré-hidrolisado, da fração fibra e fibra pré-hidrolisada através do processo clorito de sódio (66). Em um erlenmeyer de 2 L de capacidade foram colocados 20 g de polpa bruta (polpa marrom) em base seca 640 mL de água destilada, a mistura foi mantida sob agitação até a desintegração dos aglomerados. O erlenmeyer contendo a polpa desintegrada foi colocado num banho termostatizado a  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  e, após ser atingido o equilíbrio térmico, foram adicionados 2 mL de ácido acético glacial e 7,2 g de clorito de sódio. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante por 1 hora e logo após resfriado abaixo de  $10^\circ\text{C}$  em banho de gelo. Em seguida a mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado e lavada com água destilada até o filtrado sair incolor e com pH neutro. A lavagem foi encerrada com metanol técnico.

### 4.3 Caracterização das matérias primas

Todas as matérias primas obtidas (bagaço integral, fração fibra, bagaço integral pré-hidrolisado, fibra pré-hidrolisada, polpa de bagaço integral, polpa de fibra, polpa de bagaço pré-hidrolisado, polpa de fibra pré-hidrolisada, polpa de bagaço integral branqueado, polpa de fibra branqueada, polpa de bagaço integral pré-hidrolisado branqueado, polpa de fibra pré-hidrolisada branqueada) foram caracterizadas como se segue.

#### 4.3.1 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado em balança OHAUS modelo MB200. Para análise de cada fração, cerca de 1,0g (matéria prima obtida) foi colocado na balança que é aquecida a 106°C por cerca de 180 minutos. A balança fornece a porcentagem de perda de massa que é relativa ao teor de umidade da fração.

#### 4.3.2 Teor de cinzas

Os teores de cinzas das amostras obtidas foram determinados pelo teor de resíduos resultantes da queima completa do material conforme norma Tappi T211 om-02 modificada. Cerca de 1,0g de material foi adicionado em um cadinho de porcelana tarado e em seguida levado a uma mufla a temperatura de 525°C por um período de 4 horas. O cadinho foi resfriado em dessecador. Determinou-se o conteúdo de cinzas com base na massa do resíduo relativa à massa do material inicial seco, conforme a equação (3).

$$\%C = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

%C = teor de cinzas (em %);

$m_1$  = massa (g) de cinzas.

$m_2$  = massa (g) de material inicial seco.

#### 4.3.3 Teor de lignina Klason insolúvel em meio ácido

As determinações do teor de lignina Klason insolúvel para o bagaço integral e a fibra foram realizadas seguindo a norma Tappi T222 om-02 modificada. Pesou-se cerca de 1,0g de amostra seca (bagaço integral e fração fibra) triturada e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL com 15 mL de ácido sulfúrico 72% ( $d=1,6389$  g/mL).

Deixou-se esta reação com agitação por 2 horas. Após esse tempo, transferiu-se a mistura para um balão de 1,0 L, completou-se o volume até 0.56L com água destilada e aqueceu-se sob refluxo por 4 horas. Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em um funil de vidro sinterizado M (nº4), previamente tarado. Coletou-se o filtrado para análise posterior de lignina Klason solúvel. Secou-se o funil com a lignina insolúvel em estufa a  $105 + 5^\circ\text{C}$  por 24 horas. Resfriou-se em dessecador até obtenção de massa constante e pesou-se. A porcentagem de lignina Klason insolúvel foi determinada pela equação (4).

$$\% L = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

% L = teor percentual de lignina Klason insolúvel;

$m_1$  = massa (g) de lignina Klason insolúvel seca;

$m_2$  = massa (g) de material inicial seco.

As determinações do teor de lignina Klason insolúvel para polpas de celulose não branqueadas (polpas marrom) foram realizadas seguindo a norma Tappi T222 om-02 modificada. Pesou-se cerca de 2,0g de amostra seca triturada e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL com 40 mL de ácido sulfúrico 72% ( $d=1,6389$  g/mL). Deixou-se esta reação com agitação por 2 horas. Após esse tempo, transferiu-se a mistura para um balão de

2,0 L, completou-se o volume até 1.54L com água destilada e aqueceu-se sob refluxo por 4 horas. As etapas subsequentes são realizadas da mesma forma, obtendo a porcentagem de lignina Klason insolúvel também pela equação (4).

#### 4.3.4 Teor de lignina Klason solúvel em meio ácido

A determinação do teor de Lignina Klason Solúvel (68) foi analisada através da espectroscopia na região do ultravioleta da seguinte maneira: as soluções para as análises foram preparadas tomando o filtrado da etapa anterior e diluindo-o com água até concentração final de ácido sulfúrico de 0,05 mol/L.

Preparou-se uma solução de referência, a partir do ácido sulfúrico 72%, de concentração de 0,05 mol/L. Foram feitas medidas de absorvância do filtrado nos comprimentos de onda de 280 nm e 215 nm.

A concentração (g/L) de lignina Klason solúvel foi calculada pela seguinte expressão (5):

$$C(g/L) = \frac{4,53 \times A_{215} - A_{280}}{300} \quad (5)$$

Onde:

C (g/L) = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido.

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

A<sub>280</sub> = valor da absorvância a 280 nm.

Mediram-se os volumes dos filtrados e calculou-se, a partir dos dados de concentração de lignina solúvel, a massa de lignina Klason solúvel. A porcentagem de lignina Klason solúvel foi calculada de forma similar à lignina Klason insolúvel.

#### 4.3.5 Determinação do Número Kappa das polpas obtidas

O número Kappa expressa o teor de lignina residual e é definido como sendo o volume (mL) de uma solução de permanganato de potássio 0,1N consumido por um grama de polpa. A lignina residual nas polpas branqueadas foi determinada utilizando-se o texto-base ABTCP–IPT C5-1996. A polpa úmida (~2,0g seca) foi desagregada em 200mL de água com auxílio de um liquidificador. Transferiu-se a suspensão para um béquer de 1000mL enxaguando o copo do liquidificador com 150mL de água. Pipetou-se 50mL de  $\text{KMnO}_4$  0,1N e 50mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4N em um béquer de 250mL e adicionou-se esta mistura à suspensão de polpa sob agitação mecânica. Simultaneamente disparou-se o cronômetro e lavou-se o béquer com 50mL de água destilada, adicionando-se à mistura. Após exatamente 10 minutos, adicionou-se 10mL de KI 1N para interromper a reação. Titulou-se a mistura com solução padrão de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,2N utilizando amido como indicador.

Fez-se uma prova em branco utilizando-se as mesmas condições. O número Kappa foi calculado a partir das equações (6) e (7).

$$K = \frac{V_1 \times d}{m} \quad (6)$$

$$V_1 = \frac{(V_2 - V_3) \times N}{N_1} \quad (7)$$

Onde:

$V_1$  = volume de  $\text{KMnO}_4$  consumido na determinação (mL)

$V_2$  = volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumido na prova em branco (mL)

$V_3$  = volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumido na determinação (mL)

$N$  = normalidade da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$N_1$  = normalidade da solução de  $\text{KMnO}_4$

$d$  = é o fator de correção para diferentes consumos de  $\text{KMnO}_4$  (Tabela 3);

$m$  = massa de polpa seca (g)



**Tabela 3** - Fator de correção  $d$  em função do valor de  $V_I$ .

<b>V<sub>I</sub></b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
10	0,916	0,918	0,920	0,920	0,924	0,926	0,928	0,931	0,933	0,935
20	0,937	0,939	0,941	0,941	0,945	0,947	0,949	0,952	0,954	0,956
30	0,958	0,960	0,962	0,962	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977
40	0,979	0,981	0,983	0,983	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
50	1,000	1,002	1,004	1,004	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
60	1,022	1,024	1,026	1,026	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042
70	1,044	1,046	1,048	1,048	1,052	1,055	1,057	1,059	1,061	1,064
80	1,066	1,068	1,070	1,070	1,075	1,077	1,079	1,081	1,083	1,086

#### 4.3.6 Determinação de carboidratos e ácido orgânicos por CLAE

O filtrado produzido pelo método de lignina Klason insolúvel foi utilizado para a determinação do teor de holocelulose, celulose e hemiceluloses através de análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A solução contendo os hidrolisados é submetida à filtração em membrana SEP PAK C<sub>18</sub> (Waters) para separação da lignina solúvel e demais produtos de degradação.

Em seguida é analisada quanto aos teores de celobiose, glicose, xilose, arabionose, ácido acético e ácido fórmico por CLAE, num cromatógrafo líquido marca Shimadzu modelo CR 7A, acoplado com detector de índice de refração modelo R10-6A, detector de UV/VIS modelo SPD-10A, usando uma coluna Aminex HPX 87 H (300 x 7,8mm BIO-RAD). A fase móvel foi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005mol.L<sup>-1</sup> com fluxo 0,6 mL.min<sup>-1</sup>, a 45°C (69).

As concentrações de celobiose e glicose foram convertidas em celulose, as de xilose e arabionose convertidas em hemicelulose e a de ácido acético convertida em grupos acetila. As massas foram divididas pelo peso seco do material inicial e multiplicadas pelo fator de hidrólise que foi obtido através de uma relação matemática de massa molar dentro das relações estequiométricas das equações de hidrólise dos açúcares na biomassa. Os fatores de conversão de glicose e celobiose para celulose são 0,90 e 0,95 respectivamente. De maneira similar, xilose e arabinose foram convertidas a hemicelulose usando-se o fator de 0,88. O fator de conversão do ácido acético a grupo acetila é 0,72 (69). As concentrações dos

compostos foram determinadas a partir de curvas de calibração traçadas para cada componente.

#### **4.3.7 Determinação de furfural e hidroximetilfurfural**

O furfural e o hidroximetilfurfural (produtos de decomposição dos açúcares) presentes no filtrado produzido pelo método de lignina Klason insolúvel foram analisados por CLAE utilizando um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu modelo CR 7A, acoplado com detector de UV/VIS modelo SPD-10A com comprimento de onda de 274 nm, usando uma coluna RP 18 (C18) da HEWLETPACKARD. Como fase móvel, foi utilizada uma solução de acetonitrila/água 1:8 (v:v), contendo ácido acético 1% (v:v), a um fluxo de  $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . As áreas médias dos cromatogramas para furfural e hidroximetilfurfural foram convertidas em hemicelulose e celulose sendo o fator de conversão de 1,37 e 1,29 respectivamente. As concentrações dos compostos foram determinadas a partir de curvas de calibração traçadas para cada componente (69).

#### **4.4 Etapa de Hidrólise Ácida da Celulose**

Diversos estudos foram desenvolvidos sobre a hidrólise química do material lignocelulósico, porém neste estudo foi adotada a hidrólise da celulose nas condições de ácido diluído e a alta temperatura como descrita por SAEMAN (70).

Para a realização desta etapa foram adotados os respectivos materiais: bagaço integral, fração fibra, bagaço integral pré hidrolisado, fibra pré hidrolisada, polpa de bagaço, polpa de fibra, polpa de bagaço pré hidrolisado, polpa de fibra pré hidrolisada, polpa de bagaço branqueado, polpa de fibra branqueada, polpa branqueada de bagaço pré hidrolisado e polpa branqueada de fibra pré hidrolisada.

Aproximadamente 0,6 gramas de material (base seca) foram adicionadas em um reator de aço inoxidável 316 L de 15 mL de capacidade junto a 12 mL de ácido sulfúrico diluído. As concentrações de ácido sulfúrico foram de 0,07% e 0,14%. O sistema reacional foi aquecido

em banho de glicerina termostaticado a 200°C. O tempo reacional foi de 30 minutos. Após esse tempo a reação do sistema foi resfriado em banho de gelo para parar a cinética da reação.

O licor hidrolisado foi coletado em um balão volumétrico de 200 mL para diluição e aferição e posteriormente para análise cromatográfica. A taxa de material hidrolisado em ácido diluído em baixa temperatura foi calculada pela expressão (8):

$$\% HA = \left( \frac{m2 - m1}{m2} \right) \times 100 \quad (8)$$

Onde:

% HA = porcentagem de material hidrolisado;

m1 = massa (g) do material residual (base seca);

m2 = massa (g) de material inicial (base seca).

#### 4.4.1 Análise dos hidrolisados por cromatografia líquida de alta eficiência

O hidrolisado produzido pela reação química com ácido diluído foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para a determinação do teor de holocelulose, celulose e hemiceluloses. A solução contendo os hidrolisados foi submetida à filtração em membrana SEP PAK C<sub>18</sub> (Waters) para separação da lignina solúvel e demais produtos de degradação. Em seguida é analisada quanto aos teores de celobiose, glicose, xilose, arabionose, ácido acético e ácido fórmico por CLAE, num cromatógrafo líquido marca Shimadzu modelo CR 7A, acoplado com detector de índice de refração modelo R10-6A, detector de UV/VIS modelo SPD-10A, usando uma coluna Aminex HPX 87 H (300 x 7,8mm BIO-RAD). A fase móvel foi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 mol.L<sup>-1</sup> com fluxo 0,6 mL.min<sup>-1</sup>, a 45°C (69).

As concentrações de celobiose e glicose foram convertidas em celulose, as de xilose e arabionose convertidas em hemicelulose e a de ácido acético convertida em grupos acetila. As massas foram divididas pelo peso seco do material inicial e multiplicadas pelo fator de hidrólise que foi obtido através de uma relação matemática de massa molar dentro das relações estequiométricas das equações de hidrólise dos açúcares na biomassa. Os fatores de conversão de glicose e celobiose para celulose são 0,90 e 0,95 respectivamente. De maneira

similar, xilose e arabinose foram convertidas a hemicelulose usando-se o fator de 0,88. O fator de conversão do ácido acético a grupo acetila é 0,72 (69). As concentrações dos compostos foram determinadas a partir de curvas de calibração traçadas para cada componente.

O furfural e o hidroximetilfurfural (produtos de decomposição dos açúcares) presentes no filtrado produzido pela etapa de hidrólise ácida foram analisados por CLAE utilizando um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu modelo CR 7A, acoplado com detector de UV/VIS modelo SPD-10A com comprimento de onda de 274 nm, usando uma coluna RP 18 (C18) da HEWLETPACKARD. Como fase móvel, foi utilizada uma solução de acetonitrila/água 1:8 (v:v), contendo ácido acético 1% (v:v), a um fluxo de  $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . As áreas médias dos cromatogramas para furfural e hidroximetilfurfural foram convertidas em hemicelulose e celulose sendo o fator de conversão de 1,37 e 1,29 respectivamente. As concentrações dos compostos foram determinadas a partir de curvas de calibração traçadas para cada componente (69).



## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR PARA A BIORREFINARIA**

#### **5.1.1 Fracionamento físico do bagaço de cana-de-açúcar.**

A matéria-prima empregada neste trabalho foi o bagaço de cana-de-açúcar obtido do processo industrial para a fabricação de açúcar e álcool. O resíduo industrial (bagaço) foi gentilmente cedido pela Usina Ipiranga, localizada na cidade de Descalvado, SP, e gerado na safra de 2007.

Após o recebimento deste material, a primeira etapa desenvolvida foi o preparo em água quente que serviu para remover os materiais hidrossolúveis aderidos ao bagaço de cana durante a colheita e do processo industrial de moagem da sacarose. Esses materiais hidrossolúveis compreendem principalmente sacarose residual e carboidratos de baixa massa molar. Posteriormente, o bagaço pré-extraído foi enxaguado com água corrente fria em sistema de peneiramento para a remoção de impurezas como terra, adubo e as cinzas do processo de queima da palha.

O fracionamento físico do bagaço integral de cana-de-açúcar distinguiu entre a separação da fração fibra (alto teor de fibra), a fração medula (alto teor de célula parenquimática) e a exclusão de impurezas em ambas as frações.

A porcentagem de materiais (hidrossolúveis e impurezas) removidos foi de aproximadamente 8 %, podendo apresentar uma variância nos resultados em decorrência da forma de colheita da cana (manual ou mecanizada) e mesmo no processo industrial de lavagem de cana, antecedente ao processo de extração da sacarose. O fracionamento do bagaço de cana em fibra e medula foi respectivamente 69,8% e 22,2%. Assim, para o bagaço integral o balanço de massa constituído de fibra e medula é de aproximadamente 92%.

Para as etapas de pré-hidrólise, polpação organossolve (etanol/água) e as reações de hidrólise ácida foram empregadas como matérias-primas a fração fibra, por representar a maior fração constituinte da biomassa e o bagaço integral, por apresentar uma similaridade nos parâmetros experimentais de pré-tratamentos e hidrólise ácida que de forma correlativa pode-se analisar a influência da fração medula.

A fração medula não foi empregada como matéria-prima para este estudo, pois apresentou divergências nas condições experimentais adotadas comparadas com a fração fibra e o bagaço integral, como exemplo, apresentar grande capacidade de absorção no meio reacional. A relação de impregnação do sistema reagente com a matriz reacional (substrato) deve-se apresentar satisfatoriamente homogênea e com um alto grau de área de contato. Assim, para a medula há a necessidade de um estudo paralelo sob as condições experimentais ideais de pré-tratamentos. Como o intuito do trabalho condiz em avaliar a comparação entre materiais em condições experimentais pré-definidas de reação (pré-tratamentos e hidrólise), foi excluído o emprego da fração medula, porém correlacionou-se diretamente com os resultados obtidos do bagaço integral e da fração fibra e que será descrito posteriormente.

Nos itens subsequentes serão explorados os resultados de caracterização dos materiais de partida, como a fração fibra e do bagaço integral. Posteriormente, os resultados de caracterização dos materiais obtidos após pré-tratamentos (pré-hidrólise, polpação organossolve e branqueamento) serão exposto antecedentemente aos resultados dos processos de pré-tratamentos, pois cálculos de rendimentos, perdas de massas e composição dos elementos de extração correlacionam a caracterização dos materiais obtidos.

### **5.1.2 Caracterização da fração fibra e do bagaço integral**

Adotando-se a fração fibra e o bagaço integral como as matérias-primas de partida para posteriores etapas, os resultados de caracterização dos constituintes originários do vegetal estão demonstrados na tabela 4.

A determinação dos teores de lignina Klason Insolúvel da fração fibra e do bagaço integral foi realizada seguindo a norma Tappi 222-om02 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry). Os valores encontrados experimentalmente de todos os componentes (celulose, hemicelulose e ligninas) encontram-se próximos da faixa de valores descritos na literatura (71), visto que esta faixa é relativamente ampla e que os valores são

fundamentalmente dependentes, por exemplo, da variedade da cana, localização geográfica ou mesmo do tempo de cultivo.

**Tabela 4** - Composição da fração fibra e do bagaço de cana-de-açúcar integral.

<b>Constituintes<sup>(b)</sup></b>	<b>Fração Fibra (F) (%)</b>	<b>Bagaço Integral (B) (%)</b>	<b>Literatura (71). (%)</b>
Celuloses	46,59	45,83	41,0-47,0
Hemiceluloses	27,63	27,61	25,0-27,0
Lignina Klason total (insolúvel e solúvel)	21,92	22,61	18,0-23,0
Cinzas	0,34	0,93	2,0-3,0

(b) em relação ao substrato seco.

Os resultados indicam em composição química que o bagaço se assemelha mais às madeiras duras do que as madeiras moles, fato de que, o bagaço como madeiras duras apresentam um menor teor de lignina e um maior teor de hemiceluloses (31). A caracterização da fração fibra apresenta o teor de hemicelulose de 27,63% e para o bagaço integral de 27,61%. Pode-se considerar que ambos os substratos apresentaram-se com o mesmo teor de hemiceluloses, assumindo assim que a fração medula presente no bagaço integral não influenciou neste resultado. Na determinação do teor de celulose, a fração fibra apresentou 46,59% e o bagaço integral de 45,83%.

Em termos de composição, os valores obtidos para a celulose não apresentaram grande diferença, sendo-se de apenas 0,76% pontos percentuais. O bagaço de cana-de-açúcar por apresentar altos teores de celulose vem sendo amplamente estudado como matéria-prima para processos de biorrefinaria objetivando agregar valores ao então resíduo industrial do setor sucroalcooleiro.

Os valores de ligninas presentes nos materiais lignocelulósicos foram de 21,92% para a fração fibra e de 22,61% para o bagaço integral. Os valores de ligninas totais presentes excluem os valores de cinzas nas amostras determinadas.

Os valores observados na tabela 4 caracterizam o bagaço integral com equivalência à fração fibra, exceto a componente “cinzas”. Nesta primeira avaliação, pode-se dizer que a



fração medula não influencia na composição dos substratos a serem estudados, levando-se em considerações os parâmetros experimentais adotados.

Os resultados dos teores de cinzas foram para a fração fibra de 0,34% e 0,93% para o bagaço integral. Os resultados compreendem a compostos inorgânicos no material na forma de sais insolúveis que foram obtidos após a incineração a 525°C, descritos pela norma Tappi 211-om02. Observa-se que o bagaço integral apresenta a relação de aproximadamente 3 vezes maior o teor de cinzas obtido na fração fibra. Conforme trabalho de MACHADO, G.O. 2000, observa-se que a fração medula possui um teor de cinzas cerca de até 6 vezes maior que a fração fibra (72). Assim, pode-se justificar a diferença entre as cinzas presente na fibra (baixo teor de medula) e no bagaço integral (cerca de 20%-25% medula). Esta diferença é a contribuição da fração medula presente no bagaço integral que diretamente proporcionou o acréscimo do teor de cinzas do material.

