

SÂMIQUE KYENE DE CARVALHO ARAÚJO CAMARGO

Produção de bioetanol via hidrólise ácida de *Eucalyptus urograndis* utilizando os conceitos de uma biorrefinaria: abordagem teórico experimental

Guaratinguetá - SP

2020

Sâmique Kyene de Carvalho Araújo Camargo

Produção de bioetanol via hidrólise ácida de *Eucalyptus urograndis* utilizando os conceitos de uma biorrefinaria: abordagem teórico experimental

Defesa apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof Dr Gustavo Ventorim

Coorientadores: Prof^ª. Dr^ª. Cristiane Inácio de Campos e Prof Dr. Augusto Batagin Neto

Guaratinguetá - SP

2020

C173p	Camargo, Sâmique Kyene Carvalho Araújo Produção de bioetanol via hidrólise ácida de eucalyptus urograndis utilizando os conceitos de uma biorrefinaria: abordagem teórico experimental / Sâmique Kyene Carvalho Araújo Camargo – Guaratinguetá, 2021 127 f. : il. Bibliografia: f. 114-124 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021. Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim Coorientadores: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto Cristiane Inácio de Campos 1. Etanol. 2. Celulose. 3. Fontes alternativas de energia. I. Título. CDU 620.91(043)
-------	--

Luciana Máximo

Bibliotecária-CRB-8/3595

SAMIQUE KYENE DE CARVALHO ARAUJO CAMARGO

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTORA EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Profa. Dra. Ivonete Avila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. GUSTAVO VENTORIM

Orientador / UNESP/Itapeva
participou por videoconferência



PROF. DR. JOSÉ CLÁUDIO CARASCHI

UNESP/Itapeva
participou por videoconferência



PROFA. DRA. DANIELLE GOVEIA

UNESP/Itapeva
participou por videoconferência



PROF. DR. ANTONIO CARLOS DE FRANCISCO

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
participou por videoconferência



PROF. DR. SERGIO MAZUREK TEBCHERANI

Universidade Estadual de Ponta Grossa
participou por videoconferência

Junho de 2021

DADOS CURRICULARES

SÂMIQUE KYENE DE CARVALHO ARAÚJO CAMARGO

NASCIMENTO 21.09.1992 – Itapeva/SP

FILIAÇÃO Nilton Célio de Araújo
 Claudinéia Rodrigues de Carvalho Araújo

2008/2009 Técnico Industrial Madeireiro – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza

2010/2014 Curso de graduação em Engenharia Industrial Madeireira – Universidade Estadual Paulista – Campus Experimental de Itapeva.

2015/2017 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

2017/2021 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Dedico este trabalho
de modo especial, à Deus e à minha família

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, fonte de vida, graça e luz. Agradeço pela minha vida e pela minha família.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Gustavo Ventrone* que sempre me incentivou. Esse trabalho é resultado da sua orientação, dedicação e auxílio.

Aos meus coorientadores, *Prof. Dr. Augusto Batagin Neto e Profa. Dr. Cristiane Inácio de Campos* que auxiliaram na pesquisa com muita dedicação.

Aos meus pais *Nilton e Claudinéia*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

Ao meu esposo Bruno pela compreensão e incentivo, me auxiliando em todos os momentos.

Ao meu filho Bernardo, minha motivação para continuar firme, com todo seu amor tornou os meus dias mais leves e alegres.

Às minhas irmãs: *Sâmella, Cristiane e Camilla* que sempre me incentivaram.

Às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá e da Unesp de Itapeva pela dedicação e alegria no atendimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

“Porque o Senhor dá a sabedoria, e da sua boca
vem o conhecimento e, o entendimento”

Provérbios 2:6

RESUMO

Os combustíveis fósseis, além de serem recursos limitados na natureza, aumentam os níveis de dióxido de carbono e outros gases causadores do efeito estufa na atmosfera, neste aspecto os biocombustíveis surgem como uma alternativa sustentável. A produção de bioetanol a partir de materiais de origem renovável é uma proposta importante para o desenvolvimento econômico do país e desafia pesquisadores a buscar tecnologias mais eficientes que viabilizem esse processo. O objetivo deste trabalho foi otimizar o estágio de hidrólise ácida durante a produção do bioetanol a partir da madeira. Para obtenção do bioetanol foi necessário a hidrólise da celulose em monômeros de glicose, portanto, seguem as etapas para separação da matriz de celulose e lignina interligadas pelas hemiceluloses: pré-tratamento ácido para remoção das hemiceluloses, seguida de tratamento alcalino para remoção da lignina e, por fim a hidrólise ácida das ligações glicosídicas do tipo β -(1 $\rightarrow$ 4) entre os carbonos C1-C4 da celulose liberando os monômeros de β -D-glicose a serem fermentados em bioetanol. Com o intuito de avaliar a reatividade das estruturas presentes no processo foi também realizado o cálculo de estrutura eletrônica IFCA (Índice de Fukui condensados aos átomos) partindo de modelos pré definidos para simulação, visando verificar também sua interação com os reagentes utilizados. Também foi necessária uma abordagem PCM (*Polarizable Continuum Model*) para avaliar a influência do solvente na reatividade das estruturas. Com os cálculos de IFCA pode-se comprovar que a parte amorfa da celulose tem maior susceptibilidade no pré-tratamento e na hidrólise ácida e, que os monômeros de glicose presentes na etapa de hidrólise podem sofrer oxidação e, causar a formação de hidroximetilfurfural (HMF), ácido acético, ácido fórmico e ácido levulínico. Também foi observada a mesma reatividade elucidada na literatura com relação às hidroxilas do C2, C3 e C6 e hidrólise por despolimerização do grupo terminal, no entanto, quando se realiza o cálculo de interação entre orbitais das estruturas com os reagentes do processo nota-se que não há interação, ou seja, a hidrólise, pode estar relacionada a outro tipo de interação que não a maciez química. Com isso, foi necessário verificar a influência da constante dielétrica na reatividade das estruturas, aumentando ou diminuindo seu valor em relação à da água, nota-se rotações que aumentam a reatividade da estrutura, principalmente no oxigênio da ligação glicosídica β 1 – 4 tanto das extremidades quanto do centro da estrutura, vantagem para o processo de hidrólise ácida. Após as análises experimentais realizadas pode-se observar que na hidrólise ácida o tratamento de 70 mL e 80 mL não diferem estatisticamente com relação à produção de glicose, mas aumentando o volume de ácido sulfúrico para 90 mL, houve um aumento na produção de açúcares fermentescíveis à bioetanol, 63,7%, decrescendo em seguida,

pois o excesso de ácido também causou a degradação dos açúcares em HMF, sendo que no tratamento de 100 mL houve maior produção de HMF e menor produção de glicose e bioetanol. A fermentação se mostrou uma etapa complexa, devido a variabilidade obtida em seus resultados, mas em todas as bateladas de análises de fermentação maior produção de bioetanol foi obtida com o tratamento de 90 mL, também pode-se observar um aumento na produção de ácido acético conforme maior produção de bioetanol nos tratamentos, no entanto, a produção do mesmo através de reações secundárias devem ser evitadas, pois os açúcares que poderiam ser convertidas em bioetanol estão sendo consumidos na produção de ácido acético, e isto ocorreu devido a fatores externos que causaram a oxigenação durante esta etapa sensível.

PALAVRAS-CHAVE: Bioetanol de segunda geração. Celulose da madeira. Polpação soda. Modelagem molecular.

ABSTRACT

Fossil fuels, in addition to being limited resources in nature, increase the levels of carbon dioxide and other gases that cause the greenhouse effect in the atmosphere, in this respect biofuels appear as a sustainable alternative. The production of bioethanol from materials of renewable origin is an important proposal for the country's economic development and challenges researchers to seek more efficient technologies that make this process feasible. The objective of this work was to optimize the acid hydrolysis stage during the production of bioethanol from wood. To obtain ethanol, it was necessary to separate the glucose monomers from the wood cellulose chain, therefore, follow the steps for separating the cellulose matrix and hemicelluloses interconnected by lignin: acid pre-treatment to remove the hemicelluloses, followed by alkaline treatment for removal of lignin and, finally, acid hydrolysis separating glucose monomers from cellulose to be fermented in bioethanol. In order to evaluate the reactivity of the structures present in the process, the calculation of the IFCA electronic structure (Fukui index condensed to atoms) was also carried out, starting from predefined models for simulation, in order to also verify their interaction with the reagents used. A PCM (Polarizable Continuum Model) approach was also needed to assess the influence of the solvent on the reactivity of the structures. With the IFCA calculations, it is possible to verify that the amorphous part of the cellulose is more susceptible in the pre-treatment and in the acid hydrolysis and that the glucose monomers present in the hydrolysis stage can suffer degradation and cause the formation of HMF, acetic acid, formic acid and levulinic acid. The same reactivity elucidated in the literature was also observed in relation to the hydroxyls of C2, C3 and C6 and hydrolysis by depolymerization of the terminal group, however, when calculating the interaction between the orbitals of the structures with the process reagents, it is noted that there is no interaction, that is, hydrolysis, may be related to another type of interaction other than chemical softness. With that, it was necessary to verify the influence of the dielectric constant on the reactivity of the structures, increasing or decreasing its value in relation to that of water, it is possible to notice rotations that increase the reactivity of the structure, mainly in the β 1-4 bond both at the ends and at the center structure, advantage for the hydrolysis process. After the experimental analyzes carried out, it can be seen that in acid hydrolysis, the treatment of 70mL and 80mL does not differ statistically with respect to glucose production, but increasing the volume of sulfuric acid to 90mL, there was an increase in the production of bioethanol fermentable sugars, 63.7%, then decreasing, since the excess of acid also caused the degradation of sugars in HMF, and in the treatment of 100mL there was greater production of HMF and less

production of glucose and bioethanol. Fermentation proved to be a complex step, due to the variability obtained in its results, but in all batches of fermentation analyzes greater bioethanol production was obtained with the 90mL treatment, an increase in acetic acid production can also be observed as greater bioethanol production in the treatments, however, the production of it through secondary reactions should be avoided, because the sugars that could be converted into bioethanol are being consumed in the production of acetic acid, and this occurred due to external factors that caused the oxygenation during this sensitive stage.

KEYWORDS: Second generation bioethanol. Wood pulp. Pulping soda. Molecular modeling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Produção de açúcar e bioetanol a partir da cana	20
Figura 2-Produção de bioetanol.....	20
Figura 3-Comparação da produtividade florestal de fibra longa e de fibra curta do Brasil e outros países em 2018 (m ³ /ha.ano).....	25
Figura 4- Plantio de <i>Pinus</i> e <i>Eucalyptus</i> nas regiões do Brasil	26
Figura 5-Comparação entre refinaria e biorrefinaria.....	28
Figura 6- Etapas para conversão de materiais lignocelulósicos	31
Figura 7-Polpação soda	37
Figura 8-Processo soda modificado.....	37
Figura 9- Hidrólise da celulose.....	41
Figura 10- Inibidores da fermentação: (a) furfural; (b) ácido levunílico; (c) ácido acético; (d) ácido fórmico; (e) 5- hidroximetilfurfural	45
Figura 11-Bioprodutos a partir de materiais lignocelulósicos.....	47
Figura 12-Estrutura da celulose.....	48
Figura 13- Fórmula estrutural do Bioetanol	49
Figura 14-Expectativa de produção de Biocombustíveis em 2020	50
Figura 15-Grupos Fenólicos da lignina	52
Figura 16- Componentes extraídos da lignina.....	53
Figura 17- Procedimentos para buscas e seleção de artigos.....	56
Figura 18 -Mapa de co-ocorrência de termos.....	57
Figura 19-Fluxograma dos processos de conversão	64
Figura 20- Folhas de polpa celulósica trituradas	68
Figura 21-(a) Diluição da polpa com ácido 72%; (b) polpa homogeneizada.....	69
Figura 22-Adição de água deionizada à reação	69
Figura 23- Separação do hidrolizado.....	70
Figura 24- Fermentação.....	71
Figura 25- Reatividade da celulose (decâmero)	75
Figura 26-Reatividade da celulose (tetrâmero)	76
Figura 27- Reatividade do dímero de glicose.....	77
Figura 28- Reatividade da glicose	78
Figura 29-Interação entre os orbitais das estruturas	79
Figura 30- Influência da constante dielétrica	81

Figura 31- Gráfico das composições	91
Figura 32- Correlação linear entre dosagem de ácido sulfúrico e produção de glicose.	97
Figura 33- Regressão polinomial do terceiro grau.	98
Figura 34- Teor dos componentes do hidrolisado de acordo com o tratamento.....	100
Figura 35 -Gráfico do teor dos componentes em cada tratamento após a fermentação	104
Figura 36- Rendimentos e produção de bioetanol por batelada	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Composição de eucalipto	27
Tabela 2-Condições do pré-tratamento com ácido.	65
Tabela 3-Condições operacionais da polpação soda.....	67
Tabela 4- Métodos para análise da polpa.....	67
Tabela 5- Valores médios da composição o cavaco e, respectivo, desvio padrão.	83
Tabela 6- Volume de bioetanol e massa de glicose teóricos para 400 g a.s de cavaco	84
Tabela 7- Composição dos cavacos pré-tratados	84
Tabela 8- Comparativo da eficiência do pré-tratamento na remoção das hemiceluloses	85
Tabela 9- Massa de furfural	87
Tabela 10- Comparativo das propriedades de viscosidade, kappa e holocelulose da polpa.....	88
Tabela 11- Valores médios da Composição da Polpa soda e respectivo desvio padrão.	89
Tabela 12- Comparação da eficiência do processo de polpação soda	90
Tabela 13- Análise do hidrolisado	92
Tabela 14- Concentração de glicose com 90 mL de ácido versus literatura.....	93
Tabela 15- Relações em massa dos reagentes e produto da hidrólise	95
Tabela 16- Rendimento da hidrólise (90 mL) vesus literatura	99
Tabela 17- Valores médios obtidos na análise do filtrado e, respetivo, desvio padrão.....	101
Tabela 18 - Valores médios por batelada de Bioetanol e ácido acético	101
Tabela 19- Maior concentração de bioetanol do tratamento de 90 mL versus literatura.....	103
Tabela 20- Rendimentos dos processos e volume de bioetanol produzido	105
Tabela 21- Produtividade de bioetanol	106
Tabela 22-Valores de rendimentos global e da fermentação em vários estudos.....	108

