

ALINE TOMIE POGLITSCH MORIYAMA

**Estudo da Influência de carga alcalina na Polpação Soda com pré-hidrólise de
Eucalyptus Urograndis para Produção de Etanol, lignina e furfural.**

Guaratinguetá - SP

2019

Aline Tomie Poglitsch Moriyama

**Estudo da Influência de carga alcalina na Polpação Soda com pré-hidrólise de
Eucalyptus Urograndis para Produção de Etanol, lignina e furfural.**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na Área de Materiais Lignocelulósicos.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim.

Guaratinguetá - SP

2019

M862e Moriyama, Aline Tomie Poglitsch
Estudo da Influência de carga alcalina na Polpação Soda com pré-hidrólise de Eucalyptus Urograndis para Produção de Etanol, lignina e furfural. / Aline Tomie Poglitsch Moriyama– Guaratinguetá, 2019.
68 f : il.
Bibliografia: f. 57-61

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019.
Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim

1. Bioetanol 2. Polpação alcalina por soda 3. Biorrefinaria I. Título.

CDU 620.91(043)

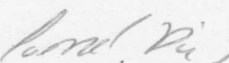
Ana Cristina Figueiredo Loureiro
Bibliotecária CRB-8/7094

ALINE TOMIE POGLITSCH MORIYAMA

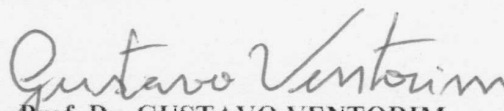
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO

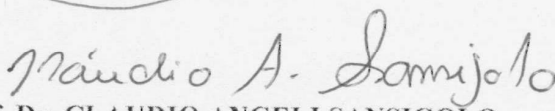
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr.ª Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM
Coorientador / UNESP-ITAPEVA


Prof. Dr.ª CRISTIANE INÁCIO DE CAMPOS
UNESP/ITAPEVA


Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO
UNESP/BOTUCATU

DADOS CURRICULARES

ALINE TOMIE POGLITSCH MORIYAMA

NASCIMENTO	15/02/1991– Itapeva / SP
FILIAÇÃO	Jorge de Oliveira Moriyama Marisa Poglitsch Moriyama
2011/2016	Curso de Graduação em Bacharel em Química na Universidade Estadual de Londrina
2017/2019	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

dedico este trabalho
à minha família.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelo sustento.

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá e ao Campus Experimental de Itapeva da Universidade Estadual Paulista, que oportunizaram a realização do curso de pós-graduação.

À *CAPES* pelo suporte financeiro.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Gustavo Ventorim*, pela orientação, amizade, profissionalismo e incentivo.

Aos meus pais *Jorge e Marisa*, por todo esforço, apoio e incentivo para que eu chegasse até aqui.

Aos meus irmãos, *Allison e Augusto*, pelo companheirismo.

Às colegas *Ana e Camila*, pela paciência, ajuda e o trabalho em equipe.

Ao *Anderson* do Laboratório de Celulose e Papel do Campus Experimental de Itapeva, pela colaboração.

Ao *Prof. Dr. Fernando Masarin*, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas – UNESP/Araraquara e equipe pela colaboração.

Obrigada!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de
Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

MORIYAMA, A. T. P. **Estudo da Influência de carga alcalina na Polpação Soda com pré-hidrólise de Eucalyptus Urograndis para Produção de Etanol, lignina e furfural.** 2019. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019.

RESUMO

O conceito de biorrefinaria surgiu do intuito de diminuir a dependência dos produtos oriundos do petróleo e seus consequentes problemas ambientais. Pesquisas buscam técnicas e materiais que substituam a matéria prima de origem fóssil por biomassa, agregando valor a produtos de origem renovável ou que anteriormente seriam descartados. A produção de combustíveis de 2^a geração (como bioetanol) possibilita o repasse de um custo razoável ao setor de transporte devido ao uso de matéria prima de baixo custo. A composição de forte associação entre celulose, hemicelulose e lignina exige uso de um método de pré-tratamento que atenua a interação entre os componentes da biomassa e facilite a conversão em bioprodutos. Este trabalho tem como objetivo estudar a combinação de pré-tratamentos, auto-hidrólise e polpação soda na obtenção de pasta celulósica a partir de cavacos de eucalipto. Esta polpa passa por processo de hidrólise ácida liberando açúcares que, na presença de microrganismos específicos (*Saccharomyces cerevisiae*) são fermentados a etanol. Cavacos de eucalipto pré-tratados por auto-hidrólise passaram por cozimentos soda em concentração de álcali ativo de 20%, 23% e 26%, estudando-se a influência da concentração de álcali no rendimento de produção de bioetanol. A polpação utilizando 20% de álcali ativo produziu rendimento de 130,30 L de etanol a partir de uma tonelada de cavacos, tendo maior impacto no rendimento que as polpações de 23% de álcali ativo, que foi responsável por uma produção de 118,8 L de etanol e de 26% de álcali ativo que produziu 101,9 L. Todos os rendimentos foram satisfatórios dado que a partir da cana-de-açúcar são produzidos em média 87,3 L de etanol.

PALAVRAS-CHAVE: Polpação Alcalina. Bioetanol. Biorrefinaria. Polpação Soda.

MORIYAMA, A. T. P. **Study of the influence of alkaline charge on Soda pulping with prehydrolysis of *Eucalyptus Urograndis* for Ethanol, lignin and furfural Production.** 2019. 68 f. Thesis (Masterin Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019.

ABSTRACT

The concept of biorefinery appear from the idea of reducing dependence on petroleum products and their consequent environmental problems. Researches seek techniques and materials that substitute the feedstock of fossil origin for biomass, adding value to products of renewable origin or that would previously be discarded. The production of second-generation fuels (such as bioethanol) makes it possible to pass along a reasonable cost to the transportation sector due to low cost raw materials use. The strong association between cellulose, hemicellulose and lignin requires a pretreatment method that attenuates the interaction between biomass components and facilitates the conversion into bioproducts. It was studied the combination of, auto-hydrolysis and soda pulping (alkaline) pre-treatments to efficiently obtain cellulose must go through acid hydrolysis process. This pulp after being hydrolyzed liberates sugars that, in the presence of specific microorganisms (*Saccharomyces cerevisiae*), could be fermented to ethanol. *Eucalyptus* pretreated by auto-hydrolysis method were treated by soda pulping in active alkali concentration of 20%, 23%b and 26%, studying the influence of the alkali concentration on the yield of bioethanol. Pulping using 20% active alkali yielded 130,30L of ethanol from one ton of chips, which has better impact than the 23% active alkali pulping, which was responsible for a production of 118,8 L of ethanol and 26% active alkali pulping that produced 101,9L. All yields were satisfactory given that 87.3 L of ethanol were produced on average from sugarcane.

KEYWORDS: Alkaline pulping. Bioethanol. Biorefinery. Soda pulping.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comparação entre as cadeias de produção na biorrefinaria e refinaria de recursos fósseis.....	17
Figura 2 -Estrutura molecular da celulose.....	21
Figura 3 - Estrutura parcial de um polímero de celulose.	22
Figura 4 - Derivados de hemiceluloses em uma biorrefinaria de biomassa lignocelulósica ...	24
Figura 5 - Gráfico comparativo de rendimentos em função da % de álcali no processo de polpação soda.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções dos constituintes da biomassa lignocelulósica.....	20
Tabela 2 - Teor de celulose em várias fontes.	21
Tabela 3 - Condições gerais empregadas na pré-hidrólise.....	37
Tabela 4 - Condições empregadas na polpação soda de cavacos pré-hidrolisados.....	39
Tabela 5 - Composição dos cavacos in natura de eucalipto.....	44
Tabela 6 - Composição dos cavacos de eucalipto pré-hidrolisados	44
Tabela 7 - Composição das polpas obtidas para 100g de polpa.....	47
Tabela 8 - Dados do hidrolisado da etapa de hidrólise ácida.....	48
Tabela 9 - Dados médios do resíduo de hidrólise ácida.....	49
Tabela 10 - Dados da etapa de fermentação.....	50
Tabela 11 - Volumes detalhados de Etanol para 100g de cavacos.....	51
Tabela 12 - Rendimentos por etapa de processo.	52
Tabela 13 - Porcentagem de álcool em volume a 20°C (% v/v) correspondente à densidade relativa.....	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	GERAL	15
2.2	ESPECÍFICOS	15
3	BIORREFINARIA	16
3.1	CONCEITO	16
3.2	CLASSIFICAÇÃO	17
3.3	BIOMASSA	18
3.3.1	Composição da biomassa	19
3.3.1.2	Celulose	20
3.3.1.3	Hemiceluloses	23
3.3.1.4	Lignina	25
3.3.2	Eucalipto	25
3.4	BIOPRODUTOS	26
3.4.1	Furfural	27
3.4.2	Etanol	27
3.5	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL A PARTIR DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	29
3.5.1	Pré-Tratamento	29
3.5.1.1	Classificação	30
3.5.1.2	Tipos de pré-tratamentos	31
3.5.1.2.1	Auto-hidrólise	31
3.5.1.2.2	Organossolv	32
3.5.1.2.3	Pré-tratamento alcalino (polpação química)	32
3.5.1.2.3.1	<i>Kraft</i>	33
3.5.1.2.3.2	<i>Soda</i>	33
3.5.2	Hidrólise	34
3.5.3	Fermentação	34
3.5.3.1	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	34
3.5.4	Destilação	35
4	MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1	MATERIAIS	36

4.2	MÉTODOS	36
4.2.1	Composição dos cavacos	36
4.2.2	Pré-Tratamento	37
4.2.2.1	Pré-Hidrólise	37
4.2.2.1.1	<i>Determinação de lignina, glicose e xilose dos cavacos pré-hidrolisados</i>	37
4.2.2.1.2	<i>Determinação de Furfural do licor da pré-hidrólise</i>	38
4.2.2.2	Polpação.....	39
4.2.2.2.1	<i>Determinação de Lignina, glicose e xilose da polpa</i>	40
4.2.3	Hidrólise Ácida.....	40
4.2.3.1	Trabalho exploratório	40
4.2.3.2	Técnica utilizada – Baseada no Método Klason modificado	40
4.2.3.2.1	<i>Hidrólise ácida – precipitado</i>	41
4.2.3.2.2	<i>Hidrólise ácida – sobrenadante</i>	41
4.2.4	Fermentação	42
4.2.4.1	Trabalho exploratório	42
4.2.4.2	Técnica Utilizada.....	42
4.2.5	Cálculo de Rendimentos	43
4.2.5.1	Rendimento global.....	43
4.2.5.2	Rendimento de Hidrólise	43
4.2.5.3	Rendimento de fermentação.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	PRÉ-TRATAMENTO	44
5.1.1	Pré-hidrólise - Cavacos	44
5.1.2	Pré – hidrólise - Licor	45
5.2	POLPAÇÃO.....	46
5.3	HIDRÓLISE ÁCIDA.....	48
5.4	FERMENTAÇÃO	50
6	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	55
	ANEXO A	59
	ANEXO B	60
	APÊNDICE A	65

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e o crescimento demográfico exigem um aumento na demanda energética e de recursos, sendo um dos maiores desafios para a sociedade do século XXI atender à essa condição.

A economia mundial está atrelada à forte dependência de fontes de energia não-renováveis, como os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), para cumprir com as necessidades energéticas atuais do planeta, seja na forma de eletricidade ou como combustíveis propriamente ditos.

O uso de combustíveis fósseis apresenta sérios problemas ambientais, como a emissão de gases do efeito estufa proveniente de sua queima, ou àqueles gerados de sua extração, como o caso do grave acidente ocorrido (abril de 2010) na explosão da plataforma da BP (British Petroleum) no Golfo do México, tornando a dependência de tais recursos ainda mais alarmante.

O mundo enfrenta esgotamento de recursos fósseis não-renováveis devido à intensa utilização e qualquer redução na atual disponibilidade de petróleo e derivados pode levar à uma crise mundial de combustíveis.

Recentemente, têm-se intensificado a busca por matérias-primas alternativas que sejam limpas, renováveis e sustentáveis para produção de materiais, compostos químicos e combustíveis, fazendo-se necessário, portanto, o desenvolvimento de novas técnicas e tecnologias que apresentem elevados rendimentos e baixos custos.

Há uma grande preocupação por preservar recursos naturais através da diminuição do impacto ambiental gerado pelo uso e extração de matérias fósseis.

A substituição de matérias-primas fósseis por renováveis é ainda justificada pela capacidade desta de suprir monômeros e polímeros na produção de materiais de qualidade comparável aos derivados de fontes fósseis, com a vantagem de manter a sustentabilidade do processo.

Com base nas refinarias de petróleo, visando processos sustentáveis e a partir de matéria prima renovável, criou-se o conceito de biorrefinaria que integra diversas técnicas de processamento de biomassa (por via química ou biológica) com a finalidade de se obter produtos químicos, materiais, biocombustíveis (etanol e biogás). Estes têm sua produção

incentivada pelo mundo especialmente quando se trata do uso de biomassa vegetal dado o seu custo reduzido e grande disponibilidade.

O etanol tem sido um combustível de fonte renovável cuja produção está em ascensão devido à sua viabilidade econômica. Usualmente é obtido a partir de milho, beterraba e cana-de-açúcar (sacarose).

A transformação de biomassa de origem vegetal que não se destina à alimentação, seja ela humana ou animal, têm ganhado destaque, como é o caso dos resíduos e subprodutos da biomassa lignocelulósica. A produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos ainda está em desenvolvimento e encontra alguns obstáculos no processamento efetivo da biomassa devido à sua composição elaborada (forte interação entre componentes: lignina, celulose e hemiceluloses). Para minimizar os obstáculos que tal interação apresenta na produção de bioetanol, esse processo de fabricação envolve basicamente quatro etapas: pré-tratamento, para tornar a celulose acessível (através da remoção ou modificação da estrutura de determinados constituintes); hidrólise com a adição de enzimas ou um catalisador ácido para libertar os açúcares monoméricos; fermentação para converter açúcares em etanol; e, finalmente, destilação para recuperação do produto.

A combinação de métodos de pré-tratamentos permite melhor eficiência na remoção de compostos inibidores de fermentação e melhor acesso à celulose, aumentando ainda a eficiência do processo de obtenção dos monômeros de glicose.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes dosagens da carga alcalina na polpação soda com pré-hidrólise na produção de etanol de eucalipto.

2.2 ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Combinar pré-tratamentos de auto-hidrólise e polpação solda com pré-hidrólise avaliando a influência do rendimento de produção de etanol.
- Produção e extração de licor rico em hemiceluloses para síntese de furfural
- Extração de lignina livre de enxofre.
- Determinação de rendimentos das etapas intermediárias.

3 BIORREFINARIA

3.1 CONCEITO

Devido à redução da oferta energética mundial, houve um aumento de interesse em fontes de energia alternativas e renováveis que substituam de maneira eficaz os produtos originados do petróleo (SOUZA, 2011).

Nas refinarias petroquímicas a principal atividade é a fabricação de combustíveis, mas a produção de plásticos e produtos químicos possibilitam maior lucro devido à valorização de produtos secundários (LEMOS, 2013).

Com base em uma refinaria de petróleo, criou-se o conceito de biorrefinaria, que é amplamente discutido e existem várias definições para o mesmo (IEA BIOENERGY, 2010).

Biorrefinaria refere-se à instalação industrial ou técnicas de conversão da biomassa vegetal que gere produtos biobaseados, como biocombustíveis, calor, eletricidade (ROCHA, 2009) (SAIN, 2009) (RUIZ *et al.*, 2015), produtos químicos e materiais (BAËTA, 2016).