### **5.1.3 Caracterização das matérias-primas obtidas pelos processos de pré-tratamentos**

Neste tópico estão apenas expostos os resultados de caracterização dos substratos obtidos a partir dos pré-tratamentos. Conforme apresentado na tabela 4, considera-se a caracterização da fração fibra e do bagaço integral como elemento de partida para as etapas de pré-tratamentos químicos.

Após cada e sucessivas etapas de separação, os produtos obtidos foram caracterizados pelos seus constituintes, lignina Klason insolúveis, celulose, hemiceluloses e cinzas. As ligninas foram determinadas seguindo a norma Tappi 222-om02. Para a determinação da celulose e hemiceluloses foi empregado a cromatográfica líquida de alta eficiência (CLAE).

Não foram explorados neste tópico os resultados obtidos de rendimentos de processo, perdas de massa, discussões de seletividade entre outros, porém estão no tópico subsequente.

Foram adotadas siglas para as identificações correspondentes aos substratos obtidos, conforme segue listagem para derivados da fração fibra e derivados do bagaço integral e que serão adotadas em todo o trabalho:

<b>Sigla</b>	<b>Descrição do substrato</b>
F	Fibra “in natura”
FP	Fibra pré-hidrolisada
FO	Polpa organossolve de fibra
FPO	Polpa organossolve de fibra pré-hidrolisada
FOBr	Polpa organossolve branqueada de fibra
FPOBr	Polpa organossolve branqueada de fibra pré-hidrolisada

<b>Sigla</b>	<b>Descrição do substrato</b>
B	Bagaço integral “in natura”
BP	Bagaço integral pré-hidrolisado
BO	Polpa organossolve de bagaço integral
BPO	Polpa organossolve de bagaço integral pré-hidrolisado
BOBr	Polpa organossolve branqueada de bagaço integral
BPOBr	Polpa organossolve branqueada de bagaço integral pré-hidrolisado

O processo de pré-hidrólise objetivou a remoção das hemiceluloses. A caracterização da fração fibra pré-hidrolisada e do bagaço integral pré-hidrolisado está demonstrada na tabela 5.

**Tabela 5** - Composição da fração fibra e do bagaço integral pré-hidrolisados

<b>Constituintes<sup>(b)</sup></b>	<b>FP (%)</b>	<b>BP (%)</b>
Celulose	59,13	58,64
Hemiceluloses	7,67	6,86
Lignina Klason total (insolúvel e solúvel)	23,95	22,96
Cinzas	0,39	0,90

(b) em relação ao substrato seco

A composição dos constituintes químicos dos materiais obtidos após o pré-tratamento de separação das hemiceluloses demonstra um aumento no teor de celulose nos materiais. Para a fração fibra, o teor de celulose partiu de 46,59% para 59,13%. Para o bagaço integral, o teor de celulose partiu de 45,83% para 58,64%. Para a fração fibra, o teor de ligninas partiu de

21,92% para FP de 23,95%. No caso do bagaço integral com teor de 22,61% de ligninas manteve-se praticamente constante, sendo de 22,96% de ligninas para o BP. Já para as hemiceluloses, o teor na fração fibra que era de 27,63% resultou no teor de 7,67% de hemiceluloses na FP. Para o bagaço integral com 27,61% de hemiceluloses resultou no teor de 6,86% no BP.

Analisando os percentuais obtidos de celulose para FP e BP fica evidenciado que o acréscimo de 1,28 na relação de celulose FP/F é similar ao acréscimo de 1,27 na relação de celulose BP/B. Entende-se também que o ganho no teor de celulose é devido à grande remoção das hemiceluloses, justificado pela relação de hemicelulose de 0,28 de FP/F e pela relação de hemicelulose de 0,25 do BP/B.

Comparadas as composições obtidas após o processo de pré-hidrólise, entende-se que não há influência da fração medula presente no bagaço integral, fato de que, as razões obtidas dos constituintes que sofreram maiores alterações entre a fração fibra e do bagaço integral foram similares.

A partir da fibra pré-hidrolisada e do bagaço pré-hidrolisado caracterizados, foi realizado o processo de polpação organossolve. As composições dos materiais obtidos estão mostradas na tabela 6.

**Tabela 6** - Composição da polpa da fração fibra e do bagaço integral pré-hidrolisados

<b>Constituintes<sup>(b)</sup></b>	<b>(FPO) (%)</b>	<b>(BPO) (%)</b>
Celulose	88,55	90,31
Hemiceluloses	5,44	4,67
Lignina Klason total (insolúvel e solúvel)	3,55	5,15
Cinzas	0,51	0,84

(b) em relação ao substrato seco

A composição química dos materiais obtidos após o processo de polpação organossolve etanol/água, precedido pela etapa de pré-hidrólise, demonstra um aumento no teor de celulose nos materiais. A partir da FP, o teor de celulose partiu de 59,13% obtendo 88,55% para FPO. A partir do bagaço integral pré-hidrolisado, o teor de celulose partiu de 58,64% para obter o teor de 90,31% para BPO. Assim, os teores de celulose dos materiais obtidos após processo de polpação antecedido pelo processo de pré-hidrólise apresentam-se na ordem de 90%.

Para os resultados das hemiceluloses observou-se que a partir da FP com teor de 7,67% obteve-se o teor de 5,44%, já a partir do BP com teor de 6,86% após a polpação obteve-se o teor de 4,67%.

Conforme visto na tabela 6, subsequente ao processo de pré-hidrólise, a polpação organossolve removeu majoritariamente as ligninas. Para os derivados da fração fibra, partiu com teor de ligninas de 23,95% no substrato FP para 3,55% no substrato FPO. No caso dos derivados bagaço integral, partiu com teor de ligninas de 22,96% no substrato BP para 5,15% de ligninas no BPO.

Analisando os percentuais obtidos de celulose para FPO e BPO fica evidenciado que o acréscimo de 1,50 na relação de celulose FPO/FP é similar ao acréscimo de 1,54 na relação de celulose BPO/BP. Entende-se também que ganho no teor de celulose é devido à grande remoção das ligninas, justificado pela relação de ligninas de 0,15 de FPO/FP e pela relação de ligninas de 0,22 do BPO/BP.

O processo de polpação organossolve etanol/água foi realizado diretamente da fibra e do bagaço integral, ou seja, materiais que não passaram pelo processo de pré-hidrólise anteriormente ao processo de deslignificação. A tabela 7 mostra os resultados obtidos para a caracterização dos substratos FO e BO.

**Tabela 7** - Composição da polpa da fração fibra e do bagaço integral

<b>Constituintes</b> <sup>(b)</sup>	<b>(FO) (%)</b>	<b>(BO) (%)</b>
Celulose	84,57	82,03
Hemiceluloses	7,27	6,13
Lignina Klason total (insolúvel e solúvel)	2,17	2,44
Cinzas	0,32	0,85

(b) em relação ao substrato seco

A caracterização dos substratos FO e BO obtidos, demonstra um aumento no teor de celulose nos materiais. A partir da fibra, o teor de celulose partiu de 46,59% obtendo 84,57% para FO. A partir do substrato B, o teor de celulose partiu de 45,83% para obter o teor de 82,03% para BO. Assim, os teores de celulose dos materiais obtidos (FO e BO) pelo processo de polpação a partir dos materiais “in natura” apresentam-se na ordem de 84%.

Para os resultados das hemiceluloses observou-se que a partir da F com teor de 27,63% obteve-se o teor de 7,27% para FO. Já a partir do B com teor de 27,61%, após a polpação obteve-se o teor de 6,13% para as hemiceluloses.

Visto também na tabela 7, a polpação organossolve resultou em teores de ligninas de 2,17% para FO a partir de 21,92% do substrato (F) e para o substrato BO apresentou o teor de lignina de 2,44% obtido do teor inicial de 22,61% no substrato BO.

Analisando os percentuais obtidos de celulose para FO e BO fica evidenciado que o acréscimo de 1,81 na relação de celulose FO/F é similar ao acréscimo de 1,79 na relação de celulose BO/B. Entende-se que o ganho no teor de celulose é devido à grande remoção das ligninas, justificado pela relação de 0,10 de FO/F e pela relação de ligninas de 0,11 do BO/B. O acréscimo do teor celulose é também evidenciado pela grande remoção também da fração de hemicelulose que apresenta a relação de 0,26 da FO/F e pela relação de hemiceluloses de 0,22 do BO/B. À remoção de lignina como de hemicelulose foi elevada dando um caráter menos seletivo para a polpação não precedida da pré-hidrólise.

Comparando os dois processos de obtenção de polpa organossolve (com a pré-hidrólise e sem a pré-hidrólise), observa-se que a etapa de pré-hidrólise antecedida do processo de polpação favorece obter materiais com maior teor de celulose, menor teor de hemiceluloses e maior teor de lignina Klason residuais. Já para o processo de polpação organossolve, não tendo como precursor a etapa de pré-hidrólise, favorece obter um material com menor teor de lignina residual, porém com menor teor de celulose e maior teor de hemiceluloses.

Como motivação para a remoção das ligninas residuais das polpas obtidas e originar uma polpa com alto teor de celulose foi empregado o processo de branqueamento. As polpas branqueadas obtidas dos materiais FO e BO e dos materiais FPO e BPO foram caracterizados e descritos na tabela 8 e 9 respectivamente.

As polpas branqueadas obtidas foram caracterizadas apenas pelos constituintes químicos, não considerando a alvura, grau de cristalinidade ou mesmo a preservação das fibras das polpas. Através de reações oxidativas das ligninas teve-se como objetivo desta etapa aumentar o teor da celulose e remover as ligninas residuais presentes nas polpas.

As ligninas residuais foram determinadas pelo n° Kappa. Porém, para efeito de cálculos e posteriores análises, os resultados do n° Kappa multiplicados pelo fator Kappa 0,24 resultaram nos valores de ligninas residuais nas polpas branqueadas. O fator Kappa (conversão) é estimado para cálculos em biomassa de madeiras.

A tabela 8 mostra os resultados da caracterização dos substratos FOBr e BOBr.

**Tabela 8** - Composição da polpa branqueada da fração fibra e do bagaço integral

<b>Constituintes</b> <sup>(b)</sup>	<b>(FOBr) (%)</b>	<b>(BOBr) (%)</b>
Celulose	91,07	88,32
Hemiceluloses	5,05	5,02
Ligninas residuais*	0,74	0,79
Cinzas	0,41	0,94

(b) em relação ao substrato seco

\* os valores obtidos foram calculados empregando fator Kappa de 0,24.

O teor de celulose de 84,57% da FO resultou em 91,07% para FOBr, após o processo de branqueamento. A partir do substrato BO com teor de celulose de 82,03% resultou em 88,32% para BOBr. Para os resultados das hemiceluloses observou-se que a partir da FO com teor de 7,27% obteve-se o teor de 5,05% para FOBr. Já a partir do BO com teor de 6,13%, após o branqueamento obteve-se o teor de 5,02% para as hemiceluloses.

Com objetivo de redução da lignina presente nas polpas FO e BO, o processo de branqueamento resultou para a FO com teor de ligninas de 2,17% redução para um teor de aproximadamente 0,74% para a FOBr, já o BO com teor de ligninas de 2,44% resultou em um teor de ligninas de aproximadamente 0,79%.

Para as polpas branqueadas obtidas das polpas de materiais pré-hidrolisados, estão caracterizadas conforme a tabela 9.

**Tabela 9** - Composição da polpa branqueada da fração fibra e do bagaço integral pré-hidrolisado

<b>Constituintes</b> <sup>(b)</sup>	<b>(FPOBr) (%)</b>	<b>(BPOBr) (%)</b>
Celulose	89,87	93,10
Hemiceluloses	4,97	4,96
Ligninas residuais*	2,76	2,64
Cinzas	0,43	0,80

(b) em relação ao substrato seco

\* os valores obtidos foram calculados empregando fator Kappa de 0,24.

O teor de celulose de 88,55% da FPO resultou em 89,87% para FPOBr, após o processo de branqueamento. A partir do substrato BPO com teor de celulose de 90,31%

resultou em 93,10% para BPOBr. Para os resultados das hemiceluloses observou-se que a partir da FPO com teor de 5,44% obteve-se o teor de 4,97% para FPOBr. Já a partir do BPO com teor de 4,67%, após o branqueamento obteve-se o teor de 4,96% para as hemiceluloses.

Com objetivo de redução da lignina presente nas polpas marrons, o processo de branqueamento resultou para a FPO com teor de ligninas de 3,55% redução para um teor de aproximadamente 2,76% para a FPOBr, já o BPO com teor de ligninas de 5,15% resultou em um teor de ligninas de aproximadamente 2,64%.

#### **5.1.4 Eficiência de processo de pré-tratamentos**

Assumindo a complexidade da estrutura química e fisiológica do vegetal empregado, as metodologias adotadas para os processos de pré-tratamentos objetivaram o estudo comparativo da seletividade das etapas consideradas. A cada etapa fez-se uma breve avaliação sobre a eficiência da metodologia empregada em termos de rendimento de extração (remoção) dos constituintes químicos envolvidos, a seletividade das reações envolvidas no processo e a identificação dos produtos e subprodutos obtidos nas etapas de estudo.

##### **5.1.4.1 Processo de Pré-Hidrólise**

Entendendo-se que uma estrutura amorfa seja mais susceptível a impregnação de reagentes ou mesmo ser mais facilmente disposto ao ataque no meio reacional, o processo de pré-hidrólise em meio aquoso apresentou maior seletividade na remoção das hemiceluloses (amorfos) da biomassa comparado à celulose (altamente cristalina).

As perdas de massa da fração fibra e do bagaço de cana integral observadas no processo de pré-hidrólise estão apresentadas na tabela 10.

O processo de pré-hidrólise apresentou extração de 25,36% para a fração fibra e de 25,19% para o bagaço integral, sendo considerado aproximadamente o mesmo percentual de extração. Os dados foram obtidos por análise gravimétrica, adotando-se a perda de massa em base seca. Logo, observa-se que a fração medula pouco influenciou no processo de pré-hidrólise.

**Tabela 10** - Rendimento no processo de pré-hidrólise do bagaço integral e fração fibra

<b>Substratos</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
Fibra	25,36	74,64
Bagaço integral	25,19	74,81

A partir dos resultados de caracterização da matéria-prima, expressos na tabela 4 e tabela 5, e considerando a perda de massa na etapa de pré-hidrólise foram calculados os valores correspondentes à remoção de lignina e holocelulose. A tabela 11 apresenta as perdas de massa relativas do constituinte lignina, celulose e hemiceluloses no processo de pré-hidrólise para a fração fibra e o bagaço integral. Observam-se os resultados para as perdas de massa em base substrato (bs) e pontos percentuais (pp). As análises gravimétricas e análises cromatográficas de açúcares agregaram uma diferença de até 10% no balanço de massa em base substrato para o B.

**Tabela 11** - Perda de massa dos constituintes no processo de pré-hidrólise

<b>Constituintes</b>	<b>(%) Perda Massa (F)</b>		<b>(%) Perda Massa (B)</b>	
	<b>bs*</b>	<b>pp**</b>	<b>bs*</b>	<b>pp**</b>
Celulose	5,06	2,36	4,49	2,06
Hemiceluloses	79,22	21,89	81,46	22,49
Ligninas	18,25	4,00	24,25	5,48

\* valores dados em base substrato (bs).

\*\* valores dados em pontos percentuais (pp).

O pré-tratamento da fração fibra resultou na redução de 4,00% pontos percentuais, ou seja, 18,25% do conteúdo da lignina e 24,25% pontos percentuais, correspondendo a 84,28%, da holocelulose, sendo que 79,22% são de hemiceluloses e 5,06% é de celulose, em relação aos valores da matéria-prima correspondentes. Para o bagaço de cana integral as reduções foram de 5,48% pontos percentuais para lignina, ou seja, 24,25% em base substrato. Para a holocelulose, 24,55% pontos percentuais foram removidos, correspondendo a 85,95% em base substrato, sendo que 81,46% são de hemiceluloses e 4,49% é de celulose em relação aos valores do substrato. Desta forma, verifica-se que o pré-tratamento de pré-hidrólise, nas



condições empregadas, remove preferencialmente as hemiceluloses da biomassa, que está na ordem de 80% da hemiceluloses original presente nos substratos. Porém, conforme já citado, a complexa estrutura do vegetal apresentando interfaces entre constituintes, como lignina-hemicelulose e celulose-hemicelulose levam a remoção, em menores teores, de constituintes interligados na ordem de 20% e 5% respectivamente.

Os grupos acetila associados com as hemiceluloses são prontamente hidrolisados a ácido acético que, por sua vez, catalisa a clivagem de ligações glicosídicas. O controle da seletividade de extração para os constituintes, celulose e ligninas, torna-se complexa, devido à formação de um meio reacional acidificado com o tempo de reação, que favorece a quebra de ligações glicosídicas.

Para o processo de pré-hidrólise empregou-se água destilada como solvente de reação e que apresentou pH 6,05. Após o período de pré-hidrólise de 30 minutos foi observado o pH de 3,47 no meio reacional para a fração fibra e de pH de 3,83 no meio reacional para o bagaço integral. Demonstra-se que o processo de pré-hidrólise apresenta-se com tendência de acidificação do meio pelos grupos acetila, conforme visto na tabela 12. Porém, entre as matérias-primas, fibra e bagaço integral, observa-se que não há influência da fração medula presente no bagaço integral para o processo de pré-hidrólise.

**Tabela 12** - Acidificação do meio reacional no processo de pré-hidrólise

<b>Condição do meio reacional</b>	<b>pH (F)</b>	<b>pH (B)</b>
Água destilada usada para reação	6,05	6,05
Licor Hidrolisado	3,47	3,83

A composição dos constituintes das hemiceluloses extraídos no processo de pré-hidrólise com água, para o bagaço integral e para a fração fibra está mostrada na tabela 13.

Observou-se que tanto para a fração fibra como para o bagaço integral empregado na pré-hidrólise as composições dos constituintes majoritários removidos na pré-hidrólise foram xilose e o ácido acético.

Conforme observado na tabela 11 a redução de 21,89% pontos percentuais na concentração de hemiceluloses para a fração fibra e 22,49% pontos percentuais de hemiceluloses para o bagaço integral no processo de pré-hidrólise foram analisados e correspondem alguns constituintes conforme mostrado na tabela 13.

**Tabela 13** - Composição dos constituintes das hemiceluloses extraídos na pré-hidrólise

<b>Hemiceluloses</b>	<b>(F) pp*</b>	<b>(B) pp*</b>
	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
Ácido Glicurônico	0,06	0,05
Xilose	17,07	16,32
Arabinose	1,28	1,17
Ácido Acético	3,29	3,77
Furfural	0,16	1,52

\* valores dados em pontos percentuais (pp).

Para a fibra, a quantidade de ácido acético removido foi de 3,29% pontos percentuais. Para o bagaço integral, a remoção de ácido acético foi de 3,77% pontos percentuais, correspondendo à ordem de 98% de remoção de ácido acético do substrato de partida (F e B). O teor de ácido acético observado justifica-se através da remoção dos grupos acetilas associados às hemiceluloses através da reação de hidrólise.

O constituinte xilose representou a maior fração no hidrolisado. Na fração fibra, a quantidade de xilose removida foi de 17,07% pontos percentuais e a remoção da xilose no bagaço integral foi de 16,32% pontos percentuais, representando uma ordem de 77,56% e 77,54% respectivamente de remoção de xilose no processo de pré-hidrólise.

A quantidade de remoção da xilose dentre as hemiceluloses, favorece o emprego deste constituinte para a fabricação de produtos de maior valor agregado, como o xilitol, empregado na indústria de alimentos como adoçante, aditivo de alimento, umectante e plastificante (47).

Outras aplicações em potencial dos constituintes extraídos seletivamente da biomassa podem ser exploradas. O furfural, obtido da reação catalítica ácida de desidratação da xilose, podem originar resinas com fenol ou uréia e a produção do Nylon 6,6. (41). Os açúcares de 5 carbonos (pentoses) hidrolisáveis podem ser fermentadas, obtendo-se etanol (41).

#### **5.1.4.2 Processo de Deslignificação – Etanol/Água**

O processo de deslignificação – etanol/água empregado em materiais pré-hidrolisado e não pré-hidrolisado objetivou a remoção seletiva das ligninas. A extração das ligninas

realizada pelo processo organossolve etanol/água (50%), empregando-se fração fibra, bagaço integral e seus respectivos derivados pré-hidrolisados estão mostrados na tabela 14.

**Tabela 14** - Rendimentos do processo de polpação organossolve.

<b>Componentes</b>	<b>(F)</b>	<b>(FP)</b>	<b>(B)</b>	<b>(BP)</b>
Rendimento (%)	44,40	62,23	40,50	62,16
Perda de Massa (%)	55,60	37,77	59,50	37,84

Observou-se que a fração medula não apresenta influência direta com o processo de polpação, pois os rendimentos de polpação apresentaram-se na mesma ordem de grandeza quando correlacionados às frações fibra e ao bagaço integral (“in natura” e pré-hidrolisado), conforme mostra a tabela 14.

Para a fração fibra não precedida da etapa de pré-hidrólise o processo de polpação organossolve resultou em um rendimento de 44,40%. Já para o bagaço integral não precedido da etapa de pré-hidrólise a polpação resultou em um rendimento de 40,50%. Em ambos os substratos o rendimento de polpação foi satisfatório. Para o bagaço a perda de massa apresentou aproximadamente 4% a mais na perda de massa comparada à fração fibra, porém não se pode considerar que seja devido a presença da fração medula. Considerando as perdas de massa na etapa, calcularam-se os valores correspondentes à remoção dos respectivos constituintes, lignina e holocelulose. A tabela 15 apresenta as perdas de massa de ligninas, celulose e hemiceluloses no processo de polpação organossolve para a fração fibra e o bagaço integral sob os rendimentos obtidos.