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVO GERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
1.3 JUSTIFICATIVA	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 BIOMASSA.....	22
2.1.1 Madeira de Eucalipto	24
2.2 BIORREFINARIA.....	27
2.2.1 Classificação das Biorrefinarias	30
2.3 PRÉ-TRATAMENTO	32
2.3.1 Polpação soda.....	36
2.4 HIDRÓLISE	38
2.5 FERMENTAÇÃO.....	42
2.5.1 Inibidores da Fermentação	44
2.6 BIOPRODUTOS	45
2.7 CELULOSE.....	47
2.7.1 Bioetanol.....	48
2.8 HEMICELULOSES	51
2.8.1 Produção de furfural	51
2.9 LIGNINA.....	51
2.10 MODELAGEM MOLECULAR	54
3 MATERIAIS E MÉTODO.....	56
3.1 METODOLOGIA DE BUSCA- ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA.....	56
3.2 MODELAGEM MOLECULAR.....	59
3.2.1 Otimização de Geometria	60
3.2.2 Estudo de Reatividade Via Cálculo de Estrutura Eletrônica.	60
3.3 MATERIAS	63
3.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	63
3.4.1 Composição do Cavaco	64
3.4.2 Pré-tratamento Ácido.....	65
3.4.2.1 Análise dos cavacos pré-tratados.....	66

3.4.2.2 Determinação de furfural do licor da pré-hidrólise	66
3.4.3 Polpação soda	67
3.4.3.1 Determinação de Lignina, glicose e xilose da polpa	68
3.4.3.2 Determinação do teor de lignina do licor negro.	68
3.4.4 Hidrólise Ácida	68
3.4.5 Fermentação	70
3.4.6 Rendimento Global	71
3.5 ANÁLISE CLAE	72
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	72
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1 RESULTADOS OBTIDOS COM A MODELAGEM	74
4.2 ANÁLISE DOS CAVACOS	82
4.3 RESULTADOS DO PRÉ-TRATAMENTO	84
4.4 POLPAÇÃO SODA	87
4.5 RESULTADOS DA HIDRÓLISE ÁCIDA E DA FERMENTAÇÃO	91
5 CONCLUSÃO	109
5.1 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	113
REFERÊNCIAS	114
ANEXO A	126
APÊNDICE A: CONDIÇÕES DE ANÁLISE	127
APÊNDICE B: DADOS DA PESQUISA SISTEMÁTICA	128

1 INTRODUÇÃO

Em virtude do avanço tecnológico dos dias atuais, houve um aumento considerável da demanda energética mundial, que ligada ao fato das reservas de combustíveis fósseis serem limitadas, torna relevante um levantamento de potenciais fontes alternativas para alteração da matriz energética mundial para uma energia mais limpa, renovável e sustentável. Pois, as fontes de combustíveis fósseis contribuem para o efeito estufa, devido ao aumento dos níveis de carbono na atmosfera.

Um substituto promissor é o bioetanol, cuja produção a partir do milho e da cana-de-açúcar já está bem difundida, no entanto, a competição com o mercado de alimentos e a sua produção sazonal os limitam de atender as demandas atuais. Em contrapartida muitas pesquisas recentes visualizam a produção do chamado bioetanol de 2ª geração, produzido a partir da biomassa, um recurso renovável, que promove a reciclagem de carbono nos seus processos biológicos e, cujas propriedades químicas são semelhantes ao do bioetanol de 1ª geração.

A madeira em especial, possui alto potencial na produção do bioetanol, pois seu plantio não é sazonal e, sua composição apresenta alto teor de celulose para conversão em glicose fermentescível à etanol. No entanto, visando a ampla aplicação da madeira no conceito de uma biorrefinaria, onde combustíveis, energia e produtos químicos podem ser convertidos como nas refinarias de petróleo, ainda é necessário superar a principal barreira econômica desde processo que é a alta recalcitrância da madeira na conversão em bioetanol.

O bioetanol de 2ª geração é obtido através da separação da biomassa em seus três principais componentes: celulose, hemiceluloses (polioses) e lignina. Em seguida, a celulose é hidrolisada em açúcares que são fermentescíveis em etanol. Neste caso, para remover a lignina e as hemiceluloses são necessários pré-tratamentos. No entanto, para superar as limitações operacionais é necessário um estudo prévio para combinações de pré-tratamentos que preservem as estruturas poliméricas da celulose e aumentem a sua acessibilidade, bem como proporcione a recuperação das hemiceluloses e lignina para produção de químicos de alto valor agregado concomitantes à produção de bioetanol de forma a viabilizar o processo como um todo.

A celulose obtida no processo é então submetida à hidrólise que pode ser ácida ou enzimática para conversão da celulose em seus monômeros de açúcares, posteriormente fermentescíveis em bioetanol, com o máximo de rendimento minimizando assim, a formação de produtos pronevientes da degradação do monômero de açúcar por reações secundárias.

O processo de hidrólise enzimática, além de ser um processo caro é extremamente complicado de se controlar, pois o uso de enzimas requer condições muito específicas para resultar

em bons rendimentos, o que traz à mercê uma lacuna a ser estudada pois métodos que envolvam ácidos trariam resultados mais assertivos, desde que recuperados ao final do processo, pois são prejudiciais ao meio ambiente.

Considerando as abordagens relacionadas aos processos de pré-tratamentos e hidrólise para a conversão da celulose da madeira melhorias significativas nos processos são imperativas, neste contexto, é necessário um estudo que proporcione um conjunto de métodos com foco especial no processo de hidrólise, visando otimizar o processo e aumentar o rendimento da produção de bioetanol em conjunto da coprodução de furfural e lignina comercial, que agregam valor ao processo, favorecendo a integração deste como um todo em âmbito industrial.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo é analisar o efeito da dosagem de ácido na etapa de hidrólise da celulose em glicose visando a produção de bioetanol

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar uma busca dos estudos correlatos a este trabalho, bem como verificar suas contribuições;
- Analisar o rendimento do processo de hidrólise e, do processo de fermentação;
- Verificar a eficiência da hidrólise ácida com a variação da dosagem de ácido através da composição do licor de hidrólise;
- Calcular os índices de reatividade via cálculos de estrutura eletrônica da celulose, parte cristalina com dez unidades de glicose e parte amorfa com quatro unidades, e da celobiose, afim de comparar com base na maciez química das estruturas, sua reatividade frente ao ácido sulfúrico para sua hidrólise em glicose;
- Verificar a competição entre a reatividade da celulose e a reatividade dos monômeros gerados na hidrólise frente ao reagente ácido sulfúrico
- Analisar a interação da celulose e, derivados (dímero e monômero de glicose) em relação aos reagentes utilizados nos pré-tratamentos com base nos índices de reatividade das estruturas.
- Determinar a composição do licor proveniente da fermentação e, verificar a eficiência da produção de etanol a partir do *Eucalyptus urograndis*.

- Verificar o potencial da produção de furfural através da análise do licor rico em hemiceluloses removido da madeira durante o pré-tratamento ácido.
- Determinar o potencial da produção de lignina livre de enxofre através do teor de lignina presente no licor negro.

1.3 JUSTIFICATIVA

O aumento do consumo de etanol nos últimos anos mobiliza o interesse em novas fontes de matérias-primas para produção desse combustível, através da fermentação de açúcares. O novo conceito de bioetanol corresponde à produção de etanol a partir de fontes como biomassas lignocelulósicas, o conhecido etanol de segunda geração. E, a madeira matéria-prima rica em celulose surge como alternativa para produção de etanol, visto que seu teor de celulose é superior aos demais insumos usados neste fim, é um material renovável e não compete com o mercado de alimentos. No entanto, o rendimento da conversão da celulose em glicose livre e, a seguir, em bioetanol ainda pode ser desfavorável. Tornar os rendimentos mais favoráveis, possibilitará o melhor aproveitamento da matéria-prima.

Levando em consideração, principalmente, a necessidade de tornar este processo viável através da coprodução de produtos de alto valor agregado, tais como furfural e lignina comercial dentro do contexto de uma biorrefinaria.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Com o substancial aumento na demanda energética mundial devido à industrialização, vem à tona a incapacidade das reservas limitadas de combustíveis fósseis de reabastecer tais necessidades energéticas (GUEDES et al., 2010). O governo tem estimulado a substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis, não apenas em virtude da volatilidade e do aumento dos preços do petróleo, mas pela perspectiva de esgotamento das reservas mundiais, pelo fato, de serem fontes não-renováveis (SIMS, 2010).

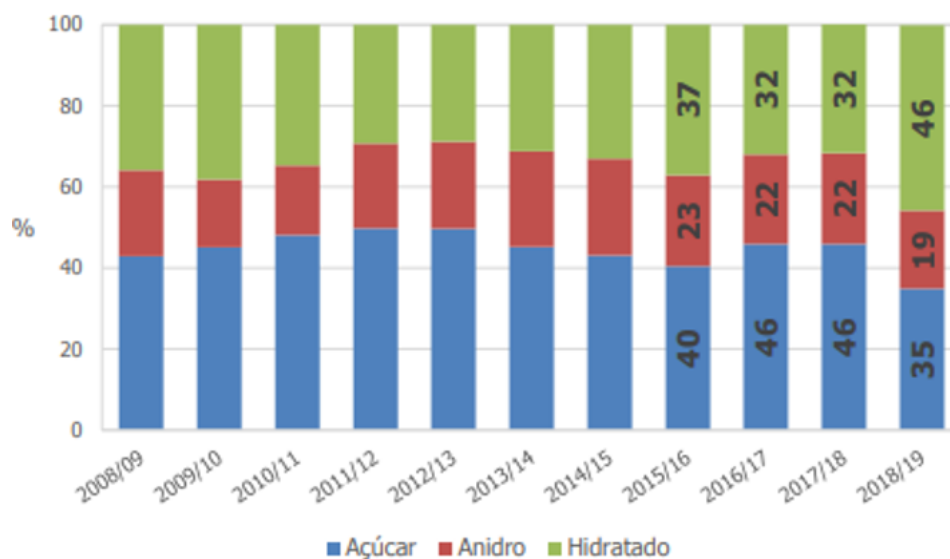
Além disso, os combustíveis fósseis aumentam drasticamente os níveis de carbono, dióxido de carbono (CO_2) e outros gases de efeito estufa que aprisionam o calor em nossa atmosfera (SHEEHAN et al., 2018; BALAT, BALAT, 2009). Diferente do etanol, pois a combustão do etanol, adiciona pouco dióxido de carbono na atmosfera, pois o montante desprendido no processo de combustão é praticamente igual ao absorvido pelas plantas durante seu crescimento, devido ao uso do mesmo no processo de fotossíntese (CLAROS GARCIA; VON SPERLING, 2010).

De acordo com IEA (Agência Internacional de Energia) (2019) a previsão para o aumento das emissões de CO_2 , sem levar em conta contribuições sustentáveis, devido queima de combustíveis fósseis em 2030 seria de 40,2 Gt, volume 40% superior ao registrado em 2007, essa estimativa provocaria um aumento médio de 6°C na temperatura global e a diminuição da qualidade do ar, gerando sérios problemas ambientais e de saúde pública, em especial nos países em desenvolvimento.

Neste cenário, as fontes renováveis de energia surgem como alternativa, pois os combustíveis fósseis podem ser substituídos por combustíveis de biomassa renováveis, biocombustíveis, tais como bioetanol e biodiesel (SARKAR, SAHA, 2018).

A cana-de-açúcar é uma das principais culturas cultivadas, e o Brasil é o maior produtor de cana -de-açúcar no mundo, na safra de 2019/20 foram mais de 642,7 milhões de toneladas colhidas, representando aumento de 3,6% em relação a 2018/19. No entanto, a área colhida ficou em 8,4 milhões de hectares, houve uma redução de 1,7%. Essa redução pode ser explicada pelo fato de que alguns fornecedores tiveram seus contratos encerrados, ou migraram para outras culturas, além de algumas áreas não serem propícias à colheita mecanizada (CONAB, 2020). A produção de álcool e açúcar dependente dos preços relativos e das perspectivas dos dois mercados (Figura 1), cujas dinâmicas são bastante diferenciadas.

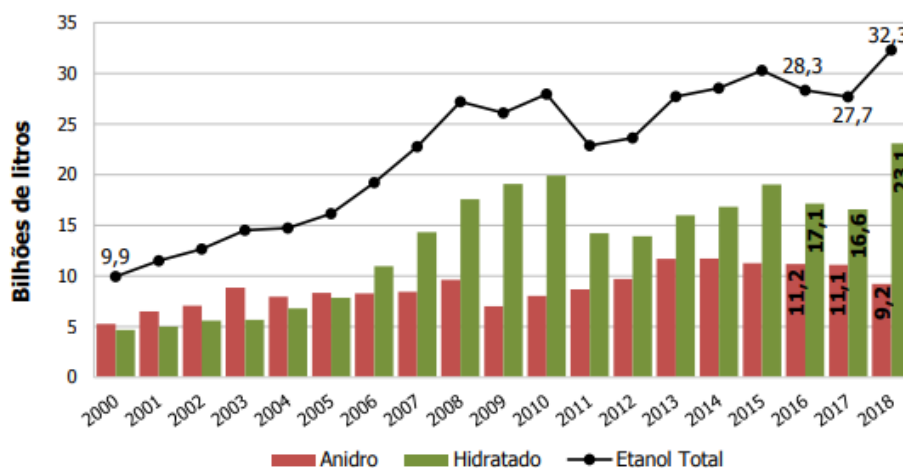
Figura 1-Produção de açúcar e bioetanol a partir da cana



Fonte: Conab (2019a).

A produção brasileira no ano de 2018 gerou 32,3 bilhões de litros de bioetanol (Figura 2), novo recorde histórico, 17% a mais em relação a 2017. Já na produção de açúcar houve queda de 25%, alcançando 28,5 milhões de toneladas, o mesmo patamar observado entre 2005 e 2006. (CONAB, 2019a; MAPA, 2019). A safra 2018/19 teve uma maior destinação à produção de bioetanol, devido à queda nas cotações do açúcar no mercado internacional. Além disso, também está relacionada ao envelhecimento das lavouras de cana-de-açúcar decorrente da baixa taxa de renovação, introdução da colheita mecanizada e problemas financeiros por parte de unidades do setor (CONAB, 2019b).

Figura 2-Produção de bioetanol



Fonte: Mapa (2019).

Na produção do bioetanol a partir da cana-de-açúcar da safra 2019/20 obteve-se 34 bilhões de litros, um aumento de 5,1% sobre a safra anterior. Já o etanol anidro da cana-de-açúcar, que é utilizado na mistura com a gasolina, teve aumento de 8,5%, alcançando 10,1 bilhões de litros. Enquanto que, com relação ao açúcar, a produção foi de 29,8 milhões de toneladas, crescimento de 2,6% em relação ao produzido na safra 2018/19. Determinando a dinâmica do mercado de 65% de produção de bioetanol e, 35% de açúcar (CONAB, 2020).