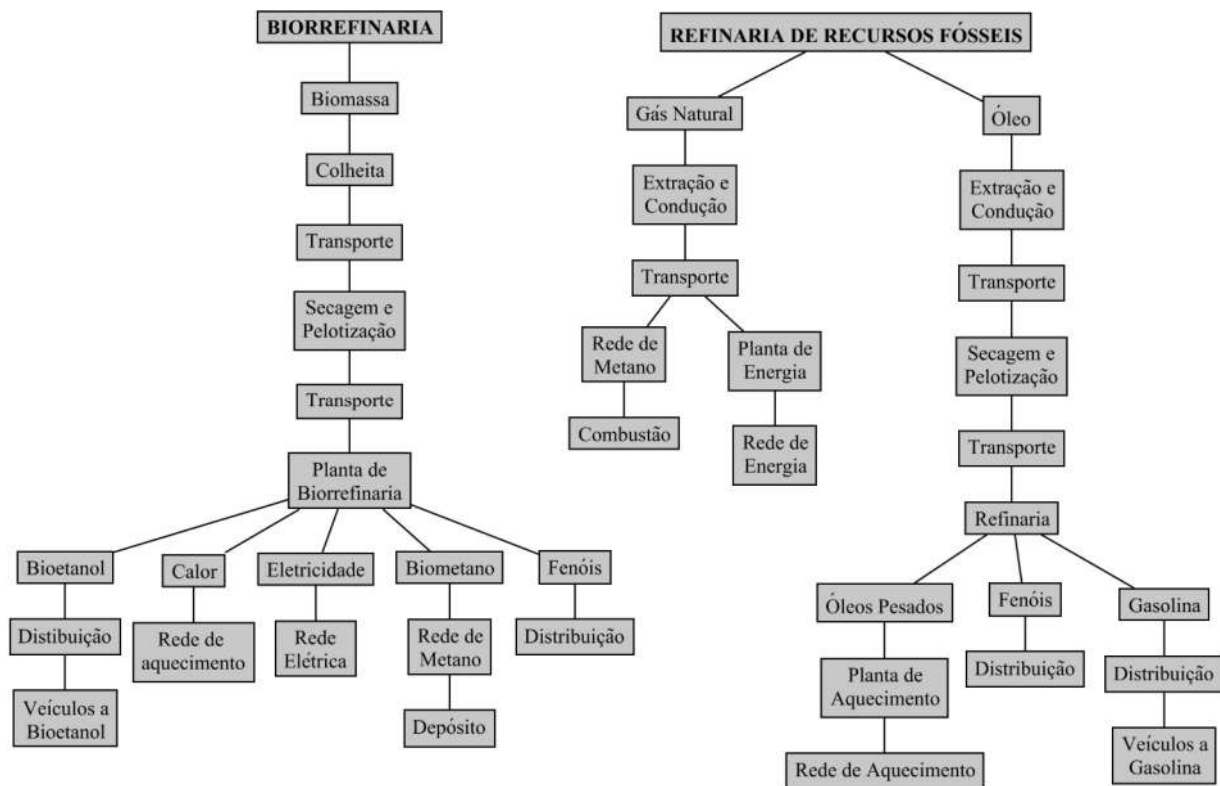
A tecnologia empregada em tais indústrias deve agregar valor à biomassa utilizada (KARAPAJU *et al.*, 2009) (OGATA, 2013), aos produtos finais (LEMOS, 2013) e, praticamente, não formar resíduos no processo ou permitir a conversão de todos àqueles que porventura sejam gerados (SERAFIM, 2013).

Desta forma, os produtos das biorrefinarias se tornam excelentes alternativas aos obtidos das tradicionais refinarias (Figura 1) quando se fala de preocupação ambiental, pois permitem processos sustentáveis de fabricação através do uso de matéria prima vegetal, que é renovável, abundante e de baixo custo (CRUZ FILHO, 2016).

Nas biorrefinarias de materiais lignocelulósicos, o processamento da biomassa pode ser realizado por diversas rotas, como na associação entre rotas termoquímicas e bioquímicas na produção de etanol, a rota química para produção de biodiesel e físicas para briquetagem e peletização. A variedade de processos e suas combinações permitem a expansão do número de produtos que podem-se obter a partir dessa mesma matéria prima (ROCHA, 2009).

Há limitação na manipulação industrial da biomassa vegetal no que diz respeito aos seus constituintes – celulose, hemicelulose e lignina- cujas frações devem ser separadas e degradadas de maneira eficiente para serem economicamente viáveis, o que não ocorre facilmente devido à complexidade dessa associação entre os constituintes. Portanto, a conversão industrial da biomassa em produtos de alto valor agregado encontra-se em desenvolvimento, tanto de novos métodos de pesquisa quanto pela otimização dos já existentes (SAIN, 2009).

Figura 1 - Comparação entre as cadeias de produção na biorrefinaria e refinaria de recursos fósseis.



Fonte: Adaptado de Cherubini e Jungmeier (2009) .

3.2 CLASSIFICAÇÃO

Biorrefinarias podem ser classificadas pelo tipo de biomassa (matéria prima) e pela tecnologia ou status da tecnologia (1ª ou 2ª geração) (BAÊTA, 2016).

Biorrefinarias de 1ª geração, produzem seus produtos químicos a partir de matérias-primas ricas em açúcar (sacarose) ou amido, usadas também como alimentos, para humanos e animais (RODRIGUES, 2011). A desvantagem encontrada na fabricação desses produtos, em especial os biocombustíveis de 1ª geração, encontra-se na disputa entre alimento *versus* combustível, sendo tema de maior preocupação em países que dispõem de pequena área agricultável (BAÊTA, 2016).

A produção de etanol de 1º geração, é possível a partir de cana, sorgo, milho, trigo, mandioca e o biodiesel pode ser gerado de óleos vegetais (soja, mamona, dendê) ou gordura animal (óleo de fritura e sebo) (SOUZA, 2011).

A matéria prima empregada nas biorrefinarias de 2ª geração, provém de culturas não alimentares, como as fontes lignocelulósicas que não são utilizadas como alimento pelos seres humanos (ALVIM *et al.*, 2014). Nessa classificação se encontram os resíduos de outros processos, rejeitos ou produtos não comestíveis, que minimizam a competição entre alimentos e a produção de compostos de diversas aplicações (RODRIGUES, 2011).

A biomassa lignocelulósica não é facilmente processada por técnicas como as empregadas nas biorrefinarias de 1ª geração (BAÊTA, 2016). São exemplos dessa classe: resíduos de cultura (bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, palha de trigo, palha de arroz, casca de arroz, etc.) e, também, madeira, resíduos de celulose (papel de jornal e de escritório), gramíneas, entre outros materiais baratos e abundantes (SOUZA, 2011). No caso da produção de combustíveis de 2ª geração, se faz necessária a clivagem da celulose e hemiceluloses em açúcares fermentáveis, seja por via química ou biológica (ALVIM *et al.*, 2014).

Em ambas as classificações, a biomassa pode ser processada por técnicas sustentáveis, que aumentem o valor da matéria prima e reduzam a geração de resíduos a fim de fabricar biomateriais de elevado potencial na substituição daqueles provenientes de fontes não renováveis (KARAPAJU *et al.*, 2009).

3.3 BIOMASSA

O aproveitamento integral de biomassas no Brasil é favorável por diversos fatores: biodiversidade, disponibilidade de água e área de plantio abundantes, clima, além da produção, no país, cerca de 350 milhões de toneladas de resíduos lignocelulósicos (CRUZ FILHO, 2016). Tais fatores despertam o interesse pelo reaproveitamento dessas matérias-primas convertendo-as em uma variedade de produtos com potencial para substituir os originados da indústria petroquímica (SAIN, 2009).

A biomassa lignocelulósica é uma fonte promissora de energia renovável por ser composta de matéria prima oriunda de culturas não alimentares ou de resíduos agrícolas, evitando a concorrência com fontes de alimentos, e é empregada na produção de biocombustíveis líquidos, como etanol e butanol ou combustíveis gasosos como hidrogênio ou metano (ALVIM *et al.*, 2014) (BAÊTA, 2016).

Kim, Lee e Kim (2015) classificam a biomassa lignocelulósica em grupos segundo a sua fonte:

- Biomassa da madeira (ou florestal);
- Resíduos agrícolas (palha de arroz, trigo, cevada, bagaço de cana);

- Culturas energéticas (madeira de rotação curta e cultivada especificamente para produção de biocombustíveis);
- Demais resíduos de celulose (resíduos do processamento mecânico da madeira).

A biomassa da madeira, é um material composto quase totalmente por polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e lignina, muito utilizada nos setores de energia e de celulose e papel (LONGUE JUNIOR, 2013). O emprego desses materiais em uma biorrefinaria para produção de energia e dos subprodutos de processo, é possível graças a microrganismos que utilizam os monossacarídeos constituintes da celulose e hemiceluloses, porém, em sua forma polimérica de alta complexidade dificultam o uso da biomassa de forma direta (BAÊTA, 2016).

Na biorrefinaria pretende-se valorizar ao máximo cada uma dessas frações individualmente o que exige técnicas específicas, especialmente quando se trata da desconstrução e utilização de monômeros de lignina (CARVALHEIRO *et al.*, 2013) (PEREIRA, 2013). Processos químicos e biológicos compõem as tecnologias de transformação das substâncias complexas da biomassa em moléculas mais simples e úteis (SANTOS, 2010).

Para uso eficiente das biomassas lignocelulósicas como matéria prima nas biorrefinarias, deve-se compreender a estrutura química das mesmas (BAÊTA, 2016).

3.3.1 Composição da biomassa

Biomassa lignocelulósica é um material compósito heterogêneo composto de carboidratos (celulose e hemicelulose), lignina e outros componentes (proteínas, lipídeos e substâncias inorgânicas) de diferentes concentrações e composições químicas de acordo com a origem biológica do material.

A estrutura de uma fibra vegetal é formada por lignina na porção mais externa, envolvendo hemicelulose e celulose (SANTOS, 2010).

A proporção entre celulose, hemicelulose e lignina nos materiais lignocelulósicos é variada e depende do crescimento (BAÊTA, 2016) ou do tipo de matéria prima a qual pertence (BONOMI; MAIORANO; RODRIGUES, 2008). Diferentes proporções dos constituintes da biomassa lignocelulósica estão relacionados na Tabela 1

Tabela 1 - Proporções dos constituintes da biomassa lignocelulósica.

	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Santos (2010)	40-50%	20-30%	20-28%
Azevedo (2012)	40-50%	25-40%	15-35%
Baêta (2016)	40-50%	25-35%	10-35%

Fonte: Autoria Própria.

Carboidratos são classificados pelo número de unidades de açúcares que os compõe, sendo chamados de -sacarídeos, onde os prefixos são mono (uma unidade), di (duas unidades), tri (três unidades) e polissacarídeos para várias unidades de açúcar (BERG, 2002).

O aproveitamento eficiente da biomassa lignocelulósica numa biorrefinaria exige a separação de seus componentes, que deve ocorrer por pré-tratamento, acesso à celulose que posteriormente será degradada em seus açúcares monoméricos para fermentação à etanol (BAÊTA, 2016).

A separação, ou pré-tratamento dos constituintes pode ser realizada por métodos químicos/bioquímicos, físicos ou térmicos ou combiná-los, em função da necessidade de cada material por conta das estruturas de diferentes complexidades (SANTOS, 2010).

3.3.1.1 Parede Celular Vegetal

A fibra lignocelulósica é formada de camadas complexas constituídas de duas paredes: a parede primária (mais fina) que protege a célula e a parede secundária (formada por microfibrilas de celulose) que determina as propriedades mecânicas da célula (SANTOS, 2010).

3.3.1.2 Celulose

As principais fontes de celulose são as fibras vegetais, sendo encontrados diversos teores em fontes diversificadas espécies de vegetais e organismos primitivos, tais como algas marinhas e bactérias (SOUZA, 2011) (CRUZ FILHO, 2016), conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Teor de celulose em várias fontes.

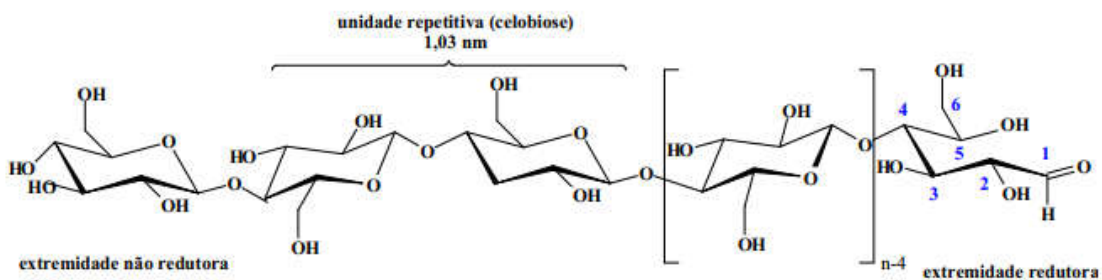
Material	Celulose (%)
Algodão	95-99
Rami	80-90
Bambu	40-50
Madeira	40-50
Casca de Árvore	20-30
Musgos	25-30
Bactérias	20-30

Fonte: D'Almeida (1988).

É possível isolar celulose dos demais componentes da biomassa lignocelulósica, como no caso da madeira, através de um tratamento químico denominado polpação, que gera uma polpa de diferentes características conforme são variados o agente químico de polpação, temperatura e pressão utilizados.

A celulose é um polímero natural abundante formado por monômeros (unidade básica) de D-glicose unidas por ligações β (1 à 4) glicosídica. Dá-se o nome de celobiose (Figura 2) ao dímero de glicose, que é a unidade estrutural construtiva da cadeia repetitiva de celulose (SANTOS, 2010) (BAÊTA, 2016). A massa molar desse polissacarídeo varia então conforme espécie vegetal à qual pertence, apresentando valores entre 50×10^3 g/mol e 250×10^3 g/mol, que equivalem a 300 a 1.500 resíduos de glicose (BONOMI; MAIORANO; RODRIGUES, 2008) (BAÊTA, 2016).

Figura 2 -Estrutura molecular da celulose.



Fonte: Azevedo (2012).

Os grupos hidroxilas formam ligações de hidrogênio de dois tipos, entre os grupos hidroxila da mesma molécula (intramoleculares) e entre os grupos hidroxila de moléculas

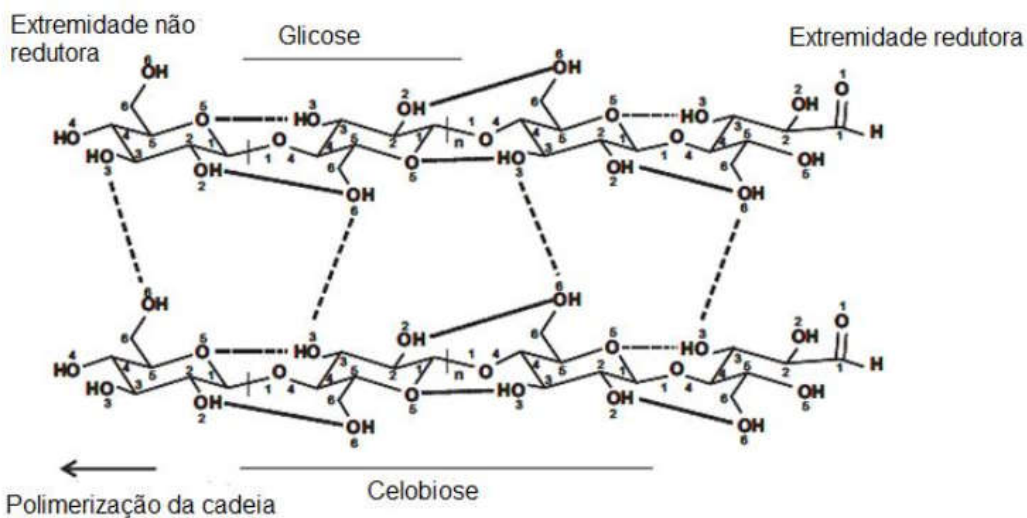
adjacentes (intermoleculares) (AZEVEDO, 2012). Tais ligações (intramoleculares e intermoleculares), mantém a molécula de celulose numa rede rígida supramolecular com características hidrofóbicas (SANTOS, 2010).