**Tabela 15** - Perdas de massa dos componentes no processo de polpação organossolve sem a etapa precedida de pré-hidrólise

<b>Constituintes</b>	<b>(F) (%)</b>		<b>(B) (%)</b>	
	<b>bs*</b>	<b>pp**</b>	<b>bs*</b>	<b>pp**</b>
Celulose	19,40	9,04	27,51	12,61
Hemiceluloses	88,31	24,40	91,01	25,13
Ligninas	95,63	20,96	95,62	21,62

\* valores dados em base substrato (bs).

\*\* valores dados em pontos percentuais (pp).

O processo de polpação da fração fibra e do bagaço integral resultou na extração respectivamente de 95,63% e 95,62% das ligninas originalmente presentes nas matérias-primas correspondentes.

Os resultados referentes à remoção de hemiceluloses no processo de polpação organossolve etanol/água para os substratos não precedidos da etapa de pré-hidrólise apresentou elevado teor de extração, sendo de 88,31% para fração fibra e 91,01% para o bagaço integral. Para a remoção de celulose também apresentou elevado teor de extração para a fibra e o bagaço integral, de 27,51% e 19,40%, respectivamente. Considerando que o processo de polpação tem-se como objetivo a remoção de ligninas, os resultados mostraram um alto teor de deslignificação embora também resultasse em um alto rendimento de extração dos constituintes da hemicelulose. Esse resultado era esperado, pois a arquitetura estrutural do vegetal apresenta alta complexidade, ou seja, a dependência de remoção de ligninas é influenciada pelas ligações com as hemiceluloses. Assim, o processo de polpação organossolve etanol/água não foi altamente seletivo para remoção de ligninas no emprego de substratos não precedidos da pré-hidrólise.

O licor negro obtido após o processo de polpação foi caracterizado parcialmente pela diferença de composição entre o material de partida e a polpa obtida, conforme tabela 16.

**Tabela 16** - Extração de constituintes na polpação organossolve de materiais não pré-hidrolisado.

<b>Constituintes*</b>		<b>(F) pp*</b>	<b>(B) pp*</b>
		<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
	Celobiose	2,87	-
Celulose	Glicose	5,82	9,88
	Ácido Fórmico	0,33	3,08
	HMF	0,02	0,03
	Ácido Glicurônico	0,07	0,07
Hemiceluloses	Xilose	18,88	18,47
	Arabionose	1,30	1,21
	Ácido Acético	3,30	3,78
	Furfural	0,56	1,60

\* valores dados em pontos percentuais (pp).

O tratamento do licor negro (lignina organossolve, etanol e polissacarídeos) merece destaque, pois a recuperação tanto do solvente (etanol) como dos produtos do processo (lignina e polissacarídeos) é que caracterizam as vantagens do processo organossolve. Em termos de polissacarídeos, os resultados demonstram que para a xilose houve a remoção de 18,88% pontos percentuais para a polpação da F e 18,47% pontos percentuais para a polpação do B, tornando-se a possível recuperação de outros constituintes minoritários desprezíveis. Etapas seletivas necessárias para a separação dos produtos e subprodutos obtidos no licor negro não serão discutidas neste trabalho.

Para o processo de polpação organossolve (etanol/água -50%) precedido pela etapa de pré-hidrólise, o rendimento de polpação foi de 62,23% para a fração fibra pré-hidrolisada e de 62,16% para o bagaço integral pré-hidrolisado, conforme mostra a tabela 14. Esses resultados foram obtidos por análise gravimétrica. Comparado com os resultados obtidos por substratos não precedido da etapa de pré-hidrólise, observa-se que a polpação de substratos pré-hidrolisados torna-se seletiva para a remoção de ligninas.

A tabela 17 caracteriza as perdas de massa dos componentes no processo de polpação precedido de uma etapa de pré-hidrólise. Não há distinção entre os substratos aplicados (FP e BO), considerando-se que não há a necessidade de uma separação física do bagaço integral entre fibra e medula. Os resultados expostos são dados em pontos percentuais (pp) e em base substrato (bs).

**Tabela 17** - Perdas de massa dos componentes no processo de polpação organossolve precedido pela etapa de pré-hidrólise.

Constituintes	(FP) (%)		(BP) (%)	
	bs*	pp**	bs*	pp**
Celulose	6,81	4,03	4,26	2,50
Hemiceluloses	55,93	4,29	57,73	3,96
Ligninas	90,77	21,74	85,93	19,73

\* valores dados em base substrato (bs).

\*\* valores dados em pontos percentuais (pp).

O processo de polpação organossolve empregando a fibra e o bagaço pré-hidrolisados resultou na extração de 90,77% e 85,93% das ligninas presentes respectivamente nos substratos F e B.

Os resultados referentes à remoção de hemiceluloses no processo de polpação organossolve etanol/água para matérias-primas pré-hidrolisadas apresentou teores de extração de 55,93% para a FP e 57,89% para o BP.

Comparando os processos de polpação realizados a partir de substratos pré-hidrolisados e sem a etapa de pré-hidrólise, justifica-se que os teores de extração das hemiceluloses para FP e BP sejam menores do que os teores de extração das hemiceluloses para F e B, devido ao fato de que, a etapa de pré-hidrólise precedida de polpação removeu grande parte das hemiceluloses presentes nos substratos. Em pontos percentuais as diferenças entre os processos de polpação foram na ordem de 20% tanto para a fração fibra como para o bagaço integral.

A remoção de celulose compreende teores de extração para a fração fibra e para o bagaço integral 6,81% e 4,26% respectivamente.

Dentre as matérias-primas utilizadas a fração fibra mostrou-se mais resistente a perda de holocelulose no processo de polpação subsequente a pré-hidrólise.

A tabela 18 descreve os constituintes extraídos na polpação de materiais pré-hidrolisados.

**Tabela 18** - Extração de constituintes das hemiceluloses na polpação organossolve de materiais pré-hidrolisados.

Constituintes*		(FP) pp*	(BP) pp*
		(%)	(%)
Celulose	Celobiose	2,10	2,29
	Glicose	-	-
	Ácido Fórmico	0,06	0,31
	HMF	-	0,01
Hemiceluloses	Ácido Glicurônico	0,01	-
	Xilose	3,65	3,73
	Arabionose	0,02	0,01
	Ácido Acético	0,01	0,01
	Furfural	0,19	-

\* valores dados em pontos percentuais (pp).

Em termos de polissacarídeos, os resultados demonstram para a xilose que houve a remoção de 3,65% pontos percentuais para a FP e 3,76% pontos percentuais para o BP. Para a celobiose, os resultados demonstram a remoção de 2,10% pontos percentuais para a FP e de 2,29% pontos percentuais para o BP. Etapas seletivas necessárias para a separação dos produtos e subprodutos obtidos no licor negro não serão discutidas neste trabalho.

Contudo, os resultados mostraram um alto teor de deslignificação embora apresentasse também elevado rendimento de extração dos constituintes de hemiceluloses. O processo de polpação organossolve (deslignificação) subsequente ao processo de pré-hidrólise foi seletivo na remoção das ligninas.

Contudo, as inúmeras estruturas das ligninas variam de acordo com os métodos de isolamento e as suas fontes de biomassa. Dentre as diversas possibilidades de obtenção de ligninas, o processo de deslignificação organossolve merece destaque pela facilidade de recuperação dos solventes, possibilidade de recuperação das hemiceluloses e das ligninas por precipitação. Apresentam-se altamente solúveis em solventes orgânicos, hidrofóbicas e praticamente insolúveis em água (50).

Dentre as diversas aplicações industriais para as ligninas, destaca-se para a substituição das fontes de produção de resinas fenólicas, em espumas poliuretana, em resinas epóxi (45) e como grande fornecedora de energia.

A integração entre biorrefinaria e unidades de processamento de cana-de-açúcar, demonstra o potencial do emprego de ligninas obtidas na biorrefinaria em geradores de vapor a partir de biomassa, objetivando a diminuição do consumo de bagaço para geração de energia e direcionar esta matéria-prima para a biorrefinaria.

#### **5.1.4.3 Processo de Branqueamento**

Depois de obtidas as polpas marrons pelo processo de polpação organossolve, podendo ser precedido ou não por uma etapa de pré-hidrólise, a extração das ligninas residuais tornou-se foco de investigação. Assim, o processo de branqueamento objetivou a remoção de ligninas residuais do processo de deslignificação.

O rendimento de extração das ligninas residuais realizada pelo processo de branqueamento, empregando-se polpa da fração fibra, polpa de bagaço integral, polpa de fibra pré-hidrolisada e polpa de bagaço pré-hidrolisado estão mostrados na tabela 19.

**Tabela 19** - Rendimento do processo de branqueamento

Componentes	(FOBr)	(FPOBr)	(BOBr)	(BPOBr)
	(%)	(%)	(%)	(%)
Rendimento	90,89	85,88	92,83	90,23
Perda de Massa	9,11	14,12	7,17	9,77

Os rendimentos de branqueamento relativo à matéria-prima para as polpas da fração fibra e do bagaço integral foram de 90,89% e 92,83%, respectivamente. Para as polpas da fração fibra pré-hidrolisada e para a polpa de bagaço pré-hidrolisado, os rendimentos relativos à matéria-prima foram de 85,88% e 90,23%, respectivamente.

Considerando as perdas de massa nas etapas de branqueamento foram calculados os valores correspondentes à remoção dos respectivos constituintes, lignina residual e holocelulose. A tabela 20 apresenta as perdas de massa relativas dos constituintes, lignina, celulose e hemiceluloses no processo de branqueamento das polpas organossolve para a fração fibra e o bagaço integral e para as frações fibra e o bagaço integral pré-hidrolisados.

**Tabela 20** - Perdas de massa dos componentes no processo de branqueamento

Constituintes	(FOBr) (%)		(FPOBr) (%)		(BOBr) (%)		(BPOBr) (%)	
	bs*	pp*	bs*	pp*	bs*	pp*	bs*	pp*
Celulose	2,13	1,80	12,84	11,37	0,05	0,04	6,97	6,30
Hemiceluloses	36,86	2,68	21,51	1,17	23,98	1,47	4,28	0,20
Ligninas	69,12	1,50	33,24	1,18	70,08	1,71	53,79	2,77

\* valores dados em base substrato (bs).

\* valores dados em pontos percentuais (pp).

Os resultados referentes à remoção de ligninas residuais no processo de branqueamento das polpas organossolve para matérias-primas “in natura” apresentou elevado teor de extração, sendo de 69,12%, base substrato, para FOBr e 70,08%, base substrato, para o BOBr. Para esses substratos os residuais de ligninas não extraídos, ou seja, ainda presentes nos substratos são de 0,74% para FOBr e de 0,79% para BOBr. Em termos de hemiceluloses a etapa de branqueamento removeu 36,86% em base substrato para o FOBr e 23,98% em base substrato para BOBr.



O processo de branqueamento também apresentou extração de celulose sendo de 2,13% em base substrato para FOBr e de 0,05% em base substrato para o BOBr. A etapa de branqueamento torna-se dispensável caso a remoção de celulose apresente-se com altos teores, pois o objetivo desta etapa é apenas a remoção residual de ligninas.

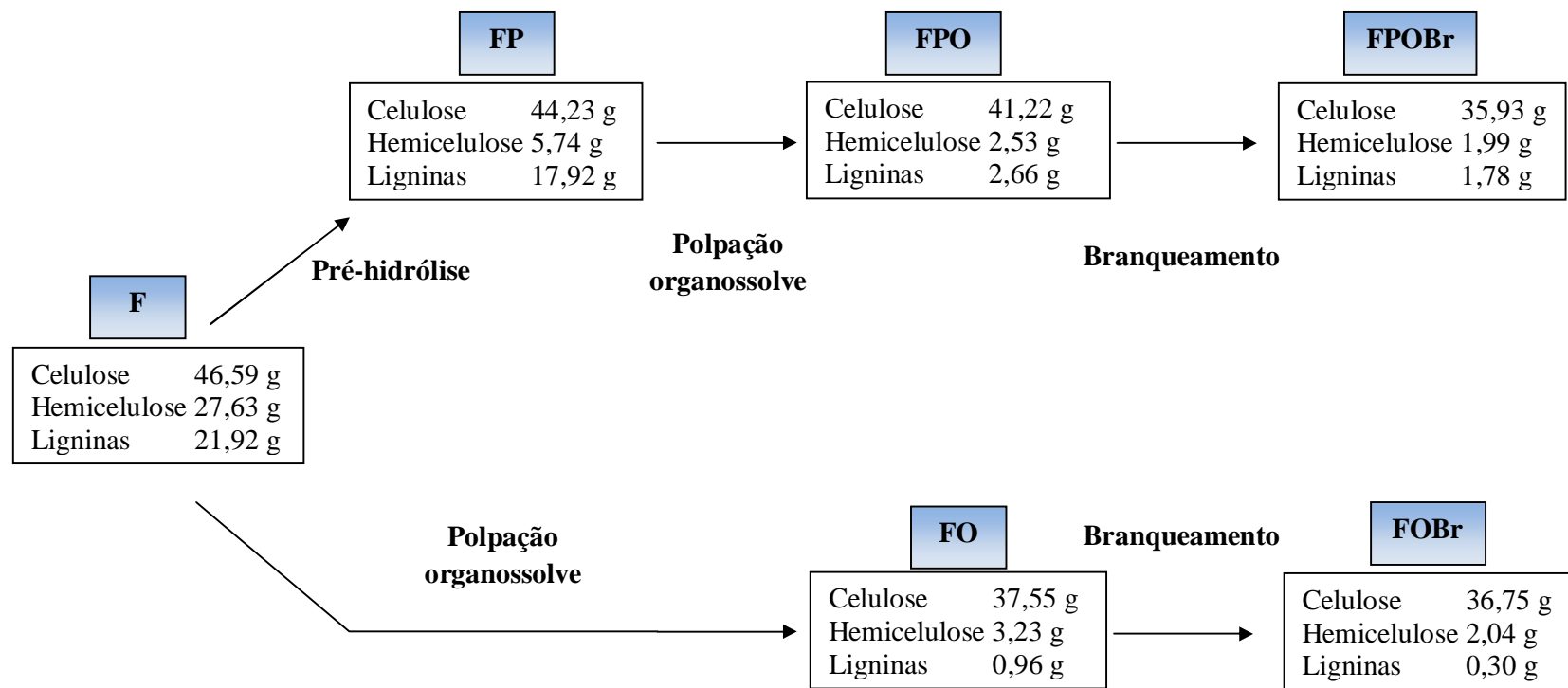
Para o processo de branqueamento das polpas organossolve para matérias-primas pré-hidrolisadas, a lignina residual teve o teor de extração de 33,24% em base substrato para FPOBr e 53,79% em base substrato para o BPOBr. O processo de branqueamento também apresentou extração de hemiceluloses de 21,51% em base substrato para FPOBr e 4,28% em base substrato para BPOBr. O processo de branqueamento também apresentou extração de celulose sendo de 12,84% em base substrato para FPOBr e de 6,97% em base substrato para o BPOBr. Em particular para essas polpas precedidas por uma etapa de pré-hidrólise mesmo apresentando-se seletiva para a remoção de ligninas residuais, os teores de remoção de celulose foram significativos tornando-se a etapa de branqueamento para substratos pré-hidrolisados desfavorável na remoção de ligninas residuais do processo de polpação organossolve.

O processo de branqueamento proporcionou uma maior alvura da polpa, atribuído à remoção da lignina residual, substância química que proporciona cor à polpa. Contudo, essa etapa não apresentou uma seletividade na remoção exclusiva da lignina residual, pois apresentou também uma possível oxidação aos carboidratos presentes na polpa em grande escala.

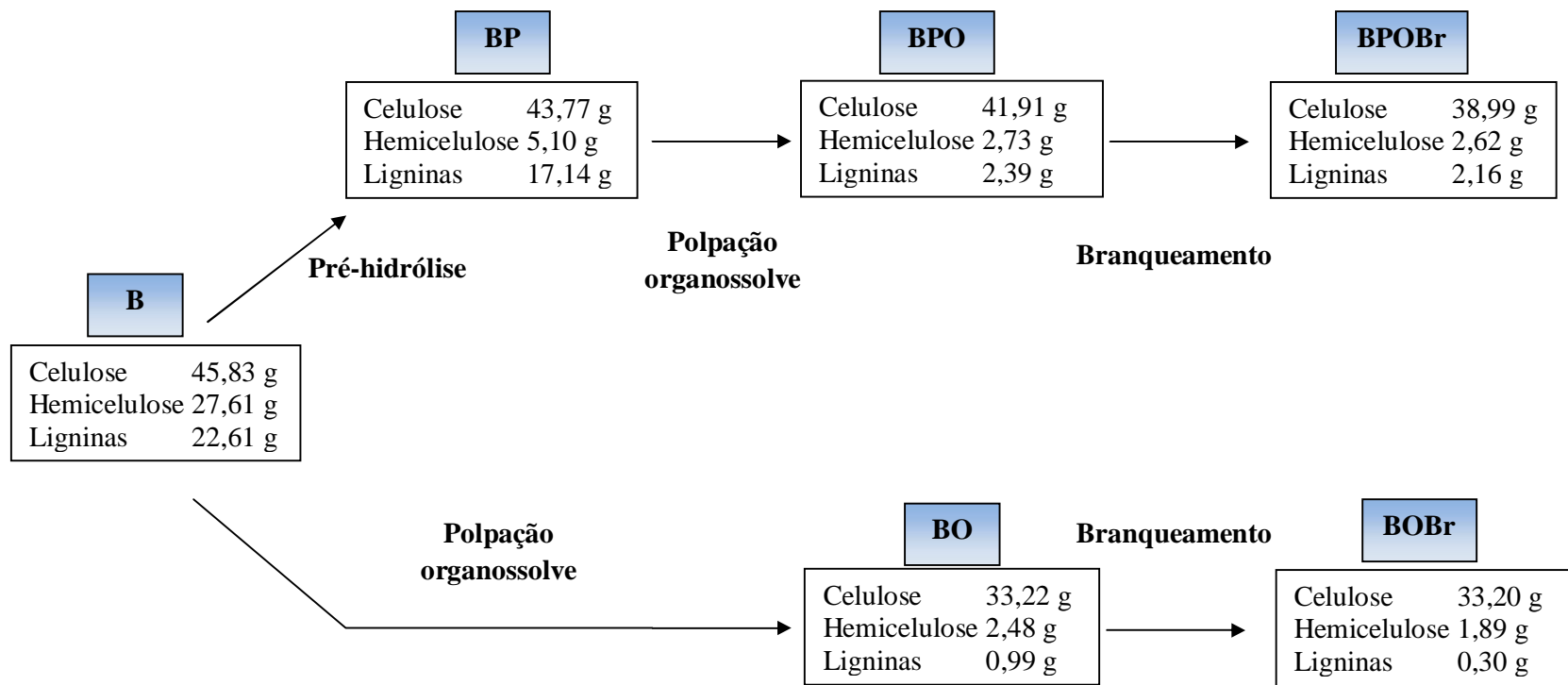
As observações nas etapas de hidrólise ácida determinarão se a etapa de branqueamento agregará valor ou não à biorrefinaria, pois a remoção de ligninas residuais nesta etapa pode vir a ser desprezível frente às reações de hidrólise de celulose para glicose.

De forma conclusiva do estudo de viabilidade do fracionamento físico e químico do bagaço de cana-de-açúcar as figuras 17 e 18 apresentam os fluxogramas das etapas e os resultados em massa de substratos obtidos. A figura 17 ilustra os pré-tratamentos a partir da composição em gramas da fração fibra e a figura 18 ilustra os pré-tratamentos a partir da composição em gramas do bagaço integral.

Esses fluxogramas darão suporte para posterior capítulo da dissertação que compreende o estudo de hidrólise ácida.



**Figura 17** - Fluxograma de etapas de pré-tratamentos e substratos obtidos a partir da composição em massa da fração fibra



**Figura 18** - Fluxograma de etapas de pré-tratamentos e substratos obtidos a partir da composição em massa do bagaço integral

## 5.2 ESTUDO DO PROCESSO DE HIDRÓLISE ÁCIDA

Os resultados obtidos pelo processo de hidrólise ácida serão apresentados em quatro partes.

A primeira parte discute o rendimento gravimétrico da reação de hidrólise ácida empregando os substratos obtidos em cada etapa de pré-tratamento. Também a reação de hidrólise ácida foi empregada para materiais “in natura” (fibra e bagaço integral) permitindo assim, um estudo do processo de sacarificação da fração fibra e do bagaço integral. De forma similar, a análise reacional do processo de hidrólise empregando duas concentrações distintas do ácido mineral acrescentou uma variável adicional. Os produtos obtidos do processo de hidrólise como os sólidos residuais não foram nessa primeira parte interpretados e discutidos, pois nesta etapa a discussão foi apenas em termos de rendimentos gravimétricos de reação.

Na segunda parte, exploraram-se os resultados da hidrólise da celulose. Esses resultados foram obtidos por análise cromatográfica (CLAE). Posteriormente foram comparadas aos teores iniciais de celulose nos substratos, obtidos nas etapas de pré-tratamentos, permitindo assim, a interpretação dos rendimentos de hidrólise da celulose tanto dos derivados da fração fibra como dos derivados do bagaço integral. Após determinado os rendimentos de hidrólise de reação, a terceira etapa do processo, foi calcular os rendimentos de obtenção da glicose a partir da hidrólise da celulose para cada reação e substrato.