A safra de cana-de-açúcar de 2020/21, iniciou no dia 1º de abril, com uma perspectiva de muita incerteza. Devido à crise com o avanço da pandemia do coronavírus, a situação atual trouxe pressão sobre os preços de bioetanol e, do açúcar, por conta de uma série de fatores, o que acendeu o sinal de alerta entre usinas, produtores de cana e até do governo, que já deixou evidente sua preocupação com a situação do setor (SALOMÃO, 2020). Mesmo que, de acordo com o diretor técnico da ÚNICA (União da cana-de-açúcar) Rodrigues (2020), antes do ocorrido havia uma expectativa altamente positiva de ser uma boa safra em termos de oferta de cana, devido às condições climáticas favorecendo o desenvolvimento das plantas.

Em 2020, houve também a queda no preço do petróleo no mercado mundial, que resultou na redução da demanda por bioetanol no País. Com isso, visando manter a competitividade, já que o bioetanol é substituto da gasolina foi necessário reduzir o seu preço, entre fevereiro e junho de 2020, o preço médio da gasolina no Brasil acumulou uma queda de 12,9% e do bioetanol 18,3%. Dentro deste cenário, o isolamento social frente a pandemia do coronavírus restringiu ainda mais a demanda pelo combustível renovável devido ao isolamento social (VIDAL, 2020).

Em virtude à situação atual e, de acordo com IEA (2019) com a perspectiva de adoção de políticas públicas voltadas à sustentabilidade energética, com a adoção de metas agressivas de redução de emissões de CO₂, o uso de biomassa para produção de biocombustíveis em 2020 atingiria 172 milhões de toneladas equivalentes de petróleo. Para a agência, a competição com culturas voltadas para alimentação deve restringir o crescimento dos biocombustíveis de primeira geração, o que deve impulsionar o uso da 2ª geração de biocombustíveis, de origem lignocelulósicas. Nesse cenário, a IEA credita todo o crescimento dos biocombustíveis entre 2020 e 2030 a essa fonte. Assim, segundo a agência, o crescimento médio da fonte “biomassa e resíduos” seria de 2,2% a.a. até 2030.

A maior parte dos biocombustíveis hoje são produzidos a partir de produtos alimentícios - milho, cana ou oleaginosas (primeira geração) e, para uma produção sustentável em maior escala é necessário evitar a competição no mercado de alimentos e combustível (WEID, 2009; KOHLHEPP, 2010).

Além disso, a cana-de-açúcar, maior responsável pela produção de álcool de acordo com EPE (Empresa de Pesquisa Energética) (2019) tem uma sazonalidade bem definida, e consequentemente é necessária uma variação no setor incluindo biomassas, como a madeira, por exemplo, visto que o plantio é mais controlável e determinístico, para o aumento da segurança e confiabilidade sistêmica. O uso da madeira é muito promissor, pois é um material abundante e renovável.

Vaz Junior (2011) observa a importância do uso da biomassa para a obtenção de insumos químicos renováveis, sendo necessário estabelecer rotas químicas e métodos viáveis para separação em uma diversidade de produtos.

Investimentos por parte da indústria, têm por objetivo desenvolver bioprodutos inovadores capazes de atender às demandas populacionais futuras (NALI; RIBEIRO; HORA, 2016).

Desta forma, as possibilidades provenientes do desenvolvimento das biorrefinarias apontam para enorme potencial econômico no Brasil que ocupa posição de destaque no agronegócio e na produção de biocombustíveis e, possui uma matriz energética de forte caráter renovável, pois abre-se uma nova fronteira tecnológica e econômica para o agronegócio e para a química, devendo o país estar atento e preparado a participar de forma efetiva, e não de forma secundária ou periférica, pois até então possui grande deficiência tecnológica em setores químicos e afins (ABIQUIM, 2011).

2.1 BIOMASSA

Biomassa é toda a matéria orgânica naturalmente livre de traços de fossilização, totalizando qualquer material íntegro ou em decomposição oriundo de plantas, animais, fungos, líquens, algas e microorganismos (BELLINGHINI, 2012). Estima-se que a produção global de biomassa seja em torno ordem de 146 bilhões de toneladas por ano (DEMIRBAS; DERMIBAS, 2007).

A biomassa, materiais lignocelulósicos, são as principais fontes de carboidratos estudados como fonte de açúcares fermentescíveis para a produção de biocombustíveis como bioetanol (2ª geração), biogás e biohidrogênio (RUIZ et al., 2013).

De acordo com Foelkel (2015) entende-se por biomassa, qualquer matéria orgânica com conteúdo de energia química que pode ser convertida em energia mecânica, térmica ou elétrica. Pode ser de origem florestal, agrícola, de rejeitos urbanos, industriais ou animais, e seus derivados podem ser obtidos por intermédio das biorrefinarias, a depender tanto da matéria-prima utilizada quanto da tecnologia de processamento para obtenção dos energéticos.

Essas fontes de carbono renováveis devem estar em consonância com as recomendações do MDL – Mecanismo do Desenvolvimento Limpo e do Protocolo de Kyoto para utilização em biorrefinaria, não consistindo somente na troca do tipo de materiais (de petróleo para biomassa), mas sim na criação de um modelo sustentável (FOELKEL, 2015).

A biomassa é um recurso renovável, que promove a reciclagem de carbono nos processos biológicos, consumindo o dióxido de carbono produzido pela combustão do bioetanol durante crescimento das plantas, pelo processo de fotossíntese, resultando numa liberação líquida de dióxido de carbono nula e em baixo teor de enxofre, mantendo assim, o equilíbrio natural do ciclo do carbono (UIHLEIN; SCHEBEK, 2009).

A biomassa vegetal é constituída por três macromoléculas principais, celulose, hemicelulose e lignina, cuja composição química e teor relativo variam de acordo com a espécie (FENGEL; WEGENER, 1983).

A tendência é que, de forma crescente, a produção de energia com base em biomassa ocorra em biorrefinarias, nas quais os biocombustíveis para transporte, energia elétrica, calor, químicos e outros produtos de mercado serão coproduzidos por meio de diferentes tipos de biomassa, extraindo o máximo aproveitamento dos insumos utilizados, produzindo um aumento de rentabilidade por meio de subprodutos ou co-produtos (VAZ JUNIOR, 2011; IEA, 2019).

Segundo Foelkel (2015), a biomassa florestal é destaque devido as suas vantagens:

- (i) As florestas brasileiras são cultivos sustentáveis, muitas vezes plantadas em áreas degradadas, minimizando assim a competição por terras destinadas aos cultivos agrícolas de alimentos;
- (ii) Os produtos florestais estão sujeitos a influências sazonais e podem ser colhidos durante o ano todo com elevada produtividade.

A biomassa, madeira, é um material anisotrópico de microestrutura complexa, composta de um emaranhado de celulose e hemiceluloses envoltas numa matriz de lignina (FENGEL; WEGENER, 1983) que necessita de pré-tratamentos para quebrar as estruturas internas a fim de separar a lignina, celulose e hemiceluloses e, melhorar a acessibilidade da celulose antes de ser convertida em açúcares fermentescíveis (KIM; LEE; KIM, 2016; GALBE; ZACCHI, 2012).

A composição química da madeira é dependente da espécie. Sendo que, no geral, os principais elementos químicos da madeira são: carbono (50%), hidrogênio (6%), oxigênio (44%), nitrogênio (0,1% a 1%) e as cinzas (cálcio, potássio e magnésio). Esses elementos forma os

compostos orgânicos da madeira, em grande parte, a celulose, as hemiceluloses, a lignina, pequenas quantidades de pectina e outros extrativos. A grande versatilidade de uso da biomassa de madeira no setor inclui desde a produção de energia até a fabricação de móveis, chapas, celulose e papel. (VIDAL; DA HORA, 2011).

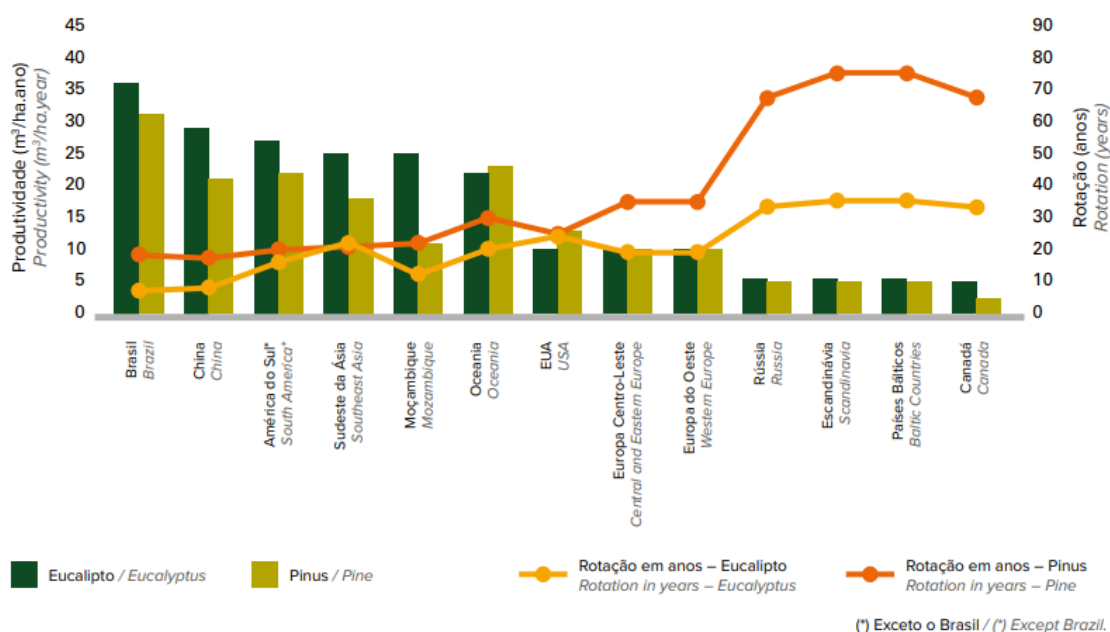
O uso da madeira como matéria-prima para a bioenergia e produção bioquímica é incentivada devido a segurança energética, redução de emissões de CO₂, revitalização das áreas rurais e, obtenção de uma diversidade de produtos se uma abordagem de biorrefinaria for considerado, onde muitos processos tecnológicos são aplicados em conjunto (CHERUBINI; JUNG-MEIER, 2010).

Conforme a IBÁ (Indústria Brasileira de Árvores) (2020), o setor de árvores plantadas é aquele que tem o maior potencial para o desenvolvimento de uma economia verde. Pois, de acordo com dados da IBÁ, apresentados no Relatório IBÁ 2020, o Brasil possui uma área florestal plantada de apenas 9 milhões de hectares, correspondente a 1,2% do PIB Nacional e receita bruta total de R\$ 97,4 bilhões, investindo em pesquisa para desenvolver produtos que estejam alinhados à bioeconomia.

2.1.1 Madeira de Eucalipto

O Brasil ostenta florestas de rápido crescimento com grande disponibilidade de terras para o plantio e, evidenciando seu potencial com relação aos novos conceitos de utilização da madeira em biorrefinarias (NALI; RIBEIRO; HORA, 2016). A Figura 3, evidencia as diferentes produtividades florestais por região no mundo.

Figura 3-Comparação da produtividade florestal de fibra longa e de fibra curta do Brasil e outros países em 2018 (m³/ha.ano)



IMA- medido em m³/hectare.ano, refere-se ao volume médio anual de madeira(em m³) obtido em determinada floresta plantada (em hectares) ao fim do ciclo de crescimento (ou na data do corte das árvores).

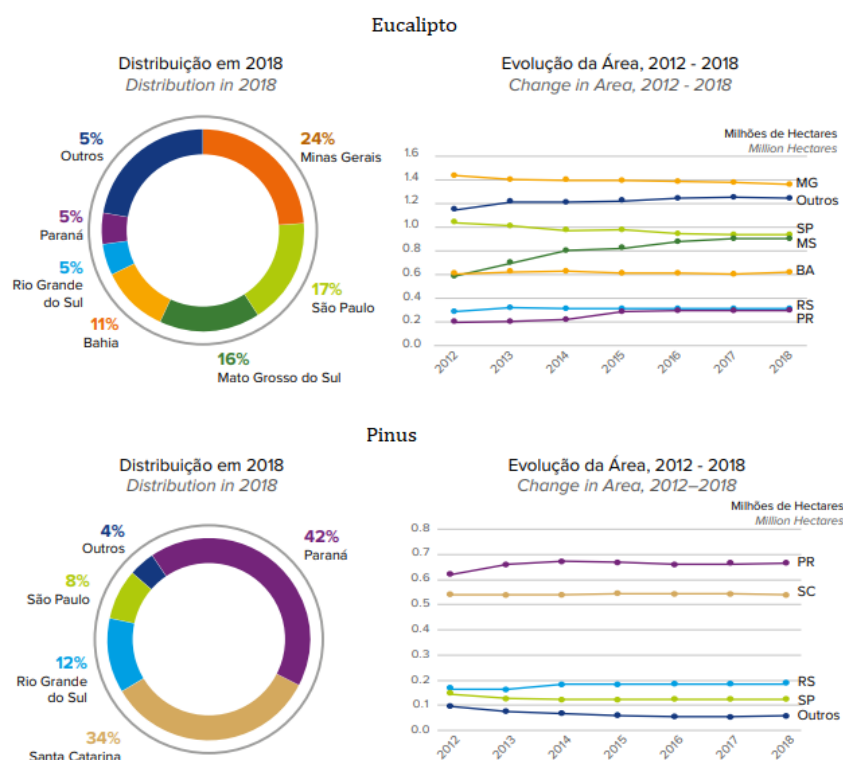
Fonte: Ibá; Pöyry (2018).

Observa-se que o Brasil tem a maior produtividade florestal do mundo, tanto no cultivo de pinus quanto no de eucalipto.

Pode-se observar também, que além disso a rotatividade das florestas é maior no Brasil que em outras regiões.

A vantagem brasileira com relação a rotatividade está relacionada a menor exigência de investimento em terras se comparado ao de outras regiões, por exemplo, a área necessária para a produção de 1,5 milhão de toneladas/ano de celulose é de 140 mil hectares² no Brasil, trezentos mil na China e 720 mil na Escandinávia (BRACELPA, 2014).

A área brasileira destinadas ao plantio de *Eucalyptus* e *Pinus* atingiu 6,66 milhões de hectares em 2012, um crescimento de 2,2% em relação ao indicador de 2011. Os plantios de *Eucalyptus* representaram 76,6% da área total e os plantios de *Pinus*, 23,4% (ABRAF, 2013). Sendo que os plantios por regiões do país se concentram de acordo com a Figura 4.

Figura 4- Plantio de *Pinus* e *Eucalyptus* nas regiões do Brasil

Fonte: Ibá; Pöyry (2018).

Pode-se observar na Figura 4, que a predominância do plantio de *Pinus* se concentra nos estados do Paraná e Santa Catarina, enquanto o do eucalipto em Minas Gerais e São Paulo.