Pelas sucessivas interações formam-se estruturas que originam a parede celular da fibra: micelas, agrupamento das cadeias em feixes; microfibrilas, agregados em micelas; e fibrilas, agregados de microfibrilas (macrofibrilas) (GANDINI; LACERDA; TROVATTI, 2013) As microfibrilas são formadas por regiões não-cristalinas (regiões desordenadas) que alternam com regiões cristalinas (ordenadas), sendo estas as responsáveis pela resistência à solvatação da celulose tornando-a insolúvel na maioria dos solventes (SANTOS, 2010) (AZEVEDO, 2012).

A região amorfa (não-cristalina) permite a ocorrência de reações químicas com maior facilidade como o ataque de um ácido, solvente orgânico ou enzima durante a hidrólise devido à maior permeabilidade quando comparada à região cristalina (SOUZA, 2011) (SANTOS, 2010). Tal propriedade se dá por maior presença de espaços vazios devido à desordem atômica, diferente da região cristalina (SANTOS, 2010).

A extremidade da cadeia de celulose que contém um glicosídeo fechado é não redutora e a outra, com um grupo hidroxila livre é a extremidade onde se adicionam novos resíduos de glicose para prolongamento da cadeia do polímero (Figura 3) (SANTOS, 2010).

Figura 3 - Estrutura parcial de um polímero de celulose.



Fonte: Santos (2010).

Quando o material celulósico passa por um processo de hidrólise, a molécula é clivada em seus monômeros de glicose, permitindo a inserção dessa matéria no contexto de biorrefinaria visando a produção de compostos químicos como: etileno, propeno, buteno, propileno, ou de etanol. Este pode ser sintetizado pela ação de leveduras num processo de fermentação. Verifica-se um enorme valor comercial para a celulose em diversos setores industriais, especialmente em uma plataforma de biorrefinaria devido à composição química e obtenção em larga escala (BAÊTA, 2016) (CRUZ FILHO, 2016).

A celulose pode ser ainda utilizada na produção de diversos derivados de celulose, utilizados como emulsificante, antiaglutinante e dispersante na indústria química ou ainda ser modificada para formação de triacetato de celulose, nitrocelulose e rayon (CRUZ FILHO, 2016).

3.3.1.3 Hemiceluloses

Hemiceluloses são heteropolissacarídeos ramificados presentes na parede celular da madeira. Possuem baixo grau de polimerização (entre 80 e 435) variando sua estrutura e concentração em material celulósico dependendo de sua fonte de origem (SANTOS, 2010) (LONGUE JUNIOR, 2013).

As hemiceluloses são compostas de polissacarídeos amorfos de baixa massa molar que se unem à celulose pela formação de pontes de hidrogênio e à lignina e outros polímeros por ligação covalentes ou não (SOUZA, 2011) (CRUZ FILHO, 2016). Essas regiões amorfas e sua variabilidade química garantem maior acessibilidade dos reagentes tornando o polímero mais suscetível à hidrólise química, que gera uma variedade de pentoses, hexoses e ácidos (SOUZA, 2011) (BAÊTA, 2016). Devido à sua conformação lateral menos impedida, as cadeias laterais das hemiceluloses apresentam grande potencial reacional quando comparada à celulose (CRUZ FILHO, 2016).

Devido à sua estrutura química, como baixo peso molecular, ramificação das cadeias poliméricas, baixa estabilidade dos monômeros componentes e presença de grupos acetil, em uma polpação química, 50 – 60% do valor inicial formado por hemiceluloses é perdido (LONGUE JUNIOR, 2013).

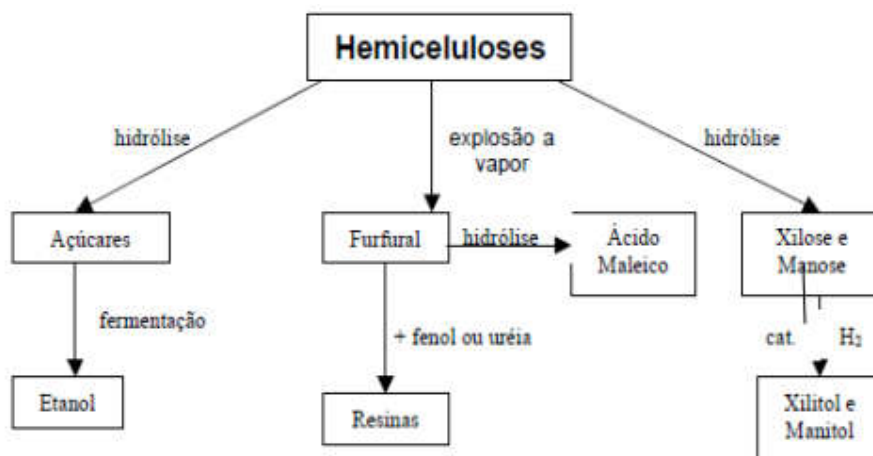
As hemiceluloses são consideradas o segundo polissacarídeo mais comum na natureza, sendo formada por uma variedade de monossacarídeos, incluindo D-xilose, e por outras subunidades, com D-manose, D-glicose, L-arabinose, D-galactose, ácido glicurônico sendo os

componentes mais abundantes as xilanas e as glucomananas (LONGUE JUNIOR, 2013) (CRUZ FILHO, 2016) (SOUZA, 2009).

As hemiceluloses podem ser convertidas em vários insumos de interesse industrial (SANTOS, 2010). Sua hidrólise produz açúcares (principalmente pentoses), que podem ser fermentados a etanol, ou xilose e manose, que podem ser hidrogenados, na presença de catalisadores, formando xilitol e manitol (SANTOS, 2010) (CRUZ FILHO, 2016) no entanto as hemiceluloses são compostas também por pentoses (xilose, arabinose) as quais não são fermentadas pelos organismos usualmente utilizados na indústria de biocombustíveis (ALVIM *et al.*, 2014).

Essa característica permite que as hemiceluloses sejam facilmente hidrolisadas a açúcares do grupo das pentoses, os quais podem gerar uma infinidade de produtos de interesse industrial (Figura 4), como o furfural de um processo de explosão a vapor ou acidificação (CRUZ FILHO, 2016). O furfural, por sua vez pode passar por hidrólise e formar ácido maleico ou reagir com fenol ou ureia, para produzir resinas (SANTOS, 2010).

Figura 4 - Derivados de hemiceluloses em uma biorrefinaria de biomassa lignocelulósica



Fonte: Cruz Filho (2016).

As hemiceluloses são uma fonte interessante de matéria prima nas biorrefinarias pois permitem a síntese de outros compostos de alto valor agregado e ao serem removidas tendem a melhorar a qualidade dos produtos oriundos da madeira (LONGUE JUNIOR, 2013).

3.3.1.4 Lignina

A palavra lignina, que significa madeira, vem do latim *lignum*. e é a segunda fonte mais abundante de matéria prima renovável (depois da celulose) e a maior fonte de polímeros aromáticos de natureza fenólica (CRUZ FILHO, 2016).

A estrutura básica da lignina possui diversas unidades de fenilpropano com arranjo irregular e pode ser dividida em dois componentes: uma parte é aromática com unidades de fenil e a outra é a cadeia C3 (alifática).

As unidades de fenilpropano são ligadas por uma variedade de ligações éter e carbono-carbono, mas há uma predominância das ligações do tipo β -O-4 e α -O-4. A lignina em sua forma nativa possui estrutura mais linear do que se acreditava e é mais hidrofóbica que a celulose e hemicelulose.

A lignina é amorfa e forma uma matriz tridimensional, irregular e insolúvel que engloba a celulose e a hemicelulose tendo o papel de garantir suporte mecânico à biomassa, dando rigidez, força e protegendo a madeira contra degradação enzimática, microbiana e ao ataque de insetos e patógenos (SOUZA, 2011)(MARTINS, 2013)(RUIZ *et al.*, 2015)(CRUZ FILHO, 2016).

Sabe-se que a maior concentração da lignina está localizada na região de intersecção entre duas células denominada região da lamela média.

Por ser uma estrutura complexa, a lignina ainda não tem sua estrutura química completamente definida (CRUZ FILHO, 2016).

3.3.2 Eucalipto

O eucalipto, nativo da Austrália, conta com cerca de 600 espécies já catalogadas, alguns cultivares e híbridos que encontraram condições favoráveis de crescimento e produtividade foi no Brasil desde a sua introdução no século XVIII (ALMEIDA, 2003) (LONGUE JUNIOR, 2013).

Atualmente, a indústria brasileira Fibria é a líder mundial na produção de celulose de eucalipto com capacidade produtiva de 5,3 milhões de toneladas anuais, totalmente baseada em plantios florestais renováveis (CRUZ FILHO, 2016).

Dentre as mais plantadas, está o *Eucalyptus urograndis*, um híbrido desenvolvido pelo cruzamento do *E. grandis* e *E. urophylla*, que apresenta maior crescimento e rendimento

volumétrico, sendo uma das principais fontes de matéria prima para produção de celulose (CRUZ FILHO, 2016).

A madeira de eucalipto e outras espécies vegetais passaram a ser vistas como potenciais substitutos do petróleo com a introdução do conceito de biorrefinarias levando as pesquisas que busquem gerar maior valor desta importante biomassa. O setor de celulose e papel tem sido um dos principais segmentos industriais que tem buscado aproveitar a madeira de eucalipto de maneira eficiente na fabricação de novos compostos que agreguem valor ao processo produtivo, como exige o conceito de biorrefinaria (LONGUE JUNIOR, 2013).

No contexto de aproveitamento de biomassa lignocelulósica, o Brasil se destaca pela presença de grande área florestal e diversidade de espécies nativas, fornecendo produtos valorizados no mercado (CRUZ FILHO, 2016).

3.4 BIOPRODUTOS

As tecnologias de processamento de biomassa em uma biorrefinaria são desenvolvidas utilizando rotas químicas, biológicas e termoquímicas (BONOMI; MAIORANO; RODRIGUES, 2008), que gerem quantidades mínimas de resíduos e gases poluentes (CRUZ FILHO, 2016), agregando valor aos compostos fabricados (SILVA *et al.*, 2015).

O bagaço e palha da cana-de-açúcar, por serem oriundos de uma fonte abundante e renovável, tem recebido atenção devido ao seu potencial de aplicação em biorrefinarias, seja através da queima em unidades de cogeração (produção de vapor e eletricidade) ou como matéria prima na produção de etanol de segunda geração (SOUZA, 2011) (SILVA *et al.*, 2015). O processo de queima é até então o mais utilizado no tratamento de resíduos e rejeitos da cana-de-açúcar, embora outras rotas termoquímicas apresentem maior viabilidade por serem mais lucrativas e possuírem maior eficiências energética (ROCHA, 2009).

A rota termoquímica denominada pirólise rápida (dos três componentes principais da biomassa lignocelulósica) tem o bio-óleo como produto principal (ROCHA, 2009) e podem ser gaseificados para gás de síntese que podem ser transformados para produzir biocombustíveis ou bioquímicos (OGATA, 2013).

Diversos produtos podem ser fabricados em biorrefinarias: químicos (adesivos, detergentes, tintas, lubrificantes, ácidos orgânicos, furfural, polímeros de açúcares e de proteínas, etc.), materiais (fibras, papel, gomas e etc.) ou alimentícios (rações, glúten e etc.) (ALVIM *et al.*, 2014) (FREITAS *et al.*, 2013).

O material lignocelulósico pode ser convertido por hidrólise ácida à ácido levulínico (a partir de polissacarídeos C6) e furfural (a partir de polissacarídeos C5) (ALVIM *et al.*, 2014).

Longue Junior (2013) agrupa os produtos de uma biorrefinaria em:

- Biocombustíveis, que por sua vez podem ser subdivididos em :sólidos (lignina e bagaço), líquidos (etanol e metanol) e gasosos (metano).
- Bioquímicos (carvão ativado, fenóis, furfural, ácido acético e surfactantes), e
- Biomateriais (óleos, pigmentos, tintas, vernizes, detergentes, biopolímeros).

Derivados de lignina são os que mais possuem aplicações, porém são de difícil obtenção dada a complexidade da estrutura química e possuem alto custo de purificação, em especial para as ligninas kraft e lignosulfonada (CRUZ FILHO, 2016).

Geralmente a lignina é queimada para fornecimento de energia para as fábricas. No entanto, sendo um polímero aromático e abundante pode servir como matéria prima na síntese de vários compostos químicos como surfactantes, resinas, adesivos e polímeros (MARTINS, 2013).

A lignina isolada pode ter diferentes aplicações de acordo com seu processo de obtenção: a lignina isolada do processo sulfito (ligninossulfonatos) pode ser usada como ligante (aglutinante em alimentos para animais e ligante em asfalto), a lignina kraft isolada e organossolv podem ser usadas na fabricação de fibras de carbono (LONGUE JUNIOR, 2013).

3.4.1 Furfural

A hidrólise da biomassa, mais especificamente de suas hemiceluloses, rica em pentoses conduzida em meio ácido possui uma variedade de técnicas de acordo com a exigência da matéria prima. Pela subsequente desidratação do açúcar formado, é possível sintetizar o furfural, que é um químico de base de baixo investimento e de ampla gama de aplicações, dentre elas destaca-se como solvente em processos extrativos (SILVA *et al.*, 2015), resinas com fenol e uréia ou ser hidrolisado a ácido maléico (CRUZ FILHO, 2016).

3.4.2 Etanol

Segundo Souza (2011) o etanol combustível é um dos produtos de maior importância na indústria biotecnológica, sendo dois terços da produção mundial de responsabilidade do Brasil e Estados Unidos.

O Brasil, com o desenvolvimento do motor multicomcombustível e devido à adição de álcool anidro à gasolina se destaca como o país com tecnologia de processo fermentativo alcoólico mais avançada. Ainda no contexto de novas tecnologias, o país encontra-se em fase de desenvolvimento de estudos relacionados à produção de bioetanol de segunda geração, especialmente o produzido de material lignocelulósico, devido à elevada disponibilidade e custo reduzido de matéria prima (SOUZA, 2011). A conversão eficiente de materiais lignocelulósicos em bioetanol tem se tornado prioridade mundial (ALVIM *et al.*, 2014).

Monossacarídeos da celulose e hemiceluloses podem ser fermentados à etanol, porém, devido à forte associação entre os componentes da biomassa lignocelulósica (palhas, madeiras e resíduos agrícolas) e amiláceas (raízes, tubérculos e grãos), há grande dificuldade de clivagem e recuperação desses açúcares constituintes na forma monomérica, necessitando de uma etapa de pré-tratamento (SOUZA, 2011) (ALVIM *et al.*, 2014) (BAËTA, 2016). Para tal, a produção de etanol envolve primeiramente a hidrólise dos polissacarídeos em açúcares para posterior fermentação à etanol (BONOMI; MAIORANO; RODRIGUES, 2008).

Matérias-primas como cana-de-açúcar (rica em sacarose), e outras contendo açúcares fermentáveis, não necessitam de uma etapa de clivagem dos açúcares anterior à etapa de fermentação, geralmente pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* para síntese do etanol (SOUZA, 2011).

A produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica envolve quatro etapas principais: pré-tratamento, para facilitar o acesso à celulose; hidrólise ou sacarificação, com auxílio de ácidos como catalisador ou enzimas para liberação dos açúcares monoméricos; fermentação ou bioconversão dos açúcares à etanol por leveduras e uma etapa de destilação para concentração do etanol produzido (RABELO, 2011) (RUIZ *et al.*, 2015).

O custo de produção do etanol a partir de materiais lignocelulósicos ainda é elevado devido à necessidade de uma etapa de pré-tratamento para facilitar o acesso à celulose anterior à conversão dos carboidratos em seus respectivos açúcares simples, o que impulsiona estudos de novas tecnologias para a produção sustentável desse combustível em escala industrial (SOUZA, 2011) (RABELO, 2011).

3.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL A PARTIR DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Para se produzir etanol a partir de biomassa lignocelulósica se faz necessário o uso de pré-tratamentos a fim de liberar os monossacarídeos da matéria que serão fermentados. Esta ainda é uma técnica dificultada pelas características estruturais e baixa digestibilidade da celulose (SOUZA, 2011).