Os dados obtidos nas duas abordagens proporcionam uma avaliação dos pré-tratamentos realizados para a obtenção dos substratos, que posteriormente hidrolisados, possibilitou analisar a obtenção de glicose nesta terceira etapa. De forma conclusiva, os resultados de obtenção de substratos juntamente com os resultados de hidrólise ácida da celulose permitem avaliar a viabilidade de processos.

Os resultados da quarta parte avaliam a concentração de subprodutos das reações de hidrólise da celulose, tais como, hidroximetilfurfural (HMF) e furfural. Algumas conclusões podem ser interpretadas para o interesse de desenvolver a separação seletiva de constituintes que originam subprodutos inibidores de fermentação.

### 5.2.1 Eficiência do processo de hidrólise ácida (HA)

Os resultados das taxas do processo de hidrólise ácida foram obtidos por análise gravimétrica, considerando-se a perda de massa na reação. Primeiramente, estão expostos na tabela 21 os resultados das taxas de hidrólise ácida da fração fibra e seus derivados, conforme obtidos pelos pré-tratamentos. Os substratos derivados em questão foram: FP, FO, FPO, FOBr e FPOBr. Para avaliar a taxa de reação foram consideradas duas concentrações de ácido sulfúrico distintos sendo 0,07% e 0,14%.

**Tabela 21** - Taxa da reação de hidrólise ácida da fração fibra e seus derivados em diferentes concentrações de ácido sulfúrico

Substrato *	Rendimento Hidrólise (%)	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,07 %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,14 %
(F)	48,50	60,45
(FP)	33,63	42,34
(FO)	39,23	48,80
(FPO)	33,33	49,58
(FOBr)	37,65	48,09
(FPOBr)	34,38	42,43

\* Hidrólise ácida: temperatura operação 200°C; tempo reação 30min; Relação sólido/líquido 1:20.

Conforme visto na tabela 21 é evidenciado que a taxa de hidrólise no emprego de ácido a 0,07% de concentração é mais significativa para material “in natura” do que materiais que passaram por um processo de separação preliminar. Esse fato é justificado pela composição de material “in natura” que apresentam alto teor de hemiceluloses, 27,63% fração fibra e que são removidos facilmente em reações em meio acidificado, resultando em alto rendimento da reação de hidrólise.

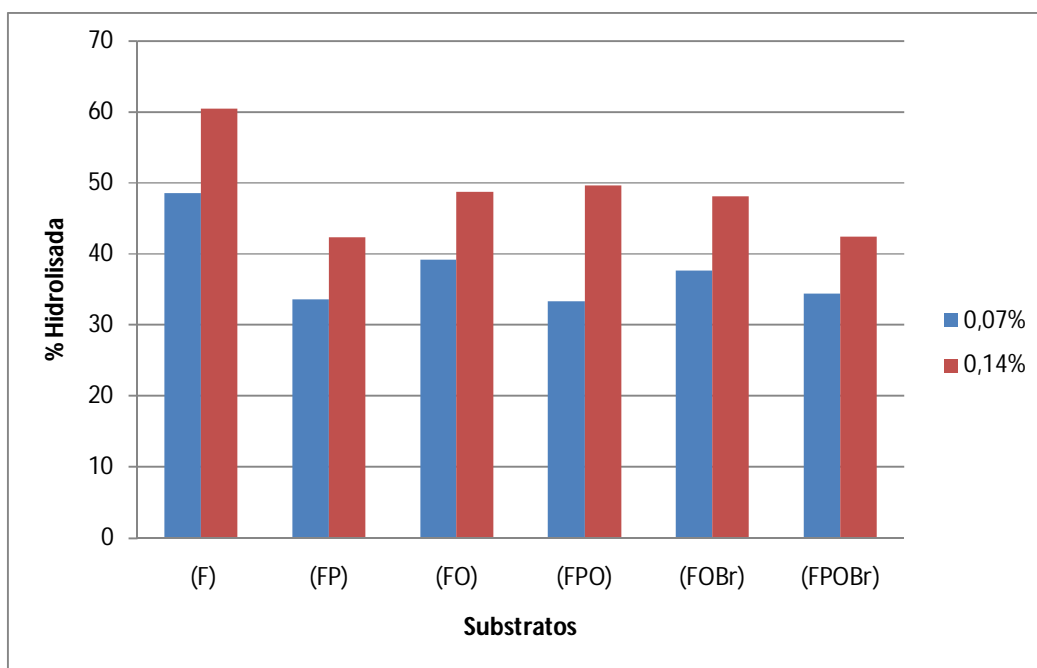
Nesta condição de reação o comportamento de hidrólise entre FP e FPO foram similares no qual apresentaram os resultados na ordem de 33%. Próximo a este resultado, o substrato FPOBr apresentou a taxa de 34,38%. Esses resultados podem estar diretamente correlacionados, pois o substrato FPOBr é derivado de FPO que por sua vez é derivado de FP. Dentre os substratos que passaram por etapas de pré-tratamento, os substratos que

apresentaram maiores rendimentos de reação foram FO com 39,23% e FOBr com 37,65%. Esses resultados também podem ser correlacionados, pois o substrato FOBr é derivado de FO.

Para concentração de ácido sulfúrico de 0,14% o rendimento de hidrólise é mais significativa para substratos “in natura” do que materiais que já passaram por um processo de pré-tratamento. Esse fato é equivalente na condição anterior (0,07%) de que materiais “in natura” apresentam altos teores de hemiceluloses e que são removidos facilmente em reações em meio acidificado, resultando em alto rendimento da reação de hidrólise.

No emprego de ácido a 0,14% os substratos que passaram por etapas de pré-tratamentos e que apresentaram maiores rendimentos de reação foram FPO com 49,58% e FO e FOBr na ordem de 48%. Os substratos FP e FPOBr foram similares com rendimento de reação na ordem de 42%.

Observa-se que o aumento da concentração do catalisador influencia diretamente no rendimento de hidrólise conforme apresenta a figura 19.



**Figura 19** - Hidrólise ácida dos substratos de fibra; 200°C, reação de 30 min., em duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%)

A diferença destas concentrações proporcionou um acréscimo de 11,95% pontos percentuais na taxa de hidrólise para a fração fibra “in natura”. O substrato FPO apresentou a maior diferença no rendimento de hidrólise em pontos percentuais que foi de 16,25%.

Para os substratos FP e FPOBr a diferença em pontos percentuais no rendimento foi da ordem de 8%. Para os substratos FO e FOBr a diferença em pontos percentuais no rendimento foi 9,5% e 10,4%. Observa-se nestes dois casos que a diferença nos rendimentos (em pontos percentuais) foi similar para substratos que se correlacionam.

Os resultados das taxas de hidrólise do bagaço integral e seus derivados estão mostrados na tabela 22. Os resultados foram comparados com o estudo das reações de hidrólise da fração fibra permitindo avaliar a possível contribuição da fração medula na etapa de hidrólise.

**Tabela 22** - Hidrólise ácida dos substratos de bagaço integral; 200°C, reação de 30 min., em duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%)

Substrato *	Hidrólise	
	(%) Rendimento H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,07 %	(%) Rendimento H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,14 %
(B)	45,99	59,19
(BP)	28,49	43,14
(BO)	35,36	59,00
(BPO)	32,61	51,34
(BOBr)	34,72	49,45
(BPOBr)	28,41	42,86

\* Hidrólise ácida: temperatura operação 200°C; tempo reação 30min; Relação sólido/líquido 1:20.

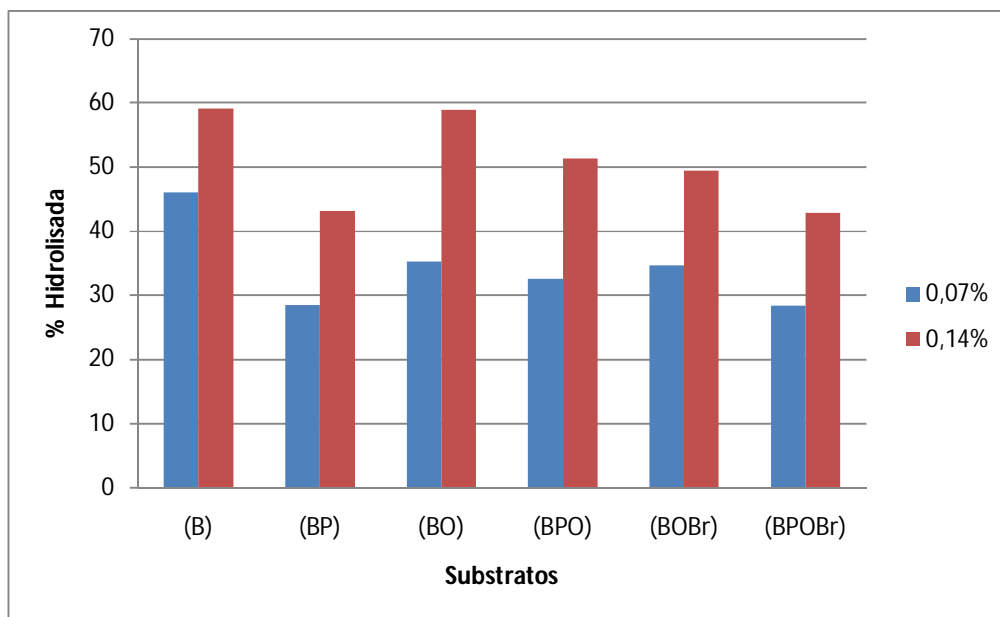
De forma similar aos substratos derivados da fração fibra, a avaliação em termos de rendimento gravimétrico da reação de hidrólise aplicando-se ácido sulfúrico de concentração 0,07% e alta temperatura, observou-se um rendimento de hidrólise de 45,99% para o bagaço integral “in natura”. Esse fato é justificado, pois a composição do bagaço integral “in natura” apresenta alto teor de hemiceluloses, 27,61%, sendo assim, facilmente removidos em reações com meio acidificado, resultando em alto rendimento da reação de hidrólise.

O comportamento de hidrólise a 0,14% entre os substratos BP e BPOBr foram similares no qual apresentaram os resultados na ordem de 28%. Próximo a esse resultado, o substrato BOBr apresentou o rendimento de 32,61%. Dentre os substratos que passaram por etapas de pré-tratamentos, os substratos que apresentaram maiores rendimentos de reação foram BO com 35,36% e BOBr com 34,72%. Esses resultados se correlacionam, pois o substrato BOBr é derivado de BO.

Para concentração de ácido sulfúrico de 0,14% o rendimento de hidrólise é mais significativo para bagaço integral “in natura” do que materiais que já passaram por um processo de pré-tratamento. Esse fato é equivalente na condição anterior (0,07%) de que materiais “in natura” apresentam altos teores de hemiceluloses e que são removidos facilmente em reações em meio acidificado, resultando em alto rendimento da reação de hidrólise. O rendimento gravimétrico de hidrólise do substrato B foi de 59,19%.

No emprego de ácido a 0,14% o substrato que passou por etapa de pré-tratamento e que apresentou maior rendimento de reação foi o substrato BO com 59%. Neste caso, o rendimento de hidrólise foi similar ao obtido pelo substrato “in natura”. Os substratos BPO e BOBr apresentaram rendimentos de aproximadamente 50%. Já para os substratos BP e BPOBr foram similares com rendimento de reação na ordem de 42%.

O aumento da concentração do catalisador influenciou diretamente no rendimento de hidrólise conforme apresenta a figura 20.



**Figura 20** - Hidrólise ácida dos substratos de bagaço integral; 200°C, reação de 30 min., em duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%)

A diferença nas concentrações proporcionou um acréscimo de 13,20% pontos percentuais no rendimento de hidrólise para o bagaço integral “in natura”. Para o substrato, bagaço integral pré-hidrolisado (BIPH), a diferença foi de 14,65% pontos percentuais.

Para os substratos BP, BOBr e BPOBr o acréscimo no rendimento de hidrólise foi na ordem de 14% pontos percentuais para ambos os substratos. Para o substrato BPO a diferença



foi de 18,7% pontos percentuais. Já para o substrato BO foi a que apresentou a maior diferença, em pontos percentuais, no rendimento de hidrólise, sendo de 23,6%.

A tabela 23 mostra as razões de rendimentos de hidrólise do bagaço e derivados pela fração fibra e derivados tanto para a concentração de ácido a 0,07% como para 0,14%.

**Tabela 23** - Razão de hidrólise ácida dos substratos de bagaço integral e da fração fibra 200°C, reação de 30 min., em duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%)

Razão bagaço/fibra	(R)* Hidrólise	
	0,07 %	0,14 %
(B) / (F)	0,95	0,98
(BP) / (FP)	0,85	1,02
(BO) / (FO)	0,90	1,21
(BPO) / (FPO)	0,98	1,03
(BOBr) / (FOBr)	0,92	1,03
(BPOBr) / (FPOBr)	0,83	1,01

\* R – razão de hidrólise ácida entre fração bagaço integral e fibra.

As razões obtidas mostram algumas tendências de parâmetros, tais como, a presença da fração medula, efeito da concentração de ácido na reação e composição de substratos após etapas de pré-tratamento.

Desta forma, considerando-se o valor de (R) de aproximadamente um, pode-se concluir que o rendimento de hidrólise do substrato do bagaço tenha sido similar ao rendimento de hidrólise do substrato da fibra. Desta forma para as razões que apresentaram valores aproximados de um ( $1 \pm 0,02$ ), conclui-se que a fração medula não influenciou nas condições empregadas.

Observa-se que quando a concentração de ácido é 0,07% o comportamento da R é menor que um, isto é, o rendimento de hidrólise para todos os substratos derivados da fração fibra é maior dos derivados do bagaço. Também para a razão entre (B/F) na condição de ácido a 0,14%, o valor de R é menor que um, justificando também que o rendimento de hidrólise para a fração fibra é maior do que para o bagaço integral. Já para as demais razões, considerando ácido a 0,14%, o valor de R é maior que um, justificando assim que o rendimento de hidrólise dos substratos derivados do bagaço integral é maior que os rendimentos dos derivados da fração fibra.

### 5.2.2 Rendimento da hidrólise de celulose pela análise de celulose residual.

Os resultados de rendimento de hidrólise de celulose que estão expostos nesta etapa foram obtidos por análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Um comparativo da concentração de celulose inicial e da celulose que foi hidrolisada permitiu avaliar a reatividade, acessibilidade e seletividade reacional do ácido para ataque hidrolítico da celulose em questão quanto aos pré-tratamentos aplicados em cada etapa. Deve-se considerar neste estudo que para o balanço de massa aplicado foram identificados apenas compostos derivados da celulose, que são: celobiose, glicose, ácido fórmico, hidroximetilfurfural. Ressalta-se que a celulose hidrolisada pode ter gerado outros subprodutos que não foram quantificados.

Primeiramente serão discutidos os resultados de hidrólise de celulose da fração fibra e seus derivados, adotando-se como variável de reação a composição do substrato e a concentração de ácido empregado na reação que foram 0,07% e 0,14%.

Para o cálculo de rendimento da hidrólise de celulose foi considerado a massa de celulose na reação, determinada pela composição de celulose no substrato, e a massa de celulose que foi hidrolisada na reação, conforme apresenta a tabela 24.

O rendimento de hidrólise da celulose para a fibra “in natura” foi de 26,11%. Para o substrato FP, o rendimento de reação foi de 33,92%. Aplicando-se um pré-tratamento na fibra “in natura” em especial a pré-hidrólise, permitiu um maior ataque a fração de celulose do substrato e eventualmente favorecer um maior teor de celulose no substrato, apresentado assim um acréscimo de aproximadamente 8% pontos percentuais na reação de hidrólise, podendo ter sido influenciada pela presença das hemiceluloses.

Os rendimentos de hidrólise para os substratos FO e FPO foram de 54,76% e 56,41%, respectivamente.

**Tabela 24** - Rendimento de hidrólise de celulose dos substratos de fibra à 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,07%

<b>Substrato</b>	<b>Composição em Celulose (%)</b>	<b>Massa de Celulose na reação* (g)</b>	<b>Massa de Celulose hidrolisada** (g)</b>	<b>Rendimento da hidrólise de Celulose (%)</b>
(F)	46,59	0,28	0,07	26,11
(FP)	59,13	0,35	0,12	33,92
(FO)	84,57	0,51	0,28	54,76
(FPO)	88,55	0,53	0,30	56,41
(FOBr)	91,07	0,55	0,36	65,39
(FPOBr)	89,87	0,54	0,34	63,37

\* Considerar a massa (g) de substrato na reação de 0,60g.

\*\* Celulose hidrolisada considerando todos os produtos de reação de hidrólise.

Nestas circunstâncias, a etapa de pré-hidrólise levou a rendimentos muito próximos, não podendo distinguir claramente vantagens desse processo. Porém, fica evidenciado que substratos com teor de celulose elevado e com menor teor de lignina, favorecem a obtenção de rendimentos de reação superiores a 53%. De forma comparativa, as polpas não branqueadas de fibra e fibra pré-hidrolisada apresentaram rendimento de hidrólise de aproximadamente 30% pontos percentuais maiores comparadas ao substrato “in natura”. Em substrato com teor de celulose de aproximadamente 90%, como é o caso da FOBr e FPOBr, os rendimentos de hidrólise de celulose foram de 65,39% e 63,37%. Da mesma forma, sendo um substrato com maior teor de celulose e mais purificado torna-se favorável para a hidrólise de celulose. Comparada com as polpas marrons, os substratos FOBr e FPOBr apresentaram um acréscimo de aproximadamente 10% pontos percentuais no rendimento hidrolítico da celulose.

O aumento do teor de celulose nos substratos é devido à remoção de outros constituintes, como as hemiceluloses e a ligninas nos processos de pré-tratamentos aplicados neste estudo. Assim, para mesma condição reacional e tendo como variável apenas o substrato em análise, pode-se esperar que matrizes com maior pureza possam favorecer na reação de hidrólise, pois o eventual “consumo” de reagente seria exclusivo para hidrolisar apenas um constituinte em questão, que neste caso é a celulose. Como forma comparativa, o substrato F, que apresenta altos teores de celulose, hemicelulose e ligninas, apresenta o rendimento de hidrólise de celulose relativamente baixo.

Como objetivo de comparação no emprego do ácido sulfúrico em diferentes concentrações (0,07% e 0,14%) e substratos, a tabela 25 apresenta os rendimentos de hidrólise da celulose na concentração de 0,14% de ácido empregado na reação. Para o cálculo de rendimento da hidrólise de celulose foi considerado a massa de celulose na reação, determinada pela composição de celulose no substrato, e a massa de celulose que foi hidrolisada na reação, conforme apresenta a tabela 25.

**Tabela 25** - Rendimento de hidrólise de celulose dos substratos de fibra à 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,14%

<b>Substrato</b>	<b>Composição em Celulose (%)</b>	<b>Massa de Celulose na reação* (g)</b>	<b>Massa de Celulose hidrolisada** (g)</b>	<b>Rendimento da hidrólise de Celulose (%)</b>
(F)	46,59	0,28	0,10	37,62
(FP)	59,13	0,35	0,20	56,27
(FO)	84,57	0,51	0,29	57,24
(FPO)	88,55	0,53	0,38	71,43
(FOBr)	91,07	0,55	0,33	60,77
(FPOBr)	89,87	0,54	0,28	52,76

\* Considerar a massa (g) de substrato na reação de 0,60g.

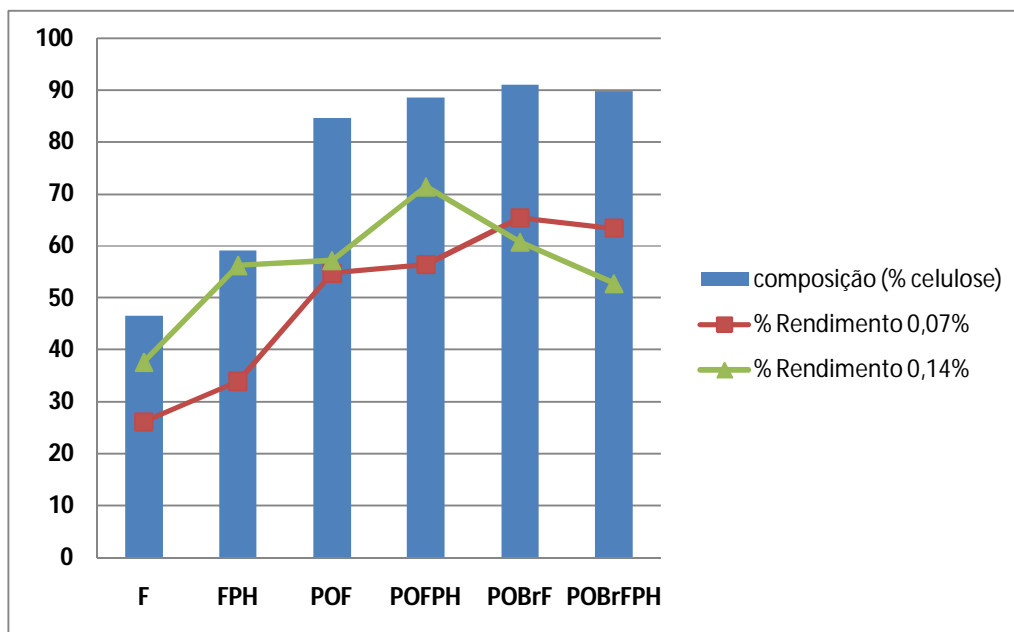
\*\* Celulose hidrolisada considerando todos os produtos de reação de hidrólise.

