

PEDRO HENRIQUE CARDOSO DE MATOS RODRIGUES

Tecnologias Emergentes para o Pré-Tratamento de Biomassa Lignocelulósica

Pedro Henrique Cardoso de Matos Rodrigues

Tecnologias Emergentes para o Pré-Tratamento de Biomassa Lignocelulósica

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Averaldo Bimestre
Coorientador: Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna

R696t

Rodrigues, Pedro Henrique Cardoso de Matos
Tecnologias emergentes para o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica /
Pedro Henrique Cardoso de Matos Rodrigues. – Guaratinguetá, 2021.
56 f : il.
Bibliografia: f. 48-56

Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual
Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Averaldo Bimestre

Coorientador: Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna

1. Biomassa 2. Cavitação 3. Biocombustíveis I. Título

CDU: 620.91

Pâmella Benevides Gonçalves
CRB/8 9203

Pedro Henrique Cardoso de Matos Rodrigues

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM NOME DO CURSO

Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA

Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. THIAGO AVERALDO BIMESTRE
Orientador/UNESP-FEG

Prof^ª. Dr^ª. THAÍS SANTOS CASTRO
UNESP-FEG

Prof^ª. MSc. MIRIAM RICCIULLI DE OLIVEIRA
UNESP-FEG

*Dedico este trabalho a minha esposa e
aos meus pais, pelo apoio e incentivo
durante a minha graduação.*

AGRADECIMENTOS

Deixo meus agradecimentos a todos aqueles que de forma direta ou indireta, tiveram participação neste trabalho:

- Ao meu orientador *Prof. Dr. Thiago Averaldo Bimestre* pelo conhecimento compartilhado e pela dedicação;

-As professoras da banca de examinadora, *Prof.^a Dr.^a Thaís Santos Castro* e *Prof.^a MSc. Miriam Ricciulli de Oliveira*, pelos ensinamentos e auxílio;

-A todo corpo docente, técnicos e funcionários da *Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá*, os quais tiveram vital importância em minha formação acadêmica;

-Aos amigos da *república Casa do Cai-Alho*, com os quais compartilhei os momentos bons e ruins durante os anos de graduação;

-A toda a minha família, em especial a minha mãe *Maria Francisca* e meu pai *Júlio Rodrigues*, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando ao longo de toda a minha trajetória;

-A minha esposa, *Cássia Seabra de Oliveira*, pela compreensão, paciência e por estar ao meu lado em todos os momentos.

“O Anti-intelectualismo tem sido uma ameaça constante se insinuando na nossa vida política e cultural, alimentado pela falsa noção de que a democracia significa que "a minha ignorância é tão boa quanto o seu conhecimento"

Isaac Asimov

RESUMO

A biomassa lignocelulósica é um recurso abundante, renovável e de inúmeras aplicações comerciais, tais como: matéria-prima para biocombustíveis, fonte de diversos compostos químicos de alto valor agregado e aplicações na indústria de alimentos. Contudo, todo esse potencial ainda é pouco explorado uma vez que esse tipo material possui uma estrutura cristalina altamente estável e recalcitrante que deve ser rompida mediante pré-tratamentos para disponibilizar as frações de maior interesse econômico na forma de açúcares fermentescíveis. Nesse contexto, o pré-tratamento é a etapa mais crítica para viabilizar a conversão da biomassa em escala industrial. O presente trabalho traz um panorama dos tipos de pré-tratamento usuais, além uma análise mais detalhada de tecnologias emergentes de pré-tratamentos, como a cavitação hidrodinâmica e ultrassônica. Ambas são tecnologias muito promissoras por diversos motivos, tais como: necessitam de uma infraestrutura de custo relativamente baixo, os reatores existentes apresentam um baixo consumo de energia e elevada eficiência energética, além de serem métodos ambientalmente corretos. A cavitação possui potencial para ser aplicada em grande escala e usos industriais, contudo mais estudos precisam ser feitos para refinar essa tecnologia.

PALAVRAS-CHAVE: Biomassa. Pré-tratamento. Cavitação hidrodinâmica. Cavitação ultrassônica.

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass is an abundant, renewable resource for commercial applications, such as: raw material for biofuels, source of several chemical compounds of high added value and applications in the food industry. However, all this potential is still little explored since this type of material has a highly stable and recalcitrant crystalline structure that must be broken through pre-treatments to make available fractions of greater economic interest in the form of fermentable sugars. In this context, pre-treatment is the most critical step to enable the conversion of biomass on an industrial scale. The present work provides an overview of the usual pre-treatment types in addition to a more detailed analysis of emerging pre-treatment technologies, such as hydrodynamic and ultrasonic cavitation. Both are very promising technologies for several reasons, such as: they need a relatively low-cost infrastructure, the existing reactors have a low energy consumption and high energy efficiency, in addition to being environmentally friendly methods. Cavitation has the potential to be applied on a large scale and industrial uses, however more studies need to be done to refine this technology.

KEYWORDS: Biomass. Pre-treatment. Hydrodynamic cavitation. Ultrasonic cavitation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Subprodutos obtidos a partir da biomassa lignocelulósica	15
Figura 2 – Estrutura química dos monômeros de glicose e celobiose.....	16
Figura 3 – Estrutura química das cadeias de celulose	16
Figura 4 – Ilustração das unidades de polissacarídeos que compõem a hemicelulose.....	17
Figura 5 – Estrutura dos álcoois precursores da lignina.....	18
Figura 6 – Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica	19
Figura 7 – Classificação dos métodos de pré-tratamento	21
Figura 8 – Fotos da formação e colapso de uma microbolha cavitacional.....	26
Figura 9 – Reação de oxidação da lignina.....	29
Figura 10 – Degradação da lignina.....	29
Figura 11 – Foto de 3 micro jatos distintos	30
Figura 12 – Propagação de onda de choque induzida pela implosão de bolha de cavitação...30	
Figura 13 – Formação e colapso de bolhas de origem ultrassônica	31
Figura 14 – Reator de sonda vertical.....	32
Figura 15 – Reator de sonda vertical.....	32
Figura 16 – Reator do tipo banho ultrassônico.....	33
Figura 17 – Reator de múltiplos transdutores.....	34
Figura 18 – Reator de fluxo contínuo de múltiplos transdutores	34
Figura 19 – Formação e colapso de bolhas de origem hidrodinâmica	36
Figura 20 – Representação de um sistema de cavitação hidrodinâmica.....	37
Figura 21 – Representação de diferentes tipos de placas de orifício.....	38
Figura 22 – Representação esquemática de um tubo de Venturi.....	40
Figura 23 – Comparação da digestibilidade enzimática entre pré-tratamento de cavitação hidrodinâmica e ultrassônica	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Contribuição das energias renováveis a nível mundial	13
Tabela 2 – Composição mássica de diferentes materiais lignocelulósicos.....	14
Tabela 3 – Geometria dos orifícios e suas características hidráulicas.....	39
Tabela 4 – Comparação entre pré-tratamentos de cavitação hidrodinâmica e ultrassônica na composição sólida de caniço com NaOH por 40 min.....	44
Tabela 5 – Resultados obtidos nos trabalhos analisados.....	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	14
2.1	CELULOSE.....	16
2.2	HEMICELULOSE	17
2.3	LIGNINA	18
3	IMPORTÂNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO	19
3.1	TIPOS DE PRÉ-TRATAMENTO	20
3.1.1	Tratamentos físicos	21
3.1.2	Tratamentos químicos	22
3.1.3	Tratamentos físico-químicos	23
3.1.4	Tratamentos biológicos	24
4	CAVITAÇÃO	26
4.1	EFEITOS FÍSICOS E QUÍMICOS DA CAVITAÇÃO.....	27
4.2	CAVITAÇÃO ULTRASSÔNICA	31
4.2.1	Reatores de cavitação ultrassônica	31
4.2.2	Parâmetros operacionais dos reatores de cavitação ultrassônica	35
4.3	CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA	35
4.3.1	Reatores de cavitação hidrodinâmica	36
4.3.1.1	Placas de orifício	38
4.3.1.2	Tubos de Venturi	39
4.3.2	Parâmetros operacionais dos reatores de cavitação hidrodinâmica	40
5	USO DA CAVITAÇÃO NO PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	42
6	PERSPECTIVAS FUTURAS PARA A CAVITAÇÃO	45
7	CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	46
7.1	CONCLUSÃO.....	46
7.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia, juntamente com o aumento da população mundial, levou ao uso contínuo de fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás), o que se tornou um problema ao criar vários desafios, tais como: esgotamento das reservas de combustível fóssil, emissões de gases de efeito estufa entre outros fatores ambientais preocupantes, além de conflitos geopolíticos e militares e as contínuas flutuações dos preços dos combustíveis. Segundo Wilderer (2009), a queima destes combustíveis é responsável por 82% das emissões de dióxido de carbono (CO₂), um dos principais gases relacionados com o efeito estufa. Esses problemas têm o potencial de criar situações insustentáveis que acabarão por resultar em ameaças potencialmente irreversíveis para a sociedade humana. Diante desses desafios, as fontes renováveis de energia se destacam como solução para os desafios crescentes (BHATIA, 2014).

A característica mais significativa das energias renováveis é a sua oferta abundante, além de serem limpas e terem um efeito negativo para o meio ambiente pequeno em relação aos combustíveis fósseis convencionais. As principais fontes de energias renováveis são: solar, eólica, biomassa, geotérmica, hidrelétrica e energia das marés. A energia renovável é abundante e potencialmente barata, uma vez que as tecnologias e infraestruturas necessárias ainda precisam ser mais difundidas como a energia solar e eólica ou ainda precisam serem otimizadas como no caso da biomassa. Esta última é vista com grande potencial, principalmente porque a bioenergia pode contribuir para o desenvolvimento sustentável da região que a utiliza, além de os recursos estarem frequentemente disponíveis no próprio local e o investimento de capital para a conversão em energia ser baixo (SOCCOL et al., 2019).

Nesse cenário a biomassa lignocelulósica destaca-se como um recurso natural renovável, barato, com grande disponibilidade e que pode ser utilizado em diversos setores como a indústria química, alimentícia e farmacêutica e na produção de biocombustíveis, sendo foco de diversas pesquisas. Segundo Madison et. al. (2017) a biomassa lignocelulósica é a fonte mais abundante do mundo de material biológico e é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. De acordo com informações do Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA) do IBGE, a safra brasileira de grãos, cereais e leguminosas em 2020 foi de 254 milhões de toneladas, divididas principalmente nos cultivos de cana-de-açúcar, algodão, arroz, feijão, milho e soja. Toda essa produção gera uma quantidade enorme de resíduos lignocelulósicos, que em sua maioria são descartados ou utilizados para fins de baixo valor agregado, como alimentação animal ou queima em caldeiras.

Contudo, mesmo com esse enorme potencial e disponibilidade, devido à complexidade da estrutura e sua natureza recalcitrante o processo de pré-tratamento é o maior desafio para a utilização da biomassa para obtenção de produtos derivados de alto valor econômico, uma vez que a hidrólise enzimática de materiais lignocelulósicos sem nenhum pré-tratamento é extremamente lenta e resulta em rendimentos inferiores a 20% dos açúcares disponíveis na estrutura vegetal (CARA et al., 2006; SILVA et al., 2011). O complexo lignocelulósico é degradado através dos processos de pré-tratamento, e suas características recalcitrantes são decompostas com o intuito de diminuir a cristalinidade da celulose e, conseqüentemente, aumentar a fração de celulose susceptível ao ataque de reagentes químicos e enzimáticos (SANCHEZ; CADORNA, 2008). Essa desestruturação das fibras possibilita a hidrólise rápida do material, resultando em rendimentos mais elevados (WYMAN; YANG, 2005).

Resíduos agrícolas estão sendo produzidos em enormes quantidades (bilhões de toneladas) a cada ano em todo o mundo, mas a maioria desses resíduos é descartada ou queimada (HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018). Nessa conjuntura, o pré-tratamento ainda é o maior gargalo na cadeia produtiva de beneficiamento da biomassa lignocelulósica para uso em larga escala, já que é o processo de maior gasto energético. Portanto, é de grande interesse acadêmico e econômico estudos visando a melhoria dos processos existentes, tais como a cavitação hidrodinâmica e ultrassônica, uma vez que estas acarretam um pequeno impacto ambiental e requerimentos energéticos moderados (PIELHOP et al., 2016).

Neste cenário, o Brasil desponta em uma posição privilegiada para assumir a liderança no aproveitamento integral das biomassas pelo fato de apresentar grande potencial de cultivo de matérias-primas renováveis, dispoñdo de vantagens comparativas e competitivas tais como (CGEE, 2010):

- (i) Culturas agrícolas de grande extensão (destaque para a indústria da cana-de-açúcar);
- (ii) Maior biodiversidade do planeta;
- (iii) Intensa radiação solar;
- (iv) Água em abundância;
- (v) Diversidade de clima;
- (vi) Pioneirismo na produção de biocombustível etanol.

Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME, 2020), 83% da energia gerada no Brasil provem de fontes renováveis: hidrelétrica (63,8%), seguida de eólica (9,3%), biomassa e biogás (8,9%) e solar centralizada (1,4%). Devido a todos esses fatores o país reúne condições

para ser o principal receptor de recursos e investimentos oriundos do mercado de créditos de carbono mundial no segmento de produção e uso de bioenergia, pois além de já possuir uma base de geração de energia majoritariamente renovável ainda tem margem para ampliá-la com o potencial ainda não explorado da biomassa. A Tabela 1, mostra o cenário passado e uma projeção futura da contribuição das principais fontes de energias renováveis na matriz energética mundial, segundo o European Renewable Energy Council, (EREC, 2020), e evidencia a importância da biomassa nesse contexto.

Tabela 1: Contribuição das energias renováveis a nível mundial (Mtep) e cenário para expansão.

Energia (Mtep)	2001	2010	2020	2030	2040
Consumo total	10038	10549	11425	12352	13310
Biomassa	1080	1313	1791	2483	3271
Hidráulica	22.7	266	309	341	358
Geotérmica	43.2	86	186	333	493
PCH	9.5	19	49	106	189
Eólica	4.7	44	266	542	688
Solar térmica	4.1	15	66	244	480
Fotovoltaica	0.2	2	24	221	784
Solar fotovoltaica	0.1	0.4	3	16	68
Marinha (Marés/Ondas/Oceano)	0.05	0.1	0.4	3	20
Total fontes renováveis	1164.55	1745.5	2694.4	4289	6351
Contribuição de fontes renováveis (%)	13.6	16.6	23.6	34.7	47.7

Fonte: Adaptado de European Renewable Energy Council, (2020).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é evidenciar a importância do pré-tratamento como etapa mais crítica no beneficiamento da biomassa lignocelulósica e caracterizar os principais métodos disponíveis no mercado. Será dada ênfase aos métodos de cavitação hidrodinâmica e cavitação ultrassônica que são tecnologias recentes e promissoras, pois não utilizam substâncias tóxicas e possuem um baixo potencial de gerar compostos inibidores da etapa de fermentação. Por meio de uma revisão bibliográfica será construída uma visão do estado da arte destas tecnologias e será realizada uma comparação entre tais métodos em termos de eficiência cavitacional, capacidade de produção, custos e geração de inibidores, de forma a obterem-se as vantagens e desvantagens de cada um, bem como suas aplicações específicas.

2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos são os materiais orgânicos mais abundantes da biosfera, representando aproximadamente 60% da biomassa vegetal. Podem ser divididos em seis grupos principais: resíduos de colheitas (bagaço de cana, palha de milho etc.), madeiras de lei (móveis, construção civil, naval etc.), madeira de conífera (pinheiro e abeto), resíduos celulósicos (lodo de papel, papel de escritório e reciclado, jornais etc.), biomassas herbáceas (feno de alfafa, caniço-malhado etc.) e resíduos sólidos urbanos (CARDONA;QUINTERO;PAZ, 2010) .