Diversas técnicas vêm sendo desenvolvidas para permitir a separação e recuperação viável desses açúcares constituintes dos polímeros da biomassa. O processo de produção de bioetanol consiste basicamente de quatro etapas: extração dos produtos da matéria prima lignocelulósica; fracionamento da biomassa em componentes principais (celulose, hemiceluloses e lignina); hidrólise das pentoses e hexoses (liberação de açúcares monoméricos); conversão da glicose em etanol por fermentação (BAÊTA, 2016).

Na etapa de fermentação, através da ação de microrganismos, formam-se além do etanol, dióxido de carbono e outros subprodutos em menores concentrações (BONOMI; MAIORANO; RODRIGUES, 2008).

3.5.1 Pré-Tratamento

Os materiais lignocelulósicos são grandes fontes de hexoses e pentoses (açúcares contendo seis e cinco carbonos, respectivamente) de elevado potencial na síntese de produtos químicos, dentre eles os biocombustíveis (KARAPAJU *et al.*, 2009). Para que a transformação do material lignocelulósico em biocombustíveis ocorra de maneira eficiente, é necessária uma etapa de pré-tratamento para remoção da hemicelulose e/ou lignina, diminuição do grau de cristalinidade da celulose e conseqüentemente, um aumento no rendimento de sacarificação, que reflete na etapa subsequente de fermentação (SOUZA, 2011) (RUIZ *et al.*, 2013) (KIM; LEE; KIM, 2015).

O pré-tratamento trata-se de uma etapa fundamental para a produção de etanol a partir de material lignocelulósico por reduzir a associação entre os três componentes da parede vegetal (lignina, hemiceluloses e celulose), e permitir a recuperação dos carboidratos na forma monomérica (SOUZA, 2011) Diversos tipos de tecnologias de pré-tratamento vêm sendo estudadas para solucionar o fato de que a forma nativa de biomassa celulósica é resistente hidrólise, seja ela ácida ou enzimática, disponibilizando os açúcares, para que ocorra a fermentação (RUIZ *et al.*, 2013) (KIM; LEE; KIM, 2015).

A etapa de pré-tratamento depende do tipo e composição de biomassa e é a que mais preocupa economicamente, já que os demais processos (sacarificação, fermentação e extração de subprodutos) podem ser adaptáveis aos resultados desse processo (KIM; LEE; KIM, 2015) (BAÊTA, 2016).

O processo ideal de pré-tratamento deve aumentar a área superficial dos materiais lignocelulósicos (reduzir o tamanho de partículas); reduzir a cristalinidade da celulose, facilitando o acesso dos agentes de hidrólise; evitar formação de inibidores; deslignificar e ao mesmo tempo preservar as hemiceluloses; recuperar os subprodutos do processo (RUIZ *et al.*, 2013) (KIM; LEE; KIM, 2015) (BAÊTA, 2016). O processo irá gerar duas fases, uma fase sólida contendo principalmente celulose (glicose) e uma fase líquida, rica em hemiceluloses (KARAPAJU *et al.*, 2009).

A fase líquida gerada (hidrolisado) é rica em compostos inibidores, que limitam a ação de microrganismos nos processos subsequentes por formação de compostos tóxicos: o ácido acético da degradação de grupos acetil, o 5-hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF) formado a partir da degradação de açúcares C6 (glicose), e o 2-furfuraldeído (FF), formado a partir de açúcares C5, os produtos da degradação da lignina, compostos aromáticos, poliaromáticos, fenólicos (BAÊTA, 2016).

O nível de toxicidade desses compostos pode ser ainda em função dos efeitos sinérgicos, das combinações de diferentes substâncias com diversas concentrações (BAÊTA, 2016) fazendo-se necessária a lavagem da biomassa para removê-los (BONOMI; MAIORANO; RODRIGUES, 2008).

3.5.1.1 Classificação

A classificação dos pré-tratamentos pode ser agrupada em: físicos, físico-químicos, químicos, biológicos (fungos de degradação) e por último uma combinação dos mesmos pré-tratamentos (RUIZ *et al.*, 2013) (CARVALHEIRO *et al.*, 2013) (BONOMI; MAIORANO; RODRIGUES, 2008) (BAÊTA, 2016).

Os pré-tratamentos físicos aumentam tamanho dos poros e a área superficial da matéria por trituração, moagem, reduzindo o grau de polimerização da celulose (CARVALHEIRO *et al.*, 2013).

Os pré-tratamentos químicos fazem uso de diversos produtos químicos (peróxido de hidrogénio, ozônio, ácidos, bases, solventes orgânicos – e processos como os métodos organossolv e explosão a vapor). O tratamento ácido é comumente utilizado seguindo duas

técnicas: ácido concentrado/temperatura baixa e ácido diluído/temperatura elevada (CARVALHEIRO *et al.*, 2013) (RUIZ *et al.*, 2013).

Os processos físico-químicos que utilizam água líquida quente (processos hidrotérmicos – auto-hidrólise), explosão a vapor, alta energia de radiação (BAÊTA, 2016), são processos que apresentam pH moderado, reduzindo corrosão, resíduos e custos operacionais. São métodos que utilizam água, vapor, ou ambos, e calor, condições em que grupos acetil das hemiceluloses se hidrolisam e solubilizam as mesmas, fornecendo o tratamento da biomassa (CARVALHEIRO *et al.*, 2013).

Não existe um único método que satisfaça os ideais de fracionamento e aproveitamento da biomassa lignocelulósica de maneira adequada e, portanto, a obtenção das frações separadas tem sido feita pela combinação de métodos (CARVALHEIRO *et al.*, 2013).

3.5.1.2 Tipos de pré-tratamentos

3.5.1.2.1 Auto-hidrólise

O processo de auto-hidrólise ou hidrotérmico ou ainda pré-tratamento de água líquida `a quente, é considerado um método promissor de fracionamento dos materiais lignocelulósicos em uma indústria de biorrefinaria, onde faz-se uso de água quente à elevada temperatura (180-240°C) e pressão (RUIZ *et al.*, 2015) (CRUZ FILHO, 2016).

Esta técnica torna-se eficiente pelo rompimento das ligações do complexo lignina-carboidratos, clivando ligações glicosídicas dos polissacarídeos em especial das hemiceluloses, que ao serem hidrolisadas, formam ácido acético, sendo este mesmo composto responsável por catalisar a reação de hidrólise das hemiceluloses (LIRA *et al.*, 2013) (BAÊTA, 2016).

O processo de auto-hidrólise permite recuperação de cerca de 90% de hemicelulose, perdendo-se cerca de 4-22% de celulose, e remoção de cerca de 35-60% de lignina (CRUZ FILHO, 2016).

O processo de auto-hidrólise tem sido empregado na produção de etanol a partir de diferentes resíduos lignocelulósicos a fim de melhorar o acesso da celulose no processo de sacarificação desta em monômeros de glicose (BAÊTA, 2016).

Após o emprego do pré-tratamento obtêm-se duas fases, um hidrolisado rico em hemiceluloses e uma fase sólida contendo celulose e lignina, formando também compostos de degradação térmica: 5-hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF) e 2-furfuraldeído (FF), além de fragmentos de lignina. Os compostos formados são tóxicos aos microrganismos fermentativos

responsáveis pela conversão de açúcares a biocombustíveis (BAÊTA, 2016) (RUIZ *et al.*, 2015).

A eficiência desse processo é dependente do tipo de biomassa e varia de acordo com a composição química e propriedades estruturais da matéria prima (BAÊTA, 2016).

3.5.1.2.2 *Organossolv*

É um método de deslignificação envolvendo solventes orgânicos (etanol, acetona, ácido acético, glicerol, etc.) que são facilmente recuperáveis através de um processo de destilação. Este processo consiste no uso de temperaturas, geralmente entre 160°C e 220°C e de alta pressão, podendo ser adicionado um catalisador (hidróxido de sódio, ácidos minerais, ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido fosfórico). Os solventes empregados são mais seletivos na solubilização da lignina e mais eficientes em sua extração, fornecendo um composto de elevada pureza e estrutura preservada que pode ser recuperada por acidificação (RUIZ *et al.*, 2013).

A lignina obtida é empregada como: retardadores de chama, aditivos de combustível Diesel, aditivos de fabricação de papel, surfactantes, antioxidantes, e derivados químicos da lignina propriamente ditos (RUIZ *et al.*, 2013).

3.5.1.2.3 *Pré-tratamento alcalino (polpação química)*

O Brasil é um grande produtor de polpa química com 13,4 milhões de toneladas produzidas para os mais diversos tipos de papel como embalagens, sanitários e imprimir e escrever. Há também o segmento do setor de polpa química para dissolução utilizada para produção de produtos derivados de celulose que permite a criação de vários produtos substitutos dos derivados do petróleo e que utilizam tratamentos alcalinos em sua fabricação (LONGUE JUNIOR, 2013).

Reagentes de pré-tratamentos alcalinos (hidróxido de sódio, amônia e hidróxido de cálcio) são menos corrosivos que reagente ácidos (ácido sulfúrico ou sulfito) e podem ser recuperados, dependendo do método de pré-tratamento empregado (KIM; LEE; KIM, 2015).

O pré-tratamento alcalino é um dos processos mais viáveis por seletivamente remover a lignina com menor degradação de carboidratos, aumentando a porosidade e área de superfície, melhorando o processo de hidrólise (KIM; LEE; KIM, 2015).

3.5.1.2.3.1 *Kraft*

Na indústria de celulose e papel o processo mais utilizado é o processo Kraft, em que os cavacos são aquecidos a 170°C em reator pressurizado com mistura chamada de licor branco (hidróxido de sódio + sulfeto de sódio + água), resultando numa polpa de celulose não branqueada e licor negro (mistura com lignina, hemicelulose e compostos inorgânicos), que normalmente é queimado para geração de vapor e energia (MORGANTE; BONTURI; MIRANDA, 2015).

Este pré-tratamento da biomassa lignocelulósica tem chamado a atenção por alta seletividade de deslignificação e retenção de carboidratos (KIM; LEE; KIM, 2015). Dentre as desvantagens deste processo está a presença de compostos orgânicos malcheirosos (mercaptanas e sulfetos) e baixos rendimentos de polpação comparados com outros tipos de polpação, embora apresente maior rendimento frente aos demais métodos de polpação química (D'ALMEIDA, 1988).

3.5.1.2.3.2 *Soda*

O processo de polpação alcalina denominado processo soda utiliza hidróxido de sódio sobre pressão e foi patenteado em 1853 na Inglaterra, por Watt e Burgess. O hidróxido rompe as ligações éter de alquilarila da lignina, que resistem à maioria dos outros licores de polpação, e os produtos de degradação da lignina formados são solúveis em meio alcalino. O método de polpação soda logo necessitou de recuperação de reagentes devido à elevada carga de álcali através da evaporação e combustão do licor residual e caustificação do carbonato de sódio formado (RYDHOLM, 1965).

O processo de polpação soda apresenta baixos rendimentos (35-65%) e qualidade inferior da polpa celulósica em relação ao processo kraft (SJÖSTRÖM, 1993).

O álcali ataca a ligação entre lignina e hemicelulose em complexos de lignina e carboidrato, quebra ligações éter e éster na estrutura desses complexos, sendo efetivo também na quebra de ligações éster e carbono-carbono nas moléculas de lignina. Condições severas de processo são aplicadas (concentração de álcali > 10% e temperatura acima de 150 °C) para separação dos componentes (CRUZ FILHO, 2016).

Pré-tratamento alcalino é importante na biorrefinaria de matéria prima lignocelulósica pois tratamentos alcalinos podem ser aplicados também para fracionar a biomassa em lignina, carboidratos e outros componentes (KIM; LEE; KIM, 2015).

A lignina produzida em pré-tratamento alcalino é livre de enxofre, e pode ser utilizada como aditivos de combustível e polímeros biobaseados. O tratamento alcalino possui deslignificação seletiva e eficiente, possibilitando a reutilização de reagentes empregados (KIM; LEE; KIM, 2015).

Reações de remoção das hemiceluloses facilitam o acesso dos reagentes químicos à lignina presente na lamela média no interior da parede celular, sugerindo a combinação deste método e do pré-tratamento alcalino (ALMEIDA, 2003).

Por outro lado, quando a biomassa é submetida inicialmente a um pré-tratamento, torna a lignina mais frágil. O tratamento das biomassas lignocelulósicas pelo processo de polpação soda provoca aumento da área superficial interna, diminuição da cristalinidade e a separação das ligações do complexo da biomassa e a solubilização da lignina (CRUZ FILHO, 2016).

3.5.2 Hidrólise

A partir da hidrólise da celulose (catalisada por ácidos ou enzimas) obtém-se a glicose (BONOMI; MAIORANO; RODRIGUES, 2008). Para a catálise ácida, o ácido sulfúrico diluído é empregado (0,5 a 10% p/v) em temperaturas entre 140-300°C (SANTOS, 2010).

Dentre as reações que ocorrem na hidrólise da celulose há modificação estrutural da molécula (cristalina para amorfa), solubilização da celulose amorfa e maior acesso aos sítios reativos da molécula (SANTOS, 2010).

A produção de bioetanol de material lignocelulósico depende da combinação entre pré-tratamento e hidrólise (ácida ou enzimática) da biomassa onde após esses tratamentos, as hexoses obtidas podem ser fermentadas por leveduras e convertidas em etanol (ROVIERO *et al.*, 2016).

3.5.3 Fermentação

A fermentação é a etapa onde açúcares do substrato são transformados em etanol e dióxido de carbono (SOUZA, 2011).

3.5.3.1 *Saccharomyces cerevisiae*

Saccharomyces cerevisiae é a levedura mais utilizada no processo de fermentação e produção industrial de etanol (álcool combustível), pois tem capacidade de fermentar glicose,

manose, frutose e galactose, em anaerobiose em condições ácidas de pH, sendo utilizada ainda na produção de bebidas alcoólicas ou panificação (SOUZA, 2011).

As hexoses são convertidas em bioetanol por *Saccharomyces cerevisiae* e o processo é realizado com alto rendimento. As cepas selvagens de *S. cerevisiae* não fermentam pentoses. (KARAPAJU *et al.*, 2009). Porém, o etanol só é formado pelas leveduras a partir de monossacarídeos, sendo necessário decompor o polímero em monômeros de glicose (SOUZA, 2009).

A fermentação alcoólica é realizada, por leveduras, no citoplasma, para produção de energia de manutenção de suas atividades fisiológicas, crescimento e reprodução, onde o etanol é meramente subproduto do processo (SOUZA, 2011).

A produção de etanol pode ser afetada por: temperatura, concentração de etanol e substrato, pH, oxigênio, viabilidade e contaminação bacteriana que dependendo da concentração podem causar estresse ácido às células ou consumir nutrientes, reduzindo o rendimento (SOUZA, 2009).

A temperatura afeta diretamente as reações bioquímicas da levedura, exercendo influência no crescimento e metabolismo. A produção industrial de etanol em destilarias ocorre na faixa de 25-35°C, variando entre as diversas leveduras (SOUZA, 2009).

O controle de pH influencia na contaminação bacteriana, no crescimento da levedura, taxa de fermentação e formação de subprodutos, apresentando valores ótimos de produção entre a faixa de pH de 4 a 5. Com aumento do pH até 7, observa-se uma diminuição do rendimento em etanol, com aumento da produção de ácido acético (SOUZA, 2009).

3.5.4 Destilação

Na etapa de destilação retira-se a mistura hidroalcoólica do fermento e então há uma purificação da mistura. Vapores da substância são condensados, concentrando e purificando a mistura (SOUZA, 2011).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para este estudo foram utilizados cavacos de madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* (*Eucalyptus urograndis*) com 7 anos de idade cedidos por uma empresa do ramo de celulose da região de Itapeva.