O setor florestal brasileiro experimentou um salto tecnológico de destaque, com aprimoramento de técnicas de implantação, manejo e exploração e, passou a ter uma das melhores produtividades do mundo com relação a florestas de eucalipto.

Todo esse desenvolvimento qualifica o país para a exploração de florestas de eucalipto plantadas, por meio do aproveitamento da sua biomassa (VIDAL; DA HORA, 2011), utilizando o conceito de biorrefinaria. Além do mais, a composição da madeira de eucalipto é vantajosa com relação ao teor de açúcares fermentescíveis que pode ser obtido a partir da celulose, bem como a vantagem do menor teor de lignina em relação às coníferas, o que facilita a separação dos componentes da madeira.

A madeira de eucalipto é, portanto, considerada um substituto em potencial do petróleo com a introdução do conceito de biorrefinarias instigando o desenvolvimento de pesquisas que agreguem maior valor à biomassa. O setor de celulose e papel é o segmento industrial que mais contribui ao maior aproveitamento da madeira de eucalipto na fabricação eficiente de novos compostos, como exige o conceito de biorrefinarias (LONGUE JUNIOR, 2013).

O eucalipto, nativo da Austrália, conta com 730 espécies catalogadas, no Brasil encontram condições favoráveis de crescimento e produtividade desde a sua introdução no século XVIII (LONGUE JUNIOR, 2013). Dentre as mais plantadas, está o *Eucalyptus urograndis*, um híbrido desenvolvido pelo cruzamento do *E. grandis* e *E. urophylla*, de rápido crescimento e ótimo rendimento, tornando-se uma das principais fontes de matéria-prima para produção de celulose (CRUZ FILHO, 2016), e, viável para utilização em biorrefinarias, justamente devido à sua composição, Tabela 1.

Tabela 1-Composição de eucalipto

Componentes	Híbrido de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> (%)
Ácidos neutros	
Glicose	52,1
Xilose/Ramnose/ Arabinose/Manose/Galactose	11,4/0,2/0,4/0,7/1,2
Extrativos	1,9
Lignina	27,9
Celulose	51,4
Hemiceluloses	18,8
Total	100

Fonte: Adaptado de Pascoal Neto *et al.* (2005).

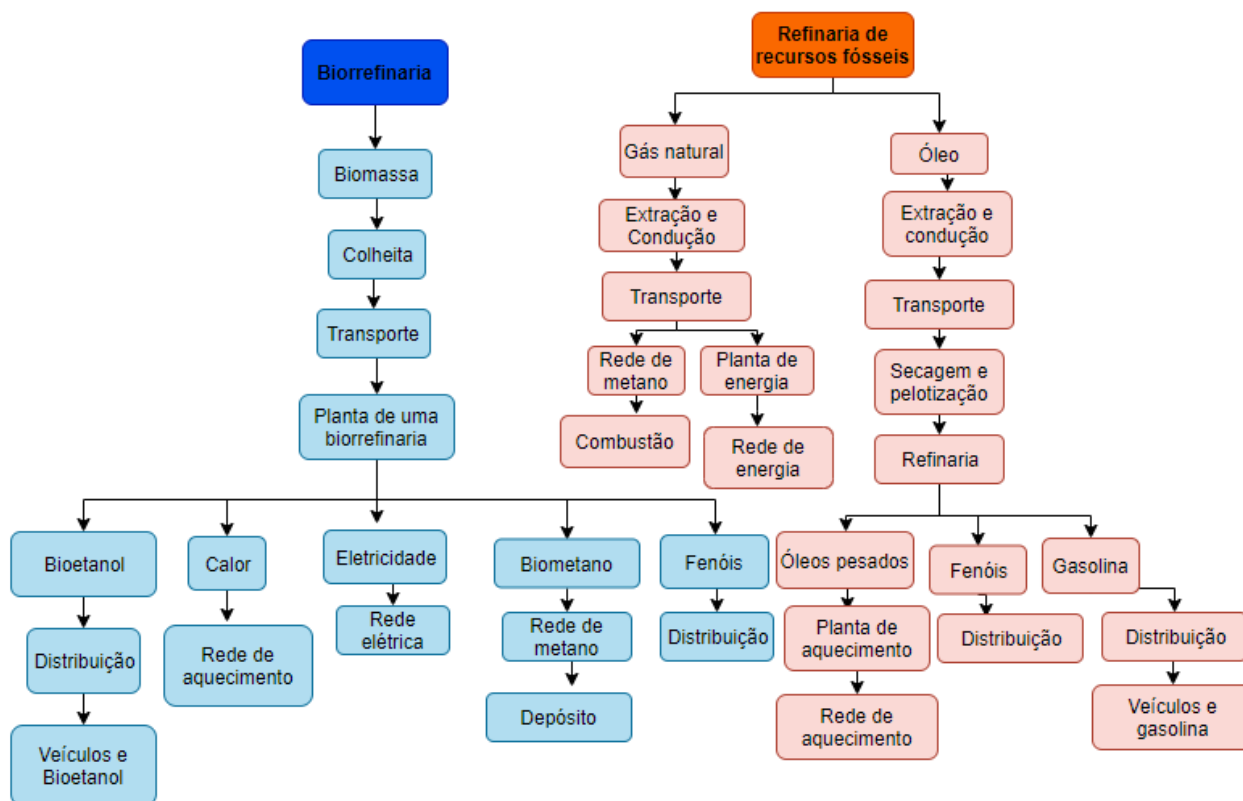
2.2 BIORREFINARIA

Em breve as instalações de biocombustíveis de 2ª geração poderão coproduzir bioenergia, bioquímicos e biomateriais em conjunto da produção de biocombustíveis para o transporte, conceito de biorrefinaria.

No entanto, para serem economicamente viáveis, as futuras biorrefinarias devem separar e degradar os constituintes: celulose, hemiceluloses e lignina com o máximo de rendimento – semelhante as refinarias de petróleo separam as suas frações com total eficiência (RUIZ-DUENAS; MARTINEZ, 2009).

A Figura 5, ilustra a comparação entre uma biorrefinarias e uma refinaria de recursos fósseis.

Figura 5-Comparação entre refinaria e biorrefinaria



Fonte: Adaptado de Cherubini e Jungmeier (2010).

São diversas as definições de biorrefinaria, de acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA, 2019) biorrefino compreende um processo sustentável da biomassa em uma diversidade de produtos comercializáveis e energia.

O termo biorrefinaria vem ganhando espaço na comunidade científica e, remete ao conceito análogo à refinaria de petróleo atual, que produz vários combustíveis e produtos a partir de petróleo. Algumas plantas piloto e de demonstração estão sendo executadas em todo o mundo, a maioria delas com o objetivo de otimizar a produção de bioetanol e produtos químicos de fontes lignocelulósicas (CHERUBINI et al., 2009).

Para alguns especialistas as biorrefinarias podem ser consideradas a indústria-chave do século XXI, responsável até mesmo por uma nova revolução industrial, em virtude da relevância tecnológica que empregam e dos efeitos sobre o paradigma industrial (SOUZA; SCHULTZ; DAMASO, 2015).

O sistema da biorrefinaria consiste numa combinação de diversas conversões tecnológicas aplicadas em conjunto com objetivo de produzir biocombustíveis e produtos a

partir da biomassa lignocelulósica visando otimizar o uso de recursos e minimizar os efluentes, maximizando os benefícios e o lucro, esta instalação pode ser equiparada ao sistema de referência fóssil que produz os mesmos produtos / serviços a partir de fósseis: gasolina para o serviço de transporte, calor de gás natural (em vez de biometano), fenóis convencionais de refinaria de petróleo, eletricidade a partir de gás natural e calor (CHERUBINI; JUNGMEIER, 2010).

As biorrefinarias integram diversas rotas de conversão – bioquímicas, microbianas, químicas e termoquímicas – em busca do melhor aproveitamento da biomassa e da energia nela contida, evitando ao máximo a formação de resíduos no processo ou no mínimo permitir a conversão de todos àqueles que porventura sejam gerados (SERAFIM, 2013). Os produtos químicos desenvolvidos a partir de co-produtos e resíduos são os que agregam maior valor às cadeias produtivas da biomassa. De forma geral, obtém-se produtos de grande volume e de baixo valor econômico unitário (como, por exemplo, os biocombustíveis). Em contrapartida, obtém-se também produtos de pequeno volume, mas de alto valor agregado (como especialidades químicas, aditivos, etc.) (FOELKEL, 2015).

As expectativas para o crescimento da chamada “economia verde” ou bioeconomia são grandes e, esta consiste na produção de biomateriais (biocombustíveis e bioprodutos químicos) a partir de matérias-primas renováveis da biomassa, como realizado nas biorrefinarias. Com aumento do preço e escassez do petróleo, fonte de energéticos e de insumos para a indústria química, abre-se espaço para desenvolvimento de tecnologias e investimentos para uso da biomassa, inclusive há forte apoio governamental em países da Europa e América do Norte (FOELKEL, 2015).

Tendo em vista a redução da dependência do petróleo e uma matriz energética mais verde e renovável, intitui-se uma corrida acadêmica inusitada para pesquisas sobre biorrefinarias e tecnologias aplicadas às biomassas, espera-se que esse “boom tecnológico” seja capaz de disponibilizar tecnologias prioritárias, essenciais e competitivas para que essa bioeconomia se torne uma realidade num prazo não muito distante.

A maior dificuldade das tecnologias de conversão da biomassa é exatamente se mostrarem competitivas com as tecnologias já consagradas da era do petróleo, as quais já possuem competitividade alavancada ao longo de décadas (FOELKEL, 2015).

Na desconstrução, a biomassa, passa por diversos tipos de pré-tratamentos físicos e químicos, termoquímicos e bioquímicos disponibilizando os polímeros lignina, celulose e hemicelulose, cujas frações devem ser separadas e, degradadas de maneira eficiente visando viabilidade econômica. Portanto, a conversão industrial da biomassa em produtos de alto valor

agregado encontra-se em desenvolvimento, tanto de novos métodos de pesquisa quanto pela otimização dos já existentes (SAIN, 2009).

O processo geral da produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos consiste em: 1) moagem de material, 2) pré-tratamento (produz compostos de alto valor e substratos para a produção de biocombustíveis), 3) sacarificação enzimática e 4) bioconversão dos açúcares obtidos em bioetanol (GALBE; ZACCHI, 2012).

2.2.1 Classificação das Biorrefinarias

Biorrefinarias podem ser classificadas pelo tipo de biomassa (matéria-prima) e pela tecnologia ou “status” da tecnologia como biocombustíveis de primeira ou de 2ª geração (BAÊTA, 2016).

As Biorrefinarias de primeira geração, produzem seus produtos químicos a partir de matérias-primas ricas em açúcar (sacarose) ou amido, mas apresentam a desvantagem da disputa com o mercado de alimentos versus combustível, sendo tema de maior preocupação em países que dispõe de pequena área agricultável (BAÊTA, 2016). A produção de bioetanol de primeira geração, é possível a partir de cana-de-açúcar, sorgo, milho, trigo, mandioca e o biodiesel pode ser gerado de óleos vegetais (soja, mamona, dendê) ou gordura animal (óleo de fritura e sebo) (SOUZA, 2011).

Com relação a matéria-prima empregada nas biorrefinarias de 2ª geração, as fontes lignocelulósicas, fontes não utilizadas como alimento pelos seres humanos (ALVIM et al., 2014), esta oferece maior dificuldade nas técnicas necessárias ao seu processamento, diferente das técnicas empregadas nas biorrefinarias de 1ª geração (BAÊTA, 2016). São exemplos dessa classe: resíduos de cultura (bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, palha de trigo, palha de arroz, casca de arroz, entre outros) e, também, madeira, resíduos de celulose (papel de jornal e de escritório), gramíneas, entre outros materiais baratos e abundantes (SOUZA, 2011).

Com a produção de biocombustíveis de 2ª geração a partir da biomassa via clivagem da celulose e hemiceluloses em açúcares fermentáveis, seja por processos químicos ou biológicos (ALVIM et al., 2014), espera-se um benefício ambiental adicional e maior segurança energética, graças à coprodução tanto de bioenergia como de produtos químicos mais valiosos (HOFFMANN, 2006).

Para a produção de biocombustíveis de 2ª geração, em ambas as classificações, a biomassa pode ser processada por técnicas sustentáveis, que aumentem o valor da matéria-prima

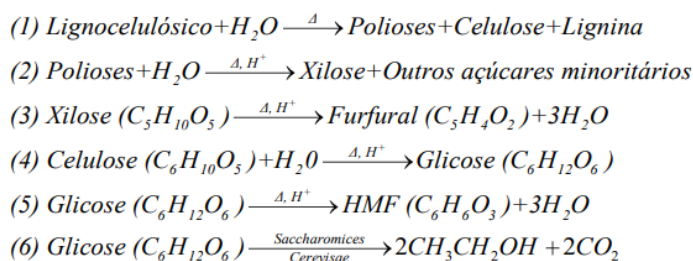
e reduzam a geração de resíduos a fim de fabricar biomateriais de elevado potencial na substituição daqueles provenientes de fontes não renováveis (KARAPAJU et al., 2009)

Para obtenção de bioetanol a partir de compostos lignocelulósicos são necessários a determinação de processos que integrem quatro etapas fundamentais (RABELO, 2011):

- a) Pré-tratamento: processo realizado com objetivo de remover as hemiceluloses da madeira e aumentar a susceptibilidade da fração de celulose à hidrólise;
- b) Hidrólise enzimática: processo que utiliza enzimas para clivar as cadeias dos polissacarídeos; ou hidrólise ácida.
- c) Fermentação: utilização de fungos que efetuam a fermentação da glicose em bioetanol;
- d) Destilação para a obtenção do bioetanol

Com relação às reações que envolvem o processo integrado de uma biorrefinaria para conversão de biomassa lignocelulósica, pode-se observar claramente cada etapa necessária através da Figura 6.

Figura 6- Etapas para conversão de materiais lignocelulósicos



Fonte: Kamm, Kamm (2004).

Pode-se observar a partir da Figura 6, que para obtenção do bioetanol é necessário diversas etapas: a primeira equação ilustra a necessidade da separação da matriz lignocelulósica em seus principais componentes, a 2ª ilustra a necessidade de pré-tratamento para recuperação das hemiceluloses, a terceira demonstra a possibilidade da produção de co-produto valioso, na quarta equação observa-se o processo de hidrólise, sendo que na quinta já ilustra a possibilidade da degradação dos açúcares (neste trabalho, o ideal é que esta etapa seja mínima) e, por fim a sexta ilustra a fermentação da glicose em bioetanol.

De acordo com documento Biorefinery Roadmap (FNR, 2012), a cadeia de valor da biorrefinaria consiste basicamente nas relações entre os processos de tratamento, desagregação dos componentes da biomassa, bem como sua conversão.