Esses materiais apresentam uma rede complexa e resistente composta principalmente por lignina (10% a 30%), hemicelulose (15% a 35%) e celulose (30% a 50%), sendo a concentração de cada um desses elementos variável de acordo com o tipo de matéria-prima em questão, idade e estágio vegetativo (JEFFRIES, 1990). A Tabela 2 apresenta a composição mássica média de diferentes fontes de biomassa:

Tabela 2: Composição mássica de diferentes materiais lignocelulósicos.

Material	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Bagaço da cana	32-48	19-24	23-32
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Madeira dura	43-47	23-35	16-24
Palha de Trigo	37-41	27-32	13-15
Palha de Cevada	31-45	27-38	14-10
Casca de Cereais	39-47	26-31	3-5
Fibra de Bananeira	60-65	6-8	5-10
Espiga de Milho	45	35	15
Forragem de Milho	38-40	28	7-21

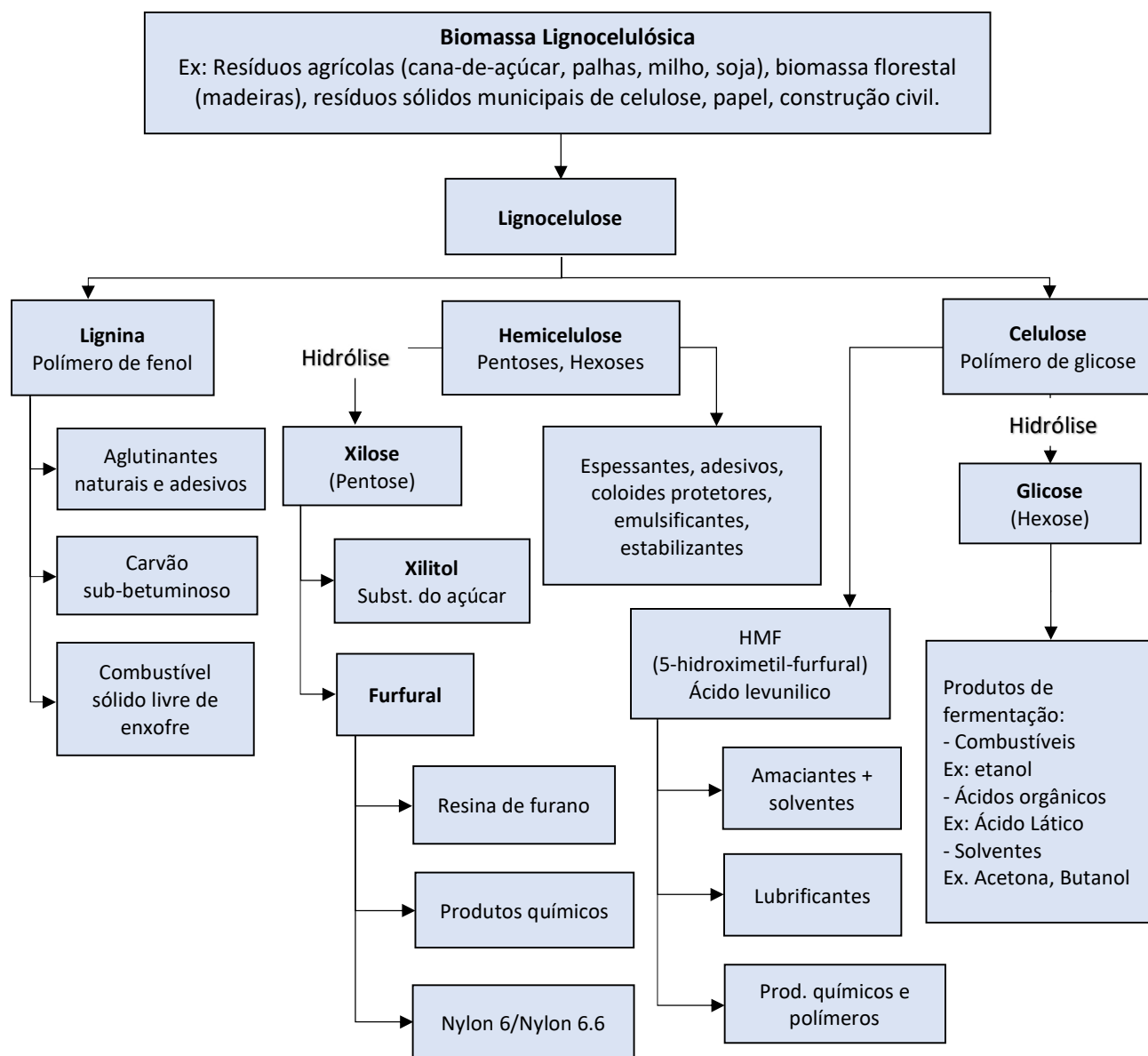
Fonte: Santos et al., (2012).

Os resíduos e materiais lignocelulósicos podem ser usados como matéria-prima para a produção de alimentos, combustíveis, insumos químicos, enzimas e bens de consumo diversos (KADAN; FORREST; JACOBSON, 2000). Propriedades como o teor de lignina, acessibilidade da celulose a enzimas e micro-organismos e o grau de cristalinidade da celulose determinam a digestibilidade total da biomassa bem como sua aplicabilidade.

Alguns dos subprodutos da agropecuária, como bagaço de cana, palha de cana, arroz e trigo estão sendo utilizados biotecnologicamente na produção de produtos como acetato de

celulose, compósitos, etanol de segunda geração, hidroximetilfurfural, papel e celulose, revestimentos acústicos, madeira prensada, alcaloides, enzimas, xilitol, polpa celulósica, celulose bacteriana, e também na produção de energia (CERQUEIRA; RODRIGUES; MEIRELES, 2007). A seguir, a Figura 1 apresenta um diagrama com os principais subprodutos obtidos a partir da biomassa lignocelulósica.

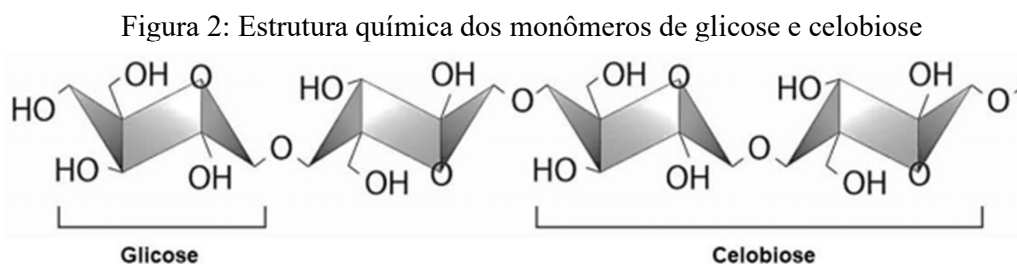
Figura 1: Subprodutos obtidos a partir da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Kamm et. al. (2006).

2.1 CELULOSE

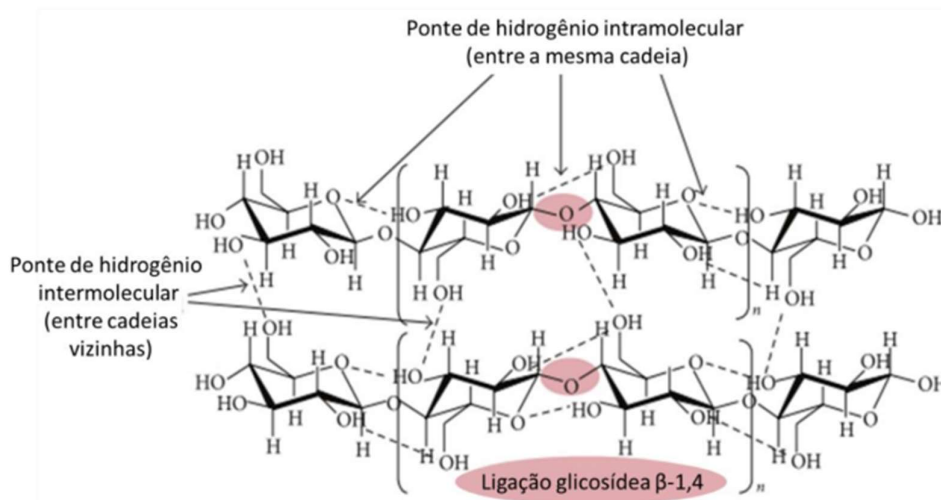
A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é o principal constituinte da parede celular vegetal conferindo suporte estrutural. É constituída por uma cadeia longa que apresenta em média um grau de polimerização de 10000-14000 unidades e alto peso molecular. Sua estrutura é formada por um homopolissacarídeo linear constituído por monômeros de D-glicose, os quais são unidos por ligações glicosídicas do tipo β-1,4 (STELTE et al., 2011). Os dímeros de glicose são denominados celobioses. A sua proporção na biomassa vegetal e a sua composição a torna o maior recurso energético renovável da natureza (CHEN, 2014). A Figura 2 ilustra a estrutura dos monômeros de glicose e celobiose.



Fonte: Adaptado de US department of Energy Genome Programs (US DOE), (2007).

Sua estrutura secundária é caracterizada por meio de ligações de hidrogênio intramoleculares, formando conformações β, as quais se organizam em cadeias formando microfibrilas, estas se ligam formando as macrofibrilas, que por fim dão origem às fibras de celulose propriamente ditas como mostra a Figura 3 (ATALLA et al., 1993).

Figura 3: Estrutura química das cadeias de celulose.



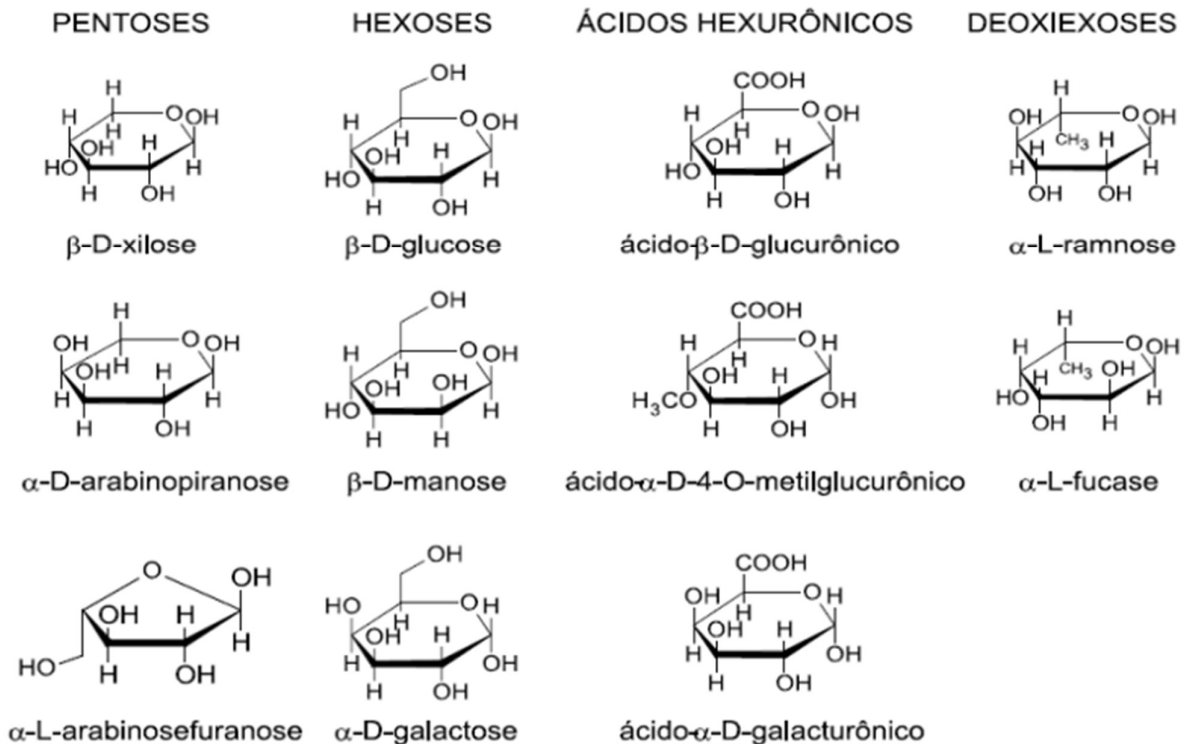
Fonte: Adaptado de Lee; Hamid; Zain (2014)

2.2 HEMICELULOSE

A hemicelulose é o segundo constituinte mais abundante da biomassa lignocelulósica, é um heteropolímero mais curto em comparação com a celulose, com um grau de polimerização entre 80-200 (PENG et al., 2012) e muito ramificado, formado principalmente por pentoses (*D-xilose* e *L-arabinose*), hexoses (*D-glicose*, *D-manose*, *Dgalactose*) e ácido glucurônico e manurônico como ilustrado na Figura 4 (SARKAR et. al., 2012). A hemicelulose atua na estrutura na parede celular, promovendo ligações entre a lignina e as fibras de celulose, conferindo rigidez e promovendo a integração da rede celulose-hemicelulose-lignina.

A hemicelulose apresenta maior susceptibilidade à hidrólise ácida devido a sua estrutura ramificada, uma vez que oferece maior acessibilidade aos ácidos comumente usados como catalisadores. Isso acontece devido ao caráter relativamente amorfo desses polissacarídeos, que geralmente apresentam grau de polimerização bem menor que o da celulose (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 4: Ilustração das unidades de polissacarídeos que compõem a hemicelulose.

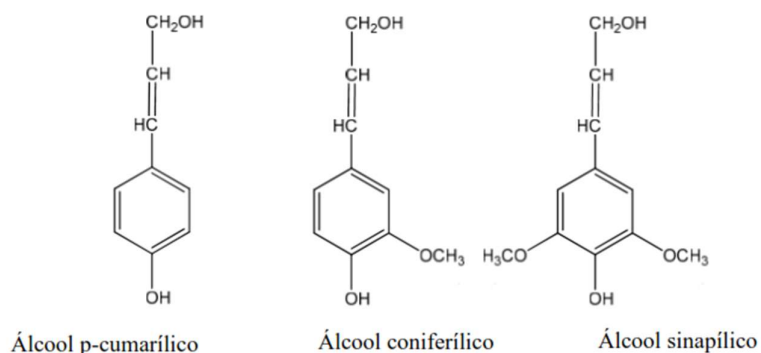


Fonte: Adaptação Fengel e Wegener, (1989).

2.3 LIGNINA

A lignina é o terceiro polímero mais abundante na natureza, sendo vital à sobrevivência da planta por sua importância nas funções de transporte de água e nutrientes e por ser responsável pela resistência mecânica da planta, assim como sua proteção contra a degradação química e enzimática (MONICA; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009). A lignina se caracteriza como uma rede de heteropolímeros amorfos formadas não por açúcares, mas por unidades de fenil propano, são eles: álcool p-cumarílico, coniferílico e sinapílico como ilustra a Figura 5, mantidos juntos por diferentes ligações (HENDRIKS e ZEEMAN 2009).

Figura 5- Estrutura dos álcoois precursores da lignina



Fonte: Fengel e Weber, (1989).

Segundo Chang e Holtzaple (2000) a remoção da lignina é um fator preponderante para melhorar a digestibilidade enzimática das biomassas lignocelulósicas. Além de ser uma barreira física, os efeitos prejudiciais da lignina no processo de sacarificação incluem:

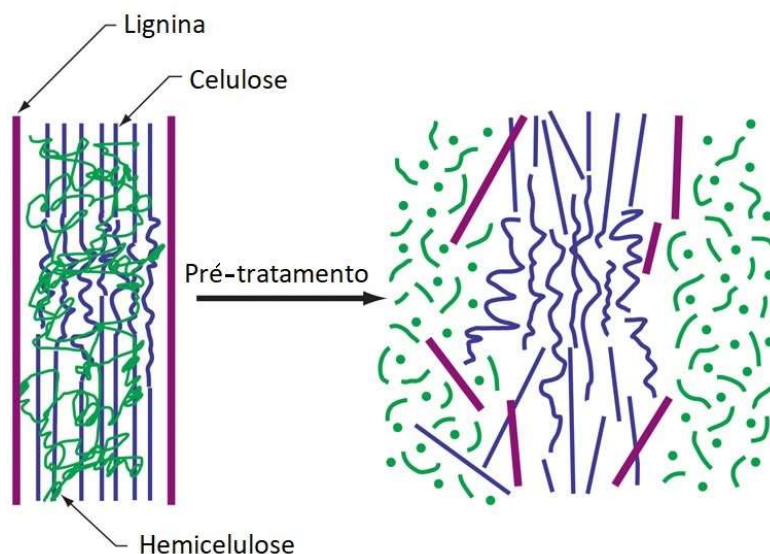
- i. adsorção de enzimas hidrolíticas impedindo sua ação na celulose;
- ii. por se hidrofóbica, impede que a fibra celulósica entumeça o que também reduz a ação das enzimas.
- iii. derivados da lignina podem ser tóxicos a microrganismos responsáveis pela hidrólise.