Para o processo fermentativo utilizou-se o fermento biológico seco comercial contendo *Saccharomyces cerevisiae*, disponível em sachês de 10 g.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Composição dos cavacos

Em tubo de ensaio foram colocadas 300 mg de serragem de *Eucalyptus urograndis*. Adicionaram-se à amostra, 3 mL de ácido sulfúrico 72% e o conjunto foi tratado nas etapas seguintes conforme procedimentos para determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado desenvolvido por Gomide e Demuner (1986) (ANEXO A).

Após filtração, foi possível determinar o teor de lignina dos cavacos através da massa contida no cadinho. A solução contida no kitassato foi transferida para balão volumétrico de 250mL. Aferiu-se o volume da amostra com água destilada. Retiraram-se 100mL da solução resultante que foi analisada em CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) (condições no APÊNDICE A) para determinar a composição de glicose e xilose nos cavacos.

À quantidade determinada de glicose (em gramas) há um volume de etanol máximo associado calculado através da Equação 1

$$V_{etanol} = glicose * F \quad \text{Equação 1}$$

Segundo Karapaju *et al.* (2009), o valor máximo estequiométrico a ser obtido da fermentação de glicose à etanol seria de 0,511 g etanol por grama de glicose. Para cálculo do volume de etanol a ser obtido desta reação, deve-se ainda levar em conta a densidade do mesmo, 0,789 g.mL⁻¹. Por fim, o fator 0,95 (rendimento Pasteur) foi adicionado à equação, pois

segundo Lima e Marcondes (2002), devido à ocorrência de reações secundárias há uma redução do rendimento teórico máximo da fermentação, passando a um rendimento real de 95% em etanol e outros 5% da matéria processada pelas leveduras na geração de outros subprodutos, como glicerol.

Atribuiu-se uma constante de transformação (F) da massa de glicose (em gramas) ao respectivo volume de etanol, conforme Equação 2 :

$$F(mL.g^{-1}) = \frac{0,511 (g/g) \times 0,95}{0,789 (g.mL^{-1})} = 0,6153 \quad \text{Equação 2}$$

4.2.2 Pré-Tratamento

4.2.2.1 Pré-Hidrólise

Para a pré-hidrólise foram utilizadas 100g *a.s* de cavacos que passaram por tratamento utilizando água sob pressão, em um digestor rotativo laboratorial da marca Regmed, com quatro reatores individuais de capacidade de 1,5 litros cada, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro. As condições do processo estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições gerais empregadas na pré-hidrólise

Variável	Condição
Relação Licor : Madeira (m/m)	6:1
Temperatura (°C)	160
Tempo até temperatura (min)	60
Tempo à temperatura (min)	45

Fonte: Autoria Própria.

Ao final do tratamento, foram coletados os licores para determinação da concentração de furfural.

4.2.2.1.1 *Determinação de lignina, glicose e xilose dos cavacos pré-hidrolisados*

Em tubo de ensaio foram colocadas 300 mg de serragem de cavacos pré-hidrolisados. Adicionaram-se à amostra, 3 mL de ácido sulfúrico 72% e o conjunto foi tratado nas etapas

seguintes conforme procedimentos para determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado desenvolvido por Gomide e Demuner (1986) (ANEXO A).

Após filtragem, foi possível determinar o teor de lignina dos cavacos pré-tratados através da massa contida no cadinho. A solução contida no kitassato foi transferida para balão volumétrico de 250mL. Aferiu-se o volume da amostra com água destilada. Retiraram-se 100mL da solução resultante que foi analisada em CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) (condições no APÊNDICE A) para determinar a composição de glicose e xilose no material tratado.

4.2.2.1.2 *Determinação de Furfural do licor da pré-hidrólise*

O licor coletado teve sua massa total medida. Pesou-se um volume conhecido de amostra de licor, podendo-se determinar sua densidade, tendo-se estabelecido por meio desta que 1g de furfural equivale a 1 mL.

Coletaram-se 5g do licor de polpação que foram colocados em tubo de ensaio. Adicionaram-se à amostra, 3 mL de ácido sulfúrico 72% e o conjunto foi tratado nas etapas seguintes, conforme procedimentos para determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado desenvolvido por Gomide e Demuner (1986) (ANEXO A).

Após filtragem, a solução contida no kitassato foi transferida para balão volumétrico de 250mL. Aferiu-se o volume da amostra com água destilada. Retiraram-se 100mL da solução resultante que foi analisada em CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) (condições no APÊNDICE A) para determinar a composição furfural, dada em mg.L^{-1} de solução.

Calculou-se a concentração (mg) de furfural em 250mL de solução através da Equação 3.

$$Furfural_{(250mL)}(mg) = \frac{Furfural(mg.L^{-1})}{4} \quad \text{Equação 3}$$

Para calcular a quantidade total de furfural produzida pelo processamento de 400 g de cavacos, o fator de diluição de 50 foi adicionado à equação, dado que a alíquota de licor era de 5 mL (ou 5g de licor) e foi diluída para 250mL para análise.

A massa de furfural obtida pelo processamento de 400 g de cavacos foi calculada pela Equação 4

$$Furfural_{(mg)} = \frac{Furfural_{(250mL)}(mg) * 50 * Massa\ total\ de\ licor\ (g)}{Massa\ da\ alíquota\ (g)} \quad \text{Equação 4}$$

A massa de furfural, em gramas, produzida a partir de 100 g de cavacos pré-hidrolisados, foi então calculada pela a Equação 5.

$$Furfural_{(g)} = \frac{Furfural\ (mg) * (1\ g)}{4 * (1000\ mg)} \quad \text{Equação 5}$$

4.2.2.2 Polpação

Para obtenção de polpa química foi utilizado o processo soda. Os cozimentos foram realizados em digestor rotativo laboratorial da marca Regmed, com quatro reatores individuais de capacidade de 1,5 litros cada, aquecidos eletricamente e dotados de termômetro e manômetro. As condições dos cozimentos estão apresentadas na Tabela 4. Os cavacos pré-hidrolisados (100g a.s. após processo 4.2.2.1) foram inseridos nas cápsulas junto ao licor de cozimento e água.

Tabela 4 - Condições empregadas na polpação soda de cavacos pré-hidrolisados

Variável	Condição
Relação Licor: Madeira (m/m)	4:1
Temperatura (°C)	165
Rampa de aquecimento (°C/min ⁻¹)	1,33
Tempo à temperatura (min)	90
Álcali ativo como NaOH (%)	20, 23 e 26

Fonte: Autoria Própria

Terminado o processo de polpação, as polpas foram retiradas das cápsulas do reator sendo lavadas com água à temperatura ambiente. As fibras foram individualizadas em desintegrador laboratorial. Utilizou-se um depurador laboratorial dotado de placa com fendas de 0,2 mm para depuração da polpa celulósica, que foi então desaguada em centrífuga até uma consistência de aproximadamente 30%, tendo sido armazenadas em sacos de polietileno.

A partir da polpa obtida, confeccionaram-se folhas de celulose, para secagem do material para o processo de hidrólise.

4.2.2.2.1 *Determinação de Lignina, glicose e xilose da polpa*

Em tubo de ensaio foram colocadas 300 mg de polpa. Adicionaram-se à amostra, 3 mL de ácido sulfúrico 72% e o conjunto foi tratado nas etapas seguintes conforme procedimentos para determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado desenvolvido por Gomide e Demuner (1986) (ANEXO A).

Após filtragem, foi possível determinar o teor de lignina da polpa através da massa contida no cadinho. A solução contida no kitassato foi transferida para balão volumétrico de 250mL. Aferiu-se o volume da amostra com água destilada. Retiraram-se 100mL da solução resultante que foi analisada em CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) (condições no APÊNDICE A) para determinar a composição de glicose e xilose nos cavacos.

4.2.3 Hidrólise Ácida

4.2.3.1 Trabalho exploratório

Para o desenvolvimento da técnica de hidrólise ácida a ser empregada, realizaram-se testes preliminares. Em cinco sacos de polietileno foram adicionadas polpas em solução contendo ácido sulfúrico nas concentrações de 2, 6, 10, 14 e 18 N, mantendo-se uma consistência de 1%.

Esse sistema foi levado à banho-maria, a 90°C, avaliando-se o tempo necessário para degradação da polpa. Após um período de 4h, encerrou-se o estudo, dado que não houve degradação satisfatória da polpa nas condições empregadas.

4.2.3.2 Técnica utilizada – Baseada no Método Klason modificado

Pelas condições empregadas no método Klason modificado, observou-se degradação do material pelo uso de ácido sulfúrico concentrado em baixa temperatura, seguida de diluição da solução a uma alta temperatura. Inspirada nessa técnica, desenvolveu-se a etapa de hidrólise ácida deste estudo.

Cerca de 50 g *a.s.* de folhas de celulose foram trituradas de forma a facilitar a hidrólise. Em um béquer de capacidade para 2 L, adicionaram-se 60mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 72% às folhas misturando com bastão de vidro até completa homogeneização. O sistema foi colocado em banho-maria por 90 min à 30°C. Adicionou-se água destilada à mistura, diluindo a solução até completar o volume de 2 L, e esta foi levada à chapa aquecedora, a 90°C, com agitação magnética, onde permaneceu por 4h. A solução foi resfriada e centrifugada, havendo formação de duas fases. Uma fase sólida, chamada de resíduo (precipitado) e uma fase líquida, rica em açúcares.

4.2.3.2.1 Hidrólise ácida – precipitado

Pesou-se 300 mg de resíduo seco em estufa e este foi adicionado a tubo de ensaio. Adicionaram-se à amostra, 3mL de ácido sulfúrico 72% e o conjunto foi tratado nas etapas seguintes, conforme procedimentos para determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado desenvolvido por Gomide e Demuner (1986) (ANEXO A).

Após filtragem, determinou-se a quantidade de lignina do resíduo (%) a partir da massa retida no cadinho.

4.2.3.2.2 Hidrólise ácida – sobrenadante

A fase líquida foi armazenada em balão volumétrico de capacidade para 1L e teve o volume aferido com água destilada. Desta solução foram extraídos 100mL que foram analisados em CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) (condições no APÊNDICE A) para quantificar a concentração de glicose (*glicose CLAE (g)*) e xilose contida na amostra de hidrolisado ao final do processo.

A solução restante (volume de 900mL) foi fermentada em etapa posterior.

O sobrenadante da hidrólise ácida é basicamente constituído de celulose no início do processo. A concentração máxima de celulose (%) contida na polpa, assumindo-se que essa será completamente clivada em seus monômeros de glicose ao fim do processo, corresponde ao valor de 100g de polpa subtraídos os valores de lignina e xilose da polpa.

Ao final do processo de hidrólise, a alíquota retirada e analisada fornece uma concentração de glicose que corresponde à quantidade de monômeros de glicose gerados a partir da clivagem da celulose pelo processo de hidrólise, que deve ser inferior ao valor esperado de glicose máxima dado que o processo de hidrólise não tem uma eficácia de 100%.

4.2.4 Fermentação

Para que o processo fermentativo ocorresse, foi necessário elevar o pH da fase líquida obtida através do processo de hidrólise ácida. Ajustou-se o pH da solução com hidróxido de sódio (NaOH) até valores no intervalo entre 4 e 5. Adicionaram-se à esta solução, 30 g de fermento biológico seco (*Saccharomyces cerevisiae*) comercial. A mistura foi acondicionada em banho-maria, a 30°C por 24 h.

4.2.4.1 Trabalho exploratório

Retirou-se o fermento da solução hidroalcoólica que foi destilada visando a purificação dos componentes, armazenando-se o destilado que foi avaliado segundo o método (ANEXO B) descrito por Lutz (2008), onde determinou-se o teor alcoólico (em volume) de cada amostra a partir da densidade da solução. Esse procedimento determina valores qualitativos de etanol na amostra, fazendo-se necessária a utilização de uma técnica mais precisa para identificar valores quantitativos de etanol produzido.

4.2.4.2 Técnica Utilizada

Terminado o tempo de fermentação, a mistura foi armazenada em balão volumétrico de capacidade para 1L e teve o volume aferido com água destilada. Desta solução foram extraídos 100mL que foi analisada em CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) (condições no APÊNDICE A) para quantificar o volume de etanol obtido a partir da fermentação, chamado de *etanol produzido*), tendo sido transformados os valores de etanol em g.L⁻¹ para mL através da Equação 7.

$$V_{etanol\ produzido} (mL) = \frac{etanol (g.L^{-1}) * 0,9L}{0,789 (g.mL^{-1})} \quad \text{Equação 6}$$

Levando-se em conta que toda a massa de glicose do hidrolisado fosse transformada exclusivamente em etanol esse volume poderia ser calculado pela Equação 1.

4.2.5 Cálculo de Rendimentos

Calcularam-se os rendimentos obtidos em todo o processo de produção de etanol.

4.2.5.1 Rendimento global

Rendimento global (Equação 8) foi descrito pela razão, em porcentagem, entre volume de etanol produzido pelo volume de etanol máximo esperado da fermentação de toda a glicose dos cavacos sem que houvesse perda no processo. Este rendimento indica a eficiência do processo como um todo.

$$\text{rendimento global (\%)} = \frac{\text{etanol produzido}}{\text{etanol da glicose hidrolisada}} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

4.2.5.2 Rendimento de Hidrólise

O *Rendimento de hidrólise* equivale à razão entre quantidade de glicose do hidrolisado e a quantidade máxima de glicose que poderia se obter da polpa se a clivagem da celulose fosse completa, retirados os valores de lignina e xilose da polpa. O *Rendimento de hidrólise* foi calculado pela Equação 9.

$$\text{rendimento de hidrólise (\%)} = \frac{\text{glicose CLAE (g)}}{\text{glicose}_{\text{máxima}} \text{ (g)}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

4.2.5.3 Rendimento de fermentação

O *Rendimento de fermentação* é a razão entre o volume de etanol produzido pela fermentação de glicose pelo volume de etanol máximo esperado se toda a massa de glicose consumida, fosse fermentada à etanol, considerando-se que apenas 5% da massa de glicose fosse utilizada para geração de subprodutos. Este rendimento é calculado pela Equação 10.

$$\text{rendimento de fermentação (\%)} = \frac{\text{etanol produzido}}{\text{etanol glicose hidrolisada}} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRÉ-TRATAMENTO

As composições dos cavacos utilizados foram determinadas e seus valores foram apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição dos cavacos in natura de eucalipto

	1	2	3	Média
Glicose (%)	51,67	52,10	49,99	51,25
Xilose (%)	17,76	16,92	16,66	17,11
Lignina (%)	28,15	27,56	28,03	27,91

Fonte: Autoria Própria.

O material utilizado apresentou constituição média de 51,25% de glicose, 17,11% de xilose, 27,91% de lignina. A soma desses valores foi de 96,28 % de 100%.

As diferenças entre as porcentagens existentes, não atingindo 100%, são devido à presença de outros componentes na madeira, como extrativos e outras hemiceluloses.

Alves *et al.* (2011) pela análise de carboidratos de *Eucalyptus urophylla* encontrou uma composição de 48,5% de glicose, e 10,8% de xilose, composição esta encontrada por Requejo *et al.* (2012) para análise de *Eucalyptus urograndis*. No presente estudo, foram encontradas composições superiores, sendo de 51,25% de glicose e 17,11% de xilose.

5.1.1 Pré-hidrólise - Cavacos

A composição dos cavacos pré-hidrolisados foi determinada e seus valores foram apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição dos cavacos de eucalipto pré-hidrolisados

	1	2	3	Média
Glicose (%)	46,12	45,16	44,89	45,39
Xilose (%)	11,69	11,00	10,65	11,11
Lignina (%)	30,93	31,52	31,87	31,44

Fonte: Autoria Própria.

A queda do conteúdo de hemiceluloses era o principal objetivo da etapa de auto-hidrólise devido à formação de produtos de degradação que por sua vez agem como inibidores de crescimento microbiano principalmente da fermentação.

A pré-hidrólise reduziu em 35,07% a constituição de xilose. Mas também reduziu em 11,43% do conteúdo de glicose. Em contrapartida, após a hidrólise houve um acréscimo de lignina da ordem de 11,23%.