As etapas descritas por FNR (2012):

- A separação da biomassa em seus componentes intermediários: celulose, amido, açúcares, óleo vegetal, lignina, biogás, gás de síntese, dentre outros, compreende a etapa chamada refino primário que é realizado dentro da biorrefinaria e, para isso inclui o pré-tratamento e condicionamento da biomassa que são processos que podem ser descentralizados e executados onde forem necessários.
- O refino secundário é o próximo passo para a conversão e processamento dos elementos intermediários provenientes do refino primário e, estes são, completa ou parcialmente, refinados em produtos acabados ou semiacabados, dentro da biorrefinaria.
- Os subprodutos gerados nos processos de refinos primário e/ou secundário são remanejados para a geração de energia ou para a produção de alimentos ou ração.

2.3 PRÉ-TRATAMENTO

Muitos estudos vêm sendo realizados no processo de pré-tratamento com intuito de melhorar a hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos, objetivando maior eficiência na conversão da celulose em bioetanol.

O processo de pré-tratamento consiste na redução do tamanho das partículas lignocelulósicas, na maior recuperação de celulose, em alguns casos na obtenção de um substrato suscetível a hidrólise enzimática, com menor a formação de produtos de degradação dos açúcares como ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural e ácidos fenólicos (inibidores da fermentação), deslignificando e, ao mesmo tempo preservando a hemicelulose, visando recuperar os co-produtos de alto valor agregado (ROMANÍ; ALONSO; PARAJO, 2010).

Todavia, esta etapa de pré-tratamento aumenta o custo efetivo do processo global. Sendo essencial o aproveitamento de todos os produtos e co-produtos desse processo de pré-tratamento, aplicando o conceito de biorrefinaria, minimizando o impacto econômico global e ambiental do processo de 2ª geração (GALBE; ZACCHI, 2012).

Os pré-tratamentos conhecidos por sua eficácia podem ser classificados em (GALBE; ZACCHI, 2012):

- físicos (tratamento mecânico por trituração, moagem)
- físico-químicos (água líquida quente, explosão a vapor, alta energia de radiação, explosão por fibra de amônia)
- químicos (líquidos iônicos, peróxido de hidrogênio, ozônio, ácidos diluídos ou concentrados, bases alcalinas como hidróxido de sódio, organosolv com e sem catalisador, e explosão a vapor com catálise)
- biológicos (fungos de degradação) e por último uma combinação dos mesmos pré-tratamentos.

Contudo, nenhum dos tratamentos é considerado claramente superior aos restantes, já que é difícil avaliar e comparar as tecnologias dos pré-tratamentos. Cada um apresenta vantagens e desvantagens. E, na maioria dos casos apresentam desvantagens em termos de consumo energético, corrosão de ferramentas e equipamentos de processamento, produção de inibidores à fermentação, aumento do número de etapas de separação e purificação, dentre outras. Para superar as limitações das operações individuais é necessário um estudo prévio e combinações de pré-tratamentos que preservem as estruturas poliméricas de celulose e aumentem a sua acessibilidade à hidrólise (BARAKAT; DE VRIES; ROUAU, 2013).

Um dos métodos mais promissores é o processo hidrotérmico (auto-hidrólise ou água líquida quente), que consiste na utilização de água a alta temperatura (geralmente entre 160°C e 220°C) e alta pressão, provocando o aumento da sua força iônica. O método provoca despolimerização das hemiceluloses catalisadas pelos íons hidrogênio gerados pela auto-ionização da água e pelo ácido acético formado na reação. O processo é dependente da severidade do processo (tempo e temperatura), aumentando ou diminuindo o grau de polimerização das hemiceluloses. O produto desta etapa é uma fase líquida, contendo principalmente hemiceluloses degradadas, e uma fase sólida contendo celulose e lignina. O processo hidrotérmico não requer necessariamente o uso de ácidos e, o custo diminui visto que não há necessidade de se trabalhar com reatores altamente resistentes à corrosão (RUIZ et al., 2013).

Os pré-tratamentos químicos convencionais incluem principalmente os tratamentos com ácidos. Para este tratamento podem ser utilizadas duas abordagens: concentrado/temperatura baixa e ácido diluído/temperatura elevada. O processo com ácido concentrado provoca a hidrólise tanto da hemicelulose quanto da celulose, enquanto com a utilização de ácido diluído, o foco são as hemiceluloses, produzindo uma fração sólida rica em celulose, adequada para uma hidrólise enzimática posterior. A recuperação/neutralização do ácido utilizado no processo é

essencial, para evitar a formação de resíduos e/ou perda do hidrolisado (CALVO-FLORES; DOBADO, 2010).

Outro pré-tratamento químico é o processo alcalino: que afeta essencialmente a lignina e em menor grau as hemiceluloses. Os agentes alcalinos mais utilizados são hidróxidos (de sódio, de potássio ou de cálcio). Outrora, podem ser utilizados os tratamentos alcalinos alternativos que utilizam amônia, por exemplo AFEX (“ammonia fibre explosion”) e ARP (“ammonia recycling process”) (CALVO-FLORES; DOBADO, 2010).

O processo AFEX, possui grandes vantagens com relação a elevada digestibilidade enzimática da celulose após a etapa, com redução do teor de lignina e remoção de hemicelulose, além de menor formação de produtos de degradação. O inconveniente desse processo é seu alto custo (CALVO-FLORES; DOBADO, 2010).

O processo Organosolv necessita de misturas aquosas com solventes orgânicos (acetona, etanol, metanol) com ou sem adição de catalisadores, nomeadamente ácidos, para dissolução da lignina e hidrólise das hemiceluloses. Esse processo, pode ser economicamente viável se houver a reciclagem dos solventes (RUIZ-DUENAS; MARTINEZ, 2009).

Outro processo de pré-tratamento é com a utilização de ozônio, oxidante muito poderoso e eficaz para a deslignificação e despolimerização parcial das hemiceluloses, produzindo material fácil de ser hidrolisado por enzimas. O processo, normalmente, é conduzido à temperatura ambiente, o que contribui para não formação de compostos inibidores. Contudo, o inconveniente neste processo, é a utilização de altas dosagens de ozônio (RUIZ-DUENAS; MARTINEZ, 2009).

Romani, *et al.* (2016) estudaram o pré-tratamento glicerol-organosolv da madeira de *Eucalyptus glóbulos*, com 56% de glicerol-água na relação líquido/sólido=10 g/g, à 200°C por 69 min. E, como resultado a glicose foi quase totalmente recuperado na fase sólida (99,7%), 65,2% da lignina foi removida e, 96,6 % de xilana foi solubilizado.

Os autores Cebreiros, Ferrari, Lareo (2018) realizaram um estudo com *Eucalyptus grandis*, onde a madeira foi submetida a pré-tratamento de auto-hidrólise sob condições operacionais moderadas (6–10 g/g razão líquido/sólido, 140–160 °C, tempos de reação de até 150 min) para recuperar e preservar hemiceluloses, e concomitantemente aumentar a acessibilidade da enzima à celulose. Sob estas condições de pré-tratamento de auto-hidrólise, foi necessário um pré-tratamento alcalino adicional aos sólidos auto-hidrolisados com NaOH a 4% (m/V) numa razão sólida para líquido de 1:10, tratado a 60°C durante 24h, com objetivo de remover a lignina.

Já Alio *et al.* (2019) em seus estudos fracionaram uma serragem mista composta por quatro espécies de fibra longa: abeto, abeto (*Picea abies*), pinheiro-silvestre (*Pinus sylvestris*)

e abeto de Douglas através de um pré-tratamento Organosolv baseado em um sistema original de aquecimento por micro-ondas, com ou sem adição de catalisador.

Domínguez *et al.* (2017) estudaram a auto-hidrólise da *Paulownia tomentosa*, numa relação líquida/sólido de 8 kg de água/kg de matéria-prima seca, num reator com agitação de 150 rpm e aquecimento de 182-240°C (correspondente às severidades, S_0 , de 3,31–5,16). E em seus resultados, revelaram que a glicose recuperada na fase sólida após auto-hidrólise foi em torno teor 90%. Também verificaram que o teor de lignina nas amostras pré-tratadas estava na faixa de 29 a 45%, compondo o restante da composição as hemiceluloses remanescentes, pois a remoção das hemiceluloses da fase sólida foi eficiente e aumentou em função da severidade. Devido ao alto teor de lignina, seria interessante à introdução de um outro pré-tratamento.

Dong *et al.* (2018) em seus experimentos realizaram pré-tratamento com ácido diluído num digestor utilizando madeira de pinheiro e ácido sulfúrico (2,2%) numa proporção fixa de líquido/sólido de 3:1, à $165 \pm 1^\circ\text{C}$ por 75 min. Também foi realizaram o pré-tratamento com sulfito nas mesmas condições do com ácido diluído com adição de bissulfito de sódio (10% em peso de madeira). Após digestão, utilizaram em ambos os casos um refinador de disco.

Guigou *et al.* (2019) em seu estudo realizaram dois pré-tratamentos com serragem de eucalipto. O primeiro tratamento foi a auto-hidrólise (170°C por 40 min, o que correspondeu a um fator de severidade baixo $S_0 = 3,66$ e uma relação líquido / sólido (LSR) de 7g/g, seguida de: um refino mecânico à 3000 rpm ou pré-tratamento alcalino: polpação kraft (155°C , 90-140 min, carga alcalina 2,1-3,4%), ou polpação soda (155°C , 90 min, carga alcalina 2,4-4,0% de NaOH).

Em suas experimentações Jesus *et al.* (2017) utilizaram um processo de auto-hidrólise em dois estágios sequenciais para o fracionamento e valorização integral de resíduos de podas, no primeiro estágio, o resíduo de poda de videira foi submetido ao tratamento de auto-hidrólise a 180°C por 60 min ($S_0 = 4,13$) com relação líquido/sólido de 6 g/g, e no segundo estágio da auto-hidrólise foi realizada a uma temperatura na faixa de 180-200°C e tempo 30-40 min.

Neste contexto, para conversão da madeira em bioetanol sugere-se a separação da matriz de celulose, lignina e hemicelulose, pelos pré-tratamentos para remoção das hemiceluloses, e, lignina, aumentando a acessibilidade da celulose à hidrólise.

A presença de hemicelulose na amostra ocasiona a degradação de furfural, prejudicial a fermentação, portanto, o foco neste trabalho é produção de bioetanol pela fermentação da glicose proveniente da celulose da madeira, por isso o tratamento ácido inicial para remoção das hemiceluloses proporcionará aumento no rendimento. Muito se fala da auto-hidrólise, e uma

redução do pH deste processo, introduzindo ácido sulfúrico, aumentaria a remoção das hemiceluloses.

A remoção da lignina aumenta a acessibilidade para conversão da celulose em glicose então, a polpação soda em autoclave é uma opção vantajosa de acordo com Guigou *et al.* (2019), além disso, a lignina presente no licor pode ser recuperada e, como é livre de sulfetos possui alto valor agregado no mercado, assim como a lignina recuperada após pré-tratamento Organo-solv da madeira obtidos por Alio *et al.* (2019) e Romaní, *et al.* (2016).

2.3.1 Polpação soda

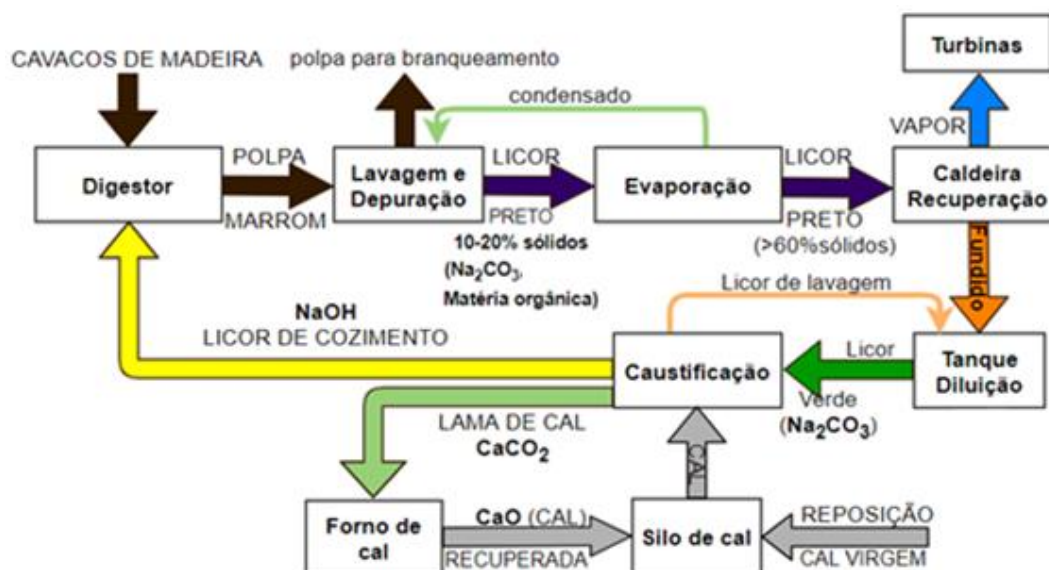
A polpação soda proporciona uma deslignificação eficiente, possibilitando ainda a reutilização dos reagentes empregados (KIM; LEE; KIM, 2016). Para remover a lignina presente na lamela média do interior da parede celular é necessário primeiro aumentar a acessibilidade dos reagentes químicos à lignina, para isso é indicado um pré-tratamento prévio da biomassa para remoção das hemiceluloses (ALMEIDA, 2003).

No processo de polpação soda o único reagente utilizado no cozimento é o hidróxido de sódio (NaOH). A separação da lignina é uma alternativa para melhorar a eficiência deste processo e, também permite a mitigação de alguns impactos ambientais causados por esta polpação (GHATAK, 2008). A principal diferença, quando comparada ao processo Kraft, é o reagente livre de enxofre utilizado no processo de cozimento do material (GULLISCHEN; FOGENHOLM, 2000).

O processo de polpação soda foi patenteado em 1853 na Inglaterra, por Watt e Burgess, neste processo o hidróxido sódio rompe as ligações éter de alquilarila da lignina (resistentes à maioria dos outros licores de polpação), e os produtos de degradação da lignina formados são solubilizados devido ao pH do meio alcalino (RYDHOLM, 1965). Condições severas são aplicadas para separação dos componentes da madeira, concentração de álcali maior que 10% e temperaturas acima de 150 °C (CRUZ FILHO, 2016).

No método de polpação soda, é necessário a recuperação dos reagentes através da evaporação e combustão do licor residual e caustificação do carbonato de sódio formado, visto que a carga de álcali utilizada é elevada (RYDHOLM, 1965). A Figura 7, ilustra o processo de polpação soda convencional.