Para a fibra “in natura”, o rendimento de reação foi de 37,62%. Para o substrato FP o rendimento de hidrólise da celulose foi de 56,27%. Com o processo de pré-hidrólise, remoção da fração hemicelulose do substrato, o substrato apresenta-se com maior teor de celulose no qual se torna mais susceptível ao ataque ácido, no qual resultaram no acréscimo de aproximadamente 20% pontos percentuais no rendimento de hidrólise.

Considerando a etapa de polpação organossolve, resultando em substratos com alto teor de celulose de aproximadamente 86%, a reação de hidrólise para os substratos (FO e FPO) obtiveram rendimentos de 57,24% e 71,43% respectivamente. Nestas condições, os rendimentos foram bem distintos entre a polpa de fibra e a polpa de fibra pré-hidrolisada, mesmo apresentando uma diferença de apenas aproximadamente 4% em pontos percentuais no teor de celulose no substrato. Há também uma diferença entre os rendimentos de hidrólise de celulose aplicados ao substrato FPO para as duas concentrações de ácido, sendo que para 0,07% o rendimento foi de 56,41% e para a concentração de 0,14% o rendimento foi de

71,43%. Em substrato com teor de celulose de aproximadamente 90%, como é o caso da FOBr e FPOBr, os rendimentos de hidrólise de celulose foram de 60,77% e 52,76%. Esses resultados foram menores quando comparados nas reações empregando 0,07% de concentração de ácido, sendo de 4,62% pontos percentuais para FOBr e 10,61% pontos percentuais para FPOBr. Nesta etapa não discutiremos maiores influência que pode ocasionar tal interferência no resultado. Em etapas posteriores, serão correlacionados os resultados de pré-tratamentos, com rendimentos de hidrólise ácida gravimétrica e de hidrólise de celulose.

A figura 21 ilustra o comportamento observado do rendimento de hidrólise da celulose e a composição, em teor de celulose, do substrato. Para a concentração de 0,07% de ácido sulfúrico a hidrólise é crescente para os substratos obtidos nas etapas de remoção de hemiceluloses e de ligninas, ou seja, com o aumento do teor de celulose no substrato, favoreceu o rendimento de hidrólise celulósica a 0,07%. Já para os substratos obtidos a partir do processo de branqueamento, o rendimento de hidrólise celulósica permaneceu constante em aproximadamente 65%. Logo apresenta-se um comportamento de que para maiores teores de celulose no substrato, maior o rendimento de hidrólise celulósica.



**Figura 21** - Tendência do rendimento de hidrólise celulósica versus a composição de celulose nos substratos da fibra sob as condições: 200°C, reação de 30 min., duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%)

Já para as reações de hidrólise aplicando-se ácido a 0,14%, a mesma tendência ficou evidenciada para substratos que passaram por pré-tratamentos de pré-hidrólise e polpação

organossolve, porém os rendimentos caíram para substratos de polpas branqueadas, que possuem os mesmos teores de celulose, ou seja, o uso de maior concentração de ácido não é necessariamente melhor para a hidrólise de celulose em polpas branqueadas.

O mesmo estudo foi realizado para o bagaço integral e os substratos obtidos pelos pré-tratamentos a eles submetidos, conforme mostra os resultados de hidrólise de celulose a 0,07%.

**Tabela 26** - Rendimento de hidrólise celulósica dos substratos de bagaço integral à 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,07%

<b>Substrato</b>	<b>Composição em Celulose (%)</b>	<b>Massa de Celulose na reação* (g)</b>	<b>Massa de Celulose hidrolisada** (g)</b>	<b>Rendimento da hidrólise de Celulose (%)</b>
(B)	45,83	0,27	0,06	22,68
(BP)	58,64	0,35	0,10	28,02
(BO)	82,03	0,49	0,27	55,05
(BPO)	90,31	0,54	0,29	54,36
(BOBr)	88,32	0,53	0,40	76,42
(BPOBr)	93,81	0,56	0,37	65,73

\* Considerar a massa (g) de substrato na reação de 0,60g.

\*\* Celulose hidrolisada considerando todos os produtos de reação de hidrólise.

O rendimento da hidrólise de celulose para o bagaço integral “in natura” foi de 22,68%. Para o substrato BP o rendimento de reação foi de 28,02%. A remoção parcial da hemicelulose da estrutura vegetal pode ter contribuído para tornar a fibra celulósica mais acessível à digestão do ácido. Os rendimentos obtidos aplicando-se os substratos BO e BPO foram de 55,05% e 54,36% respectivamente. Os rendimentos foram muito próximos, não podendo distinguir claramente vantagens de um processo para o outro. Porém, fica evidenciado que a hidrólise de celulose em substratos com teor de celulose elevado e com menor teor de lignina, favorece obter rendimentos de reação superiores a 54%. Para o substrato BOBr com teor de celulose de aproximadamente 89%, o rendimento de hidrólise foi de 76,49% já para o substrato BPOBr o rendimento de hidrólise de celulose foi de 65,73%. Da mesma forma, sendo um substrato com maior teor de celulose e mais purificado torna-se favorável para ao ataque reacional do ácido na cadeia polimérica da celulose. O substrato BOBr apresentou um acréscimo de aproximadamente 20% pontos percentuais comparada ao

substrato BO e o substrato BPOBr apresentou um acréscimo de aproximadamente 11% no rendimento de hidrólise de celulose comparada ao substrato BPO.

Analisando os resultados dos rendimentos dos derivados da fração fibra, tabela 24, com os resultados dos rendimentos dos derivados do bagaço integral, tabela 26, observa-se que para B e BP os rendimentos foram menores do que F e FP respectivamente. Para os substratos BO e BPO os rendimentos foram similares com os resultados dos substratos FO e FPO. Já os rendimentos para os substratos BOBr e BPOBr foram maiores do que os rendimentos para os substratos FOBr e FPOBr, respectivamente.

Para comparação do emprego do ácido sulfúrico em diferentes concentrações (0,07% e 0,14%) e substratos, a tabela 27 apresenta os rendimentos de hidrólise da celulose na concentração de 0,14% de ácido.

**Tabela 27** - Rendimento de hidrólise celulósica dos substratos de bagaço integral à 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,14%

<b>Substrato</b>	<b>Composição em Celulose (%)</b>	<b>Massa de Celulose na reação* (g)</b>	<b>Massa de Celulose hidrolisada** (g)</b>	<b>Rendimento da hidrólise de Celulose (%)</b>
(B)	45,83	0,27	0,13	46,98
(BP)	58,64	0,35	0,21	59,02
(BO)	82,03	0,49	0,36	73,01
(BPO)	90,31	0,54	0,43	78,91
(BOBr)	88,32	0,53	0,45	85,20
(BPOBr)	93,81	0,56	0,41	72,04

\* Considerar a massa (g) de substrato na reação de 0,60g.

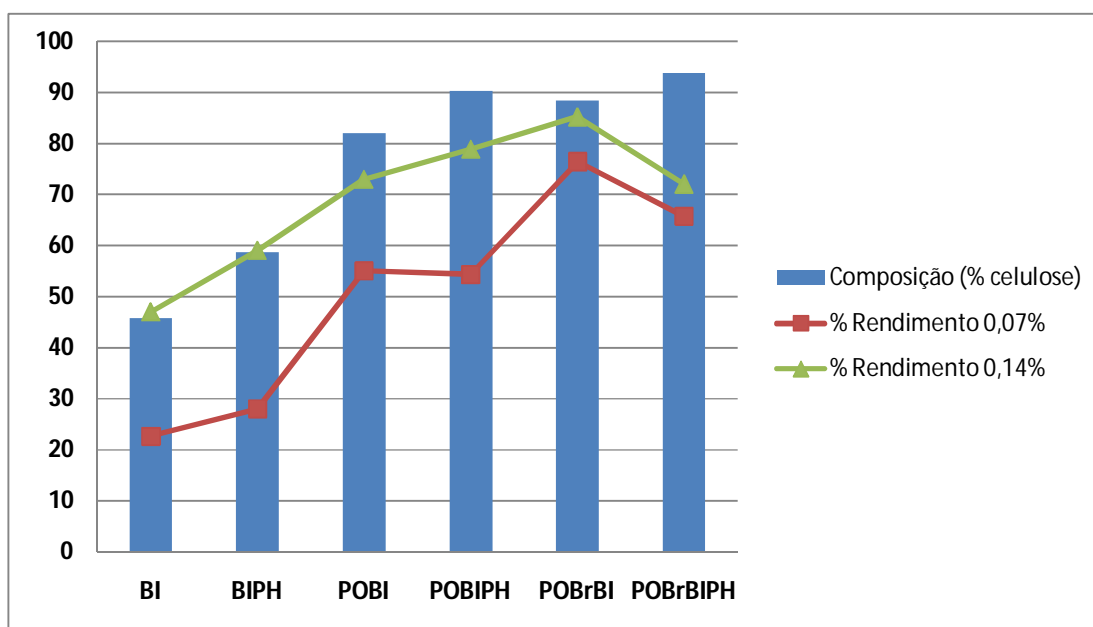
\*\* Celulose hidrolisada considerando todos os produtos de reação de hidrólise.

Para concentração de 0,14% do ácido, o rendimento de hidrólise de celulose para o bagaço integral “in natura” foi de 46,98% e para o substrato BP foi de 59,02%. Para os substratos obtidos pelo processo de polpação organossolve, (BO e BPO) foram de 73,01% e 78,91% respectivamente. Os rendimentos foram satisfatórios quando comparados aos processos de hidrólise dos substratos de polpa branqueadas (BOBr e BPOBr) que apresentaram rendimentos de 85,20% e 72,04% respectivamente. Fica evidenciado que a hidrólise celulósica em substratos com teor de celulose elevado e com menor teor de lignina, favorece obter rendimentos de reação superiores a 70% para concentração de 14% de ácido.

Observa-se que os rendimentos de hidrólise de celulose empregando os substratos derivados do bagaço integral obtido nos pré-tratamentos foram maiores para a concentração de ácido a 0,14% quando comparada aos resultados obtidos na concentração de 0,07.

De modo geral, os maiores rendimentos obtidos neste estudo de hidrólise de celulose foram obtidos para substratos derivados do bagaço integral a concentração de ácido de 0,14%. Logo, pode-se dizer que não há a necessidade de um fracionamento físico para a remoção da fração medula levando-se em questão os resultados de rendimento de hidrólise de celulose.

A figura 22 ilustra a tendência entre o rendimento de hidrólise da celulose e a composição, em teor de celulose, do substrato. Para a concentração de 0,07% de ácido sulfúrico como catalisador de hidrólise há uma similaridade no rendimento de hidrólise para substratos originados da polpação organossolve, tendo passado pela etapa de pré-hidrólise ou não. Também a avaliação das polpas branqueadas, houve um decréscimo no rendimento de hidrólise do substrato BPOBr empregando as concentrações de ácido de 0,07% e 0,14%. Embora o teor de celulose deste substrato seja elevado (93,81%) houve alguma interferência na reação que não permitiu maiores rendimentos de hidrólise.



**Figura 22** - Tendência do rendimento de hidrólise celulósica versus a composição de celulose nos substratos do bagaço sob as condições: 200°C, reação de 30 min., duas concentrações diferentes (0,07% e 0,14%)



### 5.2.3 Obtenção de glicose a partir da celulose reagida

Os resultados apresentados da obtenção de glicose a partir da celulose hidrolisada foram obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A avaliação dos pré-tratamentos desenvolvidos originando os substratos com alto teor de celulose merece destaque, pois a composição inicial de celulose irá influenciar na obtenção de glicose. As discussões de pré-tratamentos correlacionando com a obtenção de glicose serão abordadas para cada substrato na posterior etapa. Neste estudo, o balanço de massa é considerado pela composição dos compostos derivados da celulose quantificados que foram: celobiose, glicose, ácido fórmico, hidroximetilfurfural. Ressalta-se que a celulose hidrolisada pode ter gerado outros subprodutos que não foram quantificados nas condições de análises adotadas.

A obtenção de glicose a partir da reação de hidrólise de celulose para os diversos substratos obtidos das frações fibra e bagaço integral, adotando-se como variável, a composição do substrato em termos de teor de celulose e a concentração de ácido empregado na reação, estão mostrados nas tabelas 28 e 29.

Os cálculos realizados para obtenção dos valores de rendimento de glicose (base celulose inicial) foi considerando a massa de celulose no substrato inicial e a massa de glicose obtida por CLAE e considerando o fator conversão de celulose para glicose de 1,11 (obtido pela razão da massa molar da celulose de 180g/mol e a massa molar de glicose de 162g/mol).

Já para os cálculos na obtenção dos valores de rendimento de obtenção da glicose (base celulose reagida) foi considerada a massa de celulose no substrato inicial, a massa de glicose obtida por CLAE e o rendimento do processo de hidrólise de celulose apresentado no item anterior (tabela 24 a 28) levando-se em conta o fator conversão de celulose para glicose de 1,11 (obtido pela razão da massa molar da celulose de 180g/mol e a massa molar de glicose de 162g/mol).

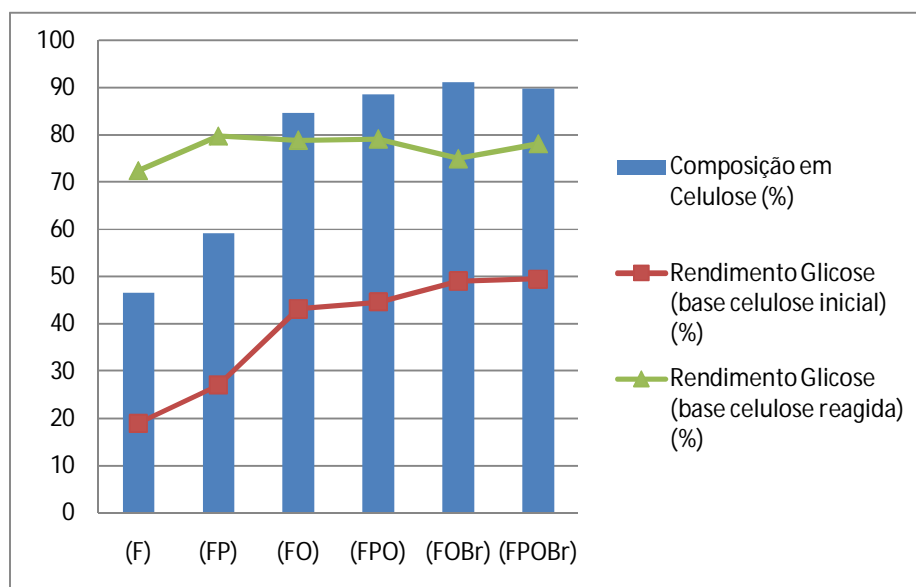
A tabela 28 apresenta os resultados de obtenção de glicose na concentração de ácido a 0,07% empregando a fração fibra e seus derivados obtidos pelos diversos processos de pré-tratamentos.

Para a fração fibra e seus substratos aplicados à reação catalisada a 0,07% fica evidenciado a tendência que quanto maior o teor de celulose no substrato, maior foi a obtenção de glicose.

**Tabela 28** - Obtenção de glicose a partir de substratos celulósicos da fração fibra nas condições reacionais: 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,07%

Substrato	Composição em Celulose (%)	Massa Celulose substrato (g)	Massa Glicose obtida (g)	Rendimento Glicose (base celulose inicial) (%)	Rendimento Glicose (base celulose reagida) (%)
(F)	46,59	0,28	0,06	18,92	72,47
(FP)	59,13	0,35	0,11	27,04	79,72
(FO)	84,57	0,51	0,24	43,18	78,85
(FPO)	88,55	0,53	0,26	44,61	79,09
(FOBr)	91,07	0,55	0,30	49,03	74,99
(FPOBr)	89,87	0,54	0,30	49,49	78,10

A figura 23 apresenta a tendência de obtenção da glicose a partir da reação de hidrólise da celulose. Pode-se observar o rendimento de conversão da celulose em glicose para os substratos de fibra a concentração de 0,07% sendo ascendente conforme aumenta o teor de celulose nos substratos.



**Figura 23** - Tendência de conversão de celulose para glicose sob as condições: 200°C, reação de 30 min., concentração 0,07%, empregando frações da fibra

Para o substrato fibra “in natura” que dentre os substratos da fração fibra apresentou com o mais baixo teor de celulose de 46,59% aplicado nesta etapa, resultou em um rendimento de 18,92% de glicose base celulose reagidas. De certa forma, para esse substrato o rendimento teve um valor baixo justificado pela presença de outros constituintes como hemicelulose e ligninas. Para o substrato FP constituída de 59,13% de celulose, a reação hidrolítica proporcionou a obtenção de 27,04% de glicose. Para as polpas marrons, FO e FPO, que apresentam um teor de celulose na ordem de 86%, obtiveram-se a ordem de 44% de glicose a partir da reação de hidrólise. Para as polpas branqueadas, FOBr e FPOBr apresentando na ordem de 90% de celulose no substrato, obtiveram aproximadamente 49% de glicose.

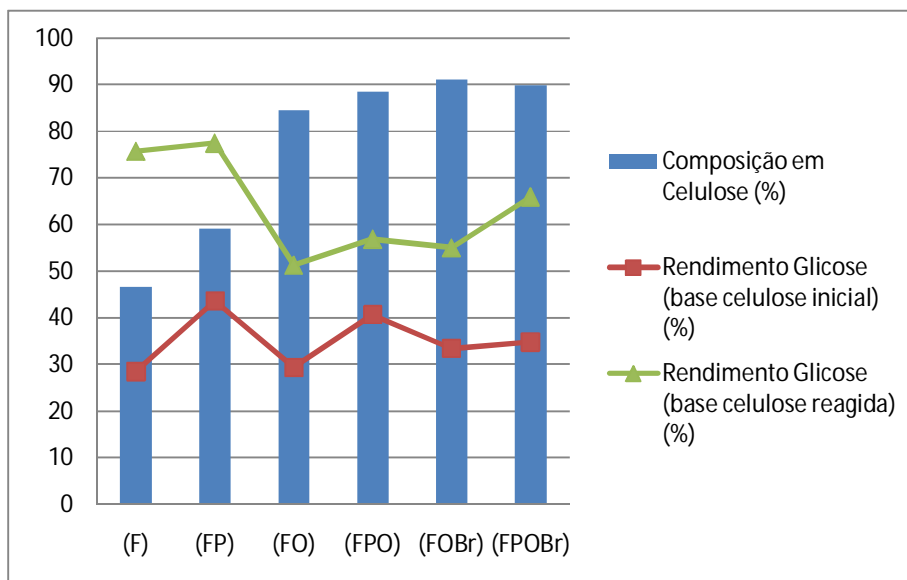
Indiferentemente dos rendimentos de obtenção glicose em base celulose inicial, os resultados apresentados de rendimentos de glicose em base celulose reagida, demonstra a grandeza de 72% para o substrato F, de 75% para o substrato FOBr e de 79% para os substratos FP, FO e FPO.

Para as mesmas condições experimentais anteriores, porém dobrando a concentração do catalisador, passando de 0,07% para 0,14%, os resultados de obtenção de glicose a partir de substratos celulósicos da fração fibra estão apresentados na tabela 29.

Esperava-se o comportamento de uma curva ascendente, sendo que para maior a composição da celulose no substrato, maior seria o teor de glicose obtida. Conforme se observa na figura 24, a curva não apresentou a linearidade ascendente na obtenção de glicose.

**Tabela 29** - Obtenção de glicose a partir de substratos celulósicos da fração fibra nas condições reacionais: 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,14%

<b>Substrato</b>	<b>Composição em Celulose (%)</b>	<b>Massa Celulose substrato (g)</b>	<b>Massa Glicose obtida (g)</b>	<b>Rendimento Glicose (base celulose inicial) (%)</b>	<b>Rendimento Glicose (base celulose reagida) (%)</b>
(F)	46,59	0,28	0,09	28,49	75,74
(FP)	59,13	0,35	0,17	43,60	77,48
(FO)	84,57	0,51	0,16	29,37	51,30
(FPO)	88,55	0,53	0,24	40,63	56,88
(FOBr)	91,07	0,55	0,20	33,45	55,05
(FPOBr)	89,87	0,54	0,21	34,80	65,96



**Figura 24** - Tendência de conversão de celulose para glicose sob as condições: 200°C, reação de 30 min., concentração 0,14%

É observado que para as frações fibra “in natura” e para o substrato FP os resultados de rendimento de glicose em base celulose reagida apresentaram valores de 75,74% e 77,48% respectivamente, correspondentes ao encontrados para os mesmos substratos aplicando-se ácido a 0,07%. Já os rendimentos de glicose em base celulose inicial, empregando ácido a 0,14% nestes substratos (F e FP), resultaram nos valores de aproximadamente 10% e 16% pontos percentuais maiores comparados quando aplicados ácido a 0,07%.

Para os substratos FO, FPO, FOBr e FPOBr, tanto os rendimento de obtenção de glicose em base celulose inicial como em base celulose reagida para a concentração de ácido 0,14% foram menores quando empregado a concentração de ácido a 0,07%. Pode esperar que esses rendimentos de obtenção de glicose foram menores pois a reação de hidrólise favoreceu levar a formação de coprodutos da derivados da celulose.

Os cálculos de rendimentos de obtenção de glicose do bagaço e seus derivados foram da mesma forma adotada para a fração fibra e seus derivados conforme visto anteriormente.

A tabela 30 apresenta os resultados de obtenção de glicose em base de celulose inicial e em base de celulose reagida na concentração de ácido a 0,07% empregando o bagaço integral e seus derivados obtidos pelos diversos processos de pré-tratamentos.