A auto-ionização da água em elevadas temperaturas possibilita a clivagem dos grupos acetil das xilanas, formando ácido acético, que por sua vez, acidifica o meio. Com a redução de valores de pH à elevada temperatura e pressão, há degradação de carboidratos, especialmente das hemiceluloses conhecidas por sua característica amorfa. Há uma pequena remoção de lignina em meio ácido, e uma remoção dos carboidratos mais elevada, resultando em cavacos pré-hidrolisados que apresentam maior teor de lignina. O mesmo foi verificado por Taherzadeh e Karimi (2008) citado por Longue Junior (2013).

Segundo Allen *et al.* (1996) citado por Cruz Filho (2016) o processo de auto-hidrólise permite recuperação de cerca de 35-60% de lignina, 4-22% de celulose, e cerca de 90% de hemiceluloses. Pode-se observar que as condições empregadas no processo de auto-hidrólise não foram eficientes como a literatura indica, refletindo num valor esperado de taxa de remoção apenas para a remoção de celulose, demonstrada pelo conteúdo de glicose e xilose.

5.1.2 Pré – hidrólise - Licor

Pela análise de CLAE do licor de pré-tratamento pode-se determinar a concentração de furfural da amostra através da Equação 5. Calculou-se a massa de furfural produzida por 1,388 kg de licor obtido que foi equivalente à 2,34g de furfural por 100g de cavacos in natura. Esse valor equivale à massa de furfural estimada produzida por 1t de cavacos de 23,4 kg.

Segundo Sigma-Aldrich (2019), 1kg de furfural custa R\$ 585,00 reais. Desta forma, 23,4 kg de furfural produzidos nesta etapa equivalem a R\$ 13.689,00 reais, agregando elevado valor a partir da extração das hemiceluloses no licor de pré-hidrólise.

Devido ao alto custo deste composto deve-se otimizar a pré-hidrólise de maneira que consiga remover o máximo de xilanas dos cavacos, pois isso terá uma grande rentabilidade na produção de furfural.

Este químico tem grande importância como solvente em processos extrativos (SILVA *et al.*, 2015).

5.2 POLPAÇÃO

Realizaram-se polpações soda com diferentes concentrações de álcali ativo (20%, 23% e 26%). Os rendimentos obtidos foram de 42,18% para 20% AA, 41,86% para 23% AA e 39,66% para 26% AA.

Alencar citado por Almeida (2003) comenta que uma maior quantidade de álcali implica numa maior degradação dos carboidratos e dissolução dos polissacarídeos de baixo peso molecular, causando redução no rendimento, o que pode ser explicado pelas reações de degradação química dos carboidratos segundo Gomide (1979). As degradações químicas dos carboidratos durante polpação alcalina são influenciadas pela concentração de OH^- e incluem dissolução alcalina, inchamento alcalino, despolimerização terminal, entre outras.

Segundo Gomide (1979) um processo alcalino de polpação química apresenta rendimentos de 40-50%, enquanto o processo químico para polpa solúvel apresenta valores de 30-40%.

Gomide *et al.* (1987) encontrou um rendimento de 48,9% para polpação soda com 21,8% de álcali ativo

Caraschi *et al.* (2007) ao estudar a polpação com 20% de álcali ativo de cavacos pré-hidrolisados de *Eucalyptus grandis* em condições mais bruscas de pré-tratamento, encontrou um rendimento de 31,31%, valor menor que o obtido neste estudo para a mesma carga alcalina, indicando a influência não só da carga alcalina no rendimento, mas das condições de auto-hidrólise.

Todos os rendimentos apresentados estão coerentes com a literatura, dado que a qualidade da polpa para polpa solúvel seria desejada nesse caso onde o material menos resistente, ou mais degradado seria ideal.

As composições das polpas obtidas se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição das polpas obtidas para 100g de polpa

AA (%)	Glicose (%)				Xilose (%)				Lignina (%)			
	1	2	3	Média	1	2	3	Média	1	2	3	Média
20	87,96	86,02	84,63	86,20	2,21	3,55	3,13	2,96	2,13	2,36	1,94	2,14
23	80,27	82,69	84,50	82,49	2,86	2,97	2,74	2,86	1,68	1,76	1,96	1,8
26	79,54	81,36	80,20	80,37	2,18	2,28	2,95	2,47	1,39	1,48	1,45	1,44

Fonte: Autoria Própria.

O aumento da carga alcalina decresceu o teor de xilose e lignina da polpa após a polpação soda dos cavacos. Portanto, esperava-se um maior teor de glicose na polpa com maior carga de álcali empregada dado que a composição dos demais constituintes diminuiu. Mas as análises de glicose não demonstraram os valores esperados que seriam 100g de polpa subtraídos os valores de xilose e lignina da referida polpa (95,47% para 20%, 96,12% para 23% e 97,3 para 26%). Uma explicação deste fato seria a possível formação de dímeros ou trímeros que não são detectados pelo equipamento de CLAE ou ainda a geração de outros compostos como hidroximetilfurfural proveniente da glicose.

Segundo Almeida (2003), maiores teores de lignina exigem maior quantidade de álcali para sua deslignificação. Portanto, esperava-se que a polpa obtida a partir do cozimento com 26% de álcali ativo fosse constituída de menor porcentagem de lignina, o que se confirma. Quanto menor a carga de álcali ativo, maior a quantidade de lignina na polpa, como pode-se observar pelos valores de 2,14% de lignina para 20% de álcali ativo, 1,80% de lignina para 23% de álcali ativo e 1,44% de lignina para 26% de álcali ativo.

Pode-se observar na Tabela 7, que o pré-tratamento mais efetivo quanto à geração de polpa de maior teor de lignina foi o de 20% (AA), com teor de 2,14% de lignina. Essa lignina obtida é livre de enxofre, sendo extraídas 0,903g de lignina a cada 100 g de cavacos pré-hidrolisados para 20%AA, 0,753 g de lignina para 23% e 0,571g para 26%. Esses valores indicam que em uma tonelada de cavacos é possível extrair 9,03kg para 20%, 7,53kg para 23% e 5,71kg para 26% de álcali ativo.

Geralmente a lignina proveniente da polpação kraft é queimada para fornecimento de energia para as fábricas. No entanto, a lignina obtida da polpação soda, por ser livre de enxofre pode servir como matéria prima na síntese de vários compostos químicos como surfactantes, resinas, adesivos e polímeros (MARTINS, 2013).

Segundo Sigma-Aldrich (2019), 1 kg de lignina de alta pureza (oriunda do processo kraft com teor menor que 4% de enxofre) custa R\$ 2.694,00 reais. Com base nesses valores, 9,03 kg de lignina livre de enxofre produzidos nesta etapa seriam equivalentes a cerca de R\$ 24.326,82 reais, agregando elevado valor à etapa de polpação soda com o uso da lignina. E ainda, pode-se utilizar a lignina oriunda do licor negro de polpação soda, também livre de enxofre, para diversos nichos de mercado ao invés da sua utilização para queima (geração de energia).

5.3 HIDRÓLISE ÁCIDA

Realizou-se a hidrólise ácida da polpa proveniente dos cozimentos soda de diferentes cargas alcalinas e foram avaliados ao fim do processo os resultados de glicose do hidrolisado (glicose CLAE). Os dados obtidos do processamento de 100g de polpa celulósica são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados do hidrolisado da etapa de hidrólise ácida

		20%AA	23%AA	26%AA
Glicose CLAE (%)	1	59,7	57,98	60,84
	2	60,76	48,76	54,45
	3	58,44	47,26	48,15
	Média	59,63	51,33	54,48
Glicose Máxima (%)	1	96,81	97,04	97,54
	2	95,71	96,33	97,32
	3	93,9	94,99	97,03
	Média	95,47	96,12	97,3
Rendimento (%)	1	61,67	59,75	62,37
	2	63,48	50,62	55,95
	3	62,24	49,75	49,62
	Média	62,46	53,37	55,98

Fonte: Autoria Própria.

O aumento da carga alcalina na polpação soda influenciou negativamente na hidrólise da celulose em glicose da polpa resultante do processo de cozimento alcalino. Conforme podemos verificar os rendimentos de hidrólise mostrados na Tabela 8 foram de 62,46% para 20%AA, 53,37% para 23%AA e 55,98% para 26%AA.

Observa-se pelos valores de glicose máxima (Tabela 8) que com o aumento da carga alcalina esperava-se maior quantidade de glicose, dado que a polpa obtida pela polpação a 26% AA possui teores reduzidos de xilose e lignina frente aos valores observados pela polpa de 20%. Com o aumento da carga alcalina de 20% para 26% esperava-se que a polpa obtida fosse constituída de uma celulose mais degradada que a encontrada na matéria prima não-processada, facilitando a penetração de reagentes de hidrólise e permitindo melhor clivagem da celulose em seus monossacarídeos constituintes.

Com uma polpa celulósica mais degradada esperava-se um maior rendimento de hidrólise, pois o conteúdo de celulose é maior com 26% de AA no cozimento em comparação com 20% AA. O que não ocorreu na prática por conta dos valores de glicose CLAE, que foram inferiores ao esperado, demonstrando que a clivagem da celulose em glicose ocorreu, mas precisa ser otimizada para aumentar o rendimento. A influência observada da carga alcalina na clivagem da celulose sugere que cargas menores de álcali resultam em hidrolisados com maior teor de glicose. Isto se verifica através dos valores superiores de glicose CLAE para 20% AA, se comparado ao obtido para 26%AA, embora não se verifique um decréscimo linear nos valores.

Gurgel (2011) encontrou um rendimento máximo de glicose de 69,8% para a hidrólise da polpa celulósica de bagaço de cana-de-açúcar em ácido sulfúrico.

Sugere-se então um estudo em busca de condições ótimas que favoreçam a etapa de hidrólise ácida para que maior quantidade de glicose seja obtida dessa etapa, conforme esperado.

O resíduo da etapa de hidrólise foi analisado apresentando o conteúdo de lignina conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Dados médios do resíduo de hidrólise ácida

AA (%)	Lignina (%)
20	28,03
23	47,40
26	44,53

Fonte: Autoria Própria.

Observa-se uma relação direta entre o aumento de carga alcalina e a massa obtida de resíduo da etapa de hidrólise ácida. Com o aumento da carga alcalina (20%, 23% e 26%), observou-se aumento de porcentagem de lignina associada à este (28,03%, 47,40% e 44,53%). Esperava-se que com o aumento da carga alcalina, e menor constituição de lignina na polpa de 26%, os valores de lignina do resíduo fossem inferiores.

A cada 100g de polpa são obtidas 324,272g de hidrolisado levando-se em conta a massa de ácido sulfúrico. Parte da massa do hidrolisado é formada pelos íons sulfato gerados da ionização do ácido sulfúrico. Esses íons virão a formar sulfato de sódio quando adicionado o hidróxido de sódio para correção de pH. O sulfato de sódio pode ser extraído como resíduo sólido da etapa de destilação, agregando valor ao processo, sendo muito utilizado na indústria de papel e celulose.

5.4 FERMENTAÇÃO

Os volumes de etanol obtidos pela análise de amostras fermentadas (Etanol produzido), e volumes de etanol esperados da fermentação completa da massa de glicose analisada por CLAE (Etanol CLAE) e rendimento associado ao processo, estão representados na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados da etapa de fermentação

		20%AA	23%AA	26%AA
Etanol glicose CLAE (%)	1	36,73	35,67	37,43
	2	37,38	30,00	33,50
	3	35,96	29,08	29,62
	Média	36,69	31,58	33,52
Etanol Produzido (%)	1	32,86	29,64	25,94
	2	31,24	27,60	24,04
	3	28,58	27,92	27,10
	Média	30,89	28,39	25,69
Rendimento (%)	1	89,46	83,09	69,30
	2	83,57	92,00	71,75
	3	79,48	96,02	91,48
	Média	84,17	90,37	77,51

Fonte: Autoria Própria.

O processo de fermentação é influenciado por diversos fatores, como temperatura, tipo de fermento utilizado, pH do meio, etc. As análises foram todas realizadas nas mesmas condições. Os valores produzidos de etanol estão diretamente ligados à quantidade de glicose presente no hidrolisado. Sendo assim, a razão entre etanol produzido e etanol esperado pela fermentação de toda a glicose do hidrolisado deveria apresentar valores semelhantes aos rendimentos de hidrólise, o que não ocorre. Isso se dá pela presença de valores discrepantes na fermentação, aumentando o desvio dos valores em relação a média, o que indica a necessidade de uma otimização do processo de fermentação para melhorar a repetição dos valores apresentados.

A Tabela 11 descreve os volumes de etanol, esperados e obtido das etapas intermediárias levando-se em conta o processamento de 100 g de cavacos in natura.

Tabela 11 - Volumes detalhados de Etanol para 100g de cavacos

AA (%)	Álcool dos cavacos (%)	Álcool da glicose hidrolisada (%)	Álcool determinado por CLAE (%)
20	31,53	15,48	13,03
23	31,53	13,22	11,88
26	31,53	13,29	10,19

Fonte: Autoria Própria.

Pela Equação 1 foi possível calcular o volume de etanol a ser produzido pelo processamento de 100g de cavacos in natura, encontrando-se o volume de 31,53mL. Este valor representa que partindo de uma tonelada de cavacos é possível produzir no máximo 315,3L de etanol.

Pela Equação 1 foi possível calcular o volume de etanol a ser produzido pelo processamento de 100g de cavacos pré-tratados e hidrolisados se toda a glicose do hidrolisado fosse fermentada. Encontraram-se os volumes de 15,48mL para 20%AA, 13,22mL para 23%AA e 13,29mL para 26%AA.. Mas como a produção de etanol a partir da glicose hidrolisada no processo não foi 100%, produziram-se apenas 13,03mL para 20%AA, 11,88mL para 23%AA e 10,19mL para 26%AA. Em uma tonelada de cavacos pode-se obter 130,30L para 20%AA, 118,80L para 23%AA e 101,90L para 26%AA.

O aumento da carga alcalina apresentou um efeito negativo na produção de etanol da madeira de eucalipto.

O principal fator responsável pela redução de volumes de etanol no processo conforme aumentada a carga alcalina foi o decréscimo do rendimento na polpação soda.

Pode-se observar que para o processamento de 1 tonelada de cavacos de eucalipto produziram em todos os processos um maior volume de etanol do que o apresentado por Ogata (2013), que era de 87,3L a partir da cana-de-açúcar. Pode-se demonstrar que o processo de produção de etanol a partir de cavacos de eucalipto, independente da concentração de álcali (20%,23% e 26%) empregada foi melhor que a produção a partir da cana-de-açúcar.

A Tabela 12 indica os rendimentos de processo por etapa de produção de etanol a partir de cavacos pré-hidrolisados de eucalipto.

Tabela 12 - Rendimentos por etapa de processo.

AA (%)	Global (%)	Hidrólise (%)	Fermentação (%)	Média (%)
20%	41,32	62,46	84,17	61,43
23%	37,68	53,37	90,37	59,97
26%	32,31	55,98	77,51	56,38

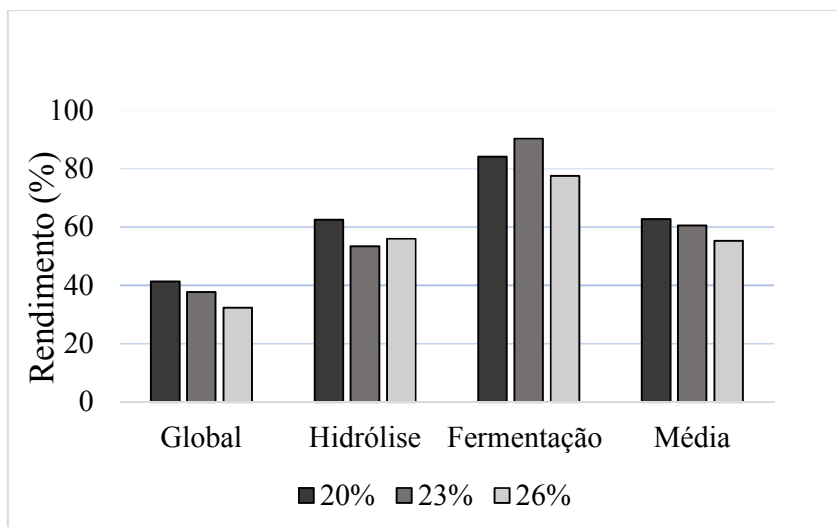
Fonte: Autoria Própria.