3 IMPORTÂNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO

Nas plantas, a parede celular, do ponto de vista evolutivo, atua como uma proteção física contra agressões externas, como patógenos e intempéries (CANTU et al., 2008). Portanto existem vários mecanismos de resistência à quebra de ligações químicas, como por exemplo a lignina, que atua como barreira física e restringe acesso de enzimas aos açúcares fermentáveis; o agrupamento acetil de hemicelulose que altera o reconhecimento catalítico das enzimas diminuindo o rendimento de hidrólise; a cristalinidade da celulose que diminui sua área superficial, essencial para a ação das enzimas celulases, entre outros (ZHAO et al., 2012). Essa característica é chamada de recalcitrância, ou seja, são materiais de difícil degradação. A resistência da biomassa é explicada por vários fatores como a cristalinidade da celulose, a proteção da celulose pela lignina e pela hemicelulose e a área superficial (CHANG; HOLTZAPPLE, 2000), isto é, o relacionamento entre os fatores estruturais e composicionais que refletem a complexidade dos materiais lignocelulósicos.

Dessa maneira, a etapa de pré-tratamento dos resíduos agrícolas, representada pela Figura 6, antes da hidrólise é imprescindível para aumentar a digestibilidade da biomassa e fazer com que a celulose se torne mais acessível às enzimas que convertem os carboidratos em açúcares fermentescíveis (CHANG; HOLTZAPPLE, 2000). Um processo de hidrólise enzimática com prévia etapa de pré-tratamento pode ter seu rendimento aumentado de 20% para até 90% (KUMAR et. al., 2009).

Figura 6: Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica:



Fonte: Adaptado de US department of Energy Genome Programs (US DOE), (2007).

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica é o processo no qual a lignocelulose complexa é convertida em componentes mais simples como celulose, hemicelulose e lignina. Eventualmente removendo a lignina e preservando a hemicelulose, redução da cristalinidade e aumento da porosidade do material (CHIARAMONTI et al. 2012). A eficiência do pré-tratamento é avaliada de acordo com o desempenho da hidrólise. Em geral, um bom pré-tratamento proporciona altos rendimentos e taxas de hidrólise, não gera inibidores da fermentação, tem baixo custo, não apresenta perda de carboidratos ou degradação da biomassa, possibilita a recuperação da lignina e consome pouca energia (BALAT et al., 2008; SILVA, 2013).

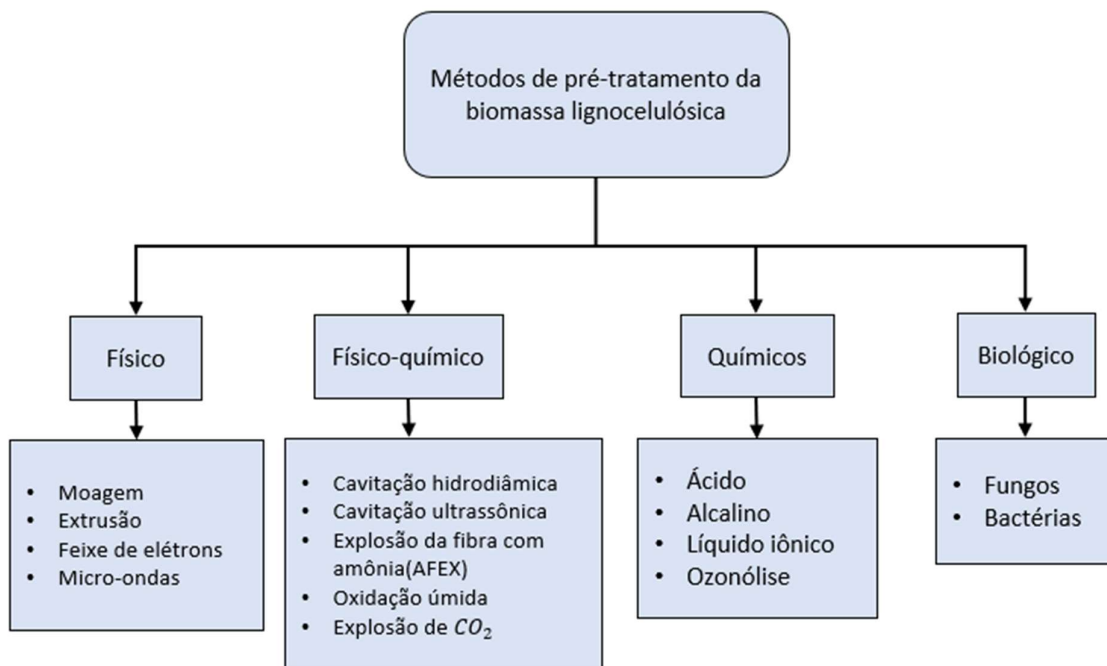
Segundo Kumari e Singh (2018), para um pré-tratamento eficaz, várias características devem ser seguidas:

- i. Redução do tamanho das partículas de biomassa.
- ii. Formação de açúcares diretamente por hidrólise.
- iii. Evitar a perda ou degradação dos açúcares formados.
- iv. Limitar a produção de produtos inibidores.
- v. Reduzir as demandas de energia.

3.1 TIPOS DE PRÉ-TRATAMENTO

Um processo de pré-tratamento universal é pragmaticamente inatingível devido à natureza diversa das diferentes matérias-primas de biomassa. Uma infinidade de diferentes tecnologias de pré-tratamento foi desenvolvida durante as últimas décadas, cada uma com suas vantagens e desvantagens. Estes processos podem ser classificados em: biológicos, físicos, químicos e físico-químicos, de acordo com as diferentes forças empregadas ou energia consumida no processo de pré-tratamento. A combinação entre os diferentes métodos também é utilizada com o objetivo de aumentar a eficiência total do pré-tratamento (ALVIRA et al., 2010). Na Figura 7 é ilustrado um fluxograma com a classificação e exemplos dos pré-tratamentos.

Figura 7: Classificação dos métodos de pré-tratamento:



Fonte: Baseado no trabalho de Hilares (2017) e Mood et al. (2013).

3.1.1 Tratamentos físicos

Os métodos de pré-tratamento físicos utilizam energia mecânica para reduzir o tamanho das partículas da biomassa através de moagem ou trituração, aumentando assim a área de superfície específica e causando a quebra de ligações de longas cadeias moleculares diminuindo assim o grau de polimerização, (FAN; LEE; GHARPURAY, 1982 ; SOUSA et al, 2009). Após a moagem ou trituração, o tamanho médio dos materiais é geralmente reduzido de 10-30 mm para 0,2-2 mm (KUMAR et al., 2009).

Segundo Alvira et al. (2010), esse tipo de pré-tratamento aumenta a acessibilidade das enzimas à celulose por meio de mudanças na estrutura da biomassa como o aumento da área superficial, desfibrilação e algumas vezes a redução do grau de polimerização e da cristalização, sem alterar sua composição química. Contudo, de modo geral os pré-tratamentos físicos demandam um alto custo energético, o que dificulta sua utilização em larga escala. A demanda energética varia principalmente com a grau de fragmentação final das partículas, além do tipo de biomassa a ser tratada. Levando em consideração as baixas eficiências energéticas dos pré-tratamentos físicos e o aumento contínuo dos preços da energia, é provável que estes processos não sejam economicamente viáveis (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

Exemplos de pré-tratamento físicos são: extrusão, moagem de discos, moagem de bolas, micro-ondas, irradiação de micro-ondas, irradiação de ultrassom de baixa frequência (KUMARI e SINGH, 2018; PONNUSAMY et al., 2019).

3.1.2 Tratamentos químicos

Os pré-tratamentos químicos são aqueles nos quais são utilizados algum agente químico como catalizador durante o processo, podendo ser divididos em dois grupos: os pré-tratamentos ácidos e os pré-tratamentos alcalinos. Os principais ácidos utilizados são: clorídrico, sulfúrico, nítrico e o fosfórico (SARKAR, et al. 2012). Já nos pré-tratamentos alcalinos as principais bases utilizadas são: hidróxido de cálcio, potássio, sódio ou amônio. (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

Os pré-tratamentos ácidos apresentam vantagens em relação aos processos alcalinos por serem altamente reativos, apresentarem alta eficiência em converter a maior parte da hemicelulose em açúcares solúveis e fermentescíveis, melhorarem significativamente a hidrólise da celulose e serem relativamente mais baratos. O rendimento em açúcares para a fermentação aumenta significativamente. No entanto, o processo gera subprodutos químicos como furfurais e componentes fenólicos, que são indesejáveis nos processos subsequentes (KUMAR, et al., 2009).

Os processos alcalinos utilizam temperaturas e pressões mais baixas se comparado com outras tecnologias. Eles podem ser realizados em condições ambientes, mas o tempo de reação é superior. Comparado com os processos ácidos, este método causa menor degradação dos açúcares, é menos corrosivo, portanto, tem menor gasto com reatores e permite recuperação ou regeneração dos sais. Em contrapartida, os compostos empregados são mais caros e são utilizados em concentrações maiores. Outro problema está relacionado com possíveis problemas ambientais, podendo elevar os custos com tratamento dos resíduos. Também pode haver problemas com a própria biomassa, que pode absorver as bases e dificultar a fermentação (HAMELINCK et al., 2005). A degradação da lignina gera subprodutos em forma de monômeros e oligômeros fenólicos que afetam negativamente o processo de fermentação.

Os pré-tratamentos químicos são de modo geral mais eficientes e com custos relativamente baixos em relação a outros métodos, contudo podem gerar compostos indesejáveis, como: ácidos alifáticos, ácido vanílico, ácido urônico, ácido 4-hidroxibenzoico, fenóis, furaldeídos, cinamaldeído e formaldeído, que podem interferir no crescimento dos microrganismos responsáveis pela fermentação além de inibidores e produtos químicos

agressivos e, portanto, não são métodos ecologicamente corretos (RAVINDRAN e JAISWAL, 2016).

3.1.3 Tratamentos físico-químicos

Nesta categoria de pré-tratamento são utilizados agentes químicos ácidos, alcalinos ou água, junto com processos físicos, tais como: incremento de temperatura ou pressão, processos de decompressão rápida, uso de ultrassom, entre outros, para atingir dois propósitos: aumentar a área superficial do material sólido e hidrolisar parcial ou totalmente a biomassa. Os principais processos são descritos a seguir.

A explosão a vapor é um dos métodos de pré-tratamentos físico-químicos mais antigos e eficazes para facilitar a hidrólise enzimática e é atualmente o mais comumente investigado para desenvolver biorrefinarias comerciais (RAVINDRAN e JAISWAL, 2016). Nesse processo, a biomassa é submetida a altas pressões (15-48 bar) e temperatura na ordem de 200-250 ° C por períodos que variam entre 0,5 - 5 min. Em seguida, a pressão é reduzida abruptamente e o material é exposto à pressão atmosférica. Essa decompressão abrupta resulta na quebra do complexo lignina-carboidrato (PIELHOP et al., 2016). As principais desvantagens deste método incluem a quebra incompleta da matriz de ligninocarbohidrato, o que leva à condensação e precipitação de componentes solúveis de lignina na fração de carboidratos, tornando a biomassa menos digerível, além da geração de compostos inibitórios devido às severas condições do processo (SUN; CHENG, 2002; AGBOR et al., 2011). Normalmente, para minimizar os efeitos negativos, o material pré-tratado é lavado com água. Esse processo diminui o rendimento total de sacarificação por meio da remoção de açúcares solúveis gerados pela hidrólise das porções de hemicelulose (KUMAR, et al., 2009).

A explosão da fibra com amônia (AFEX – “*Ammonia fiber explosion*”) tem o conceito muito parecido com a explosão a vapor. A biomassa é posta em contato com amônia a uma alta pressão, em torno de 1,72 a 2,06 MPa, e temperatura moderada, em torno de 60 a 120 °C, durante um intervalo de tempo de geralmente 30 minutos, seguido por uma rápida decompressão. Apesar de não produzir diretamente açúcares, o processo cliva as ligações entre a lignina e o complexo tornando a celulose e a hemicelulose mais acessíveis às enzimas da hidrólise (MOOD et al., 2013). Esse método tem como vantagens o baixo consumo de energia, a geração mínima de inibidores (BALAT et al., 2008), porém tem como desvantagens a toxicidade da amônia e portanto a necessidade de sua recuperação e devido descarte por questões ambientais e sanitárias (SILVA, 2013).

A oxidação úmida é um método de pré-tratamento oxidativo, que envolve o tratamento da biomassa com água e ar, ou oxigênio, a temperaturas de 170 a 200 ° C e pressões de 0,5–2 MPa por 10–15 min. A adição de oxigênio em temperaturas acima de 170 ° C torna o processo exotérmico, reduzindo a demanda total de energia. Uma das vantagens da oxidação úmida, em particular combinada com meios alcalinos, é a temperatura relativamente amena e a formação limitada de inibidores de fermentação (KLINKE et al., 2002).

Já o método de explosão de CO_2 envolve o uso desse gás em seu estado supercrítico, devido à sua baixa viscosidade e alta pressão do processo ele penetra nos poros na biomassa. Uma vez dissolvido em água, o CO_2 irá formar o ácido carbônico, que auxilia na hidrólise da hemicelulose (KIM e HONG, 2001). O baixo custo do dióxido de carbono, a não geração de compostos indesejáveis, o uso de baixas temperaturas são características atraentes deste tipo de pré-tratamento. No entanto, o alto custo dos equipamentos necessários para suportar as condições de alta pressão, são limitações para a aplicação deste processo em grande escala (ZHENG et al., 1995).

Outros exemplos de pré-tratamentos físico-químicos são a cavitação hidrodinâmica e a cavitação ultrassônica, que utilizam o fenômeno da cavitação para separar as frações da biomassa. Estes dois métodos diferem somente na origem da cavitação, sendo que o primeiro forma as cavidades através de constrições no fluxo do líquido e o segundo através de ondas sonoras de ultrassom. Ambos os métodos serão detalhados em itens futuros.

3.1.4 Tratamentos biológicos

Os pré-tratamentos biológicos são abordagens eficazes, seguras e ecologicamente corretas para remoção de lignina da biomassa lignocelulósica (KUMARI; SINGH, 2018). Segundo MOOD et al. (2013), o pré-tratamento biológico utiliza microrganismos, como fungos e bactérias, para solubilizar a lignina e removê-la da biomassa através da secreção de enzimas, sem necessidade de adição de produtos químicos ou altos gastos energéticos. A remoção da lignina torna a celulose mais acessível, o que favorece a hidrólise e a fermentação. Apesar de consumir pouca energia, normalmente o pré-tratamento biológico requer um tempo elevado para desconstrução da biomassa o que constitui uma séria limitação para usos industriais e pode apresentar custos mais elevados (MOOD et al., 2013; BALAT et al., 2008).