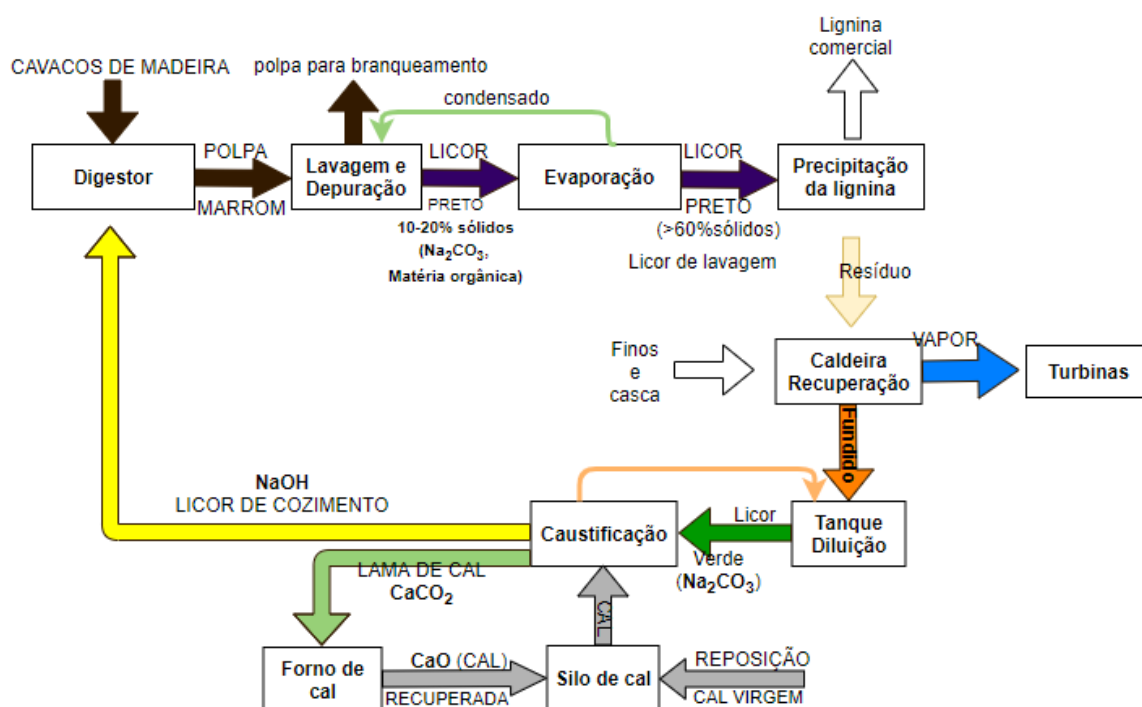
Figura 7-Polpação soda



Fonte: Adaptado de Machado *et al.* (2017).

Neste estudo modificações foram incluídas neste processo, visto que a lignina será recuperada para produção de produtos de alto valor agregado e, não será destinada à queima como é comumente realizado. O processo pode ser ilustrado pela Figura 8.

Figura 8-Processo soda modificado.



Fonte: Adaptado de Machado *et al.* (2017).

A lignina produzida em pré-tratamento alcalino de polpação soda é livre de enxofre, e pode ser utilizada como aditivos de combustível e polímeros biobaseados (KIM; LEE; KIM, 2016).

Desde a década de 1930 o processo Kraft ganhou espaço, devido aos ganhos com relação à qualidade da polpa (polpa mais resistente e de alta branqueabilidade) e, vantagens no processo (adaptabilidade a todos os tipos de madeira e recuperação de subprodutos) devido à adição de sulfeto de sódio no licor de polpação (GOMIDE et al., 2007; PEDRAZZI et al., 2010). No entanto, produz emissões odoríferas desagradáveis devido a presença de compostos reduzidos de enxofre (TRS, total reduced sulphur) (GOMIDE, 1986) além de produzir uma lignina que contém enxofre, o que limita sua utilização (WORMEYER et al., 2011). Por estes motivos a polpação soda é a mais indicada como pré-tratamento em uma borrefinaria com madeira.

2.4 HIDRÓLISE

O processo de hidrólise tem por objetivo, a conversão da celulose em unidades de glicose e, são realizadas normalmente após pré-tratamento e separação a celulose têm-se: a hidrólise ácida diluída em alta temperatura, hidrólise ácida concentrada, ou métodos biotecnológicos utilizando enzimas e, microorganismos.

O processo de hidrólise depende do tipo de material lignocelulósico empregado. Na hidrólise das hemiceluloses (condições mais brandas do que a celulose), a estratégia é a utilização de ácido sulfúrico diluído. A celulose, requer condições de alta severidade na hidrólise ácida (elevadas temperaturas, grandes tempos de exposição e altas concentrações de ácido), devido à maior resistência ao ataque hidrolítico, então o mais comum é o uso da hidrólise enzimática. Essa estratégia tecnológica difere das mais antigas cujo objetivo era a hidrólise química conjunta da celulose e das hemiceluloses, visto que são polissacarídeos com diferentes suscetibilidades ao ataque hidrolítico (PEREIRA JR, 2006).

A hidrólise completa da celulose gera apenas glicose, que pode ser convertida a uma série de substâncias químicas e bioquímicas. No entanto, para a utilização efetiva de materiais lignocelulósicos em processos microbiológicos é necessário superar as barreiras: a estrutura cristalina da celulose, altamente resistente à hidrólise e a associação lignina-celulose, que forma uma barreira física impedindo o acesso enzimático ou microbiológico (CGEE, 2010).

Os autores Cebreiros, Ferrari, Lareo (2018) realizaram em seu estudo a hidrólise enzimática a 48 °C e pH 4,85 (usando ácido cítrico 0,05M, tampão citrato de sódio) com agitação orbital (150 rpm) por 96 h, utilizando enzimas comerciais (celulases *Cellic CTec2*)

fornecido pela Novozymes, com adição de polietilenoglicol 6000 em alguns ensaios. A hidrólise enzimática foi precedida de um pré-tratamento de auto-hidrólise ou um pré-tratamento de auto hidrólise seguido de um tratamento alcalino com soda, visando remoção parcial das hemiceluloses ou hemiceluloses e lignina, respectivamente, para melhorar a acessibilidade da celulose.

Bondancia *et al.* (2017) também realizaram hidrólise enzimática em seus estudos, utilizando polpa de celulose de eucalipto branqueada (baixo teor de lignina e hemiceluloses). Para utilizaram a metodologia de planejamento central como ferramenta para avaliar os efeitos da carga de sólidos e carga enzimática na liberação de glicose e conversão de celulose, utilizando solução tampão citrato de sódio (0,1M, pH 5), a 50 °C, em incubadora com agitador a 200 rpm. O volume de tampão variou de 68 a 125 mL, de acordo com o teor de sólidos. As dosagens enzimáticas também foram variadas.

No estudo realizado por Domínguez *et al.* (2017) foi realizado o ensaio hidrólise enzimática após um pré-tratamento de autohidrólise da madeira de Paulownia, a 48,5 °C e pH 4,85 (usando ácido citrato 0,05N, tampão citrato de sódio) utilizando enzimas comerciais numa faixa de carga de sólidos de 4,8 a 12,5% na razão entre a celulase e o substrato na faixa de 6 a 20 FPU/g de madeira.

Guigou *et al.* (2019) efetuaram a hidrólise enzimática após pré-tratamentos de auto-hidrólise, seguida de refino, polpação kraft ou polpação soda, com celulasas Cellic Ctec2, à 150 rpm, 48 °C, 96 h com um teor de sólidos de 13%.

Jesus *et al.* (2017) executaram a hidrólise enzimática após auto-hidrólise (severidade de 4,6) com enzimas comerciais Cellic Ctec2 (celulase) e Htec2 (hemicelulase), gentilmente cedidas pela Novozymes (Dinamarca) em agitador orbital a 50 °C e 150 rpm utilizando 4% e 10% de sólidos e carga enzimática de 25 FPU/g de substrato (pH 4,85).

Silva-Fernandes *et al.* (2015) em seu trabalho realizaram hidrólise enzimática de resíduos de eucalipto, palha de trigo e poda de oliveiras após auto-hidrólise (a 210 e 230 °C) foram incubados com uma formulação de duas preparações comerciais de enzimas celulolíticas à 140 rpm e 50 °C, por 48 h.

O processo de hidrólise deve ser otimizado mirando maximizar os rendimentos de açúcares fermentescíveis e, reduzir a formação de produtos de degradação, tais como ácido acético, furfural e 5-hidroxymethylfurfural, um dos inconvenientes enfrentados por alguns métodos de hidrólise pois estes são tóxicos aos microrganismos de fermentação (NAKATA; EHARA; SAKA, 2005). Contudo, esta é uma tarefa difícil, uma vez que a taxa de degradação

dos açúcares pode ser mais elevada do que a taxa de hidrólise do material lignocelulósico em açúcares fermentescíveis a bioetanol.

A utilização de enzimas para produção de biocombustíveis celulósicos não é viável economicamente, pois uma das principais barreiras técnicas desse processo é o alto custo e a baixa eficiência da sacarificação enzimática de celulose da biomassa, mesmo em cargas enzimáticas elevadas após um longo período de hidrólise (ZHU; SABO; LUO, 2011), o que leva a investigação deste estudo, utilizar uma hidrólise ácida para quebrar as cadeias de celulose em glicose.

Murakami (2015) também verificou em seus estudos que apesar das muitas rotas de hidrólise: básica, ácida, com ácido diluído, enzimática e, configurações utilizando reator ou não, diferentes tipos de fermentação separada ou em conjunto, ou ainda, produção das enzimas no mesmo reator ou não, atualmente, a rota mais utilizada e desenvolvida é a enzimática, para a qual é necessário o uso de enzimas específicas para hidrolisar o material após o pré-tratamento. No entanto, no mundo todo são poucas as empresas que produzem essas enzimas para comercialização, além de que produzir essas enzimas de forma barata ainda é um dos principais entraves e desafios dessa tecnologia.

Em seu trabalho Yoon, Han e Shin (2014) estudaram a hidrólise ácida com ácido sulfúrico 72% em celulose de algodão, celulose (Avicel) e na biomassa de salgueiro (*Salix caprea*) por 1 h a 30 °C diluindo o hidrolizado a 4% para a segunda parte da hidrólise a diferentes temperaturas e tempos de reação. Após a hidrólise ácida verificaram que a maior parte da celulose foi convertida em glicose por hidrólise catalisada por ácido. No entanto, a glicose formada não era estável em meio ácido e degradava para ácido levulínico e ácido fórmico via HMF.

De acordo com Yoon, Han e Shin (2014) a reação da segunda parte da hidrólise é a principal variável para a estabilidade da glicose formada, pois a maior parte da glicose era estável a 100 °C, mas parte da glicose era convertida em ácido fórmico e ácido levulínico via HMF a 120 °C. Temperaturas de reação mais altas na segunda hidrólise causaram degradação severa dos monossacarídeos. E, de acordo com os mesmos autores para um rendimento máximo de glicose, a temperatura de reação da segunda hidrólise deve manter-se a 100 °C para impedir a degradação da glicose em ácidos orgânicos por meio de furanos.

A conversão da celulose em glicose pelo viés da hidrólise ácida, foi proposto como forma de minimizar os custos e aumentar o rendimento da glicose para fermentação em bioetanol. Na hidrólise ácida o ideal é que a celulose se rompa somente nas ligações glicosídicas, resultando

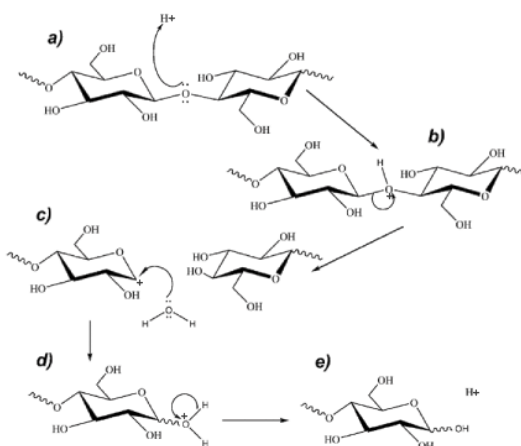
em monômeros de glicose que serão fermentescíveis posteriormente em bioetanol. Para melhorar o rendimento da fermentação é necessário assegurar que nas reações ocorram o mínimo de degradação da glicose em ácido fórmico e ácido levulínico via HMF, pois são inibidores da fermentação.

Os parâmetros concentração de ácido e, temperatura são determinantes quanto ao resultado da hidrólise ácida. Para obtenção de açúcares, quando a concentração do ácido é elevada, a conversão de moléculas de celulose em glicose ocorre de maneira mais rápida. Com relação à temperatura, um cuidado deve ser tomado para que não ocorra a degradação dos açúcares formados pela hidrólise da celulose, pois quando a temperatura do meio reacional é muito elevada, a conversão dos açúcares é muito mais rápida, entretanto, a degradação dos açúcares também (NEUREITER et al., 2002).

Ainda com relação à hidrólise ácida, no tratamento com soluções ácidas é necessário o uso de quantidades adequadas de água, de modo que, a eficiência do processo seja elevada. A explicação para este fato é que o ácido em meio aquoso dissocia-se formando o íon hidrônio e, este migra para o interior da biomassa promovendo a quebra das ligações glicosídicas (GURGEL, 2010).

A reação que envolve a hidrólise ácida pode ser ilustrada através da Figura 9.

Figura 9- Hidrólise da celulose



Fonte: Ogeda (2010).

De acordo com Ogeda (2010) a hidrólise ácida começa com a protonação do oxigênio e, posterior quebra da ligação C_1-O . Então o carbocátion formado na etapa “b” é estabilizado pela deslocalização do par de elétrons existente sobre o oxigênio do anel glicosídico, adjacente a C_1 . Na etapa “c” ocorre o ataque nucleofílico da água sobre C_1 com regeneração do ácido

encerrando a etapa de despolimerização (se esta ocorrer no meio da cadeia da celulose, gerando novos terminais), ou de produção de glicose (hidrólise nos terminais).

No entanto, de acordo com Santos (2010), é comum a glicose sofrer outras transformações químicas, denominadas como degradação da glicose e, neste processo formar HMF, que pode ainda ser convertido em ácido fórmico e ácido levulínico. Salienta-se também que a glicose pode ser convertida em frutose por isomerização, e degradar a furfural. Pois, o fator de conversão da celulose em glicose é 0,9, de acordo com Lu *et al.* (2012).

2.5 FERMENTAÇÃO

O processo de fermentação possui uma dinâmica lenta e não linear, o que dificulta consideravelmente o desenvolvimento de um controle eficiente. Além disso, a presença de inibidores ao longo do processo de produção de bioetanol de 2ª geração prejudicam sua produtividade (YAMAKAWA *et al.*, 2019).