Quando se analisa a Tabela 12 e Figura 5 é possível notar que a carga alcalina reduzida apresenta melhores rendimentos, além de um custo de processo reduzido pelo menor custo de reagentes.

O rendimento global (referente à razão entre etanol produzido e o esperado dos cavacos) apresentou valores melhores para 20%AA, o que se repete no rendimento de hidrólise.

Há indícios que os rendimentos tendem a diminuir com o aumento da carga alcalina, embora não tenham apresentado um decréscimo linear para os rendimentos de hidrólise e fermentação das cargas de 20%, 23% e 26%AA. Obtendo um valor médio entre os rendimentos global, de hidrólise da celulose e fermentação da glicose, temos uma tendência que o rendimento decresce com o aumento da carga alcalina no processo de polpação soda.

Figura 5 - Gráfico comparativo de rendimentos em função da % de álcali no processo de polpação soda.



Fonte: Autoria Própria.

6 CONCLUSÃO

- Com base nos conceitos de biorrefinaria, a produção de etanol lignocelulósico a partir de eucalipto pela utilização de pré-tratamento alcalino foi eficaz, para todas as cargas alcalinas estudadas.

-A pré-hidrólise dos cavacos permitiu uma redução de 35,07% de xilose, valor este considerado muito baixo.

-A partir da xilose e a extração do licor de pré-hidrólise, rico em hemiceluloses para síntese de subprodutos foi eficaz, podendo-se obter cerca de 23,4 kg de furfural por tonelada de cavacos, o equivalente a R\$ 13.689,00 reais.

- A polpação soda de cavacos pré-hidrolisados de eucalipto apresentou rendimentos satisfatórios de 42,18% para 20% AA, 41,86% para 23% AA e 39,66% para 26% AA, valores que reduzem com o aumento da carga alcalina empregada.

-A polpação soda permitiu extração de lignina livre de enxofre, sendo que de uma tonelada de cavacos pré-hidrolisados é possível extrair 9,03kg para 20%, 7,53kg para 23% e 5,71kg para 26% de álcali ativo. A extração de 9,03 kg de lignina permite agregar R\$ 24.326,82 reais ao processo produtivo.

- Da etapa de hidrólise ácida se verifica rendimentos de hidrólise de 62,37% para 20%AA, superior aos valores de 55,95% para 23%AA e 49,62% para 26%AA, que deve ser melhor estudada para aumentar o rendimento.

- Os rendimentos de fermentação foram de 84,17%, para 20%AA, 90,37% para 23% AA, 77,51% para 26%AA, sugerindo otimização da etapa de hidrólise ácida para obtenção de resultados que sigam uma tendência lógica entre eles.

- Através do emprego da técnica desenvolvida com concentrações de álcali ativo de 20%, 23% e 26%, pode-se identificar maior vantagem no emprego de 20% de álcali ativo no cozimento soda de cavacos de eucalipto no rendimento de produção de etanol chegando a 130,30 L para 1 tonelada de cavacos pré-hidrolisados.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F. S. de. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-solids® para madeiras de eucalipto**. 2003. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais – Tecnologia de Produtos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 115 f.
- ALVES, I.C. N. *et al.* Caracterização tecnológica da madeira de *eucalyptus benthamii* para produção de celulose kraft. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 1, p. 167-174, Mar 2011.
- ALVIM, J.C. *et al.* Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias-primas e produtos. **Journal of bioenergy and food science**, v. 1, n. 3, p. 61-77, out/dez, 2014.
- AZEVEDO, M.A.B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2012. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- BAÊTA, B. E. L. **Aproveitamento energético a partir da digestão anaeróbia de hidrolisado hemicelulósico gerado pelo pré-tratamento por auto-hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar considerando o contexto da biorrefinaria**. 2016. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental – Tecnologia ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.
- BARANA, D.; *et al.* Biorefinery process for simultaneous recovery of lignin, hemicelluloses, cellulose nanocrystals and silica from rice husk and *Arundo donax*. **Industrial Crops and products**, v.86, p. 31-39, 2016.
- BERG, J.M.; TYMOCZKO, J.L.; Bioquímica; 5º ed.; **Guanabra koogan**; Rio de Janeiro, 2002
- BONOMI, A.; MAIORANO, A.E.; RODRIGUES, M.F.A. Técnica aproveita lignocelulose da cana para produzir etanol. **Visão agrícola**, n.8, p.29-33, jan 2008
- CARASCHI, JOSÉ CLÁUDIO ; ROSA, R.R ; SANTIAGO, L. F. F. ; VENTORIM, G. . Efeito da antraquinona na polpação soda e kraft de *Eucalyptus grandis*. In: TERCEIRO COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO... Belo Horizonte, 2007, 7p.
- CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L.C.; BOGEL-LIKASIK, R.; MONIZ, P. Métodos de fracionamento de biomassa para as biorrefinarias. **Boletim de Biotecnologia**, v. 2, n. 3, p. 7-10, abr. 2013.
- CHERUBINI, F.; JUNGMEIER, G. LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy, and chemicals from switchgrass. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 15, n. 1, p. 53-66, 2009. ISSN 0948-3349 1614-7502.
- CRUZ FILHO, I. J. da. **Separação dos principais componentes do cavaco de eucalipto, idrólise enzimática da celulose e caracterização das frações obtidas**. 2016. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade Federal de Pernambuco UFPE, Recife, 114 f.
- D’ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel** - Tecnologia de fabricação do papel. 2. ed. São Paulo: SENAI-IPT. v. 2. 1988. 964p.

FREITAS, S.S.; *et al.* Pré-tratamento de resíduos agro-industriais e novas perspectivas na produção de bioprodutos. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS/X SIMPÓSIO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSAS, 2013, Foz do Iguaçu. **Resumo dos trabalhos**. Foz do Iguaçu: SINAFERM, 2013.

GANDINI, A.; LACERDA, T.M.; TROVATTI, E. Polímeros derivados de fontes renováveis: materiais macromoleculares para o século XXI. **Boletim de Biotecnologia**, v. 2, n. 3, p. 35-38, abr. 2013.

GOMIDE, J.L. **Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação**. Universidade Federal de Viçosa, 1979. 50p.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel**. v. 47. p.36-38, 1986.

GOMIDE, J. L.; VIVONE, R. R.; MARQUES, A. R. Utilização do processo soda/antraquinona para produção de celulose branqueável de *Eucalyptussp.* In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABCP, 1987, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1987.

GURGEL, L.V.A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol**. 2011. 315 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Sustainable Production of Second-Generation Biofuels**. 2010. p.221.

KARAPAJU, P.; *et al.* Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in biorefinery concept. **Bioresource technology**, v.100, p. 2562-2568, jan. 2009.

KIM, J.S.; LEE, Y.Y.; KIM, T.H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v.199, p.42-48, ago. 2015.

LEMOS, P. C. Polihidroxialcanoatos: culturas mistas e fontes de substrato renovável como estratégias de sustentabilidade para a produção de bioplásticos. **Boletim de Biotecnologia**, v. 2, n. 3, p. 42-44, abr. 2013.

LIMA, L. R; MARCONDES, A. A. **Álcool carburante: uma estratégia brasileira**. Curitiba: Editora UFPR, 248 p., 2002.

LIRA, R.C.; NASCIMENTO, M.S.; SILVA, M.J.; ROCHA, G.J.M. Pré-tratamento em reator semi-piloto de bagaço e palha de cana-de-açúcar e avaliação da hidrólise enzimática da biomassa pré-tratada. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS – CONICBIO, I, 2013, Recife. **Anais:** Recife: CONICBIO, 2013.

LONGUE JÚNIOR, D. **Biorrefinaria da madeira de eucalipto associada à indústria de celulose e papel**. 2013. 118 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

LUTZ, I.A. **Métodos Físico-químicos para análises de alimentos**. Ed. 4. 1ª Edição Digital. 2008. Disponível em <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf> Acesso em: 16.03.2018.

MARTINS, O. L. Biocatálise na despolimerização e valorização da lenhina. **Boletim de Biotecnologia**, v. 2, n. 3, p. 11-12, abr. 2013.

MORGANTE, C.M.; BONTURI, N.; MIRANDA, E. A. Extração da fração hemicelulósica de cavacos de madeira visando sua aplicação em biorrefinarias. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, XI, 2015, Campinas, **Resumo dos trabalhos...** Campinas: COBEQIC, 2015.

OGATA, B.H. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Universidade de São Paulo, Piracicaba, 108 f.

PEREIRA, C.S. Biorrefinaria de matérias-primas ricas em suberina: o reacender do interesse num biopolímero antigo. **Boletim de Biotecnologia**, v. 2, n. 3, p. 39-41, abr. 2013.

RABELO, S.C. *et al.* Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource technology**, v. 102, p. 7887-7895, 2011.

REQUEJO, A.; RODRÍGUEZ, A.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; JIMÉNEZ, L.. Comparative study of *Olea europea* and *Eucalyptus urograndis* kraft pulps. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 46, p. 517 – 524. 2012.

ROCHA, J. D. Biorrefinarias integrarão novas rotas para aproveitamento integral da biomassa florestal. **Embrapa agroenergia**. Brasília : EMBRAPA, 2009, p. 1-3.

RODRIGUES, J.A.R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 34, n.7, p. 1242-1254, 2011.

ROVIERO, J.P. *et al.* Características de biomassas para a produção de etanol: bagaço e palha de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA AGROPECUÁRIA, AGRÍCOLA E AMBIENTAL, I, 2016, Jaboticabal, **Resumo dos trabalhos...** Jaboticabal: CBMAA, 2016.

RUIZ, H.A.; *et al.* O pré- tratamento hidrotérmico no conceito das biorrefinarias. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS, XX, 2015, Fortaleza, **Resumo dos trabalhos..** Fortaleza: SINAFERM, 2015.

RUIZ, H.A.; ROMANÍ, A.; MICHELIN, M.; TEIXEIRA, J.A. A importância dos pré-tratamentos no conceito das biorrefinarias. **Boletim de Biotecnologia**, v. 2, n. 3, p. 3-6, abr. 2013.

RYDHOLM, A.S. **Pulping process**. New York: John Wiley e Sons, 1965. 1269p.

SAIN, M.M. Biorefinaria – Desenvolvimento de plataformas químicas através de tecnologias integradas de biomassa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.1, p. E9-E11, fev. 2009.

SANTOS, E. L. dos. **Hidrólise e degradação química da celulose empregando catalisadores magnéticos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 79 f.

SERAFIM, L.S. Biorrefinaria de base lenhocelulósica: valorização do licor de cozimento ao sulfito ácido. **Boletim de Biotecnologia**, v. 2, n. 3, p. 24-26, abr. 2013.

SIGMA-ALDRICH. Furfural, 2019. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w248908?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 18 jan. 2019.

SIGMA-ALDRICH. Lignin, álcali, 2019. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/471003?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 18 jan. 2019.

SILVA, J. F. L.; et al. Integração da produção de furfural em uma biorrefinaria de cana-de-açúcar. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, XI, 2015, Campinas, **Resumo dos trabalhos...** Campinas: COBEQIC, 2015.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1993. p.293.

SOUZA, A. C. de. **Utilização de celulasas de leveduras para produção de bioetanol de segunda geração**. 2011. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 89 f.

SOUZA, C.S. **Avaliação da produção de etanol em temperaturas elevadas por uma linhagem de *S. cerevisiae***. 2009, 49 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/ Instituto Butantan/IPT, São Paulo, 2009.

ANEXO A

Metodologia de determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado (GOMIDE; DEMUNER, 1986)

Pesar, aproximadamente, 300mg de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir, quantitativamente, para um tubo de ensaio de cerca de 60mm de comprimento e 15mm de diâmetro. Adicionar, por meio de pipeta, 3ml de ácido sulfúrico 72% (resfriado a 10-15°C) e manter o conjunto a $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$ (banho-maria), por 1 hora, misturando, freqüentemente, com bastonete de vidro (130mm x 4mm). Após exatamente 1 hora:, diluir a mistura com água, transferindo-a, quantitativamente, com 84ml de água destilada, para um "frasco tipo penicilina de 100 ml de capacidade. Fechar o frasco hermeticamente, com tampa de borracha e lacre de alumínio, utilizando W.I.J. tipo de alicate específico para esse fechamento. Colocar o(s) frasco(s) numa panela de pressão doméstica. Para uma panela de pressão de 6 litros deverão ser colocados cerca de 2,8 litros de água, podendo-se trabalhar com até 10 a 12 amostras de cada vez. Aquecer a autoclave, mantendo a temperatura máxima por 60 minutos. Filtrar a mistura, ainda quente, em cadinho de vidro sinterizado, previamente preparado com uma camada de amianto (2 a 3mm) e tratado. Lavar a lignina retida no cadinho com água destilada, até completa remoção do ácido. Secar em estufa, a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, até peso constante, determinar o peso de lignina e, finalmente, o teor de lignina no material lenhoso.

ANEXO B

217/IV Bebidas fermento-destiladas – Álcool em volume a 20°C ou grau alcoólico real

Este método é aplicável para a determinação da porcentagem de álcool em volume a 20°C em bebidas alcoólicas. A graduação alcoólica (% em volume) é obtida pela tabela de conversão da densidade relativa a 20°C/20°C determinada no destilado alcoólico da amostra. Algumas amostras não requerem destilação, como, por exemplo, bebidas destiladas, destilato-retificadas e misturas água-álcool.

Material

Conjunto de destilação (ou equipamento destilador por arraste de vapor), chapa de aquecimento, termômetro, balão volumétrico de 100 ou 250 mL, frasco Erlenmeyer de 500 mL com junta esmerilhada, condensador de serpentina ou de Liebig (maior ou igual a 40 cm de comprimento), conexão com bola de segurança e junta esmerilhada, funil e pérolas de vidro.

Procedimento – Ajuste a temperatura da amostra a 20°C e meça 100 ou 250 mL em um balão volumétrico. Transfira a amostra para um frasco Erlenmeyer de 500 mL, lave o balão volumétrico com água, aproximadamente 4 vezes e junte ao conteúdo do frasco Erlenmeyer. Conecte o frasco de destilação ao condensador, intercalando uma conexão intermediária com bola de segurança, aqueça e destile. Alternativamente, transfira a amostra para o conjunto de destilação e proceda conforme as instruções de uso do equipamento. Amostras que contenham açúcar, como aguardente de cana adoçada e aguardente composta, precisam ser destiladas. Bebidas fermento-destiladas e retificadas como aguardentes, uísques, vodca e gim não têm necessidade de serem destiladas para a determinação de graduação alcoólica. Recolha o destilado no balão volumétrico de 100 ou 250 mL, anteriormente usado, já contendo 10 mL de água e imerso em banho de água e gelo. Destile cerca de $\frac{3}{4}$ do volume inicial. Adicione água até quase completar o volume. Ajuste a temperatura a 20°C, mergulhando o balão volumétrico em banho de água e gelo. Complete o volume com água a 20°C e agite. Determine a densidade relativa do destilado a 20°C, com o uso de picnômetro ou densímetro digital automático ou outro aparelho como hidrômetro ou densímetro calibrado. Obtenha a graduação alcoólica do destilado alcoólico a 20°C utilizando a **Tabela 10**, referente à conversão de densidade em porcentagem de álcool em volume. O resultado será expresso em % de álcool em volume.