Para o bagaço integral e seus substratos aplicados à reação catalisada a 0,07% fica evidenciado a tendência que quanto maior o teor de celulose no substrato, maior foi a obtenção de glicose, exceto para a BPOBr que apresenta teor de celulose de 93,81% e resultou

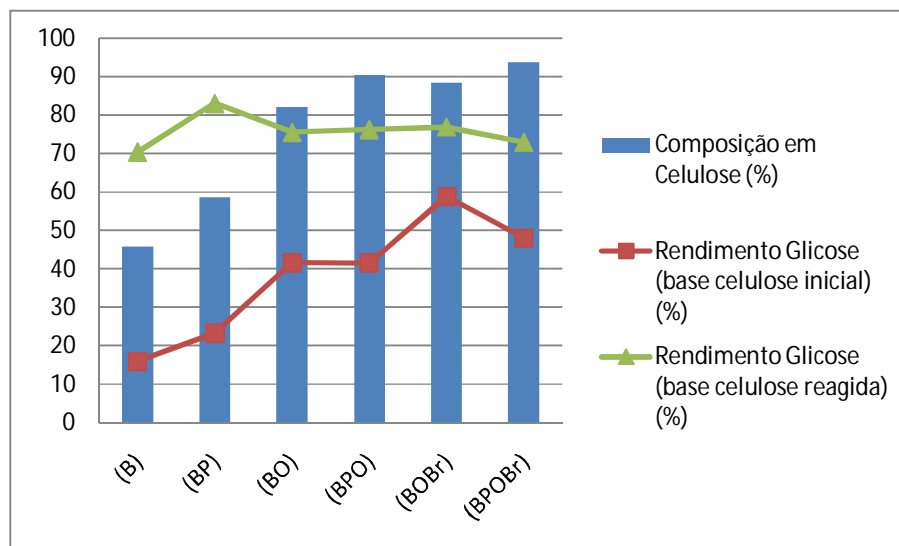
na obtenção de 47,97% de glicose. Para o substrato, bagaço integral, a composição em celulose é de 45,83%, resultando à obtenção de 15,96% de glicose.

**Tabela 30** - Obtenção de glicose a partir de substratos celulósicos do bagaço integral nas condições reacionais: 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,07%

<b>Substrato</b>	<b>Composição em Celulose (%)</b>	<b>Massa Celulose substrato (g)</b>	<b>Massa Glicose obtida (g)</b>	<b>Rendimento Glicose (base celulose inicial) (%)</b>	<b>Rendimento Glicose (base celulose reagida) (%)</b>
(B)	45,83	0,27	0,05	15,96	70,37
(BP)	58,64	0,35	0,10	23,26	83,03
(BO)	82,03	0,49	0,23	41,57	75,52
(BPO)	90,31	0,54	0,25	41,43	76,21
(BOBr)	88,32	0,53	0,35	58,76	76,89
(BPOBr)	93,81	0,56	0,30	47,97	72,98

Para o bagaço pré-hidrolisado, constituído de 58,64% de celulose, a reação de hidrólise de celulose resultou na obtenção de 23,26% de glicose. Para as polpas marrons, BO e BPO, que apresentam teor de celulose de aproximadamente 82% e 90%, respectivamente, obtiveram-se o rendimento de glicose em base celulose inicial 41%. Para o substrato BOBr com 88% de celulose, resultou rendimento de 58,76% de glicose em base celulose inicial. Este rendimento foi o maior considerando-se substratos empregados a concentração de 0,07% de ácido. Para o substrato BPOBr com teor de celulose de aproximadamente 93%, obtive-se rendimento de aproximadamente 45% de glicose.

A figura 25 mostra as tendências de obtenção da glicose a partir da reação de hidrólise da celulose (em base celulose inicial e base celulose reagida). Pode-se observar o rendimento de conversão da celulose em glicose para os substratos do bagaço concentração de 0,07% sendo crescente conforme aumenta o teor de celulose nos substratos embora há dois pontos a ser destacados que são para o substrato BO e BPO que apresentaram o rendimento de obtenção de glicose em base celulose inicial da ordem de 41% e para o outro ponto que é o decréscimo no rendimento de obtenção de glicose (em base inicial) para o substrato BPOBr que resultou na ordem de 47%, mesmo apresentado o maior teor de celulose de aproximadamente 93%.



**Figura 25** - Tendência de conversão de celulose para glicose sob as condições: 200°C, reação de 30 min., concentração 0,07%, empregando frações do bagaço integral

Indiferentemente dos rendimentos de obtenção glicose em base celulose inicial, os resultados apresentados de rendimentos de glicose em base celulose reagida, demonstra a grandeza de 70% para o substrato B, de 76% para o substrato BO, BPO e BOBr e de 83% para o substrato BP

Comparados os rendimentos de glicose (em base celulose reagida) dos derivados fração fibra e do bagaço integral para 0,07% não distingue grande diferença entre os estudos, favorecendo a conclusão da não viabilidade da fração física entre fibra e medula.

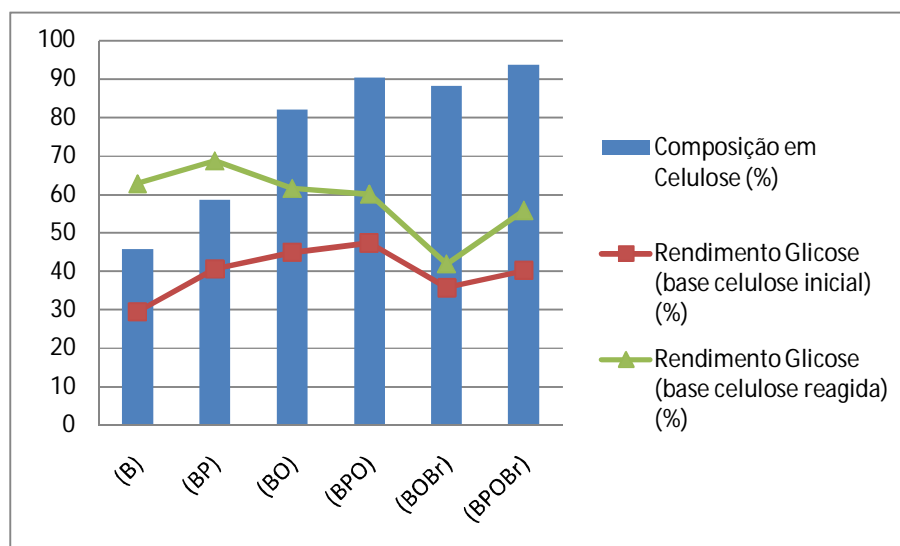
Para os mesmos substratos empregados, com o mesmo tempo de reação e temperatura, porém dobrando a concentração do catalisador, de 0,07% para 0,14%, os resultados de obtenção de glicose (em base celulose inicial e base celulose reagida) a partir de substratos celulósicos estão apresentados na tabela 31.

Comparando os resultados obtidos de rendimento de glicose (base celulose inicial) entre a concentração de ácido distinta, observa-se que para o emprego de ácido a 0,14% favoreceu no acréscimo de 13% e 17% (pontos percentuais) para os substratos B e BP, respectivamente. Para o substrato BOBr, empregando 0,14% de ácido a diferença no rendimento de glicose (em base celulose inicial) foi maior em 23% pontos percentuais. Para os substratos BO, BPO e BPOBr, a diferença foi na ordem de 6% maior no rendimento de glicose quando empregado ácido a 0,14%.

**Tabela 31** - Obtenção de glicose a partir de substratos celulósicos do bagaço integral nas condições reacionais: 200°C, reação de 30 min. empregando ácido sulfúrico 0,14%

Substrato	Composição em Celulose (%)	Massa Celulose substrato (g)	Massa Glicose obtida (g)	Rendimento Glicose (base celulose inicial) (%)	Rendimento Glicose (base celulose reagida) (%)
(B)	45,83	0,27	0,09	29,53	62,85
(BP)	58,64	0,35	0,16	40,62	68,82
(BO)	82,03	0,49	0,25	44,98	61,61
(BPO)	90,31	0,54	0,28	47,43	60,11
(BOBr)	88,32	0,53	0,21	35,80	42,02
(BPOBr)	93,81	0,56	0,25	40,29	55,93

Para todos os substratos derivados do bagaço integral (B, BP, BO, BPO, BOBr e BPOBr) os rendimento de obtenção de glicose em base celulose reagida para a concentração de ácido 0,14% foram menores quando empregado a concentração de ácido a 0,07%. Pode esperar que esses rendimentos de obtenção de glicose foram menores pois a reação de hidrólise favoreceu levar a formação de coprodutos da derivados da celulose.



**Figura 26** - Tendência de conversão de celulose para glicose sob as condições: 200°C, reação de 30 min., concentração 0,14%, empregando frações do bagaço integral

#### 5.2.4 Correlação entre processos de pré-tratamentos e de glicose obtida

A viabilidade de obtenção da glicose a partir de reações hidrolíticas da celulose empregando ácidos minerais em baixas concentrações e altas temperaturas estão correlacionadas aos resultados obtidos de pré-tratamentos dos substratos empregados. Os resultados obtidos nos fracionamentos químicos dos substratos, os resultados da composição dos substratos, em termos de constituintes químicos, e os resultados obtidos após o processo de hidrólise da celulose apresentam alguns possíveis mecanismos da biorrefinaria. Primeiramente, estão mostrados os resultados da fração fibra e seus derivados. Posteriormente, estão mostrados os resultados do bagaço integral e derivados. De forma conclusiva, tem-se a avaliação entre estes resultados, observando se há ou não influência da fração medula.

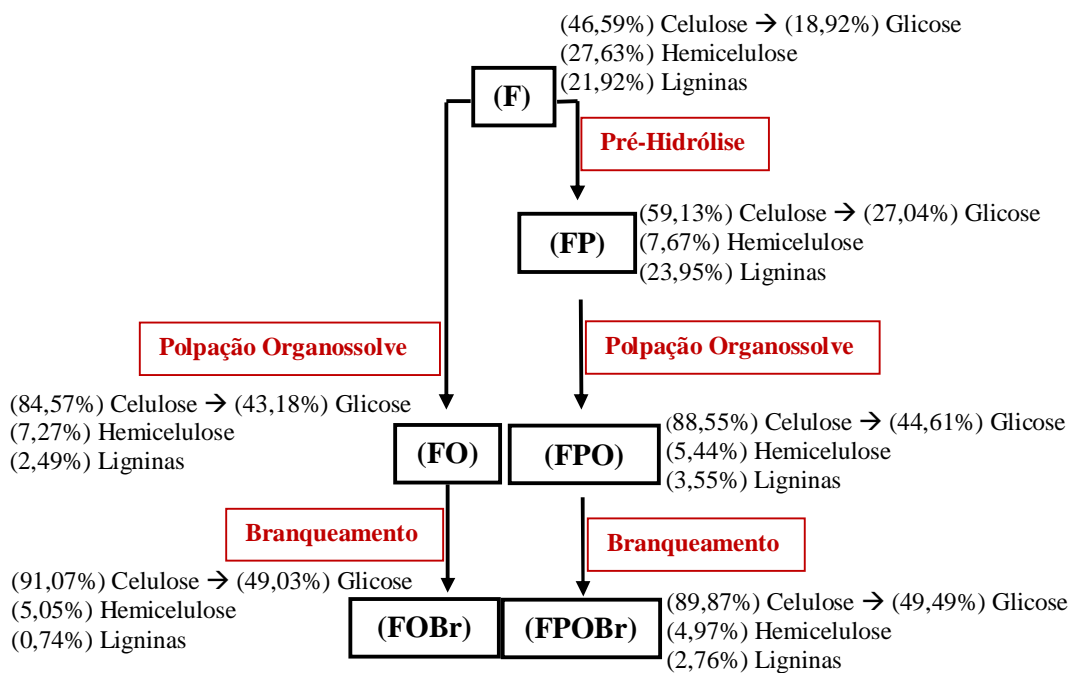
Em seguida estão expostos organogramas de processo de obtenção de substratos e a percentagem de glicose obtida em cada etapa de hidrólise ácida aplicando-se estes substratos. Ressalta-se que o estudo de eficiência e perdas de processo foi discutido anteriormente.

No organograma, visto na figura 27, estão expostos os resultados das composições de cada substrato empregado nas hidrólises ácidas, empregando o ácido mineral a 0,07%. Os substratos foram originados da fração fibra após cada pré-tratamento.

A biorrefinaria objetiva a separação seletiva dos constituintes desejados. Aplicando-se a etapa de pré-hidrólise na fibra “in natura” foi removido majoritariamente a fração hemicelulose, preservando as frações de celulose e ligninas. Após o processo de hidrólise química aplicados nestes dois substratos (F e FP), observa-se que o houve um acréscimo de aproximadamente 10% na obtenção de glicose. Já para o processo de polpação organossolve etanol/água aplicado à fração “in natura”, proporcionou grande remoção dos constituintes, hemicelulose e ligninas. Nesta reação, não se observa a grande influência de seleção na remoção dos constituintes. Logo, este substrato obtido apresenta alto teor de celulose, originando após a etapa de hidrólise ácida a 0,07%, o teor de glicose de 43,18%.

Para obter-se aproximadamente o mesmo teor de celulose no substrato, foi necessária a aplicação de mais uma etapa de seleção para a fibra pré-hidrolisa. Logo, o agregou-se a etapa de polpação organossolve, obtendo-se assim, o substrato FPO, com teor de 88,55% de celulose, 5,44% hemicelulose e 3,55% ligninas. Esse substrato aplicado a etapa de hidrólise ácida, resultou em um teor de 44,61% de glicose.



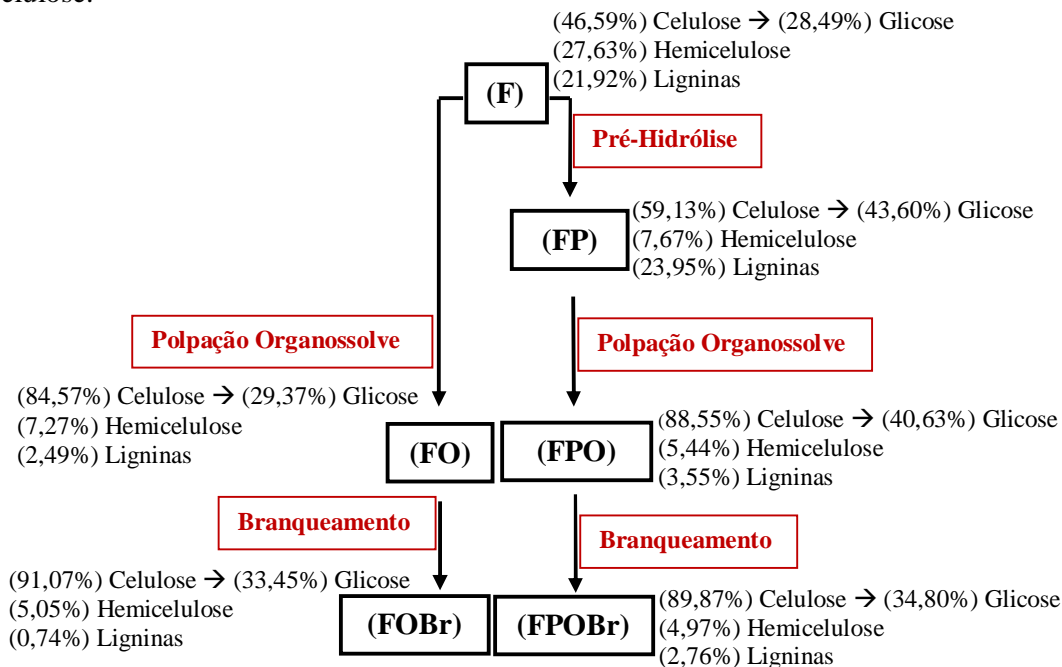


**Figura 27** - Organograma da correlação de pré-tratamentos e a obtenção de glicose a partir de substratos da fração fibra e derivados. à concentração de 0,07%

Os substratos até então obtidos, apresentam-se com um pequeno residual de ligninas. Neste entendimento, agregaram-se mais uma etapa de separação. O branqueamento foi realizado para eliminar o residual de lignina e observar se haveria interferência destes constituintes na etapa de hidrólise ácida. Os processos de branqueamento aplicaram-se nos substratos FO e FPO, obtendo assim, FOBr e FPOBr. O processo obteve-se êxito, tendo como objetivo, a remoção do residual das ligninas. Nas etapas de hidrólise ácida empregando as polpas branqueadas, isentas de ligninas, o teor de glicose foi de 49,03% para a FOBr e 49,79% para a FPOBr. Comparadas aos substratos antecedentes, houve um acréscimo de 5,83% de glicose para FOBr e 4,88% de glicose para FPOBr.

De forma conclusiva, devem-se observar duas linhas de investigação. Primeiramente, se o objetivo for para o aproveitamento dos constituintes separados pelas etapas de remoção, é eminente a necessidade de separação seletiva, agregando-se etapas. Mas se o foco é obter substratos de maior teor de celulose para sua posterior hidrólise, deve-se considerar a etapa de polpação organossolve satisfatória para remoção dos constituintes como hemicelulose e ligninas e uma considerável taxa de obtenção de glicose frente ao substrato originado por essa etapa. De forma similar, o organograma, figura 28, apresenta as mesmas etapas de pré-

tratamentos resultando nas composições dos substratos obtidos. Porém, distingue-se o estudo de hidrólise ácida aplicado à concentração de ácido, 0,14%, para os mesmos substratos da fração fibra. Assim, resulta em diferentes taxas de glicose obtida pelo processo hidrolítico da celulose.



**Figura 28** - Organograma da correlação de pré-tratamentos e a obtenção de glicose a partir de substratos da fração fibra e derivados à concentração de 0,14%

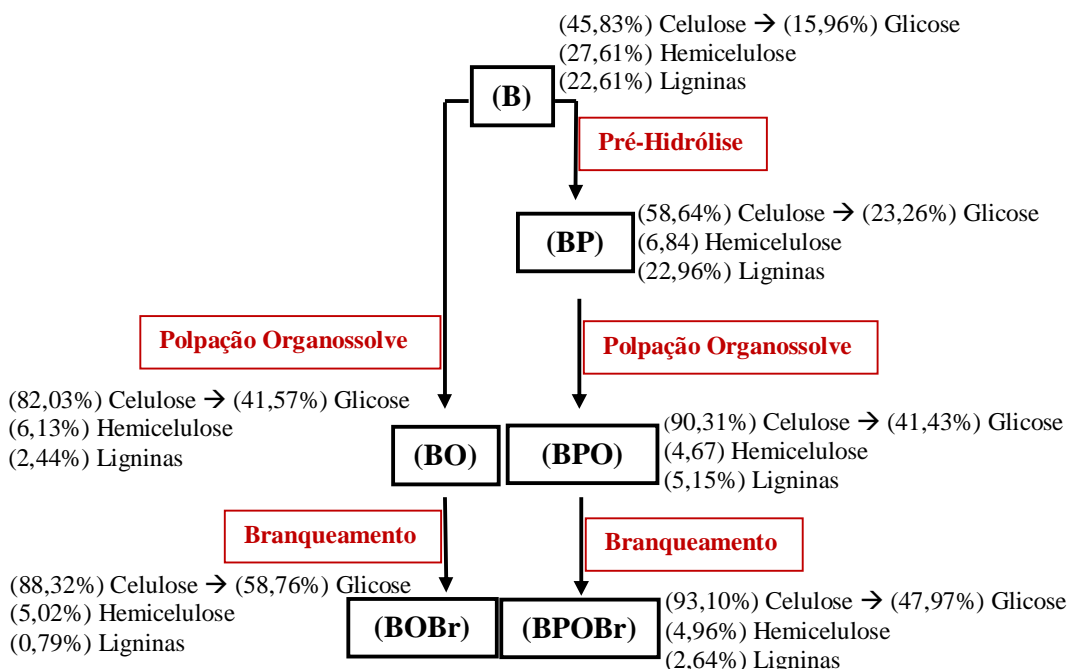
Para a fração fibra “in natura”, o emprego de ácido a 0,14% resultou uma taxa de 28,49% de glicose. Comparada com o emprego de ácido a 0,07%, houve um aumento de aproximadamente 10%.

O resultado mais significativo quanto à obtenção de glicose foi para o substrato FP, que apresentou o valor de 43,60%, embora o teor de celulose desse substrato seja de 59,13%. Para os substratos FO, FPO, FOBr e FPOBr as taxas de glicose foram de 29,37%, 40,63%, 33,45% e 34,80% respectivamente. Os resultados não apresentam uma similaridade quanto ao estudo empregando ácido 0,07%. Pode-se entender que para as mesmas condições de temperatura, tempo e relação de sólidos:líquidos, porém empregando o dobro da concentração de ácido, ou seja, 0,14%, decresce o tempo de meia vida da glicose, ou seja, aumentando a degradação da glicose obtida pela reação de hidrólise, conforme demonstra estudo desenvolvido por SAEMAN (70).

Com o intuito de observar a influência da fração medula nas etapas de pré-tratamento como nas etapas de hidrólise ácida, realizou-se a investigação nas mesmas condições

experimentais para o bagaço integral. Assim, pode-se observar por correlação que não há influência da fração medula presente no bagaço integral tanto para os processos de pré-tratamento como para os processos de hidrólise ácida.

O organograma ilustrado na figura 29 mostra os resultados obtidos empregando o bagaço integral para os pré-tratamentos e consecutivamente a obtenção de glicose desenvolvida pelas etapas de hidrólise ácida para cada substrato.