De acordo com Campos (1999) o processo de fermentação anaeróbia é um processo biológico onde diferentes tipos de microorganismos transformam compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples, tais como ácidos orgânicos voláteis (ácidos acético, propiônico, isobutírico e butírico), álcoois (etanol, butanol), H₂, CO₂ e CH₄.

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* apesar de possuir genes que permitem a utilização de xilose, é incapaz de utilizar a xilose como fonte de carbono para converter em bioetanol de maneira eficiente, pois a metabolização das pentoses é iniciada pelo processo de fosforilação para o início de processo de glicólise. Já as hexoses são metabolizadas diretamente através da glicólise. A otimização da produção de bioetanol depende do arejamento do reator, de modo a que, por um lado a levedura possa crescer realizando o metabolismo de crescimento aeróbio, mas que por outro lado, possa desenvolver o metabolismo anaeróbio de fermentação alcoólica proporcionando elevadas taxas de conversão (LEMOS, 2013).

Cuidados devem ser tomados durante o processo de fermentação, a aeração e a agitação só devem ser realizadas no início para aumentar a multiplicação das leveduras, contudo devem ser evitadas durante a fermentação, pois a presença de oxigênio acarreta a formação de ácido acético (SOUZA, 2012). Pois a presença de oxigênio faz com que o lêvedo transforme o açúcar em ácido acético ao invés de etanol e, o aumento da concentração ácido acético acaba afetando negativamente a produtividade da glicose.

No processo de fermentação de seu trabalho Bondancia *et al.* (2017) utilizaram a levedura comercial *Saccharomyces cerevisiae* (Fleischmann) na concentração inicial de 25

g/L(base seca), num pH de 4,6. A levedura foi aclimatizada durante 15 min e a fermentação foi realizada durante 10 h a 34 °C, com agitação a 250 rpm.

Domínguez *et al.* (2017) utilizaram em seus estudos duas estratégias de sacarificação e fermentação: simultânea e separadas após auto-hidrólise e hidrólise enzimática. Os resultados mostraram um efeito claro do tratamento da auto-hidrólise na sacarificação e no desempenho da fermentação. De acordo com os autores foi necessário uma severidade do pré-tratamento maior que 4,19 para obtenção de um rendimento de bioetanol maior que 54%.

Dong *et al.* (2018) experimentaram a pré-hidrólise por sacarificação e fermentação simultânea após dois pré-tratamentos diferentes (ácido diluído e com sulfito) realizada numa incubadora com agitação a 50 °C e 200 rpm durante diferentes períodos de tempo, o pH do substrato foi ajustado para pH 5,5-6,2 por hidróxido de cálcio e a carga de celulase foi fixada a 15 FPU/g de substrato durante a hidrólise. A levedura foi então ativada e adicionada a uma taxa de 5 g/L, após 36 h de pré-hidrólise a temperatura de operação e a velocidade de agitação foram reduzidas para 28-35 °C e 130 rpm, respectivamente.

Lan *et al.* 2013, estudou a produção de bioetanol através do pré-tratamento de lascas de madeira de Lodgepole pré-tratadas por pré-tratamento de sulfeto a 25% de sólidos e 180 °C por 20 min com ácido sulfúrico e bissulfeto de sódio de 2,2 e 8% m/m numa base de madeira seca no forno, respectivamente. Seguida de sacarificação enzimática quase simultânea dos sólidos celulósicos e, fermentação combinada (20% de carga sólida, pH 5,5 utilizando CTec2 a 12 FPU/g de substrato sólido não lavado, à 50 °C e 200 rpm durante 4 h, seguida de resfriamento até temperatura ambiente, onde foi inoculado 2 mL de semente de levedura a 35 °C e a 100 rpm.

Jesus *et al.* (2017) realizaram ensaios de sacarificação e fermentação separados, onde utilizaram para sacarificação enzimas Cellic Ctec2 e Cellic Htec2 (com nutrientes peptona e extrato de levedura esterilizados em autoclave a 121 °C durante 15 min), inóculo e enzimas foram adicionados aos ensaios de sacarificação, a 35 °C e a 150 rpm, enquanto para os ensaios de fermentação, a hidrólise enzimática (a 50 °C) foi realizada durante 48 h, depois disto, a temperatura foi diminuída para 30 °C e as células de levedura foram adicionadas em amostras de poda de vieira pré- tratadas em auto-hidrólise e hidrolisada com enzimas.

Romaní *et al.* (2016) estudaram a produção de bioetanol com madeira de *Eucalyptus glóbulos* pré-tratados em glicerol, organosolv, por ensaios de pré-sacarificação e simultânea sacarificação e fermentação à 150 rpm e pH 5, utilizando enzima celulase (*Cellic CTec2*), à 48,5 °C durante 24 h, após a sacarificação, a temperatura foi diminuída até 37 °C e o inóculo foi adicionado.

2.5.1 Inibidores da Fermentação

Durante o processo de conversão da madeira em etanol, surgem produtos das reações que são inibidores à fermentação, Figura10.

Os principais inibidores do processo de fermentação são originados a partir das hemiceluloses, sendo eles, furfural, Figura10(a), e, ácido acético, Figura10(c). Para evitar sua influência negativa, o ideal é remover as hemiceluloses num pré-tratamento de auto-hidrólise (CARIOCA; ALMEIDA; SEIDL, 2010). Pois em meio ácido, hidrólise, as hemiceluloses também são degradadas em ácido acético e furfural.

Como já mencionado, o furfural é formado partir das hemiceluloses da madeira. É um produto da desidratação natural da xilose e, sua estrutura consiste em um anel de furano com um grupo lateral de aldeído (MATHEW et al., 2018). E, sua coprodução no processo de produção do bioetanol é muito interessante, pois como há necessidade da remoção das hemiceluloses num pré-tratamento, o licor hidrolisado obtido nesta etapa é o insumo para a produção de furfural.

Dong *et al.* (2018) verificaram em seu processo que além do furfural, o HMF foi um dos principais inibidores ao processo de fermentação, o que conferiu a baixa conversão de bioetanol de 13,4 g/L.

A estrutura do 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF: 5-hidroximetilfurfural) proveniente da desidratação da glicose catalisada por ácidos (BELITZ; GROSCHE, 1997). A estrutura química do HMF está ilustrada na Figura 10(e).

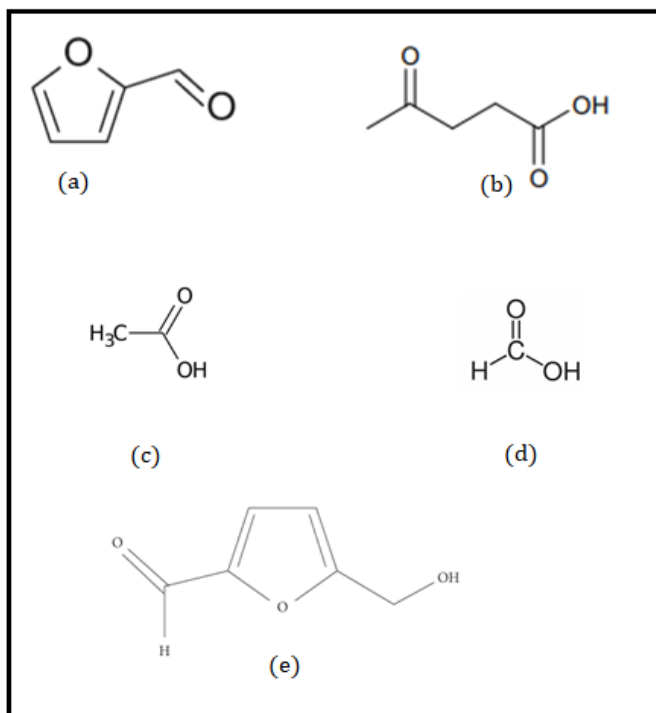
A degradação da celulose gera HMF. E, devido às suas características peculiares provenientes das ligações duplas, o anel furano do HMF, é susceptível às reações de adição-eliminação-adição de moléculas de água, que provocam o rompimento do anel com formação do tri-carbonil, um intermediário instável que, por sua vez, elimina duas moléculas de água, formando o ácido fórmico e ácido levulínico (CORMA, 2007).

O ácido levulínico, ilustrado na Figura10(b), é um ácido carboxílico de baixa massa molecular, com um grupo carbonil no carbono quatro, é solúvel em água, álcool e éter e, insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos, sendo por isso aplicado como solventes (CORMA, 2007), também é utilizado para produção de corantes têxteis, anticongelante, solvente, condimento alimentar, compostos farmacêuticos, aditivos e resinas (HUBER, 2006).

O ácido fórmico, Figura10(d), é incolor, de odor purgante, muito corrosivo, miscível em água e, solventes polares, mas parcialmente miscível com hidrocarbonatos. É um catalisador intermediário na produção de diversos compostos químicos e farmacêuticos, tais como: cafeína,

enzimas, antibióticos, adoçantes artificiais, agentes protetores de plantas, plastificadores de PVC e antioxidantes para borracha (COPENOR, 2019).

Figura 10- Inibidores da fermentação: (a) furfural; (b) ácido levunílico; (c) ácido acético; (d) ácido fórmico; (e) 5- hidroximetilfurfural



Fonte: Adaptado de Rowell (2012).

2.6 BIOPRODUTOS

O investimento efetuado pela indústria tem por objetivo de desenvolver bioprodutos inovadores capazes de atender às demandas populacionais futuras a partir da biomassa. E, o setor de árvores plantadas é aquele que tem o maior potencial para o desenvolvimento de uma economia verde, foco da biorrefinaria (NALI; RIBEIRO; HORA, 2016).

A composição química da madeira varia de acordo com a espécie, com as partes da árvore (raízes, tronco, ramos e casca) e com as condições ambientais (localização geográfica, clima, tipo de solo) todavia, em geral pode ser separada em dois grandes grupos de componentes químicos: estruturais (macromoléculas que constituem a parede celular: celulose, hemiceluloses e lignina) e não estruturais (substâncias de baixa massa molecular: extrativos e sais minerais) (FENGEL; WEGENER, 1983).

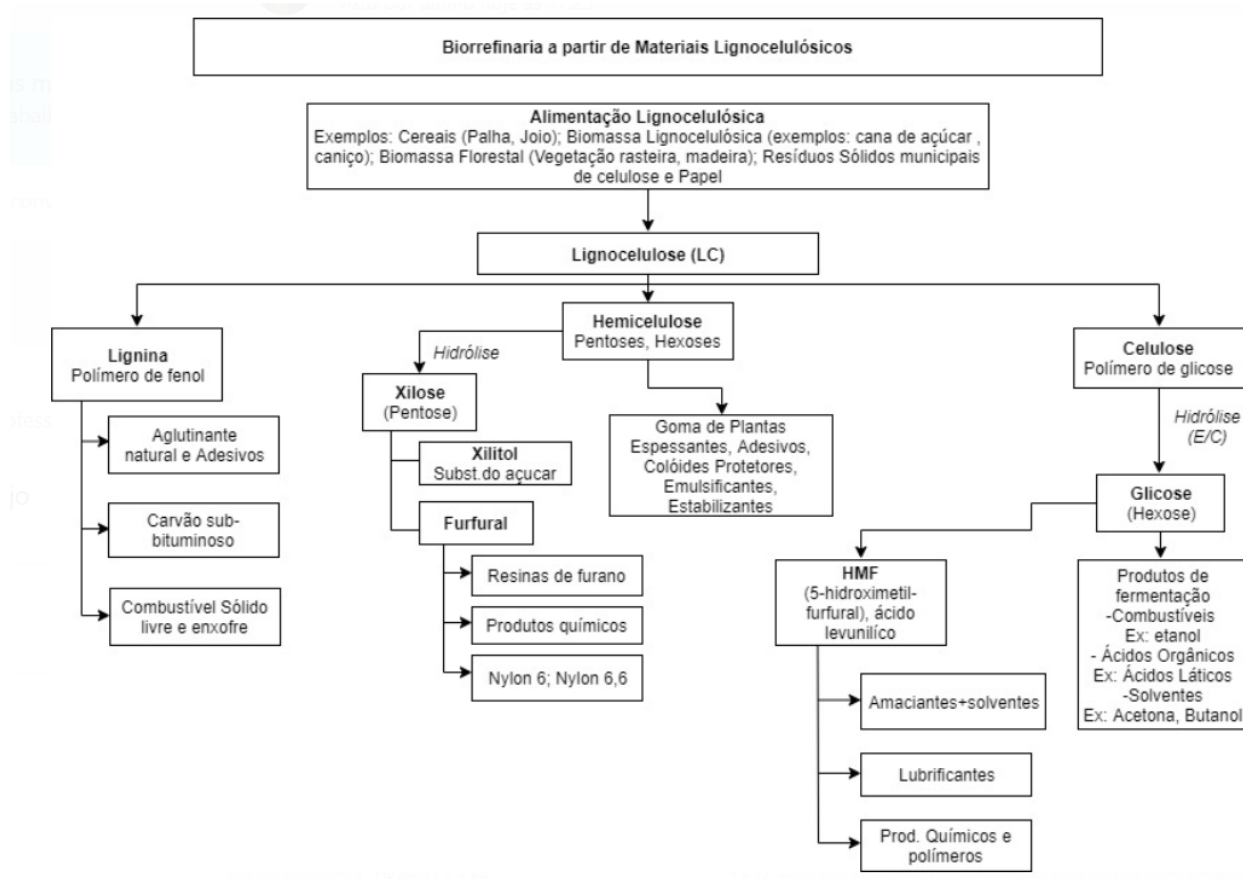
Se hidrolisadas a celulose e as hemiceluloses se decompõem em hexoses e pentoses, respectivamente (BOZELL; PETERSEN, 2010), e a partir desses açúcares obtêm-se seus derivados: ácidos carboxílicos como ácido lático e succínico, bioetanol, sorbitol, entre outros de menor uso. Esses bioprodutos são insumos na produção de solventes, combustíveis, monômeros para plásticos, intermediários químicos para a indústria farmacêutica e de química fina em geral.

As indústrias lignocelulósicas normalmente consideram a lignina como resíduo de seus processos, sendo seu destino, a queima para geração de energia. No entanto, a lignina pode ser valorizada dependendo de seu processo de despolimerização e, neste caso, são fonte potencial de vários compostos químicos como surfactantes, resinas fenólicas, adesivos, bio-plásticos e polímeros (CALVO-FLORES; DOBADO, 2010).

Uma variedade de bioprodutos são obtidos a partir dos materiais lignocelulósicos, utilizando o conceito de biorrefinaria. Tal biorrefinaria consiste de três frações químicas básicas: (a) hemiceluloses; (b) celulose; e (c) lignina. A Figura 11 apresenta os produtos que podem ser obtidos a partir destas frações químicas (KAMM; GRUBER; KAMM, 2006).

Para que os bioprodutos industriais se tornem competitivos com aqueles provenientes da petroquímica é necessário que o processamento da biomassa seja otimizado, onde novas cadeias de valor são desenvolvidas e implementadas (KAMM; GRUBER; KAMM, 2006).