A despeito do baixo consumo de energia, condições ambientais modestas e nenhuma exigência química, pré-tratamento biológico ainda enfrenta algumas desvantagens que afetam negativamente sua aplicação generalizada como um método comercial de pré-tratamento. Estes

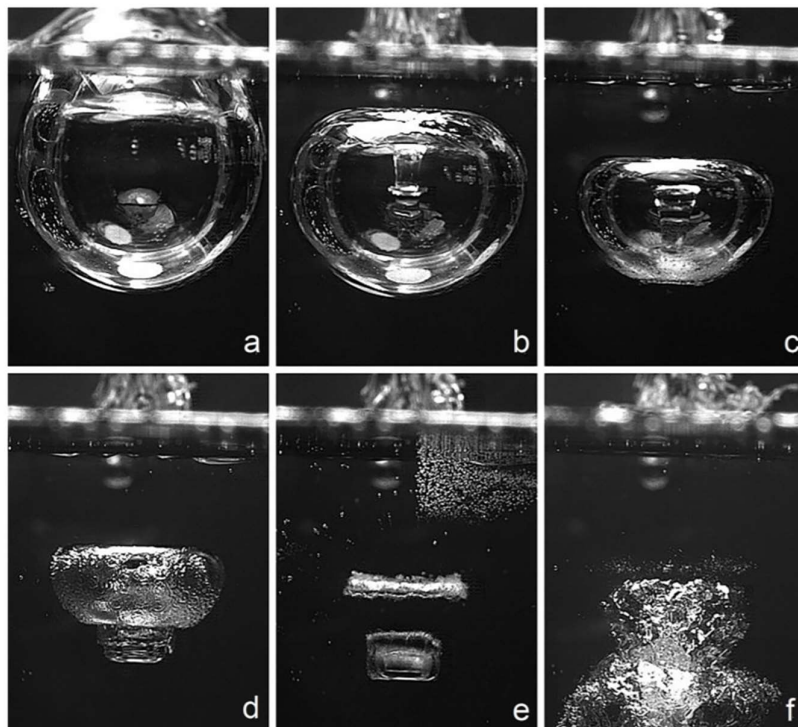
incluem longos tempo de processo, grande necessidade de espaço e a necessidade de monitoramento do crescimento de microrganismos (WYMAN; YANG, 2005). Vantagens importantes deste pré-tratamento poderão ser mais evidentes quando materiais vegetais geneticamente modificados com uma menor recalcitrância e maior teor de carboidratos estiverem disponíveis (SOUSA et al., 2009).

4 CAVITAÇÃO

A cavitação pode ser definida como a formação e subsequente crescimento e colapso de microbolhas, provocando o surgimento de regiões pontuais de grande densidade energética (“*hot spots*”), altas temperaturas e pressões (GOGATE; PANDIT, 2001). A sequência de fotos representada pela Figura 8 ilustra as etapas de formação, crescimento e colapso de uma microbolha. A cavitação ocorre quando há uma queda na pressão de escoamento abaixo da pressão de vapor do líquido, formando pequenas cavidades de vapor, que ao atingirem regiões de maior pressão entram em colapso ocasionando o fenômeno (SHARMA et al., 2008). A extensão desse fenômeno é quantificada pelo número de cavitação (Equação 1) que é uma expressão derivada do teorema de Bernoulli, na qual P_j é a pressão recuperada a jusante (Pa), P_v é a pressão de vapor no meio (Pa), ρ é a densidade do meio em suspensão (kg/m^3), V_{or} é a velocidade do orifício (m/s).

$$C_v = \frac{P_j - P_v}{0,5 \rho V_{or}^2} \quad (1)$$

Figura 8: Ilustração da formação e colapso de uma microbolha cavitacional.



Fonte: Supponen, (2017).

Esse fenômeno geralmente ocorre em tubulações, bombas, turbinas, injetores e outras máquinas hidráulicas sendo considerado indesejável para estes sistemas, uma vez que o colapso das bolhas de cavitação pode provocar o “arrancamento” de material do equipamento resultando na erosão por cavitação. Portanto os parâmetros de operação destes equipamentos devem ser calculados para evitar a formação desse fenômeno (GOGATE; BHOSALE, 2013). No entanto, as condições extremas geradas por esse fenômeno também podem ser utilizadas de forma benéfica em diferentes áreas e aplicações de interesse comercial e por isso, são alvos de inúmeros estudos acadêmicos que visam controlar e otimizar esse fenômeno para as aplicações de interesse.

Na literatura científica a cavitação é classificada em quatro tipos segundo suas origens, são elas (GOGATE; WILHELM; PANDIT, 2003):

- i. Cavitação ultrassônica: Neste caso, variações necessárias de pressão para o início do fenômeno são obtidas utilizando ondas sonoras, geralmente ultrassom com frequências que variam de 16 kHz a 100 MHz.
- ii. Cavitação hidrodinâmica: A cavitação é produzida por variações de pressão que são obtidas através da geometria do sistema tais como constrições de tubos de Venturi ou placas de orifício, criando variações na velocidade do escoamento.
- iii. Cavitação óptica: É produzida por fótons de luz de alta intensidade (“*lasers*”) que rompem a continuidade do líquido resultando na formação das micro cavidades.
- iv. Cavitação de partículas: Esta é produzida por um feixe de partículas elementares, por exemplo um feixe de nêutrons, com a capacidade de desencadear a formação das microbolhas.

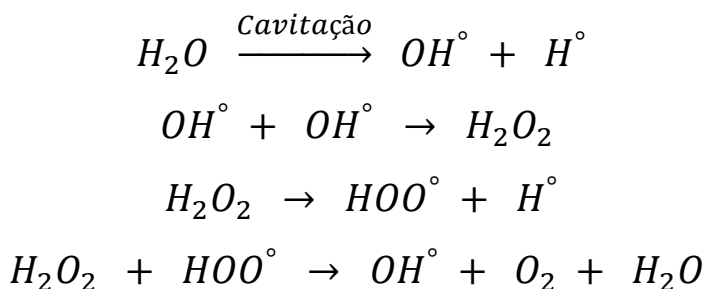
4.1 EFEITOS FÍSICOS E QUÍMICOS DA CAVITAÇÃO

Dentre as quatro formas de geração de cavitação citadas acima, a acústica e hidrodinâmica são as que mais despertam interesse acadêmico e industrial nas áreas de otimização de reações físico-químicas, devido à facilidade de operação, intensidade de geração

da cavitação e viabilidade energética e econômica. Estudos da cavitação hidrodinâmica em particular, tem mostrado algumas vantagens em relação à cavitação acústica como facilidade de operação, além de flexibilidade para variar a intensidade da cavitação usando diferentes configurações no dispositivo de cavitação e parâmetros operacionais (GOGATE; PANDIT, 2001).

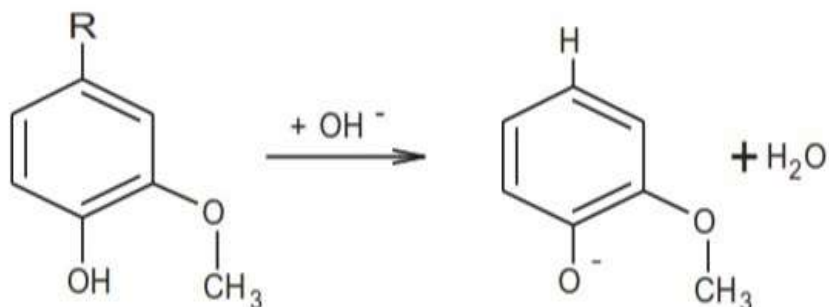
Segundo Lohse, (2002), os “*hot spots*” podem ser tratados como micro reatores químicos, uma vez que as regiões microscópicas resultantes do colapso das bolhas cavitacionais podem atingir densidades energéticas da ordem de 1 a 10^{18} kW/m³ devido as condições de altas temperaturas (1000–10000 K) e pressões equivalentes a milhares de atmosferas (100–5000 atm), e podem ocorrer em milhões de locais de um reator simultaneamente (GOGATE, TAYAL, PANDIT, 2006). Outro efeito notável desse fenômeno são os aumentos nas taxas de transporte de massa e energia dentro do líquido devido a criação de pontos de turbulência, campos de tensão e forças de cisalhamento na região de colapso das bolhas, os quais podem resultar na intensificação de reações químicas (TANG; SIVAKUMAR, 2012).

As condições extremas provocadas durante o fenômeno da cavitação podem originar efeitos químicos relevantes, tais como a formação de radicais e íons, notadamente OH° , H° e HOO° , que são provenientes da pirólise do vapor encapsulado nas bolhas de cavitação (SUSLICK et al., 1997). A seguir, os mecanismos de reação propostos por Badve et al. (2014):



Os produtos obtidos durante a cavitação hidrodinâmica são muito semelhantes aos reagentes atuantes em alguns dos pré-tratamentos químicos, portanto é bastante razoável o interesse nesses dois tipos de tratamentos combinados. Na Figura 9 são mostradas as reações atuantes entre a lignina e o meio alcalino proveniente tanto dos produtos da pirólise da água quanto de um pré-tratamento químico básico.

Figura 9: Reação de oxidação da lignina.

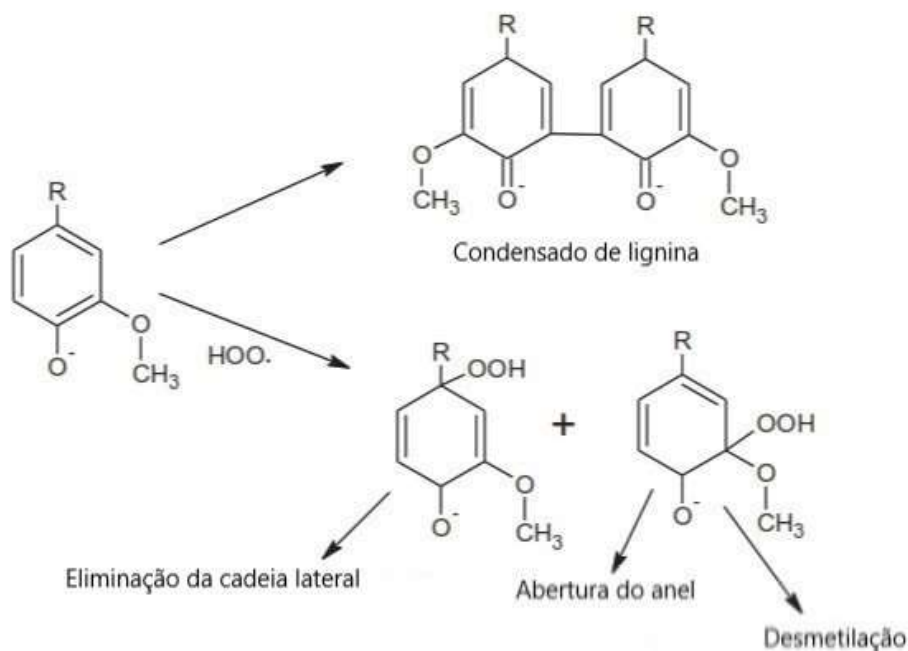


Fonte: Adaptado de Badve et al. (2014).

Este radical fenoxi nada mais é do que uma forma oxidada de lignina, que é mais hidrofílica por natureza e pode ser facilmente removida da polpa.

A degradação da lignina, representada pela Figura 10, é otimizada quando combinado um meio alcalino com a cavitação hidrodinâmica, uma vez que a cavitação fornece radicais hidroxilas (OH°) e hidroperóxidos (HOO°) adicionais, intensificando assim as taxas de reação (BADVE et al., 2014; SUSLICK, 1997).

Figura 10: Degradação da lignina.

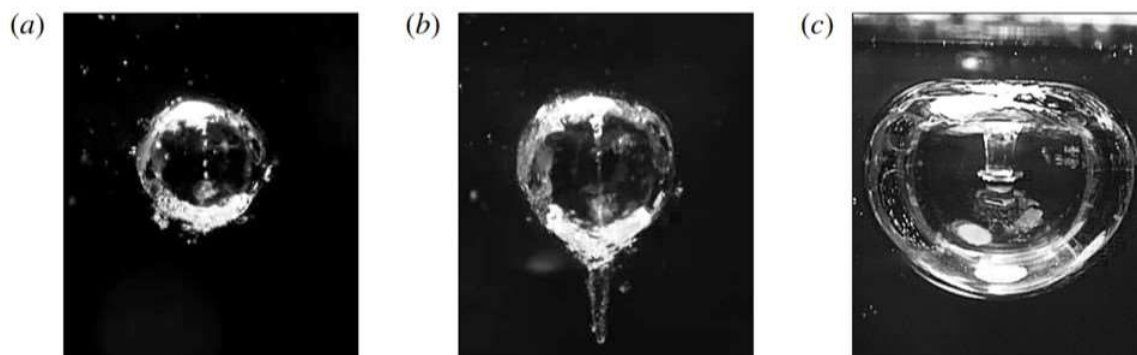


Fonte: Adaptado de Badve et al. (2014).

O colapso das cavidades também costuma ser acompanhado por outros efeitos secundários como vibração, mudança na hidrodinâmica do fluxo, ruído (100 Hz à 100 kHz), efeitos térmicos e de luz como luminescência, “flash” de luz (DULAR et. al., 2004). O potencial efeito mecânico da cavitação pode ser atribuído aos micro jatos, representados pela Figura 11, gerados durante o colapso violento das microbolhas, que atingem altas velocidades locais (cerca de 100 m/s), produzindo impacto de alta pressão ($>1\text{GPa}$) em um tempo muito curto (aproximadamente 1 ns), resultando em danos na superfície dos materiais sólidos como consequência (PATELLA; REBOUD; ARCHER, 2000).

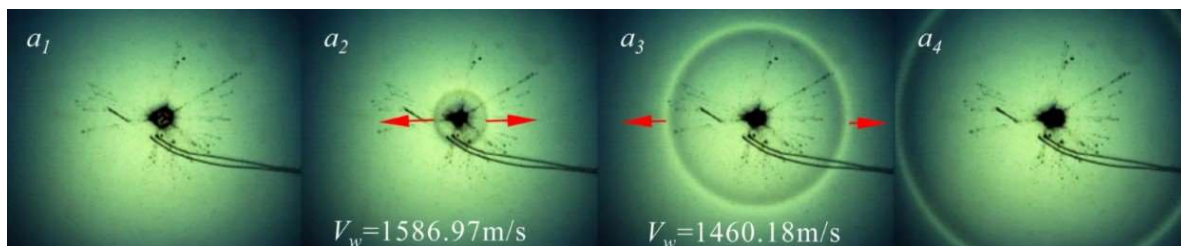
Outro efeito mecânico associado ao colapso das micro bolhas é a formação de ondas de choque ilustradas pela Figura 12, contudo, apesar de inúmeros dados acumulados apontarem para a presença deste fenômeno, medidas diretas praticamente não existem e mesmo assim, são muito caras e demoradas para serem realizadas (PETKOVSEK; HOCEVAR; DULAR, 2020).

Figura 11: Observação de 3 micro jatos distintos: (a) jato fraco; (b) jato intermediário; (c) jato forte.



Fonte: Supponen et al. (2016).

Figura 12: Propagação de onda de choque induzida pela implosão de bolha de cavitação.

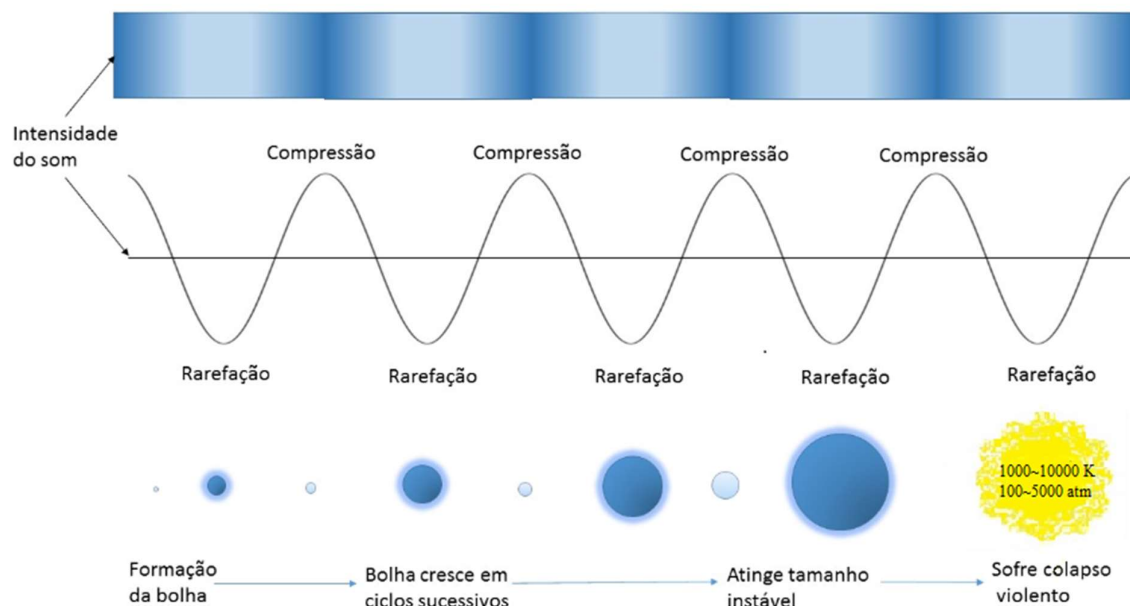


Fonte: Luo e Niu (2019).