**Figura 29** - Organograma da correlação de pré-tratamentos e a obtenção de glicose a partir de substratos do bagaço integral à concentração de 0,07%

Similarmente a fração fibra e derivados a 0,07%, os resultados apresentados na figura 29, mostra a tendência de que quanto maior a pureza, ou seja, maior o teor de celulose no substrato, maior é a obtenção de glicose para esta condição de reação.

Para o bagaço integral “in natura”, com teor de celulose de aproximadamente 46%, resultou na obtenção de aproximadamente 16% de glicose. Comparado com os resultados obtidos para fibra “in natura”, nas mesmas condições experimentais, conclui-se que não há influência da fração medula.

Partindo-se do princípio de análise de seletividade, o substrato BP, com teor de celulose de 58,64%, originou pela reação de hidrólise, aproximadamente 23% de glicose. Por outro lado, o substrato BO, mesmo não apresentando grande seleção na remoção de

constituintes, apresentou-se com teor de celulose de 82,03%, resultando-se com teor de glicose de aproximadamente 41,57% através da etapa de hidrólise ácida.

Para o substrato BPO, após duas sucessivas etapas de pré-tratamento, resultaram na composição aproximada de 90% celulose, 4,5% de hemicelulose e 5% de ligninas. Após a etapa de hidrólise, obteve-se aproximadamente 41% de glicose. Assim, comparando os substratos BO e BPO, obtiveram o mesmo percentual de glicose, porém com teores de celulose e ligninas diferentes. Para o BO os teores de celulose e ligninas são menores e para a BPO, os teores de celulose e ligninas são maiores. Contudo, possíveis ligações celulose-ligninas podem ter influenciado na quebra da cadeia celulósica para moléculas de glicose.

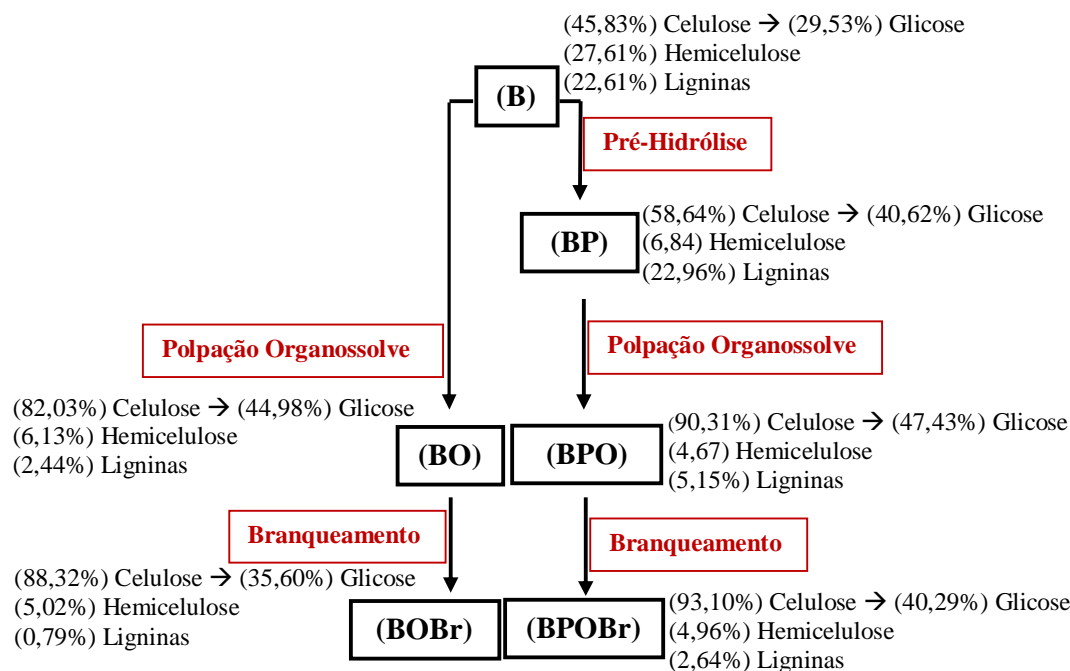
Os processos de branqueamento aplicaram-se nas polpas marrons, obtendo assim, BOBr e BPOBr. O processo obteve-se êxito, tendo como objetivo, a remoção do residual das ligninas. A hidrólise ácida do substrato BOBr obteve o teor de glicose de 58,76% a partir de 88,32% de celulose no substrato. Para o substrato BPOBr, o teor de glicose foi de 47,97% a partir de 93,10%.

Observa-se que a maior taxa de glicose obtida foi de 58,76% para o substrato BOBr, porém não é cabível concluir que esta rota de obtenção de glicose seja a mais viável. Maiores detalhamentos como, etapas envolvidas, subprodutos formados, entre outros fatores devem ser melhores investigados.

Para o organograma visto na figura 30, as mesmas etapas de pré-tratamentos são descritas, resultando nas mesmas composições dos substratos obtidos, porém, diferencia-se em termos de concentração de ácido empregado, que nesta etapa é de 0,14%.

Para o bagaço integral “in natura”, o emprego de ácido a 0,14% resultou uma taxa de 29,53% de glicose. Comparada com o emprego de ácido a 0,07%, houve um aumento de aproximadamente 13,5%.

O resultado mais significativo quanto à obtenção de glicose foi para o substrato BPO, que apresentou o valor de 47,43%, sendo o teor de celulose desse substrato de 90,31%. Para os substratos BO, BP, BOBr e BPOBr as taxas de glicose foram de 44,98%, 40,62%, 35,60% e 40,29% respectivamente. Conforme demonstrado os resultados obtidos para o bagaço integral e seus derivados de que empregando o dobro da concentração de ácido, ou seja, 0,14%, decrescem o tempo de meia vida da glicose, ou seja, aumenta a degradação da glicose obtida pela reação de hidrólise, conforme demonstra estudo desenvolvido por SAEMAN (70).



**Figura 30** - Organograma da correlação de pré-tratamentos e a obtenção de glicose a partir de substratos do bagaço integral à concentração de 0,14%

A ilustração da rota de obtenção de diversos produtos obtidos da biomassa, tais como hemiceluloses, ligninas e a celulose, serviram para o entendimento do termo biorrefinaria. Também a continuidade de obtenção de outros coprodutos, por exemplo, o hidroximetilfurfural e o furfural se introduzem no conceito de biorrefinaria. Estes entre outros, podem ser obtidos devido às condições operacionais adotados. No estudo de hidrólise ácida da celulose para obtenção de glicose, a investigação para as melhores condições de experimentais e as melhores rotas de processos foram abordadas globalmente. Contudo, pode-se observar a formação de coprodutos a partir de reações degenerativas das hexoses e pentoses. Estas formações, do ponto de vista da biorrefinaria, seriam atraentes caso fosse o produto almejado, porém, no caso da conversão da celulose para glicose, objetivando o processo de fermentação etanólica a partir de microorganismos, esses coprodutos podem atuar como inibidores. Na etapa seguinte, foi investigada a formação destes coprodutos e a possível influência de etapas de pré-tratamentos.

### 5.2.5 HMF e furfural obtidos e a fermentação etanólica

A fermentação etanólica conhecida para a fabricação industrial do álcool etílico emprega o microorganismo *Saccharomyces cerevisiae*. As investigações visando à produção de etanol de celulose, também chamado de 2ª geração, indiferente do processo de obtenção da glicose, seja por via química ou via enzimática, necessita da conversão da glicose em moléculas de etanol via processo biológico. Assim, a qualidade deste substrato para os microorganismos deve ser preservada. A obtenção da glicose via hidrólise da celulose presente em materiais lignocelulósicos pode levar a formação de coprodutos como HMF e o Furfural, formados pela desidratação de hexoses e pentoses, respectivamente. Uma vez que estes compostos podem comprometer o processo fermentativo, faz-se necessário a utilização de condições que minimizem a formação destes compostos e, se necessário, realizar operações de remoção dos mesmos.

Os resultados mostrados na tabela 32 foram obtidos pela análise do licor residual das reações de hidrólise química a partir de análise cromatográfica líquida de alta eficiência (CLAE). Estão expostos os resultados de obtenção de coprodutos, HMF e furfural, empregando concentrações de ácido de 0,07% e 0,14%. Também se encontra exposto às composições químicas (celulose, hemicelulose e ligninas) de cada substrato empregado.

Em primeira análise, a presença de furfural é devido à desidratação das moléculas de pentoses. Logo, a possibilidade de conversão das hemiceluloses em furfural diminui conforme diminui a percentagem deste constituinte no substrato.

No emprego da reação hidrolítica com concentração de ácido a 0,07%, a fração fibra “in natura”, apresenta alto teor de hemiceluloses 27,63% favorecendo a formação de furfural em 0,22%. Após o processo de pré-hidrólise, remoção seletiva das hemiceluloses, o substrato (FP) com 7,67% de hemicelulose residual, resultou em aproximadamente 0,11% na formação de furfural. É observado que a pré-remoção seletiva das hemiceluloses favoreceu no decréscimo da formação do furfural.

**Tabela 32** - Composição do substrato e obtenção de coprodutos (HMF e Furfural) na hidrólise da fração fibra, empregando-se concentrações de ácido 0,07% e 0,14%

Constituintes	(F)	(FP)	(FO)	(FPO)	(FOBr)	(FPOBr)	
Celulose (%)	46,59	59,13	84,57	88,55	91,07	89,87	
Hemicelulose (%)	27,63	7,67	7,27	5,44	5,05	4,97	
Lignina (%)	21,92	23,95	2,17	3,55	0,74	2,76	
<hr/>							
0,07%	HMF (%)	0,03	0,04	0,08	0,07	0,12	0,09
	Furfural (%)	0,22	0,11	0,04	0,04	0,05	0,05
0,14%	HMF (%)	0,06	0,16	0,60	0,35	0,41	0,53
	Furfural (%)	0,23	0,13	0,05	0,04	0,04	0,07

No processo de polpação organossolve, embora não tenha sido um processo altamente seletivo, removeu grande quantidade das hemiceluloses presentes no substrato, resultando em 7,27% na FO. Da mesma forma, a formação de furfural foi aproximadamente 0,04%. Para os demais substratos como, FPO, FOBr e FPOBr que apresentam aproximadamente a percentagem de hemicelulose de 7% a 5% na sua composição, resultaram na formação de 0,04% a 0,05% de furfural.

Para o emprego da reação de hidrólise com concentração de ácido a 0,14%, a hidrólise ácida da fração fibra “in natura”, resultou na formação de furfural em 0,23%, pode-se considerar que não houve diferença significativa. Já para a reação hidrolítica do substrato FP a concentração de 0,14% de ácido, resultou em aproximadamente 0,13% na formação de furfural, apresentando um pequeno acréscimo comparado a reação hidrolítica a 0,07%. Porém, observa-se que para a remoção seletiva das hemiceluloses favoreceu no decréscimo da formação do furfural. Como já citado, o processo de polpação organossolve, embora não tenha sido um processo altamente seletivo, removeu grande quantidade das hemiceluloses presentes no substrato, resultando na formação de furfural de aproximadamente 0,05%. Para os demais substratos como, FPO, POBr e FPOBr que apresentam aproximadamente a percentagem de hemicelulose de 7% a 5% na sua composição, resultaram na formação de 0,04% a 0,07% de furfural.

Também na tabela 32, estão expostos os resultados de formação de um segundo subproduto, o hidroximetilfurfural (HMF) que se origina a partir da desidratação das moléculas de glicose. Em termos gerais, observa-se que o aumento do teor de celulose nos

substratos, a partir de pré-tratamentos, evidencia também o aumento percentual da formação de HMF.

Para a fibra “in natura” empregando a concentração de ácido 0,07% na hidrólise ácida, o teor de HMF formado é de aproximadamente 0,03%. Realizadas as etapas de pré-tratamentos, como as pré-hidrólise e polpação organossolve, aumenta o teor de celulose no substrato e aplicando-se esses na reação de hidrólise há a formação de HMF, conforme se vê para os substratos sucessivamente (FP, FO, FPO, FOBr e FPOBr): 0,04%, 0,08%, 0,07%, 0,12% e 0,09%.

Com o mesmo princípio de análise, porém empregando a concentração de ácido 0,14% na hidrólise ácida, observou-se a evidencia de que o teor de HMF formado aumenta. Para a fibra “in natura” a formação de HMF foi de aproximadamente 0,06%. Comparado com a concentração de ácido a 0,07%, o aumento na formação de HMF foi de aproximadamente 50%. Para os substratos obtidos de pré-tratamentos (FP, FO, FPO, FOBr e FPOBr), a formação de HMF foi respectivamente: 0,16%, 0,60%, 0,35%, 0,41% e 0,53%.

Os resultados mostrados na tabela 33 referem-se aos resultados obtidos a partir da análise cromatográfica do licor residual das reações de hidrólise química do bagaço integral e seus derivados. Estão expostos os resultados de obtenção de coprodutos, HMF e furfural, empregando concentrações de ácido a 0,07% e 0,14%. Também se encontra exposto às composições químicas (celulose, hemicelulose e ligninas) de cada substrato empregado.

**Tabela 33** - Composição do substrato e obtenção de coprodutos (HMF e Furfural) na hidrólise do substratos do bagaço, empregando-se concentrações de ácido 0,07% e 0,14%

<b>Constituintes</b>		(B)	(BP)	(BO)	(BPO)	(BOBr)	(BPOBr)
	Celulose (%)	45,83	58,64	82,03	90,31	88,32	93,10
	Hemicelulose (%)	27,61	6,84	6,13	4,67	5,02	4,96
	Lignina (%)	22,61	22,96	2,44	5,15	0,79	2,64
<b>0,07%</b>	HMF (%)	0,03	0,04	0,09	0,11	0,12	0,11
	Furfural (%)	0,21	0,16	0,02	0,07	0,04	0,04
<b>0,14%</b>	HMF (%)	0,06	0,08	0,11	0,24	0,19	0,21
	Furfural (%)	0,23	0,12	0,05	0,08	0,04	0,07



Em primeira análise, a presença de furfural é devido à desidratação dos açúcares de 5 carbonos (presentes em hemiceluloses). Logo, a possibilidade de conversão das hemiceluloses em furfural diminui conforme diminui a percentagem deste constituinte no substrato.

No emprego da reação de hidrólise com concentração de ácido a 0,07%, o bagaço integral, apresenta alto teor de hemiceluloses 27,61% favorecendo a formação de 0,21% furfural. Após a remoção seletiva das hemiceluloses, processo de pré-hidrólise, o substrato (BP) com 6,84% de hemicelulose residual, resultou na formação de aproximadamente 0,16% de furfural. É observado que a pré-remoção seletiva das hemiceluloses favoreceu no decréscimo da formação do furfural. No processo de polpação organossolve, embora não tenha sido um processo altamente seletivo, removeu grande quantidade das hemiceluloses presentes no substrato (BO), resultando em 0,02% de furfural. Para os demais substratos como, BPO, BOBr e BPOBr que apresentam aproximadamente a percentagem de hemicelulose de 4% a 5% na sua composição, resultaram na formação de 0,04% a 0,07% de furfural.

Para o emprego da reação hidrolítica com concentração de ácido a 0,14%, a hidrólise ácida do bagaço integral, resultou na formação de 0,23% de furfural podendo-se observar que não houve diferença significativa quando comparado a formação de furfural (0,21%) na hidrólise a 0,07%. Já para a reação hidrolítica do substrato BP a concentração de 0,14% de ácido resultou na formação de aproximadamente 0,13% de furfural, apresentando um pequeno acréscimo comparado a reação hidrolítica a 0,07%. Observa-se que a remoção seletiva das hemiceluloses favoreceu no decréscimo da formação do furfural. Como já citado, o processo de polpação organossolve, embora não tenha sido um processo altamente seletivo, removeu grande quantidade das hemiceluloses presentes no substrato, resultando na formação de aproximadamente 0,05% de furfural. Para os demais substratos como, BPO, BOBr e BPOBr que apresentam aproximadamente a percentagem de hemicelulose de 4% a 5% na sua composição, resultaram a formação de 0,04% a 0,08% de furfural.

Na tabela 33, estão expostos os resultados de formação de um segundo subproduto, o hidroximetilfurfural (HMF) que se origina a partir da desidratação das moléculas de glicose. Em termos gerais, observa-se que o aumento do teor de celulose nos substratos, a partir de pré-tratamentos, evidencia também o aumento percentual da formação de HMF.

Para o bagaço integral empregando a concentração de ácido 0,07% na hidrólise ácida, o teor de HMF formado é de aproximadamente 0,03%. Realizadas as etapas de pré-tratamentos, como as pré-hidrólise e polpação organossolve, aumenta o teor de celulose no

substrato e aplicando-se esses na reação de hidrólise há a formação de HMF, conforme se vê para os substratos sucessivamente (BP, BO, BPO, BOBr e BPOBr): 0,04%, 0,09%, 0,11%, 0,12% e 0,11%.

Com o mesmo princípio de análise, porém empregando a concentração de ácido 0,14% na hidrólise ácida, observou-se o aumento no teor de HMF formado. Para o bagaço integral a formação de HMF foi de aproximadamente 0,06%. Comparado com a concentração de ácido a 0,07%, o aumento na formação de HMF foi de aproximadamente 50%. Para os substratos obtidos de pré-tratamentos (BP, BO, BPO, BPOBr e BPOBr), a formação de HMF foi respectivamente: 0,08%, 0,11%, 0,24%, 0,19% e 0,21%.

Conforme estudo realizado por ALLEN, S. et.al. (73), que demonstra a influência de furfural na atividade de *Saccharomyces cerevisiae* foram calculados as concentrações, em mM, de HMF e furfural a partir das percentagens desses coprodutos obtidos.

A tabela 34 apresenta os resultados das concentrações de HMF e furfural a partir da fração fibra e seus derivados empregando-se ácido 0,07% e 0,14%.

**Tabela 34** - Concentração em mM dos coprodutos HMF e furfural para a fração fibra e seus derivados as concentrações de ácido igual a 0,07% e 0,14%

Concentração dos constituintes		(F)	(FP)	(FO)	(FPO)	(FOBr)	(FPOBr)
0,07%	HMF [mM]	0,05	0,10	0,28	0,25	0,42	0,34
	Furfural [mM]	0,32	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01
0,14%	HMF [mM]	0,11	0,19	0,66	0,56	0,55	0,73
	Furfural [mM]	0,34	0,05	0,02	0,01	0,01	0,02

De acordo com ALLEN, S. et. al. o furfural causa um acúmulo de espécies de oxigênio reativo favorecendo a degradação celular, principalmente no crescimento celular. Porém a degradação é menos severa em concentrações de 25mM que permitiu um eventual crescimento comparada ao impedimento do crescimento celular quando se aplicado a concentração de 50mM de furfural (73).

Os resultados da concentração de furfural obtidos nos licores hidrolisados apresentaram-se inferiores ao mencionados por ALLEN, S. et. al. Para as reações de hidrólise ácida a 0,07% a concentração de furfural foi maior para a fração fibra “in natura” de 0,32mM. Já para as reações de hidrólise ácida a 0,14% a concentração de furfural foi de 0,34mM e

maior comparada no emprego de ácido a 0,07%. Esses resultados são justificados pelo alto teor de xiloses nos substratos. Observa-se que para substratos que apresentam baixos teores de xiloses, os resultados das concentrações de furfural são da ordem de 0,05mM a 0,01mM tanto para concentração de ácido a 0,07% como para 0,14%. Todos os resultados obtidos, as concentrações são pequenas comparadas às faixas trabalhadas por ALLEN, S. et. al. Porém, deve-se ressaltar que há a formação deste coproduto inibidor da fermentação.

Outro coproduto formado em reação de desidratação, porém a partir da molécula de glicose é o hidroximetilfurfural (HMF). Conforme mostra a tabela 34, os resultados das concentrações de HMF evidenciam a tendência de que para maiores teores de celulose no substrato, maiores as concentrações de HMF. Essa tendência é observada para concentrações de ácido a 0,07% e a 0,14%. Não há estudos detalhados que avaliam o potencial de inibição do HMF na fermentação etanólica.

A tabela 35 apresenta os resultados das concentrações de HMF e furfural a partir do bagaço integral e seus derivados empregando ácido 0,07% e 0,14%.

**Tabela 35** - Concentração em mM dos coprodutos HMF e furfural para a fração fibra e seus derivados as concentrações de ácido igual a 0,07% e 0,14%

		(B)	(BP)	(BO)	(BPO)	(BOBr)	(BPOBr)
0,07%	HMF [mM]	0,06	0,10	0,29	0,38	0,43	0,43
	Furfural [mM]	0,30	0,06	0,01	0,02	0,01	0,01
0,14%	HMF [mM]	0,11	0,20	0,37	0,86	0,68	0,79
	Furfural [mM]	0,34	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02

De forma similar a fração fibra, os resultados da concentração de furfural obtidos nos licores hidrolisados apresentaram-se inferiores ao mencionados por ALLEN, S. et. al. Para as reações de hidrólise ácida a 0,07% a concentração de furfural foi maior para o bagaço integral sendo de 0,30mM. Já para as reações de hidrólise ácida a 0,14% a concentração de furfural foi de 0,34mM e maior comparada no emprego de ácido a 0,07%. Justificam-se esses resultados pelos altos teores de xiloses nos substratos. Observa-se que para substratos que apresentam baixos teores de xiloses, os resultados das concentrações de furfural são da ordem de 0,06mM a 0,01mM tanto para concentração de ácido a 0,07% como para 0,14%. Todos os resultados obtidos, as concentrações são pequenas comparadas às faixas trabalhadas por ALLEN, S. et. al. Porém, deve-se ressaltar que há a formação deste coproduto inibidor da fermentação.