Tabela 13 - Porcentagem de álcool em volume a 20°C (% v/v) correspondente à densidade relativa

(continua)

D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v
1,00000	0,0	0,99632	2,5	0,99281	5,0	0,98956	7,5
0,99985	0,1	0,99618	2,6	0,99268	5,1	0,98944	7,6
0,99970	0,2	0,99603	2,7	0,99255	5,2	0,98931	7,7
0,99955	0,3	0,99589	2,8	0,99241	5,3	0,98919	7,8
0,99939	0,4	0,99574	2,9	0,99228	5,4	0,98906	7,9
0,99924	0,5	0,99560	3,0	0,99215	5,5	0,98893	8,0
0,99910	0,6	0,99546	3,1	0,99201	5,6	0,98881	8,1
0,99895	0,7	0,99531	3,2	0,99188	5,7	0,98869	8,2
0,99880	0,8	0,99517	3,3	0,99174	5,8	0,98857	8,3
0,99866	0,9	0,99503	3,4	0,99161	5,9	0,98845	8,4
0,99836	1,1	0,99475	3,6	0,99135	6,1	0,98820	8,6
0,99821	1,2	0,99461	3,7	0,99122	6,2	0,98807	8,7
0,99807	1,3	0,99447	3,8	0,99109	6,3	0,98794	8,8
0,99792	1,4	0,99433	3,9	0,99096	6,4	0,98782	8,9
0,99777	1,5	0,99419	4,0	0,99083	6,5	0,98770	9,0
0,99763	1,6	0,99405	4,1	0,99070	6,6	0,98758	9,1
0,99748	1,7	0,99391	4,2	0,99057	6,7	0,98746	9,2
0,99733	1,8	0,99377	4,3	0,99045	6,8	0,98734	9,3
0,99719	1,9	0,99363	4,4	0,99032	6,9	0,98722	9,4
0,99704	2,0	0,99349	4,5	0,99020	7,0	0,98710	9,5
0,99689	2,1	0,99336	4,6	0,99007	7,1	0,98698	9,6
0,99675	2,2	0,99322	4,7	0,98994	7,2	0,98686	9,7
0,99661	2,3	0,99308	4,8	0,98981	7,3	0,98674	9,8
0,99646	2,4	0,99295	4,9	0,98969	7,4	0,98662	9,9
0,98650	10,0	0,98239	13,5	0,97851	17,0	0,97478	20,5
0,98637	10,1	0,98227	13,6	0,97840	17,1	0,97467	20,6
0,98626	10,2	0,98216	13,7	0,97829	17,2	0,97456	20,7
0,98614	10,3	0,98204	13,8	0,97818	17,3	0,97445	20,8
0,98602	10,4	0,98193	13,9	0,97807	17,4	0,97435	20,9
0,98590	10,5	0,98182	14,0	0,97797	17,5	0,97424	21,0
0,98578	10,6	0,98171	14,1	0,97786	17,6	0,97414	21,1
0,98566	10,7	0,98159	14,2	0,97775	17,7	0,97404	21,2
0,98554	10,8	0,98148	14,3	0,97764	17,8	0,97393	21,3
0,98542	10,9	0,98137	14,4	0,97754	17,9	0,97382	21,4
0,98530	11,0	0,98126	14,5	0,97743	18,0	0,97371	21,5
0,98518	11,1	0,98115	14,6	0,97732	18,1	0,97360	21,6
0,98506	11,2	0,98103	14,7	0,97721	18,2	0,97350	21,7
0,98494	11,3	0,98092	14,8	0,97711	18,3	0,97339	21,8
0,98482	11,4	0,98081	14,9	0,97700	18,4	0,97328	21,9
0,98470	11,5	0,98070	15,0	0,97690	18,5	0,97317	22,0
0,98459	11,6	0,98058	15,1	0,97679	18,6	0,97306	22,1
0,98447	11,7	0,98047	15,2	0,97668	18,7	0,97295	22,2
0,98435	11,8	0,98036	15,3	0,97657	18,8	0,97285	22,3
0,98424	11,9	0,98025	15,4	0,97646	18,9	0,97274	22,4

Tabela 13– Porcentagem de álcool em volume a 20°C (% v/v) correspondente à densidade relativa

(continua)

D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v
0,98400	12,1	0,98003	15,6	0,97626	19,1	0,97252	22,6
0,98388	12,2	0,97992	15,7	0,97616	19,2	0,97241	22,7
0,98377	12,3	0,97981	15,8	0,97605	19,3	0,97230	22,8
0,98365	12,4	0,97970	15,9	0,97595	19,4	0,97219	22,9
0,98354	12,5	0,97959	16,0	0,97584	19,5	0,97208	23,0
0,98342	12,6	0,97948	16,1	0,97574	19,6	0,97197	23,1
0,98330	12,7	0,97937	16,2	0,97563	19,7	0,97185	23,2
0,98318	12,8	0,97926	16,3	0,97553	19,8	0,97174	23,3
0,98296	13,0	0,97905	16,5	0,97531	20,0	0,97152	23,5
0,98285	13,1	0,97894	16,6	0,97521	20,1	0,97141	23,6
0,98274	13,2	0,97883	16,7	0,97511	20,2	0,97130	23,7
0,98263	13,3	0,97872	16,8	0,97500	20,3	0,97118	23,8
0,98251	13,4	0,97862	16,9	0,97489	20,4	0,97107	23,9
0,97096	24,0	0,96695	27,5	0,96270	31,0	0,95802	34,5
0,97084	24,1	0,96683	27,6	0,96257	31,1	0,95788	34,6
0,97073	24,2	0,96671	27,7	0,96244	31,2	0,95774	34,7
0,97062	24,3	0,96660	27,8	0,96231	31,3	0,95759	34,8
0,97051	24,4	0,96648	27,9	0,96218	31,4	0,95745	34,9
0,97040	24,5	0,96636	28,0	0,96206	31,5	0,95731	35,0
0,97028	24,6	0,96624	28,1	0,96193	31,6	0,95717	35,1
0,97017	24,7	0,96612	28,2	0,96180	31,7	0,95702	35,2
0,97006	24,8	0,96601	28,3	0,96167	31,8	0,95688	35,3
0,96994	24,9	0,96588	28,4	0,96154	31,9	0,95673	35,4
0,96984	25,0	0,96576	28,5	0,96141	32,0	0,95659	35,5
0,96974	25,1	0,96565	28,6	0,96128	32,1	0,95645	35,6
0,96961	25,2	0,96553	28,7	0,96115	32,2	0,95630	35,7
0,96950	25,3	0,96541	28,8	0,96101	32,3	0,95616	35,8
0,96938	25,4	0,96529	28,9	0,96088	32,4	0,95601	35,9
0,96927	25,5	0,96517	29,0	0,96075	32,5	0,95587	36,0
0,96916	25,6	0,96505	29,1	0,96062	32,6	0,95572	36,1
0,96904	25,7	0,96493	29,2	0,96049	32,7	0,95558	36,2
0,96893	25,8	0,96480	29,3	0,96035	32,8	0,95543	36,3
0,96881	25,9	0,96468	29,4	0,96022	32,9	0,95528	36,4
0,96870	26,0	0,96456	29,5	0,96009	33,0	0,95513	36,5
0,96858	26,1	0,96444	29,6	0,95995	33,1	0,95499	36,6
0,96847	26,2	0,96432	29,7	0,95982	33,2	0,95484	36,7
0,96835	26,3	0,96419	29,8	0,95968	33,3	0,95469	36,8
0,96824	26,4	0,96407	29,9	0,95955	33,4	0,95455	36,9
0,96812	26,5	0,96395	30,0	0,95941	33,5	0,95440	37,0
0,96800	26,6	0,96383	30,1	0,95927	33,6	0,95425	37,1
0,96789	26,7	0,96370	30,2	0,95914	33,7	0,95410	37,2
0,96777	26,8	0,96357	30,3	0,95900	33,8	0,95394	37,3
0,96766	26,9	0,96345	30,4	0,95887	33,9	0,95379	37,4
0,96754	27,0	0,96333	30,5	0,95873	34,0	0,95364	37,5

Tabela 13– Porcentagem de álcool em volume a 20°C (% v/v) correspondente à densidade relativa

(continua)

D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v
0,96730	27,2	0,96308	30,7	0,95845	34,2	0,95334	37,7
0,96719	27,3	0,96295	30,8	0,95830	34,3	0,95318	37,8
0,96707	27,4	0,96283	30,9	0,95816	34,4	0,95303	37,9
0,95288	38,0	0,94728	41,5	0,94124	45,0	0,93472	48,5
0,95272	38,1	0,94711	41,6	0,94106	45,1	0,93453	48,6
0,95257	38,2	0,94695	41,7	0,94088	45,2	0,93434	48,7
0,95226	38,4	0,94662	41,9	0,94052	45,4	0,93395	48,9
0,95210	38,5	0,94645	42,0	0,94034	45,5	0,93376	49,0
0,95194	38,6	0,94628	42,1	0,94015	45,6	0,93357	49,1
0,95179	38,7	0,94611	42,2	0,93997	45,7	0,93337	49,2
0,95163	38,8	0,94594	42,3	0,93979	45,8	0,93318	49,3
0,95148	38,9	0,94577	42,4	0,93961	45,9	0,93298	49,4
0,95132	39,0	0,94560	42,5	0,93943	46,0	0,93279	49,5
0,95116	39,1	0,94543	42,6	0,93924	46,1	0,93260	49,6
0,95100	39,2	0,94526	42,7	0,93906	46,2	0,93240	49,7
0,95084	39,3	0,94509	42,8	0,93887	46,3	0,93221	49,8
0,95068	39,4	0,94492	42,9	0,93869	46,4	0,93201	49,9
0,95052	39,5	0,94475	43,0	0,93850	46,5	0,93182	50,0
0,95037	39,6	0,94458	43,1	0,93831	46,6	0,93162	50,1
0,95021	39,7	0,94440	43,2	0,93813	46,7	0,93142	50,2
0,95005	39,8	0,94423	43,3	0,93794	46,8	0,93122	50,3
0,94989	39,9	0,94405	43,4	0,93776	46,9	0,93102	50,4
0,94973	40,0	0,94388	43,5	0,93757	47,0	0,93082	50,5
0,94957	40,1	0,94371	43,6	0,93738	47,1	0,93063	50,6
0,94941	40,2	0,94353	43,7	0,93719	47,2	0,93043	50,7
0,94924	40,3	0,94336	43,8	0,93701	47,3	0,93023	50,8
0,94908	40,4	0,94318	43,9	0,93682	47,4	0,93003	50,9
0,94892	40,5	0,94301	44,0	0,93663	47,5	0,92983	51,0
0,94876	40,6	0,94283	44,1	0,93644	47,6	0,92963	51,1
0,94860	40,7	0,94266	44,2	0,93625	47,7	0,92943	51,2
0,94843	40,8	0,94248	44,3	0,93606	47,8	0,92922	51,3
0,94827	40,9	0,94230	44,4	0,93587	47,9	0,92902	51,4
0,94811	41,0	0,94213	44,5	0,93568	48,0	0,92882	51,5
0,94794	41,1	0,94195	44,6	0,93549	48,1	0,92862	51,6
0,94778	41,2	0,94177	44,7	0,93530	48,2	0,92842	51,7
0,94761	41,3	0,94159	44,8	0,93510	48,3	0,92821	51,8
0,94745	41,4	0,94142	44,9	0,93491	48,4	0,92801	51,9
0,92781	52,0	0,92057	55,5	0,91300	59,0	0,90507	62,5
0,92761	52,1	0,92036	55,6	0,91278	59,1	0,90484	62,6
0,92740	52,2	0,92015	55,7	0,91255	59,2	0,90461	62,7
0,92720	52,3	0,91993	55,8	0,91233	59,3	0,90438	62,8
0,92700	52,4	0,91972	55,9	0,91210	59,4	0,90415	62,9
0,92679	52,5	0,91951	56,0	0,91188	59,5	0,90392	63,0
0,92659	52,6	0,91930	56,1	0,91166	59,6	0,90369	63,1
0,92639	52,7	0,91908	56,2	0,91143	59,7	0,90346	63,2

Tabela 13– Porcentagem de álcool em volume a 20°C (% v/v) correspondente à densidade relativa

(conclusão)							
D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v	D 20°C/20°C	% v/v
0,92598	52,9	0,91865	56,4	0,91098	59,9	0,90300	63,4
0,92578	53,0	0,91844	56,5	0,91076	60,0	0,90276	63,5
0,92557	53,1	0,91823	56,6	0,91053	60,1	0,90253	63,6
0,92536	53,2	0,91801	56,7	0,91031	60,2	0,90230	63,7
0,92496	53,4	0,91758	56,9	0,90986	60,4	0,90184	63,9
0,92475	53,5	0,91737	57,0	0,90963	60,5	0,90161	64,0
0,92454	53,6	0,91715	57,1	0,90941	60,6	0,90137	64,1
0,92434	53,7	0,91694	57,2	0,90918	60,7	0,90114	64,2
0,92413	53,8	0,91672	57,3	0,90896	60,8	0,90091	64,3
0,92393	53,9	0,91651	57,4	0,90873	60,9	0,90067	64,4
0,92372	54,0	0,91629	57,5	0,90851	61,0	0,90043	64,5
0,92351	54,1	0,91607	57,6	0,90828	61,1	0,90020	64,6
0,92330	54,2	0,91586	57,7	0,90805	61,2	0,89997	64,7
0,92309	54,3	0,91564	57,8	0,90782	61,3	0,89973	64,8
0,92288	54,4	0,91543	57,9	0,90759	61,4	0,89950	64,9
0,92267	54,5	0,91521	58,0	0,90736	61,5	0,89926	65,0
0,92247	54,6	0,91499	58,1	0,90714	61,6	0,89902	65,1
0,92226	54,7	0,91477	58,2	0,90691	61,7	0,89879	65,2
0,92205	54,8	0,91455	58,3	0,90666	61,8	0,89855	65,3
0,92184	54,9	0,91433	58,4	0,90645	61,9	0,89831	65,4
0,92163	55,0	0,91410	58,5	0,90622	62,0	0,89807	65,5
0,92142	55,1	0,91388	58,6	0,90599	62,1	0,89784	65,6
0,92121	55,2	0,91366	58,7	0,90576	62,2	0,89760	65,7
0,92099	55,3	0,91344	58,8	0,90553	62,3	0,89736	65,8
0,92078	55,4	0,91322	58,9	0,90530	62,4	0,89713	65,9
0,89689	66,0	0,89401	67,2	0,89109	68,4	0,88814	69,6
0,89665	66,1	0,89376	67,3	0,89085	68,5	0,88789	69,7
0,89641	66,2	0,89352	67,4	0,89061	68,6	0,88765	69,8
0,89617	66,3	0,89328	67,5	0,89036	68,7	0,88740	69,9
0,89593	66,4	0,89304	67,6	0,89012	68,8	0,88715	70,0
0,89569	66,5	0,89280	67,7	0,88987	68,9	0,87437	75,0
0,89545	66,6	0,89255	67,8	0,88963	69,0	0,86082	80,0
0,89521	66,7	0,89231	67,9	0,88938	69,1	0,84639	85,0
0,89497	66,8	0,89207	68,0	0,88913	69,2	0,83071	90,0
0,89473	66,9	0,89183	68,1	0,88889	69,3	0,81288	95,0
0,89449	67,0	0,89158	68,2	0,88864	69,4	0,79074	100,0
0,89425	67,1	0,89134	68,3	0,88839	69,5	-	-

Fonte: Lutz (2008)

APÊNDICE A

Condições CLAE para determinação de etanol e açúcares.

Coluna: HPX-87H (BIORAD, AMINEX)

Eluente: Ácido sulfúrico 0,005M

Fluxo: 0,6 mL.min⁻¹

Temperatura do forno: 60°C

Detector: Índice de refração (RID)

Temperatura detector: 60°C

Marca e modelo: Shimadzu, modelo C- R7A

Condições CLAE para determinação de Furfural

Coluna: C18 de 250mm de comprimento e 4mm de diâmetro externo (Hypersil; Thermo-Scientific)

Eluente: Acetonitrila:água (1:8) com 1% (volume/volume) de ácido acético

Fluxo: 0,8 mL.min⁻¹

Temperatura do forno: 25°C

Detector: UV-Visível 276nm

Marca e modelo: Perkin-Elmer, modelo Flexar