4.2 CAVITAÇÃO ULTRASSÔNICA

Os efeitos induzidos em processos químicos pela aplicação de ondas ultrassônicas, aquelas acima de 20kHz, em um meio líquido são estudados pela sonoquímica. Essas ondas provocam o aumento da velocidade das reações químicas e da transferência de massa, reduzindo a quantidade de reagentes e tornando as condições das reações menos drásticas (ADEWUYI, 2001). O ultrassom, passando por uma solução, cria regiões de alta e baixa pressão de acordo com a dinâmica da onda. Esta mudança na pressão marca o início da sonoquímica, visto que precede o processo crucial de cavitação acústica, ou seja, formação, crescimento e colapso da bolha acústica. Este processo resulta no crescimento e compressão das bolhas de forma periódica até que a pressão externa domine e a bolha entre em colapso de forma muito violenta (POKHREL; VABBINA; PALA, 2016), como é ilustrado na Figura 13.

Figura 13: Formação e colapso de bolhas de origem ultrassônica.



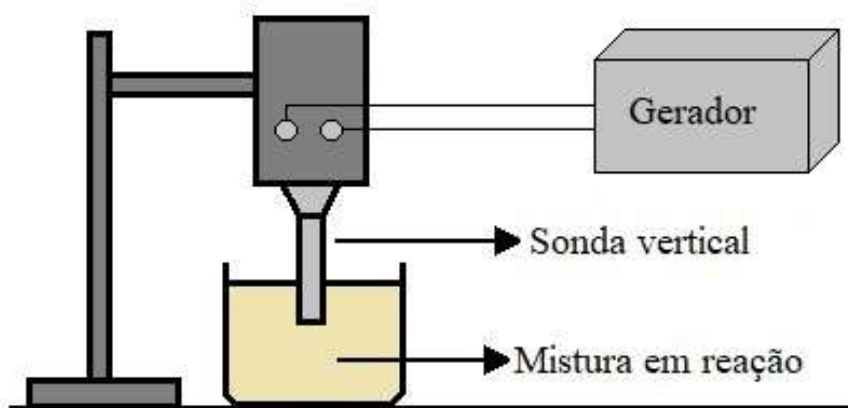
Fonte: Adaptado de Leonelli e Mason (2010).

4.2.1 Reatores de cavitação ultrassônica

Reatores ultrassônicos de imersão de sonda (“*ultrasonic horn reactor*”) são os dispositivos mais comumente usados entre os reatores sonoquímicos, embora os efeitos sejam observados apenas próximo à superfície vibratória. O sistema consiste em um transdutor

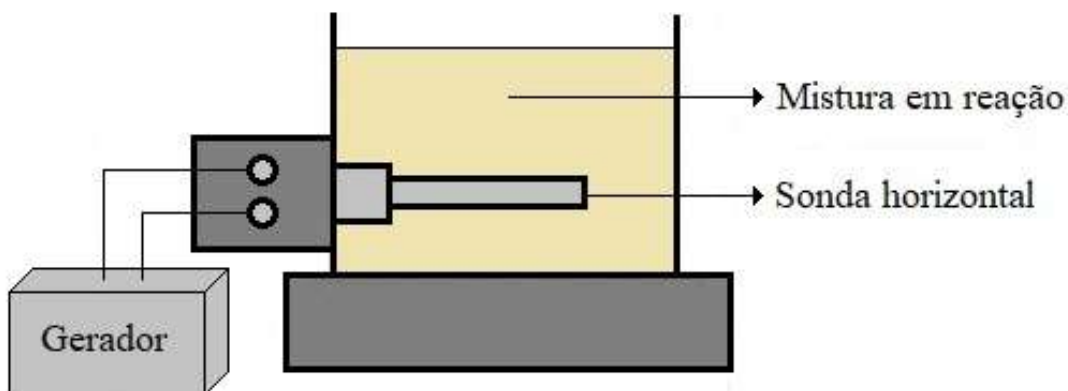
acoplado em uma sonda que é então imersa diretamente na mistura (GOODWIN, 1990). A intensidade cavitacional diminui exponencialmente ao se afastar da sonda e desaparece a uma distância de 2–5 cm, dependendo da energia fornecida ao equipamento e na frequência de operação (GOGATE; KABIDI, 2009). Estes tipos de aparelhos são apropriados para usos em escala laboratorial ou em escalas maiores nas quais o tempo de reação não é um fator determinante. Representações esquemáticas de reatores de sonda podem ser vistos nas Figuras 14 e 15.

Figura 14: Reator de sonda vertical.



Fonte: Adaptado de Gogate; Tayal; Pandit (2006).

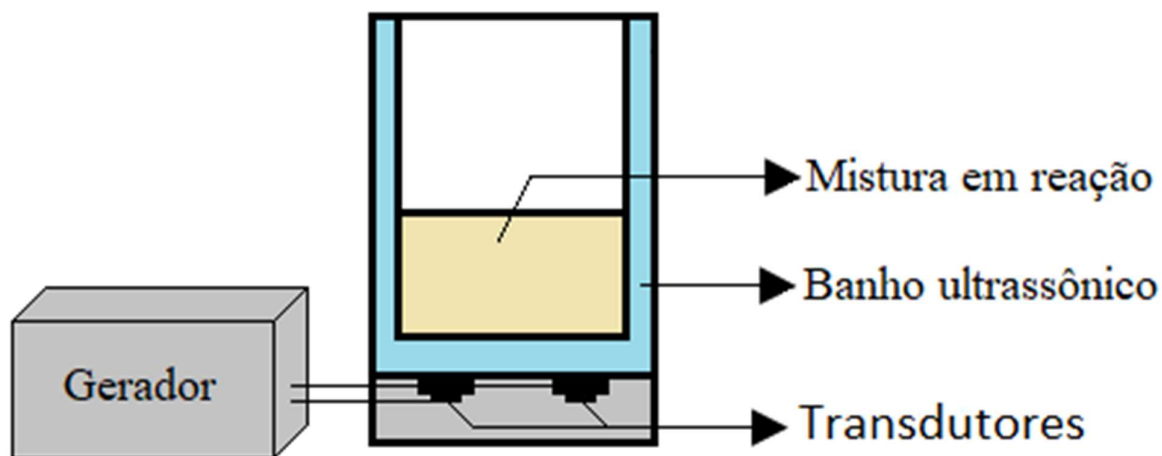
Figura 15: Reator de sonda horizontal.



Fonte: Adaptado de Gogate; Tayal; Pandit (2006).

Os reatores do tipo banho ultrassônico são também muito comuns em laboratórios, devido aos seus custos reduzidos em relação a outros tipos de aparelhos, seu funcionamento consiste em transdutores que propagam as ondas sonoras por um fluido, geralmente água, e então a mistura de interesse é banhada nesse meio, como pode ser visto na Figura 16. Esse método possui como principal desvantagem a baixa presença e intensidade de cavitação dentro do frasco da mistura, uma vez que a passagem das ondas sonoras pelas interfaces do banho ultrassônico, recipiente e mistura promovem a diminuição da potência das ondas e, portanto, do efeito de cavitação (GOODWIN, 1990).

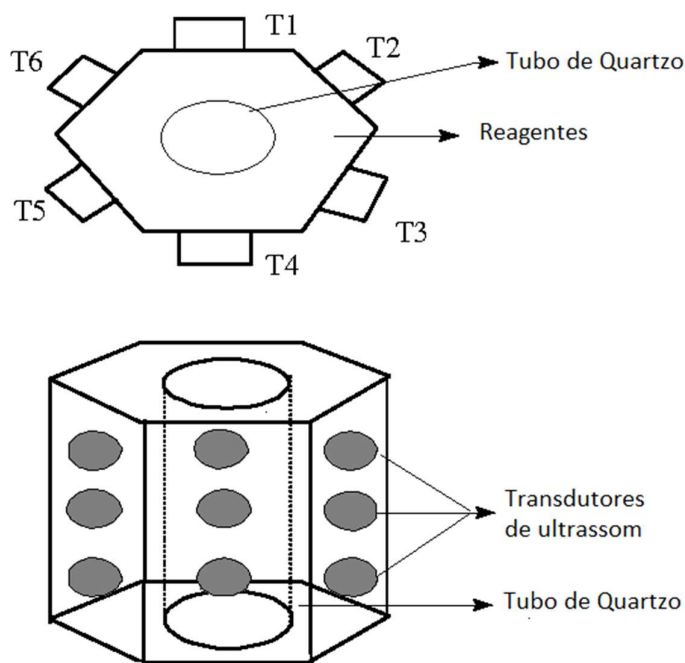
Figura 16: Reator do tipo banho ultrassônico.



Fonte: Adaptado de Gogate; Tayal; Pandit (2006).

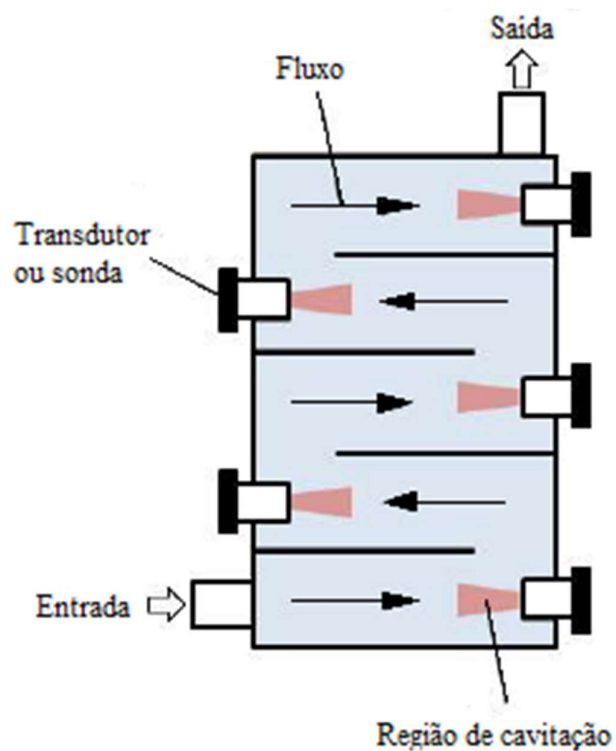
Segundo Gogate e Kabadi (2009) reatores baseados no uso de múltiplos transdutores de fluxo constante irradiando frequências idênticas ou diferentes parecem ser uma abordagem para escalar os equipamentos de cavitação ultrassônica para fins industriais. O uso de múltiplos transdutores resulta em uma intensidade cavitacional maior com níveis semelhantes de dissipação de energia. A posição dos transdutores bem como suas frequências podem ser projetadas para que os padrões de onda gerados pelos transdutores individuais se sobreponham, aumentando assim a eficiência do sistema e dando um melhor controle do processo cavitacional por todo o volume do reator. As Figuras 17 e 18 ilustram duas propostas de reatores com múltiplos transdutores:

Figura 17: Reator de de múltiplos transdutores.



Fonte: Gogate; Kabadi, (2009).

Figura 18: Reator de fluxo contínuo de múltiplos transdutores.



Fonte: Adaptado de Rehman et al, (2013).

4.2.2 Parâmetros operacionais dos reatores de cavitação ultrassônica.

As magnitudes das pressões e temperaturas de colapso, bem como o número de radicais livres gerados no final da cavitação, são eventos fortemente dependentes dos parâmetros operacionais dos reatores sonoquímicos. A intensidade e frequência de irradiação junto com o arranjo geométrico dos transdutores e as propriedades físico-químicas do líquido são critérios que interferem no processo de nucleação e colapso das bolhas. Portanto a seleção adequada dos padrões geométricos e propriedades físico-químicas do líquido afetam diretamente na eficácia dos reatores cavitacionais. Abaixo seguem listados os principais parâmetros a serem considerados em reatores de cavitação ultrassônica (CASTRO e CAPOTE, 2007):

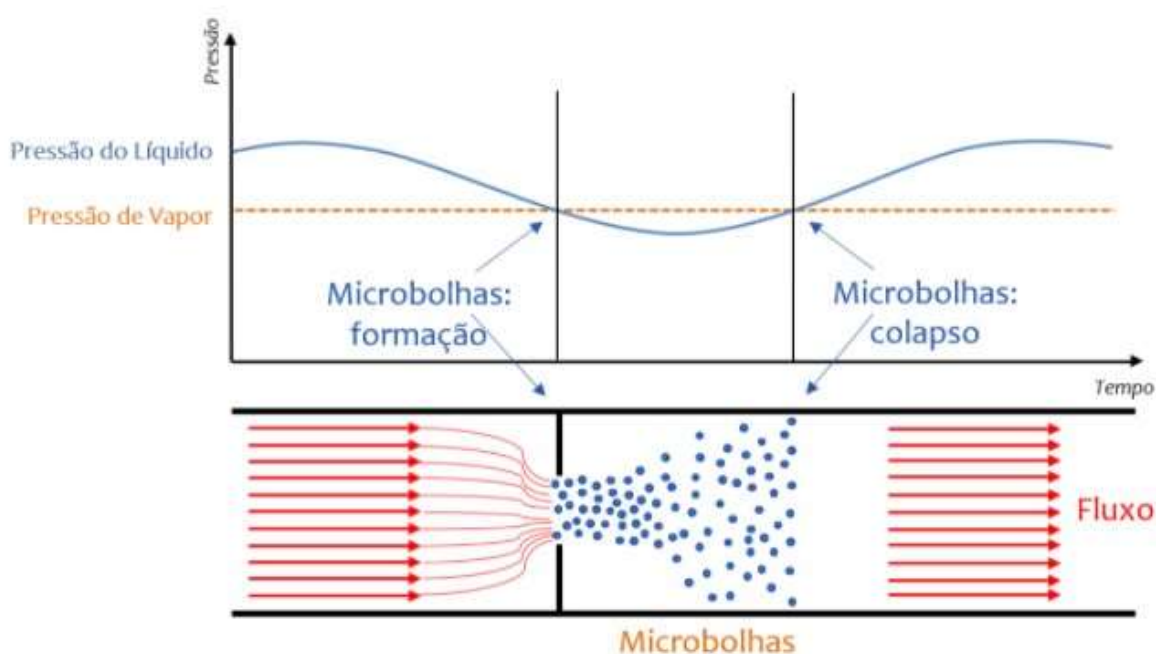
- i. Selecionar a intensidade ótima de irradiação com base na aplicação específica; além do uso de múltiplos transdutores resultando em maiores volumes ativos de cavitação.
- ii. Utilizar uma frequência ótima de irradiação, uma vez que a aplicação de frequências excessivas geralmente acarreta um gasto desproporcional de energia e pode levar a problemas de erosão.
- iii. Líquidos com baixa pressão de vapor, baixa tensão superficial e baixa viscosidade devem ser preferidos como meio para as reações cavitacionais.
- iv. A presença de aditivos, como gases e/ou partículas sólidas facilita a geração de eventos de cavitação e podem resultar em efeitos cavitacionais mais elevados.