Outro coproduto formado na reação de desidratação, porém a partir da molécula de glicose é o hidroximetilfurfural (HMF). Conforme mostra a tabela 35, os resultados das concentrações de HMF evidenciam a tendência de que para maiores teores de celulose no substrato, maiores as concentrações de HMF. Essa tendência é observada para concentrações de ácido a 0,07% e a 0,14%. Não há estudos detalhados que avaliam o potencial de inibição do HMF na fermentação etanólica.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma avaliação do potencial da transformação do resíduo do processo industrial sucroalcooleiro (bagaço de cana-de-açúcar) à matéria prima para a biorrefinaria foi o objetivo global deste trabalho.

Conforme apresentado na parte introdutória, o excedente do bagaço de cana-de-açúcar pode contribuir para a substituição, parcial, de produtos de origens fósseis, assim, favorecendo o equilíbrio do atual panomara climático. Logo, a integração do setor sucroalcooleiro e a biorrefinaria se justifica pelos resultados obtidos do fracionamento dos constituintes da matéria-prima (bagaço de cana).

O tratamento físico da matéria (bagaço integral) resultou em dois constituintes majoritários, aproximadamente 70% fibra e de 22% de medula. As características físicas do bagaço integral e da fibra apresentaram similaridades favorecendo as condições experimentais, diferente da fração medula que distinguiu dos parâmetros experimentais adotados para o estudo. Tanto para a fração fibra como para o bagaço integral a caracterização dos constituintes químicos majoritários foi similar, sendo de aproximadamente 46% de celulose, 27% hemicelulose e 22% ligninas. Assim, não empregou o estudo da fração medula, pois não influenciou de forma direta na composição da matéria.

Para o desenvolvimento conceitual da biorrefinaria, foram adotadas três etapas de pré-tratamento, correspondendo a pré-hidrólise, a polpação organossolve e o branqueamento. Nesses três pré-tratamentos foram observadas as particularidades de cada tratamento.

A pré-hidrólise resultou na composição do material (substrato pré-hidrolisado) com baixo teor de hemiceluloses, apresentado para o substrato FP de aproximadamente 7,6% e para o BP de aproximadamente 6,8%.

O processo de polpação organossolve foi realizado para os substratos pré-hidrolisados (FP e BP) e para substratos sem a etapa antecedida da pré-hidrólise (F e B). A polpação organossolve, tornou-se mais seletiva no emprego de substratos pré-hidrolisados, apresentado maior remoção de ligninas, resultando assim em teores de celulose na ordem de aproximadamente 88% para FPO e de 90% para BPO. Já para o processo de polpação direto da fibra e do bagaço integral resultou tanto na extração de ligninas como de hemiceluloses em alta concentração, perdendo-se o caráter seletivo da etapa, resultando em substratos com teores de celulose de aproximadamente 84,5% para FO e de 82% para BO.

O processo de branqueamento das polpas obtidas objetivou-se a remoção das ligninas residuais presentes nas polpas. Cabe ressaltar que esse processo removeu também a celulose no qual se torna essa etapa não interessante.

Conclui-se que o fracionamento químico da matéria-prima (fibra e bagaço integral) depende exclusivamente do produto desejado a que se quer obter. Não cabe julgar de forma direta qual é a rota de fracionamento que originará o melhor produto. Este estudo de fracionamento objetivou-se conhecer as possíveis rotas com as possíveis etapas, os possíveis produtos extraídos com a seletividade almejada e obter substratos enfatizando o teor de celulose para posteriores etapas de hidrólise ácida.

Após os estudos de fracionamento da matéria-prima, aplicaram-se os substratos obtidos para a reação de hidrólise ácida, objetivando-se conhecer as influências dos constituintes químicos majoritários da matéria-prima, os rendimentos de reação e a obtenção da glicose a partir da celulose.

Na primeira parte, discutiram-se os rendimentos gravimétricos da reação de hidrólise ácida. Para as condições experimentais (0,07% e 0,14% de ácido sulfúrico) empregando o B e a F, resultaram-se os maiores rendimentos de hidrólise, justificado por apresentarem altos teores de hemiceluloses. Para os derivados da fração fibra, aplicados a 0,07% e a 0,14% é apresentado que o aumento da concentração do catalisador influencia diretamente no rendimento de hidrólise. Para os derivados do bagaço integral aplicados a 0,07% e a 0,14% é apresentado a mesma tendência de que o aumento da concentração do catalisador influencia diretamente no rendimento de hidrólise. Também conclui nesta etapa que os rendimentos de hidrólise à 0,07% para os substratos derivados da fração fibra é maior do que os rendimentos dos derivados do bagaço integral. Já os rendimentos de hidrólise à 0,14% para os substratos derivados do bagaço integral é maior do que os rendimento de hidrólise dos derivados da fração fibra.

Na segunda etapa, discutiram-se os rendimentos de hidrólise da celulose a 0,07% e a 0,14% comparando com os teores de celulosas nos substratos tanto da fração fibra e derivados como do bagaço integral e derivados. Para a concentração de 0,07% de ácido observa-se que quanto maior o teor de celulose nos substratos obteve-se maiores rendimentos de reação de hidrólise tanto para a fração fibra e para o bagaço. Já para a concentração de 0,14% de ácido a mesma tendência não é apresentada. De modo geral, os maiores rendimentos obtidos neste estudo de hidrólise de celulose foram obtidos para substratos derivados do bagaço integral a concentração de ácido de 0,14%. Logo, pode-se dizer que não há a necessidade de um

fracionamento físico para a remoção da fração medula levando-se em questão os resultados de rendimento de hidrólise de celulose.

Na etapa de obtenção de glicose a partir da celulose hidrolisada fica evidenciado para a fração fibra e seus derivados empregando-se 0,07% de ácido de que quanto maior o teor de celulose no substrato, maior é a obtenção de glicose. Já para a concentração de 0,14% de ácido, não apresentou a linearidade ascendente na obtenção de glicose a partir da reação de hidrólise da celulose. Para os substratos FO, FPO, FOBr e FPOBr, tanto os rendimento de obtenção de glicose em base celulose inicial como em base celulose reagida para a concentração de ácido 0,14% foram menores quando empregado a concentração de ácido a 0,07%. Pode-se propor que esses rendimentos de obtenção de glicose sejam menores pois a reação de hidrólise favoreceu a formação de coprodutos da celulose. Para o bagaço integral e seus substratos aplicados à reação catalisada a 0,07% fica evidenciado a tendência que quanto maior o teor de celulose no substrato, maior foi a obtenção de glicose, exceto para a BPOBr que apresenta teor de celulose de 93,81% e resultou na obtenção de 47,97% de glicose. Comparados os rendimentos de glicose (em base celulose reagida) dos derivados fração fibra e do bagaço integral para 0,07% não distingue grande diferença entre os estudos, favorecendo a conclusão da não viabilidade da fração física entre fibra e medula. Para todos os substratos derivados do bagaço integral (B, BP, BO, BPO, BOBr e BPOBr) os rendimento de obtenção de glicose em base celulose reagida para a concentração de ácido 0,14% foram menores quando empregado a concentração de ácido a 0,07%.

Nas considerações finais da quarta etapa foram apresentados resultados de obtenção de coprodutos, HMF e furfural, empregando concentrações de ácido de 0,07% e 0,14%. De forma conclusiva ficou evidenciado que a pré-remoção seletiva das hemiceluloses favoreceu no decréscimo da formação do furfural. No processo de polpação organossolve, embora não tinha sido um processo altamente seletivo, removeu grande quantidade das hemiceluloses presentes no substrato, resultando em baixo teor de furfural. Já para a formação de HMF observa-se que o aumento do teor de celulose nos substratos, a partir de pré-tratamentos, evidencia também o aumento percentual do teor de HMF. Conforme estudo realizado por ALLEN, S. et.al. (73), que demonstra a influência de furfural na atividade de *Saccharomyces cerevisiae* foram calculados as concentrações, em mM, de HMF e furfural a partir das percentagens desses coprodutos obtidos concluindo-se que todos os resultados apresentaram-se inferiores ao mencionados pela literatura, porém, deve-se ressaltar que houve a formação deste coproduto inibidor da fermentação.





## REFERÊNCIAS

- 1 GOLDEMBERG, J.; NIGRO, F. E. B.; COELHO, S. T. **Bioenergia no Estado de São Paulo**: situação atual, perspectivas, barreiras e propostas. São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2008. 152p.
- 2 ROCHA, M. T.; MELLO, P. C. O efeito estufa e o mecanismo de desenvolvimento limpo. In: TEIXEIRA, A.C. (Coord.) **A questão ambiental**: desenvolvimento e sustentabilidade. Rio de Janeiro: Funenseg, 2004.
- 3 INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE – IPCC. **Climate Change 2001**: impacts, adaptation and vulnerability. Disponível em: <[http://www.grida.no/publications/other/ipcc\\_tar](http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar)>. Acesso em: 12 jun. 2006.
- 4 OMETTO, A. R. **Avaliação do ciclo de vida álcool etílico hidratado combustível pelos métodos EDIP, exergia e emergia**. 2005.200p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 5 UNITED NATION POPULATION FUNF – UNFPA. State of World Population - **Facing a changing world**: women, population and climate. Disponível em: <<http://www.unfpa.org/swp/>>. Acesso em: 10 set. 2009.
- 6 INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE – IPCC; 2007. **Climate change 2007**: impacts, adaptation and vulnerability. Disponível em: <[http://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/publications\\_ipcc\\_fourth\\_assessment\\_report\\_wg\\_2\\_report\\_impacts\\_adaptation\\_and\\_vulnerability.htm](http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_wg_2_report_impacts_adaptation_and_vulnerability.htm)>. Acesso em: 12 jun. 2006.
- 7 INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE – IPCC; 2006. **The regional impacts of climate change**: an assessment of vulnerability. Disponível em: <<http://www.grida.no/climate/ipcc/regional/index.htm>>. Acesso em: 12 jun. 2006.
- 8 BORGES, F. H. A evolução da preocupação ambiental e seus reflexos no ambiente dos negócios: uma abordagem histórica. In: XXV ENEGEP Encontro Nacional de Engenharia de Produção, ENEGEP,25,2005, Porto Alegre.**Resumos...** Porto Alegre: Editora ABEPRO, 2005. p.5235-5242.
- 9 BARBIERI, J. C. **Gestão ambiental empresarial**: conceitos, modelos e instrumentos. São Paulo: Editora Saraiva, 2004.

10 UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE – UNFCCC. **CDM project activities – registered, project 0193:** HFC23 decomposition project of Zhejiang Juhua co. Disponível em: <<http://cdm.unfccc.int/Projects/DB/DNV-CUK1135255248.44/view.html>> Acesso em: 25 out. 2009.

11 CUNHA, K. B. **Mecanismo de desenvolvimento limpo:** evolução do instrumento e suas perspectivas. 2005.212p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

12 UNITED NATIONS CLIMATE CHANGE CONFERENCE 2009. Disponível em: <<http://www.denmark.dk/en/menu/Climate-Energy/COP15-Copenhagen-2009/cop15.htm>> Acesso em: 05 jan. 2010.

13 KAMMEN D. M. A energia do futuro: a hora e a vez da energia renovável. **Scientific American**, v.5, n.53, p.52-59, 2006.

14 LOVINS A. B. Como criar um futuro sustentável além de 2050: mais lucro com menos carbono. **Scientific American**, v.4, n.41, p.66-76, 2005.

15 BALANÇO de carbono nas atividades energéticas do Brasil: versão para discussão. **Economia e Energia**. Rio de Janeiro, n.62, 2007. ISSN 0035-0362. Edição especial.

16 GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v.32, n.3, p. 582-587, 2009.

17 HUGOT, E. **Manual da engenharia açucareira**. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1977. v.1, 544p.

18 UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR – UNICA, 2009. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticias>>. Acesso em: 27 dez. 2009.

19 NEWTON, L.; FERNANDEZ, R. Captación de polvo em caldeiras alimentadas a bagazo. **Sugar y Azúcar**, New York, v.69, n.3, p.45-50, 1974.

20 DANTAS, R. B. Álcool e outras fontes alternativas de energia elétrica com substitutivas do petróleo. **Brasil Açucareiro**, Rio de Janeiro, v.96, n.10, p.21-37, 1979.

21 USINA IACANGA DE AÇÚCAR E ALCOOL. **Boletim Industrial**. Iacanga: 2009. v.1, 270p.

22 XAVIER, B.J. **As dificuldades da implantação da co-geração sob os aspectos técnicos e comerciais no cenário atual**. Campinas: CPFL, 2001. Relatório.

23 SANCHES, C.S. **Mecanismo de desenvolvimento limpo do protocolo de Quioto: há perspectivas para o setor sucro-alcooleiro paulista?** 2003.300p. Tese (Doutorado) – Escola de Administração e Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2003.

24 SOUZA, Z. J.; BURNQUIST, H. L. **A comercialização de energia elétrica co-gerada pelo setor sucro-alcooleiro**. São Paulo: CEPEA/Plêiada, 2000.

25 AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELETRICA - ANEEL, 2007. **Matriz de energia elétrica**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=15>>. Acesso em: 20 abr. 2007.

26 LEAL, M. R. L. V. Co-geração como opção tecnológica eficiente e complementar. In: FORUM PERMANENTE DE ENERGIA E AMBIENTE, 2004, Campinas. **Anais eletrônicos...** Campinas: UNICAMP, 2004. Disponível em: <<http://www.cori.unicamp.br/foruns/energia/evento2/REGIS.pps>>. Acesso em: 17 mar. 2007.

27 INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE . **Sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA**. 2008. Disponível em <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2008.

28 ROSILLO-CALLE F.; WALTER, A. Global market for bioethanol: historical trends and future prospects. **Energy for Sustainable Development**, v. 10, n. 1, p. 20-32, 2006.

29 CÔTÉ, W. **Biomass utilization**. New York: Plenum Press, 1982. 370p. Série A: Life Sciences, v.67.

30 YOUNG, R.A. Utilization of natural fiber: characterization, modification and applications. In: LEO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. (Eds.). **Lignocellulosic-plastic composites**. São Paulo:USP/UNESP,1997.

31 FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989. 613p.

32 KLASS, L. D. **Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals**. San Diego, California: Academic Press, 1998.500p.

33 KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v.44, n.22, p.3358-3393, 2005.

34 D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988. v.1,405p.

35 SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981. 223p.

36 FERNANDEZ, N.; MORCK, R.; JOHNSRUD, S.C.; KRINGSTAD, K.P. C-13 NMR-study on lignin from bagasse. **Holzforschung**, v.44, n.1, p.35-38. 1990.

37 RODRIGUES J. D. **Fisiologia da cana-de-açúcar**. Botucatu: Instituto de Biociências/UNICAMP,1995.101p.

38 MACEDO, I. C.; LEAL, M.R.L.; SILVA, J.E.A.R. **Balço das emissões de gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2004. 32p. Relatório.

39 GRAVITIS, J. A biochemical approach to attributing value to biodiversity – the concept of the zero emissions biorefinery. In: ANNUAL WORLD CONGRESS ON ZERO EMISSIONS IN WINDHOEK, 4, 1998, Namibia. **Proceedings...** Namibia: UNU/UNESCO,1998.p.1-18.

40 CURVELO, A. A. S. Biorrefinaria: a matéria-prima definindo o processamento. **Revista Opiniões**, v.12 n.23, p.1-2,2008.

41 KAMM, B.; KAMM, M. Biorefinery – systems. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**. v.18, n.1, p.1-6, 2004.

42 COSTA, J. L. M. **Liquefação direta de lúvia negra e de lignina da hidrólise ácida de eucalipto em reatores batelada e contínuo**. 1989.177p Tese (Doutorado) – Instituto de Química – UNICAMP, Campinas,1989.

43 ROCHA, J. D.; PÉREZ, J.M.M.; CORTEZ, L.A.B. **Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa**. Campinas: NIPE - Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético, 2004. 22p. Relatório.

44 GONÇALVES, A.R. **Oxidação de ligninas e modelos de lignina com oxigênio molecular em meio ácido.** 1995.94p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 1995.

45 GLASSER, W.G.; LORA, J.H. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v.10, n.1-2. , p. 39-48, 2002.

46 SILVA, F.T. **Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana.** 1995.120p Tese (Doutorado) – Instituto de Química/UNICAMP, Campinas,1995.

47 MELAJA, A.J.; HAMALAINEN, L. **Process of making xylitol.** US Patent 4.008.285, 18 June 1975, 15 Feb. 1977.

48 DWIVEDI, B. K. Sorbitol and mannitol In: NABORS, L. O.; GELARDI, R. C.(Ed.).**Alternative sweeteners.** 2nd. ed, New York: Marcel Dekker, 1991.

49 FAN, L.T.; GHARPURAY, M.M.; LEE, Y-H.; **Cellulose hydrolysis.** New York: Springer-Verlag, 1987. 198p.

50 CURVELO, A. A. S. **Processos de deslignificação organossolve.** 1992.94p. Tese (Livre Docência) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos,1992.

51 BUNGAY, H. Product opportunities for biomass refining. **Enzyme Microbiological Technology**, v.14, n.1, p.501-507, 1992.

52 SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v.83, n.1, p.1-11, 2002.

53 ASSUMPCÃO, R. M. V. Polpação química. In: D'ALMEIRA, M.L.O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica.** 2.ed. São Paulo: SENAI/IPT,1988. v.1, p.169-319.

54 DEDINI S.A. INDÚSTRIAS DE BASE. Antonio Geraldo Proença Hilst. **Processo de hidrólise ácida rápida de material lignocelulósico e reator de hidrólise.** BR n.PI 9600672-2, 08 mar. 1996, 12 set. 1997.

55 LAVARACK, B. P.; GRIFFIN, G. J.; RODMAN, D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. **Biomass and Bioenergy**, v.23, n.5, p.367-380, 2002.

56 HÅKANSSON, H.; AHLGREN, P. Acid hydrolysis of some industrial pulps: effect of hydrolysis conditions and raw material. **Cellulose**, v.12, n.2, p.177-183, 2005.

57 HARRIS, E. E.; BEGLINGER, E.. Madison wood sugar process. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.38, n.9, p.890-895, 1946.

58 MIDWEST RESEARCH INSTITUTE. Quang A. Nguyen, Fred A. Keller, Melvin P. Tucker. **Ethanol production with dilute acid hydrolysis using partially dried lignocellulosics**. U.S. Patent 6,660,506, 26 Apr. 2001, 23 Oct. 2003.

59 SEMRAU, K.T.; JONES J. L. Wood hydrolysis for ethanol production previous experience and the economics of selected processes. **Biomass**, v.5, n.2, p.109-135, 1984.

60 LARSSON, S.; PALMQVIST E.; HAHN-HÅGERDAL, B.; TENGBORG, C.; STENBERG, K.; ZACCHI, G.; NILVERBRAND, N-O. The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. **Enzyme and Microbial Technology** v.24, n.3-4, p.151-159, 1999.

61 LYND, L. R; ELANDER, R. T.; WYMAN, C. E. Likely features and costs of mature biomass ethanol technology. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.57 n.8, p.741-761, 1996.

62 NGUYEN, Q.A.; TUCKER, M.P.; KELLER, F.A. Dilute acid hydrolysis of softwoods, **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.77, n.9, p.133-142, 1999.

63 WYMAN, C. E. Biomass ethanol: technical progress, oportunities, and commercial challenges. **Annual Review of Energy and the Environment**, v.24, n.1, p.189-226, 1999.

64 THERMOFORM BAU-UND FORSCHUNGSGESELLSCHAFT. Laszlo Paszner, Pei-Ching Chang. **Organosolv delignification and saccharification process for lignocellulosic plant materials**. U.S. Patent 4,409,032, 26 Mar. 1981, 11 Oct. 1983.

65 DEDINI S.A. ADMINISTRAÇÃO E PARTICIPAÇÕES. Antonio Geraldo Proenca Hilst. **Process for rapid acid hydrolysis of lignocellulosic material and hydrolysis reactor.** U.S. Patent 5,879,463, 05 Mar. 1997, 09 Mar. 1999.

66 CARASCHI, J. C. **Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de bagaço de cana-de-açúcar.**1997.188p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos,1997.

67 ESTEBAN, P.R. **Polpação etanol-água de bagaço de cana-de-açúcar:** estudo cinético e derivatização da polpa obtida.1995.124p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo,São Carlos, 1995.

68 BROWNING, B. L. **Methods on wood chemistry.** New York: Interscience Publishers,1967.v.2,498p.

69 ROCHA, G.J.M.; SILVA, F.T.; CURVELO, A.A.S.; ARAÚJO, G.T. A fast and accurate method for determination of cellulose and polyoses by CLAE In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS, 5, 1997, Curitiba. **Proceedings...** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 1997. v.6. p.3-8.

70 SAEMAN F. J. Kinetics of wood saccharification: hydrolysis of cellulose and decomposition of sugar in dilute acid at high temperature. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.37, n.1, p.43-51, 1945.

71 INSTITUTO CUBANO DE INVESTIGACIONES DE LOS DERIVADOS DE LA CANÑA DE AZUCAR. ICIDCA **Manual de los derivados de la canña de azucar.** México: GEPLACEA, 1990. 447p.

72 MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC grafítizada.** 2000.100p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

73 ALLEN, S.A.; CLARK, W.; McCAFFERY, J. M.; CAIL, Z.; LANCTOT, A.; SLININGER, P.; LIU, Z. L.; GORSICH, S. W. Furfural induces reactive oxygen species accumulation and cellular damage in *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology for Biofuels**, v.3, n.2, p.1-39, 2010.



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)