4.3 CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

A cavitação hidrodinâmica pode ser gerada usando uma restrição no fluxo de um líquido, como uma placa de orifício, Venturi ou válvula de estrangulamento. Na região da restrição, a energia cinética/velocidade do líquido aumenta, com uma diminuição correspondente na pressão local (GOGATE; PANDIT, 2001). A formação das cavidades é gerada se o estrangulamento for suficiente para causar uma queda de pressão do líquido abaixo do limite de sua pressão de vapor naquela temperatura. Posteriormente, como o fluxo do líquido se expande, a velocidade diminui e a pressão volta a aumentar resultando no colapso do cavidades (MINGDA et al., 2019). A jusante da restrição é gerada uma região de turbulência onde sua intensidade depende da magnitude da queda de pressão e posteriormente da taxa de sua recuperação, que, por sua vez, dependem da geometria da restrição e das características

do líquido e de seu fluxo. A intensidade da turbulência tem um efeito profundo na intensidade da cavitação, dessa forma, controlando as condições geométricas e operacionais do reator, a intensidade da cavitação necessária para os efeitos físico e/ou químicos desejados podem ser gerados com grande eficiência (SIMPSON; RANADE, 2018). A Figura 19 ilustra o fenômeno da cavitação hidrodinâmica e também um gráfico qualitativo da pressão a que o líquido é submetido.

Figura 19: Formação e colapso de bolhas de origem hidrodinâmica.

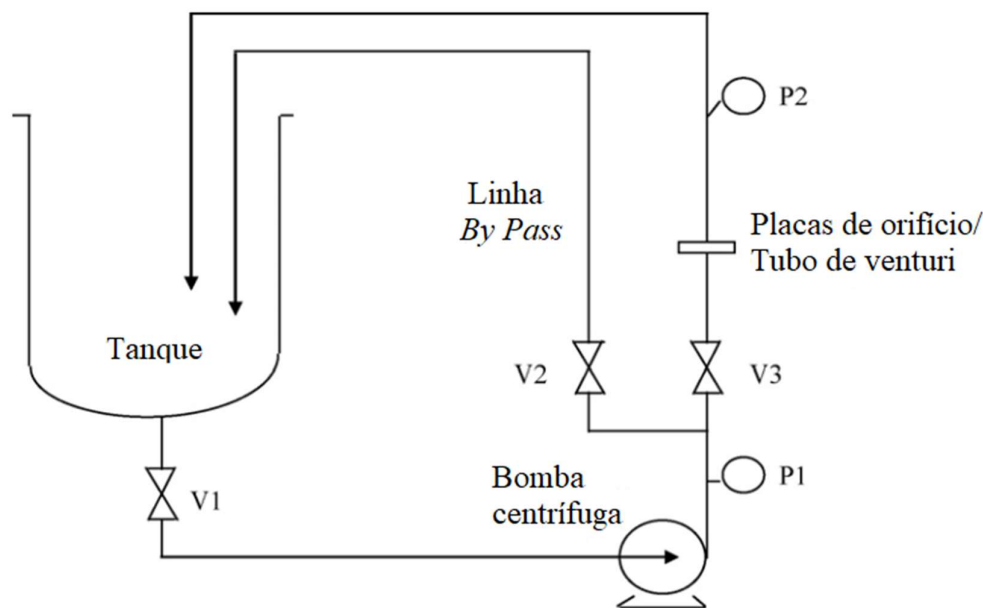


Fonte: Hydrocavit (2020).

4.3.1 Reatores de cavitação hidrodinâmica

Os sistemas de cavitação hidrodinâmica normalmente são compostos por uma bomba, um reservatório, tubulações, válvulas e o dispositivo de cavitação, além de medidores de pressão e temperatura, como pode ser visto na Figura 20. Este tipo de equipamento e instrumentação são simples, baratos e segundo autores como Gogate e Pandit (2009) e Kim et al. (2015) possuem potencial para serem moldados para uso em larga escala. Na literatura existe uma ampla gama de geometrias, componentes, especificações e condições operacionais a serem utilizados nos reatores hidrodinâmicos, contudo ainda não existe um consenso sobre quais os parâmetros ótimos para esta tecnologia (SIMPSON; RANADE, 2018).

Figura 20: Representação de um sistema de cavitação hidrodinâmica.



P1, P2 - Medidores de pressão
V1, V2, V3 - Válvulas de controle

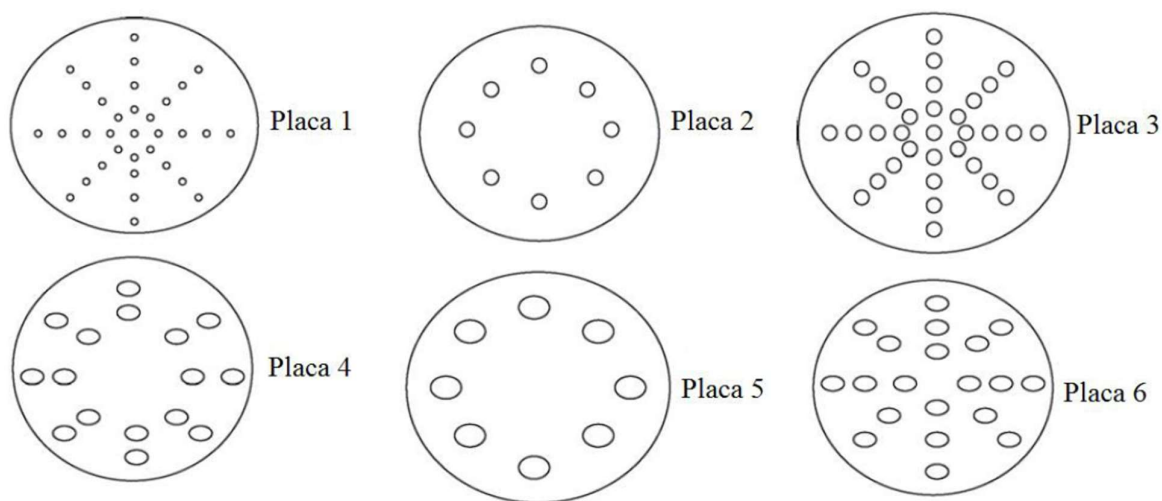
Fonte: Gogate; Kabadi, (2009).

Placas de orifícios e tubos de Venturi são amplamente utilizados para gerar cavitação (MOHOLKAR E PANDIT, 1997). Um tubo de Venturi, por causa de suas seções convergentes e divergentes suaves, tem uma vantagem inerente, sobre o orifício, uma vez que pode gerar velocidades mais altas na garganta para uma dada queda de pressão através dele. Portanto, em um Venturi, um número de cavitação (C_v) menor pode ser alcançado para uma dada queda de pressão. Por outro lado, um orifício tem a vantagem de poder acomodar um número maior de furos (maior perímetro de furos) em uma determinada área da seção transversal do tubo. Moholkar, Kumar e Pandit (1999) mostraram que a atividade cavitacional em uma placa de orifício é proporcional à razão entre o perímetro dos furos e sua área de seção transversal. Portanto, ele pode ser projetado para valores mais elevados de α (perímetro de todos os orifícios/área de fluxo dos orifícios). As cavidades são criadas na região de baixa pressão, ou seja, na garganta. Assim, a dinâmica do fluxo na garganta determina o número de cavidades que podem ser geradas. Considerando que, o comportamento dinâmico da cavidade individual é ditado pela taxa de recuperação de pressão que por sua vez é determinada pelo ângulo da seção divergente ou ângulo de expansão (BASHIR et al., 2011).

4.3.1.1 Placas de orifício

O uso de placas de orifício com um ou múltiplos furos oferece flexibilidade em termos de operação (controle da pressão de entrada, taxa de fluxo de entrada, temperatura) já que uma infinidade de condições geométricas são possíveis, como: diferentes arranjos dos orifícios nas placas e também a geometria dos próprios furos, o que altera o fluxo e a dinâmica das tensões de cisalhamento do fluido, levando a diferentes intensidades cavitacionais. Portanto é de fundamental importância escolher os parâmetros ótimos da placa e do fluxo do líquido para maximizar os efeitos da cavitação, além de adequar este efeito a aplicação desejada. Diferentes configurações de placas de orifício são representadas na Figura 21.

Figura 21: Representação de diferentes tipos de placas de orifício.



Fonte: Gogate; Pandit, (2006).

Em seu trabalho, Balasundaram e Harrison (2011) caracterizaram uma gama de diferentes placas de orifício e listaram diversas características geométricas e hidráulicas relevantes para o fenômeno da cavitação hidrodinâmica. Neste estudo foi utilizado o mesmo sistema (bomba, reservatório, tubulações e válvulas) para a coleta dos dados sendo as geometria e configuração dos furos das placas de orifício as únicas diferenças entre esses sistemas, a Tabela 3 indica os resultados obtidos nos testes.

Tabela 3: Geometria dos orifícios e suas características hidráulicas.

Nº da placa	Geometria do orifício			Área de fluxo (mm^2)	Taxa de fluxo (l/h)	Velocidade do orifício (m/s)	C_v	α (mm^{-1})
	Formato	Tamanho (mm)	Nº de orifícios					
1	Circular	2	40	126	16,47	36,4	0,14	2,0
2	Quadrado	2/2	32	128	14,97	32,5	0,19	2,0
3	Retangular	2/4	16	128	15,27	33,1	0,18	1,5
4	Circular	2	25	79	96,42	34,1	0,17	2,0
5	Circular	5	5	98	11,750	33,2	0,18	0,8
6	Circular	14	1	154	18,240	32,9	0,18	0,3

Onde:

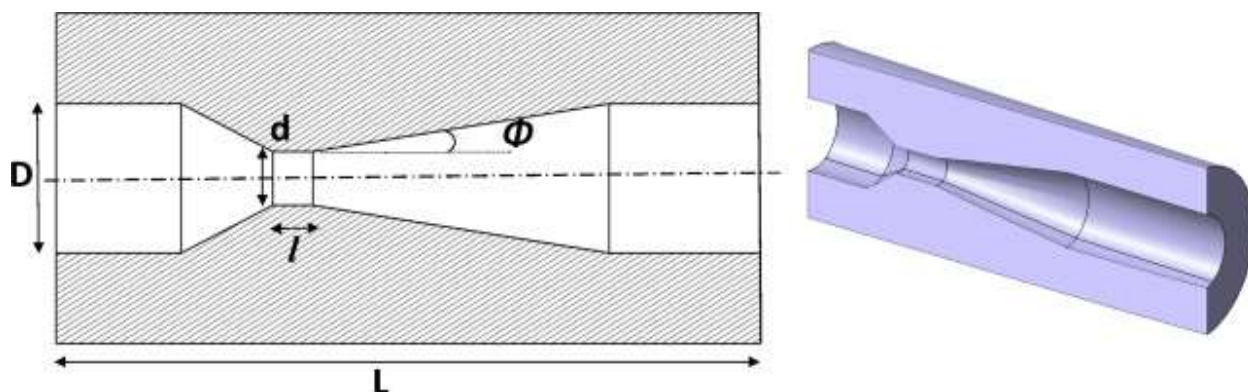
- i. *Área de fluxo*: número de orifícios \times área de um único orifício (mm^2);
- ii. *Velocidade no orifício* = vazão medida (m^3/s) / área de vazão (m^2);
- iii. *Número de cavitação*: $C_v = (P_j - P_v) / ((1/2) \rho V_o^2)$, onde P_j é a pressão recuperada a jusante (Pa), P_v é a pressão de vapor no meio (Pa), ρ é a densidade do meio em suspensão (kg/m^3), V_o é a velocidade do orifício (m/s);
- iv. α = perímetro de todos os orifícios (mm) / área de fluxo dos orifícios (mm^2);

Fonte: Balasundaram e Harrison (2011).

4.3.1.2 Tubos de Venturi

Os tubos de Venturi são instrumentos amplamente utilizados na indústria devido ao aproveitamento da turbulência gerada por sua estrutura não uniforme, formada por uma porção convergente que se assemelha a um bocal, seguida por uma zona divergente que trabalha como um difusor (MANZANO et al., 2016). É esta turbulência que favorece a geração do fenômeno da cavitação dentro do tubo. O ângulo e comprimento do segmento divergentes são dois parâmetros chave que irão determinar as características de turbulência gerada e a eficiência hidráulica (BERTOLDI; DALLALBA; BARBOSA, 2015). A porção convergente aumenta a velocidade do fluido e conseqüentemente diminui a sua pressão, quando atravessa a restrição e atinge a zona divergente a pressão volta a subir e ocorre a formação da turbulência, portanto é nessa segunda seção onde a cavitação ocorre. Para um Venturi padrão, a seção divergente tem uma faixa angular de 3,5° a 7,5°, embora, em aplicações comerciais e industriais, esses ângulos possam ser expandidos para reduzir o comprimento (MANZANO et al., 2016). A Figura 22 ilustra um tubo de Venturi com seus principais parâmetros geométricos.

Figura 22: Representação esquemática de um tubo de Venturi.



Onde:

- i. D : diâmetro da tubulação;
- ii. d : Diâmetro da garganta;
- iii. l : comprimento da garganta;
- iv. ϕ : ângulo da zona divergente;

Fonte: Ashrafizadeh e Ghassemi, (2015).

4.3.2 Parâmetros operacionais dos reatores de cavitação hidrodinâmica

Assim como acontece com a cavitação ultrassônica, a cavitação hidrodinâmica também sofre grande influência dos parâmetros do reator e dos líquidos utilizados, e a geometria dos reatores é de grande importância no controle da intensidade da cavitação. Também é determinante a escolha do tipo de constrição, placa de orifício ou tubos de Venturi, para se atingir as condições necessárias para as diferentes aplicações desse fenômeno. A seguir, algumas recomendações que podem ser consideradas para selecionar o projeto ideal de reatores de cavitação hidrodinâmica (GOGATE; KABADI, 2009):

- i. A utilização de placas de orifício é necessária apenas para reações químicas mais intensas, para processos mais suaves (normalmente entre 1500 kPa e 2000 kPa) e para transformações físicas, os tubos de Venturi são mais recomendados.
- ii. As pressões a montante da constrição devem ser maximizadas, mas logo abaixo do início da super cavitação.
- iii. Selecionar líquidos com propriedades físicas ideais, baixa pressão de vapor, baixa tensão superficial e baixa viscosidade, para favorecer a geração dos núcleos de cavitação.

- iv. Para configuração de placa de orifício, utilizar um menor número de furos de maior diâmetro para aplicações que requerem maior intensidade de cavitação, por exemplo, destruição de produtos químicos complexos e maior número de orifícios de menor diâmetro para aplicações que requerem intensidades relativamente mais baixas, por exemplo, rompimento de células de micro-organismos.
- v. Projetar o reator de cavitação hidrodinâmica visando diminuir a área livre para o fluxo.

5 USO DA CAVITAÇÃO NO PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

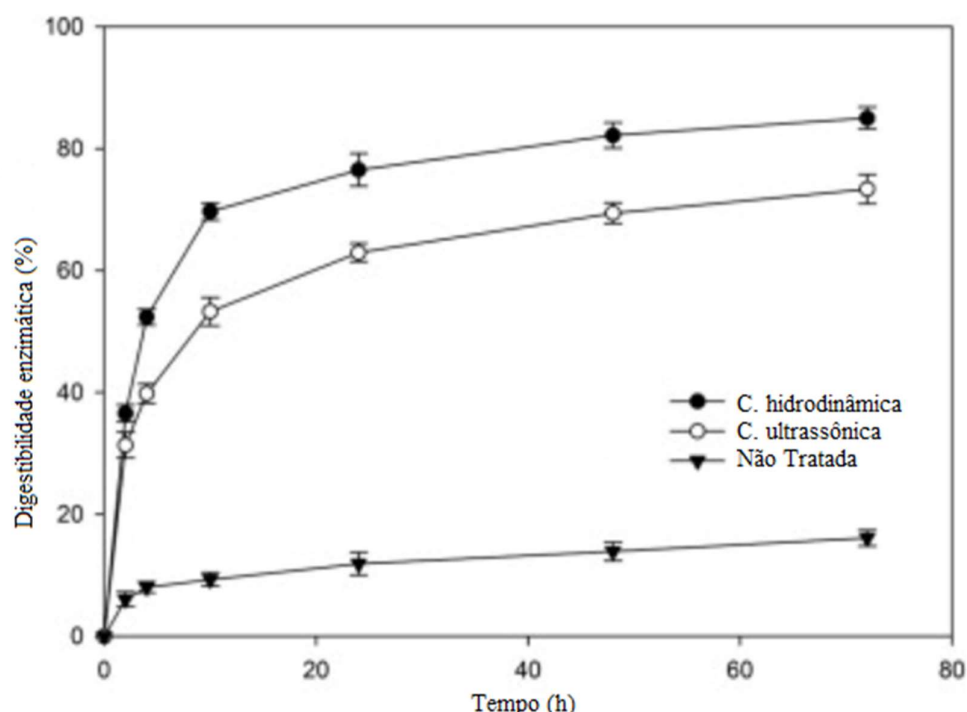
Bimestre et al. (2020) analisaram alterações químicas em biomassa (bagaço de cana de açúcar) pré-tratada em meio alcalino de hidróxido de sódio (NaOH), assistido por cavitação hidrodinâmica. No estudo, o pré-tratamento foi realizado para avaliar a influência da concentração de NaOH (1–5%), a razão sólido-líquido (1–5%) e o tempo de reação (20–60 min.) na remoção da lignina. A remoção de componentes no processo foi calculada considerando o conteúdo dos componentes antes e após o pré-tratamento e os valores de recuperação de sólidos. A recuperação de sólidos variou entre 64,08% e 71,45% e o grau de deslignificação do bagaço de cana foi de 56,14% quando o pré-tratamento foi realizado com as condições de concentração de NaOH 5%, porcentagem de peso sólido em líquido de 3% e tempo de reação de 60 min (Tabela 4). Os autores encontraram as condições ótimas de pré-tratamento, dentro da faixa dos resultados obtidos no experimento: 4,90% de NaOH, 2,03% de porcentagem em peso de sólido em líquido em 58,33 min de processo. Neste modelo foi prevista a remoção de 57,72% de lignina.

Já Xi et al. (2013), estudaram o pré-tratamento ultrassônico combinado com a hidrólise ácida diluída aplicado a bagaço da cana-de-açúcar. O pré-tratamento foi realizado com uma solução de 2% de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 125 ° C por 150 min e utilizando uma fonte de ultrassom de 150 W de potência. Por meio desse método, os principais resultados atingidos foram a produção de 44g de açúcares por litro de solução o que resultou em um aumento da concentração total de açúcares de 29,5%. Segundo os autores, os resultados demonstram um método simples, barato e que resulta na redução de tempo do processo.

No trabalho de Zhong; Jia e Wei (2017), foi desenvolvido o pré-tratamento ultrassônico de palha de trigo com a aplicação de hidróxido de tetra-n-butilamônio. Foi alcançada uma proeminente ruptura da estrutura, além de um aumento na eficiência da sacarificação da palha. Durante o pré-tratamento, o ultrassom pode atuar na destruição externa da lignoceluloses e o tratamento químico foi responsável pela ruptura interna. Fatores de temperatura, tempo, concentração de solvente e intensidade de energia ultrassônica foram confirmados como tendo grande influência no pré-tratamento e um rendimento médio de sacarificação de cerca de 92% foi obtido para esta biomassa com uma solução aquosa de 15% do solvente a 50 °C por 0,5 h com intensidade de energia de 344 W/cm^2 . Além disso, o hidróxido de tetra-n-butilamônio pode ser reciclado várias vezes sem perda significativa de atividade.

Por fim, Kim et al. (2015), comparou em seu trabalho, os tratamentos de cavitação hidrodinâmica com os de cavitação ultrassônica. Neste estudo, Caniço (*Phragmites australis*) foi tratado com uma solução de 3% de NaOH na proporção de 1:10 de sólido para líquido por 40 minutos. A Tabela 4 mostra a composição sólida e a remoção de lignina da biomassa tratada. Em ambos os geradores, a temperatura da solução foi elevada acima de 70 ° C após a operação. Além disso, o conteúdo de glucana aumentou de 39,6% da biomassa não tratada para 50,7% e 46,2% após o tratamento com cavitação hidrodinâmica e ultrassônica, respectivamente. Descobriu-se que a cavitação hidrodinâmica dissolveu mais lignina do que o ultrassom, o que foi de fato a principal razão pela qual a amostra tratada com cavitação hidrodinâmica tinha maior conteúdo de glucana na fração sólida. A Figura 23 mostra a digestibilidade enzimática da biomassa com cavitação hidrodinâmica, tratada com ultrassom e não tratada. A digestibilidade enzimática foi avaliada com base no rendimento de glicose liberada do conteúdo de glucana da biomassa após a hidrólise enzimática. A amostra tratada com cavitação hidrodinâmica exibiu uma alta taxa de hidrólise e alto rendimento de digestibilidade de 85,0%, já o rendimento da amostra tratada com ultrassom foi de 73,3%, ambos foram drasticamente maiores do que os da amostra não tratada (cerca de 16%).

Figura 23: Comparação da digestibilidade enzimática entre pré-tratamento de cavitação hidrodinâmica e ultrassônica.



Fonte: Kim et al. (2015).

Tabela 4: Comparação entre pré-tratamentos de cavitação hidrodinâmica e ultrassônica na composição sólida de caniço com NaOH (3%) na proporção sólido/líquido de 1:10 por 40 min.

Método de pré-tratamento	temperatura atingida (C°)	Sólidos recuperados (%)	Composição de sólidos (%)			Glucanas Recuperadas (%)	Lignina removida (%)
			Glucana	Xilana	Lignina		
Cavitação hidrodinâmica	77	76,4	50,7	27,6	12,7	97,8	42,3
Cavitação ultrassônica	72	80,3	46,2	22,9	16,6	93,7	24,5
Não tratada	-	-	39,6	24,9	22,0	-	-

Fonte: Kim et al. (2015).

A Tabela 5 mostra um resumo dos principais resultados obtidos nos trabalhos analisados neste capítulo.

Tabela 5: Resultados obtidos nos trabalhos analisados.

Autor	Biomassa	Método	Assitido por	Principais resultados
Bimestre et al. (2020)	Bagaço de cana-de-açúcar	Cavitação hidrodinâmica	hidróxido de sódio	Condição ótima: 4,9% NaOH/ 58 min / 56% de remoção de lignina
Xi et. Al. (2013)	Bagaço de cana-de-açúcar	Cavitação ultrasônica	Ácido Sulfúrico	Aumento na concentração de açúcares fermentáveis em 29,5% Diminuição do tempo de reação
Zhong; Jia e Wei (2017)	Palha de trigo	Cavitação ultrasônica	hidróxido de tetra-n-butilamônio	Aumento em 92% da sacarificação em relação a palha não tratada
Kim et. al. (2015)	Caniço	Cavitação hidrodinâmica e ultrasônica	Hidroxido de Sódio	cavitação hidrodinâmica removeu mais lignina (42,3% vs 24,5%)

Fonte: Autoria própria.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS PARA A CAVITAÇÃO

As perspectivas mais promissoras para o uso da cavitação no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica convergem para a utilização dessa tecnologia em combinação com outras técnicas de pré-tratamento (KIM et al., 2015). A cavitação sozinha possui um poder catalítico pequeno, uma vez que seu efeito advém somente da liberação de radicais durante o fenômeno e dos efeitos mecânicos secundários do colapso das bolhas. Contudo, quando em combinação com outro método como o alcalino, a cavitação resulta em uma queda significativa no tempo de reação e diminuição dos reagentes químicos necessários.

Nesse contexto vale destacar a combinação da cavitação com as reações de ozonólise e Fenton. Estas duas últimas reações são temas de diversos estudos referentes ao pré-tratamento da biomassa, contudo ainda são escassos os trabalhos que aliam o potencial da cavitação com estas duas tecnologias. Em um deles Ninomiya et al. (2013), estudou o uso combinado da cavitação ultrassônica com a reação Fenton e obteve um aumento da geração de radical hidroxila, o que resultando em um aumento na degradação da lignina, os resultados obtidos no tratamento combinado foram de 60% de degradação da lignina, ante a 1,8% de degradação do tratamento usando apenas a reação sonoquímica e 49,9% de degradação utilizando apenas a reação de Fenton.

Já a combinação da cavitação com o método de ozonólise segue o mesmo princípio do aumento da liberação de radicais hidroxila para a otimização da reação. Esta combinação foi alvo do trabalho de Perrone et al. (2016), no qual os autores atingiram uma eficiência de 94% na conversão da celulose disponível a partir de bagaço de cana-de-açúcar, o que evidencia a eficiência desta combinação para o pré-tratamento.

7 CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

7.1 CONCLUSÃO

Devido a grande disponibilidade e subutilização da biomassa lignocelulósica o estudo de seu pré-tratamento é de grande interesse, uma vez que esta é a etapa mais crítica para viabilizar comercialmente o refino desse material e possibilitar a produção de subprodutos de grande valor agregado, notadamente biocombustíveis como o etanol, além de inúmeros outros compostos interessantes como resinas, lubrificantes, emulsificantes e estabilizantes.

Nesse cenário os pré-tratamentos por cavitação hidrodinâmica e ultrassônica são tecnologias recentes que tem sido alvos de inúmeros estudos e que tem obtido bons resultados em escala laboratorial. Ambos os métodos de cavitação apresentam vantagens importantes em relação aos pré-tratamentos convencionais, como alcalino, AFEX, ácido e organosolv, por não utilizarem compostos químicos agressivos ou quando associados aos pré-tratamentos químicos diminuírem a quantidade necessária destes produtos. Dessa forma estes processos são ecologicamente mais sustentáveis e além da diminuição de reagentes químicos a associação entre a cavitação e outros métodos apresenta resultados relevantes principalmente na diminuição do tempo de tratamento.

Contudo ainda existem entraves para aplicar a tecnologia a níveis industriais. Os problemas associados a tecnologia de cavitação ultrassônica residem principalmente no fato de o efeito das sondas e a transdutores serem limitados a pequenas distâncias do equipamento, o que dificulta a aplicação da cavitação de forma uniforme a volumes maiores. Já os desafios da cavitação hidrodinâmica incluem atingir uma eficiência energética viável para as aplicações de grande escala, além de serem necessários mais estudos para a definição de padrões geométricos ótimos tanto das placas de orifício quanto dos tubos de Venturi.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se que sejam investigados os seguintes temas:

- Estudo da dinâmica das bolhas, parâmetros físicos e geométricos que afetam o fenômeno da cavitação.

- Comparação experimental entre os fenômenos da cavitação hidrodinâmica e ultrassônica.
- Desenvolvimento de processos de fluxo contínuo de pré-tratamento baseado na cavitação hidrodinâmica e ultrassônica.
- Estudo dos parâmetros tecnológicos de reatores de cavitação ultrassônica de múltiplos transdutores: disposição geométrica, eficiência energética e frequência ótima.
- Avaliação do efeito combinado da cavitação hidrodinâmica e ultrassônica com pré-tratamentos químicos ácidos e alcalinos.
- Desenvolvimento e otimização da tecnologia da cavitação hidrodinâmica e ultrassônica para aplicação em escalas industriais.

REFERÊNCIAS

ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: environmental science and engineering applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Raleigh, v. 40, n. 22, p. 4681-4715, out. 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ie010096l>. Acesso em: 03 ago. 2020.

AGBOR, V. B. *et al.* Biomass pretreatment: fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, Manitoba, v. 29, n. 6, p. 675-685, nov. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>. Acesso em: 11 out. 2020.

ALVIRA, P. *et al.* Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresource Technology**, Madri, v. 101, n. 13, p. 4851-4861, jul. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.093>. Acesso em: 5 set. 2020.

ASHRAFIZADEH, S. M.; GHASSEMI, H. Experimental and numerical investigation on the performance of small-sized cavitating venturis. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 42, p. 6-15, abr. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2014.12.007>. Acesso em: 16 set. 2020.

ATALLA, R. H. *et al.* Hemicelluloses as structure regulators in the aggregation of native cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, Madison, v. 15, n. 2, p. 109-112, abr. 1993. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0141-8130\(93\)90007-9](http://dx.doi.org/10.1016/0141-8130(93)90007-9). Acesso em: 12 nov. 2020.

BADVE, M. P. *et al.* Hydrodynamic cavitation as a novel approach for delignification of wheat straw for paper manufacturing. **Ultrasonics Sonochemistry**, Mumbai, v. 21, n. 1, p. 162-168, jan. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.006>. Acesso em: 08 set. 2020.

BALASUNDARAM, B.; HARRISON, S. T. L. Optimising orifice geometry for selective release of periplasmic products during cell disruption by hydrodynamic cavitation. **Biochemical Engineering Journal**, Cidade do cabo, v. 54, n. 3, p. 207-209, maio 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2011.03.002>. Acesso em: 22 ago. 2020.

BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**, Trebizonda, v. 34, n. 5, p. 551-573, out. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2007.11.001>. Acesso em: 24 nov. 2020.

BASHIR, T. A. *et al.* The CFD driven optimisation of a modified venturi for cavitation activity. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Mumbai, v. 89, n. 6, p. 1366-

1375, 17 mar. 2011. Wiley. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.20500>. Acesso em: 06 ago. 2020.

BERTOLDI, D.; DALLALBA, C. C.; BARBOSA, J. R. Experimental investigation of two-phase flashing flows of a binary mixture of infinite relative volatility in a Venturi tube. **Experimental Thermal and Fluid Science**, Florianópolis, v. 64, p. 152-163, jun. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2015.02.011>. Acesso em: 12 nov. 2020.

BHATIA, S.C. Energy resources and their utilization. **Advanced Renewable Energy Systems**, Nova Iorque p. 1-31, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-1-78242-269-3.50001-2>. Acesso em: 05 set. 2020.

BIMESTRE, T. A. *et al.* Theoretical modeling and experimental validation of hydrodynamic cavitation reactor with a Venturi tube for sugarcane bagasse pretreatment. **Bioresource Technology**, Guaratinguetá, v. 311, p. 123540-123540, set. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123540>. Acesso em: 12 ago. 2020.

CANTU, D. *et al.* Strangers in the matrix: plant cell walls and pathogen susceptibility. **Trends in Plant Science**, Davis, v. 13, n. 11, p. 610-617, nov. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tplants.2008.09.002>. Acesso em: 09 out. 2020.

CARA, C. *et al.* Enhanced enzymatic hydrolysis of olive tree wood by steam explosion and alkaline peroxide delignification. **Process Biochemistry**, Jaén, v. 41, n. 2, p. 423-429, fev. 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2005.07.007>. Acesso em: 06 set. 2020.

CARDONA, C.A.; QUINTERO, J.A.; PAZ, I.C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: status and perspectives. **Bioresource Technology**, Manizales, v. 101, n. 13, p. 4754-4766, jul. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.097>. Acesso em: 14 set. 2020.

CASTRO, M. D. L.; PRIEGO-CAPOTE, F. Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization). **Ultrasonics Sonochemistry**, Córdoba, v. 14, n. 6, p. 717-724, set. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.12.004>. Acesso em: 02 nov. 2020.

CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; MEIRELES, C. S. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. **Carbohydrate Polymers**, Uberlandia, v. 69, n. 3, p. 579-582, jun. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.01.010>. Acesso em: 05 set. 2020.

CGEE. **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Disponível em: <https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/LivroQuimicaVerde9560>. Acesso em: 03 dez. 2020.

CHANG, V. S.; HOLTZAPPLE, M. T. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Austin, v. 84-86, n. 1-9, p. 5-38, 2000. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1385/abab:84-86:1-9:5>. Acesso em: 07 set. 2020.

CHEN, H. Chemical composition and structure of natural lignocellulose. **Biotechnology of Lignocellulose**, Pequim, p. 25-71, 2014. Springer Netherlands. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-6898-7_2. Acesso em: 15 out. 2020.

CHIARAMONTI, D. *et al.* Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method. **Biomass and Bioenergy**, Florença, v. 46, p. 25-35, nov. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.04.020>. Acesso em: 05 set. 2020.

DULAR, M. *et al.* Relationship between cavitation structures and cavitation damage. **Wear**, Darmestádio, v. 257, n. 11, p. 1176-1184, dez. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2004.08.004>. Acesso em: 02 ago. 2020.

EREC - European Renewable Energy Council. **Renewable energy consumption**. Disponível em: <https://www.erec.org/Statistics/View-Data-by-Topic/Renewable-Energy-Balances/Final-Renewable-Energy-Consumption>. Acesso em: 12 set. 2020.

FAN, L. T.; LEE, Y. H.; GHARPURAY, M. M. The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis. **Advances in Biochemical Engineering/biotechnology**, Pequim, p. 157-187, 1982. Springer Berlin Heidelberg. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/3540116982_4. Acesso em: 09 out. 2020.

FENGEL D.; WEGENER G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. 2. ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. p. 98.

FÍSICA DA CAVITAÇÃO. **Hydrocavit**, 2020. Disponível em: <https://hydrocavit.com/PT/hidrocaavitacao.php>. Acesso em: 11 dez. 2020.

GOGATE, P.; TAYAL, R. K.; PANDIT, A. Cavitation: a technology on the horizon. **Current Science**, v. 91, p. 35-46, 2006.

GOGATE, P. R.; BHOSALE, G. S. Comparison of effectiveness of acoustic and hydrodynamic cavitation in combined treatment schemes for degradation of dye wastewaters. **Chemical Engineering and Processing: process intensification**, Mumbai, v. 71, p. 59-69, set. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2013.03.001>. Acesso em: 15 ago. 2020.

GOGATE, P. R.; KABADI, A. M. A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. **Biochemical Engineering Journal**, Mumbai, v. 44, n. 1, p. 60-72, abr. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2008.10.006>. Acesso em: 06 set. 2020.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Hydrodynamic cavitation reactors: state of the art review. **Reviews in Chemical Engineering**, Mumbai, v. 17, n. 1, p. 1-85, jan. 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1515/revce.2001.17.1.1>. Acesso em: 14 ago. 2020.

GOGATE, P. R.; WILHELM, A. M.; PANDIT, A. B. Some aspects of the design of sonochemical reactors. **Ultrasonics Sonochemistry**, Mumbai, v. 10, n. 6, p. 325-330, out. 2003. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s1350-4177\(03\)00103-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1350-4177(03)00103-2). Acesso em: 07 out. 2020.

GOODWIN, T. J. Scale-up considerations in sonochemistry. *In*: MASON, T. J. **Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry**. London: Cambridge, 1990. cap. 11, p. 138-151.

HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short- middle- and longterm. **Biomass and Bioenergy**, Utrecht, v. 28, n. 4, p. 384-410, abr. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.09.002>. Acesso em: 07 set. 2020.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Dublin, v. 262, p. 310-318, ago. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099>. Acesso em: 07 nov. 2020.

HENDRIKS, A.T.W.M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Wageningen, v. 100, n. 1, p. 10-18, jan. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.027>. Acesso em: 02 ago. 2020.

HILARES, R. T. *et al.* Hydrodynamic cavitation as a strategy to enhance the efficiency of lignocellulosic biomass pretreatment. **Critical Reviews in Biotechnology**, Lorena, v. 38, n. 4,

p. 483-493, 12 dez. 2017. Informa UK Limited. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1080/07388551.2017.1369932>. Acesso em: 03 ago. 2020.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola – LSPA**. Disponível em:
<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?=&t=series-historicas>. Acesso em: 11 jan 2021.

JEFFRIES, T. W. Biodegradation of lignin-carbohydrate complexes. **Biodegradation**, Madison, v. 1, n. 2-3, p. 163-176, 1990. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/bf00058834>. Acesso em: 22 set. 2020.

KADAM, K.L; FORREST, L. H; JACOBSON, W. A. Rice straw as a lignocellulosic resource: collection, processing, transportation, and environmental aspects. **Biomass and Bioenergy**, Rancho cordova, v. 18, n. 5, p. 369-389, maio 2000. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0961-9534\(00\)00005-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0961-9534(00)00005-2). Acesso em: 14 set. 2020.

KAMM, B. *et al.* Lignocellulose-based chemical products and product family trees. **Biorefineries: Industrial Processes and Products**, p. 97-149, 2006. Wiley-VCH Verlag GmbH. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527619849.ch20>. Acesso em: 17 out. 2020.

KIM, I. *et al.* Hydrodynamic cavitation as a novel pretreatment approach for bioethanol production from reed. **Bioresource Technology**, Taejon, v. 192, p. 335-339, set. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.038>. Acesso em: 02 nov. 2020.

KIM, K. H.; HONG, J.; Supercritical CO₂ pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis. **Bioresource Technology**, Irvine, v. 77, n. 2, p. 139-144, abr. 2001. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(00\)00147-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(00)00147-4). Acesso em: 04 set. 2020.

KLINKE, H. B. *et al.* Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw. **Bioresource Technology**, Lyngby, v. 82, n. 1, p. 15-26, mar. 2002. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00152-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00152-3). Acesso em: 13 set. 2020.

KUMAR, P. *et al.* Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Mumbai, v. 48, n. 8, p. 3713-3729, 15 abr. 2009. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ie801542g>. Acesso em: 21 out. 2020.

KUMARI, D.; SINGH, R. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Agra, v. 90, p. 877-891, jul. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.111>. Acesso em: 16 ago. 2020.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. **The Scientific World Journal**, Kuala Lumpur, v. 2014, p. 1-20, 2014. Hindawi Limited. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/631013>. Acesso em: 12 nov. 2020.

LEONELLI, C.; MASON, T. J. Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry. **Chemical Engineering and Processing: process intensification**, Modena, v. 49, n. 9, p. 885-900, set. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2010.05.006>. Acesso em: 09 set. 2020.

LI, M. *et al.* Study of Venturi tube geometry on the hydrodynamic cavitation for the generation of microbubbles. **Minerals Engineering**, Edmonton, v. 132, p. 268-274, mar. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.001>. Acesso em: 17 nov. 2020.

LOHSE, D. Inside a micro-reactor. **Nature**, v. 418, n. 6896, p. 381-383, jul. 2002. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/418381b>. Acesso em: 08 set. 2020.

LUO, J.; NIU, Z. Jet and shock wave from collapse of two cavitation bubbles. **Scientific Reports**, Pequim, v. 9, n. 1, p. 1352-1352, 4 fev. 2019. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-37868-x>. Acesso em: 05 set. 2020.

MADISON, M. J. *et al.* Mechanical pretreatment of biomass: part I: acoustic and hydrodynamic cavitation. **Biomass and Bioenergy**, Houston, v. 98, p. 135-141, mar. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.007>. Acesso em: 18 ago. 2020.

MANZANO, J. *et al.* Geometry and head loss in Venturi injectors through computational fluid dynamics. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 36, n. 3, p. 482-491, jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-eng.agric.v36n3p482-491/2016>. Acesso em: 05 nov. 2020.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Fontes de energia renováveis representam 83% da matriz elétrica brasileira**. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2020/01/fontes-de-energia-renovaveis-representam-83-da-matriz-eletrica-brasileira>. Acesso em: 18 jan. 2021.

MOHOLKAR, V. S.; KUMAR, P. S.; PANDIT, A. B. Hydrodynamic cavitation for sonochemical effects. **Ultrasonics Sonochemistry**, Mumbai, v. 6, n. 1-2, p. 53-65, mar. 1999. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s1350-4177\(98\)00030-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1350-4177(98)00030-3). Acesso em: 08 set. 2020.

MOHOLKAR, V. S.; PANDIT, A. B. Bubble behavior in hydrodynamic cavitation: effect of turbulence. **Aiche Journal**, Mumbai, v. 43, n. 6, p. 1641-1648, jun. 1997. Wiley. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690430628>. Acesso em: 23 ago. 2020.

MONICA E. K.; GELLERSTEDT G.; HENRIKSSON G. **Pulp and paper chemistry and technology**. Berlin: Walter de Gruyter, 2009.

MOOD, S. H. *et al.* Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Teerão, v. 27, p. 77-93, nov. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.033>. Acesso em: 10 nov. 2020.

NINOMIYA, K. *et al.* Fenton reaction for enhanced OH radical generation and its application to lignin degradation. **Ultrasonics Sonochemistry**, Kanazawa, v. 20, n. 4, p. 1092-1097, jul. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.01.007>. Acesso em: 05 set. 2020.

PATELLA, R. F.; REBOUD, J.; ARCHER, A. Cavitation damage measurement by 3D laser profilometry. **Wear**, Grenoble, v. 246, n. 1-2, p. 59-67, nov. 2000. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648\(00\)00446-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648(00)00446-4). Acesso em: 10 set. 2020.

PENG, F. *et al.* Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. **Biotechnology Advances**, Benijing, v. 30, n. 4, p. 879-903, jul. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.018>. Acesso em: 12 ago. 2020.

PERRONE, O. M. *et al.* Ozonolysis combined with ultrasound as a pretreatment of sugarcane bagasse: effect on the enzymatic saccharification and the physical and chemical characteristics of the substrate. **Bioresource Technology**, São Jose do Rio Preto, v. 218, p. 69-76, out. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.072>. Acesso em: 05 set. 2020.

PETKOVSEK, M.; HOCEVAR, M.; DULAR, M. Visualization and measurements of shock waves in cavitating flow. **Experimental Thermal and Fluid Science**, Ljubljana, v. 119, p. 110215-110215, nov. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2020.110215>. Acesso em: 02 ago. 2020.

PIELHOP, T. *et al.* Steam explosion pretreatment of softwood: the effect of the explosive decompression on enzymatic digestibility. **Biotechnology for Biofuels**, Zurique, v. 9, p. 152-160, 2016.

POKHREL, N.; VABBINA, PHANI K.; PALA, N. Sonochemistry: science and engineering. **Ultrasonics Sonochemistry**, Miami, v. 29, p. 104-128, mar. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.07.023>. Acesso em: 15 ago. 2020.

PONNUSAMY, V. K. *et al.* A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. **Bioresource Technology**, Taiwan, v. 271, p. 462-472, jan. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.070>. Acesso em: 04 out. 2020.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. microbial enzyme production using lignocellulosic food industry wastes as feedstock: a review. **Bioengineering**, Dublin, v. 3, n. 4, p. 30-31, 16 nov. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/bioengineering3040030>. Acesso em: 18 out. 2020

REHMAN M. S. *et al.* Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. **Energy, Education, Science and Technology**, Islamabade, v. 30, p. 1391-1410, 2013.

SÁNCHEZ, Ó. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, Caldas, v. 99, n. 13, p. 5270-5295, set. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.013>. Acesso em: 11 set. 2020.

SANTOS, F. A. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000500025>. Acesso em: 23 set. 2020.

SARKAR, N. *et al.* Bioethanol production from agricultural wastes: an overview. **Renewable Energy**, West Bengal, v. 37, n. 1, p. 19-27, jan. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.045>. Acesso em: 23 set. 2020.

SARKAR, N. *et al.* Bioethanol production from agricultural wastes: an overview. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 19-27, jan. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.045>. Acesso em: 17 nov. 2020.

SHARMA, A. *et al.* Modeling of hydrodynamic cavitation reactors based on orifice plates considering hydrodynamics and chemical reactions occurring in bubble. **Chemical**

Engineering Journal, Mumbai, v. 143, n. 1-3, p. 201-209, set. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.005>. Acesso em: 09 dez. 2020.

SILVA, A. S. **Woody biomass pretreatments for ethanol production**. Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass – Techniques, Applications and Commercialization. Rio de Janeiro: InTech, 2013. v.1, cap. 3, p. 47.

SILVA, V. F. N. Fermentation of cellulosic hydrolysates obtained by enzymatic saccharification of sugarcane bagasse pretreated by hydrothermal processing. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 38, n. 7, p. 809-817, 26 ago. 2010. Oxford University Press (OUP). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10295-010-0815-5>. Acesso em: 05 set. 2020.

SIMPSON, A.; RANADE, V. V. Modelling of hydrodynamic cavitation with orifice: influence of different orifice designs. **Chemical Engineering Research and Design**, Belfast, v. 136, p. 698-711, ago. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2018.06.014>. Acesso em: 02 ago. 2020.

SOCCOL, C. R. *et al.* Lignocellulosic bioethanol: current status and future perspectives. **Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels**, p. 331-354, 2019. Elsevier. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-816856-1.00014-2>. Acesso em: 06 set. 2020.

SOUSA, L. C. *et al.* ‘Cradle-to-grave’ assessment of existing lignocellulose pretreatment technologies. **Current Opinion in Biotechnology**, Trenton, v. 20, n. 3, p. 339-347, jun. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2009.05.003>. Acesso em: 08 set. 2020.

STELTE, W. *et al.* Thermal transitions of the amorphous polymers in wheat straw. **Industrial Crops and Products**, Roskilde, v. 34, n. 1, p. 1053-1056, jul. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.03.014>. Acesso em: 28 ago. 2020.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, Raleigh, v. 83, n. 1, p. 1-11, maio 2002. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00212-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00212-7). Acesso em: 03 set. 2020.

SUPPONEN, O. **Collapse phenomena of deformed cavitation bubbles**. 2017. Tese (Doutorado em Mecânica) – Laboratório de Máquinas Hidráulicas, Escola Politécnica Federal de Lausana, Lausanne, 2017.

SUPPONEN, O. *et al.* Scaling laws for jets of single cavitation bubbles. **Journal of Fluid Mechanics**, Cambridge, v. 802, p. 263-293, 3 ago. 2016. Cambridge University Press (CUP). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1017/jfm.2016.463>. Acesso em: nov. 2020.

SUSLICK, K. S. *et al.* Acoustic cavitation and its chemical consequences. **Philosophical Transactions of The Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 357, n. 1751, p. 335-353, 15 fev. 1999. The Royal Society. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1999.0330>. Acesso em: 19 set. 2020.

TANG, S. Y.; SIVAKUMAR, M. A novel and facile liquid whistle hydrodynamic cavitation reactor to produce submicron multiple emulsions. **Aiche Journal**, Semenyih, v. 59, n. 1, p. 155-167, 10 abr. 2012. Wiley. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.13800>. Acesso em: 15 out. 2020.

US DOE. **Biofuels primer placemat**: from biomass to cellulosic ethanol and understanding biomass: plant cell walls. US Department of Energy Office of Science. 2007. Disponível em: <https://public.ornl.gov/site/gallery/gallery.cfm>. Acesso em: 15 nov. 2020.

WILDERER, P. A. Global crises challenge environmental science and biotechnology. **Reviews in Environmental Science and Bio/technology**, Schliersee, v. 8, n. 4, p. 291-294, 16 out. 2009. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-009-9173-z>. Acesso em: 09 ago. 2020.

WYMAN, C. E. *et al.* Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, Hanover, v. 96, n. 18, p. 1959-1966, dez. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.010>. Acesso em: 14 set. 2020.

XI, Y. L. *et al.* Ultrasonic pretreatment and acid hydrolysis of sugarcane bagasse for succinic acid production using *Actinobacillus succinogenes*. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, Nanjing, v. 36, n. 11, p. 1779-1785, 7 maio 2013. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00449-013-0953-z>. Acesso em: 18 out. 2020.

ZHAO, X. *et al.* Nitrogen runoff dominates water nitrogen pollution from rice-wheat rotation in the Taihu Lake region of China. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Hefei, v. 156, p. 1-11, ago. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2012.04.024>. Acesso em: 13 out. 2020.

ZHENG, Y. *et al.* Supercritical carbon dioxide explosion as a pretreatment for cellulose hydrolysis. **Biotechnology Letters**, West Lafayette, v. 17, n. 8, p. 845-850, ago. 1995.

Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00129015>. Acesso em: 01 ago. 2020.

ZHONG, C.; JIA, H.; WEI, P. Enhanced saccharification of wheat straw with the application of ultrasonic-assisted quaternary ammonium hydroxide pretreatment. **Process Biochemistry**, Nanjing, v. 53, p. 180-187, fev. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2016.11.004>. Acesso em: 23 set. 2020.