Figura 11-Bioprodutos a partir de materiais lignocelulósicos



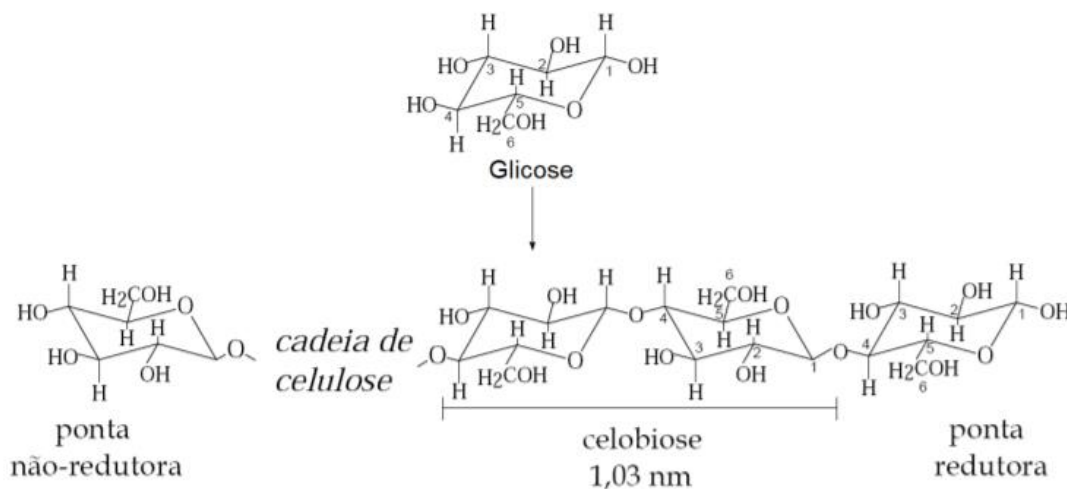
Fonte: Adaptado de Kamm, Gruber, Kamm (2006).

2.7 CELULOSE

A celulose se apresenta como um polímero de cadeia não ramificada, semicristalina, cuja estrutura química a torna insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e bases diluídas, à temperatura ambiente. Este polissacarídeo consiste unicamente de unidades de β – D-anidroglicopirranose unidas por ligação do tipo β 1-4 com estrutura parcialmente organizada e parcialmente cristalina intercalada com as regiões amorfas (FENGEL; WEGENER, 1983).

A hidrólise da celulose, produz unicamente D-glicose que pode ser fermentada a bioetanol. A Figura 12, ilustra a estrutura da cadeia da celulose.

Figura 12-Estrutura da celulose



Fonte: Adaptado de Fengel, Wegener (1984).

2.7.1 Bioetanol

Historicamente falando, as ações do governo brasileiro de meados dos anos 1970, no auge da crise do petróleo trouxeram à incorporação do bioetanol na matriz energética brasileira, tornando-o uma alternativa efetiva à gasolina. Em 1990, com a queda dos preços relativos ao petróleo e problemas de natureza fiscal do governo houve a interrupção da trajetória de destaque do bioetanol perdendo espaço para a gasolina, devido ao corte de subsídios (SANTOS, 2016). Um novo ímpeto foi garantido ao bioetanol graças ao lançamento dos novos veículos flex-fuel e com as misturas de bioetanol à gasolina determinadas pelo governo (MUSSATO et. al., 2010).

Devido as pressões relacionadas a flutuações de preços, bem como a perspectiva de esgotamento das fontes de combustíveis fósseis aliado às preocupações ambientais com relação às emissões de gás carbônico, o bioetanol tem despertado a atenção de pesquisadores, empresas e governo (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

Além disso, os riscos geopolíticos decorrentes da dependência do petróleo de países politicamente instáveis bem como compromissos mais sólidos com relação à questão ambiental com a assinatura do Protocolo de Quioto instigaram a busca por fontes alternativas de energia, bioetanol a partir da biomassa, por exemplo, que agora integram de maneira definitiva a agenda dos governos e das políticas de praticamente todos os países (BASTOS, 2007). Para isso é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias de produção de bioetanol com base na biomassa utilizando o conceito de biorrefinarias para que haja consolidação mundial do bioetanol (químico e combustível) (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

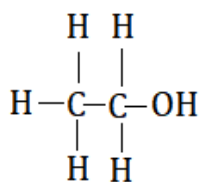
Para potencializar o setor de biocombustíveis, além da difusão de novas tecnologias é de fundamental importância a implementação de políticas públicas de incentivo à produção e ao consumo do bioetanol, como é o caso da RenovaBio (AMARAL, 2018).

A RenovaBio tem como objetivo estratégias que levem ao reconhecimento de todos os biocombustíveis na matriz energética brasileira, tanto quando a sua contribuição na segurança energética, quanto na prevenção da redução de emissões de gases que contribuem para o efeito estufa. Com a implementação da RenovaBio é possível estimar um investimento de R\$ 600 bilhões até 2035, tanto em novas instalações industriais quanto no plantio de novas áreas. (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

O bioetanol é utilizado como combustível em motores de combustão interna com ignição por centelha, os motores de ciclo Otto, podendo ser a partir da mistura de gasolina e bioetanol anidro ou como bioetanol puro, geralmente hidratado (BNDES, 2008).

O bioetanol é o álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), Figura 13, que pode ser classificado como de primeira geração, quando é produzido através da fermentação dos açúcares encontrados em produtos vegetais (cereais, beterraba e cana). Ou de segunda geração, obtido a partir da biomassa lignocelulósica (sabugo, palha do milho, bagaço, pontas e palhas da cana-de-açúcar, e, madeira). Neste segundo caso, quando em conjunto da utilização dos conceitos de biorrefinarias (BRETHAUER; WYMAN, 2010), contribuem para a expressiva ampliação da produção de bioetanol e co-produtos de alto valor agregado, eliminando as limitações relacionadas à competição com a produção de alimentos, seja pelo nível de seus preços relativos frente ao petróleo e aos próprios alimentos.

Figura 13- Fórmula estrutural do Bioetanol



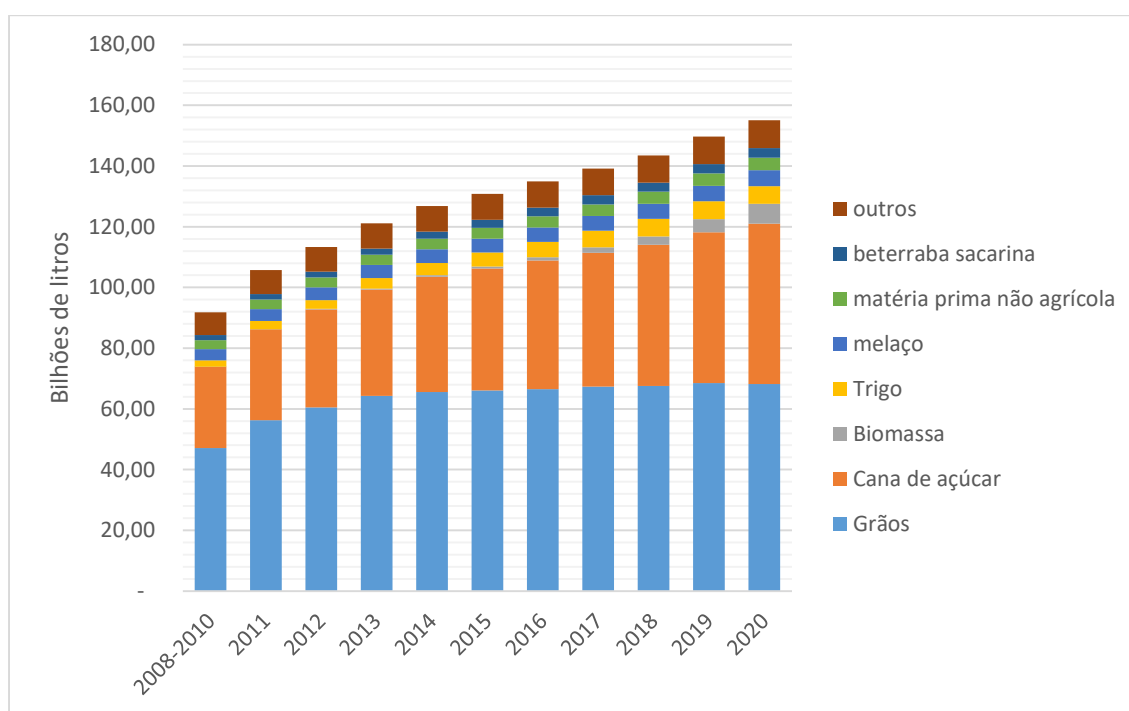
Fonte: Adaptado de Rowell (2012).

O bioetanol, como também é chamado para ressaltar sua origem renovável, pode ser produzido por qualquer biomassa que tenha quantidades consideráveis de açúcares ou amido. Nos casos de produção com base em materiais amiláceos, que é o caso do milho, trigo ou outros grãos, como o açúcar não está disponível na biomassa, deve ser produzido por conversão do amido. O processo para a conversão inicia-se na moagem dos grãos, que podem estar úmidos

ou secos, caracterizando dois processos distintos, todavia, a conversão em açúcares é feita por meio de processos enzimáticos a altas temperaturas. Da liberação dos açúcares o processo segue com a fermentação por leveduras, resultando em uma espécie de vinho que é destilado e, então, obtém-se o bioetanol (BNDES, 2008).

De acordo com Tyner (2008) os biocombustíveis de 1ª geração se constituem em solução apenas transitória, e condicionada à chamada 2ª geração, biocombustível capaz de complementar a matriz energética de baixo carbono e ao mesmo tempo poupar terras. Todavia, o autor afirma que isso só deverá acontecer em escala internacional em meados de 2020. A Figura 14, ilustra a expectativa de produção de bioetanol a partir das diversas matérias- prima.

Figura 14-Expectativa de produção de Biocombustíveis em 2020



Fonte: Adaptado de OECD /FAO (2011).

Na produção de bioetanol os processos são caracterizados por transformação bioquímica de açúcares em álcoois através da fermentação. Açúcares podem estar prontamente disponíveis na matéria-prima, bioetanol de primeira geração, ou provenientes da conversão do amido ou da celulose, exigindo etapas intermediárias quimicamente mais complexas, bioetanol de 2ª geração (BARBIERI, 2009).

2.8 HEMICELULOSES

Hemiceluloses são polissacarídeos constituídos de vários açúcares (β -D- xilose, β -D- manose, α -D- galactose, β -D- glicose e, α -L- arabionose) e ácidos (ácido α -D- 4- O- metilglicurônico, ácido α -D- galacturônico e ácido β -D- glicurônico) unidas por diferentes ligações, formando estruturas ramificadas e amorfas. Possuem baixo peso molecular e estão sempre associados à lignina e celulose. As madeiras de folhosas possuem em maior teor o acetil-4- O- metilglicuronoxilanas, 20-35%, depois da celulose o polissacarídeo majoritário nas folhosas é a xilana (TIMMEL, 1967; PEDRAZZI, 2009).

2.8.1 Produção de furfural

Um processo interessante para produção de pentoses ou hexoses é a hidrólise ácida seletiva, especialmente para a produção de açúcares raros (manose, galactose, lactose), que são compostos de alto valor agregado nas biorrefinarias. A hidrólise seletiva de hemiceluloses catalisada por ácido diluído, a partir de lascas de madeira e resíduos agrícolas, foi investigada por vários pesquisadores (MAKI-ARVELA et al., 2011) provando sua eficiência.

Até porque a conversão de xilose em furfural com subsequente hidrogenação do furfural foram denominadas como de grande potencial para a indústria (CUI et al., 2016).

O furfural é considerado um dos produtos químicos de maior valor, pois é matéria-prima de muitos produtos químicos valiosos, incluindo álcool furfurílico, 2-metilfurano, álcool tetra-hidrofurfurílico e 2-metiltetra-hidrofurano (DUTTA, 2012). A maior parte do furfural produzido em todo o mundo é convertido em álcool furfurílico por processos simples de redução e, este é o composto furânico mais útil, pois é usado na produção de vários tipos de resina (MELLET, 1994).

De acordo com Guigou *et al.* (2019) a recuperação de $75\pm 5\%$ de xilose e xilo- oligômeros, é uma porcentagem viável para a produção industrial de furfural, após o pré-tratamento de auto hidrólise, onde seria necessário um estágio ácido subsequente para a conversão de xilo-oligômeros e xilose em furfural.

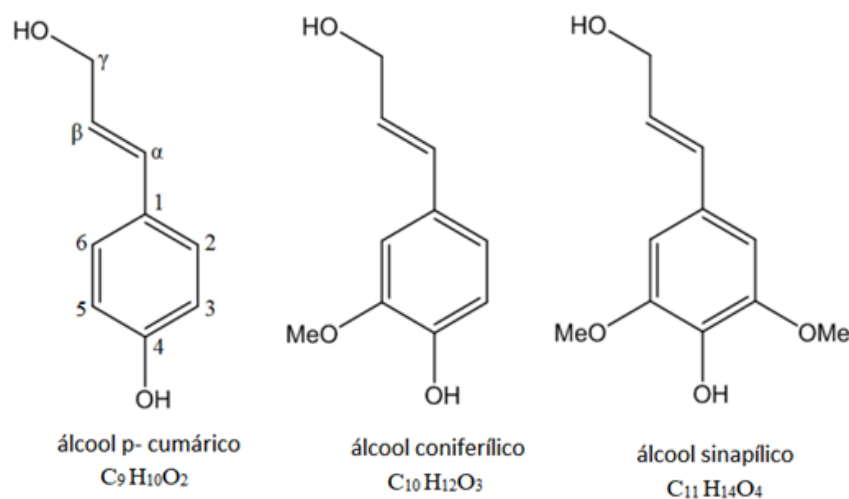
2.9 LIGNINA

A lignina é composta por diferentes unidades fenólicas e não fenólicas que formam uma matrix tridimensional, irregular e insolúvel, interligada por uma grande variedade de ligações

éter e carbono-carbono, onde se encontram imersas a celulose e a hemiceluloses (FENGEL; WEGENER, 1983).

A lignina é um complexo altamente amorfo e heterogêneo de compostos fenólicos, que consiste de 10-25% da biomassa lignocelulósica, a segunda macromolécula mais abundante, insolúvel em água, estável na natureza que funciona como a “cola” que liga a celulose e as hemiceluloses. Sua estrutura é tridimensional e, é constituída pelos grupos fenol: p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (FENGEL; WEGENER, 1983). A Figura 15 apresenta os principais grupos fenólicos encontrados nas estruturas de diferentes ligninas.

Figura 15-Grupos Fenólicos da lignina



Fonte: Adaptado de Fengel, Wegener (1983).

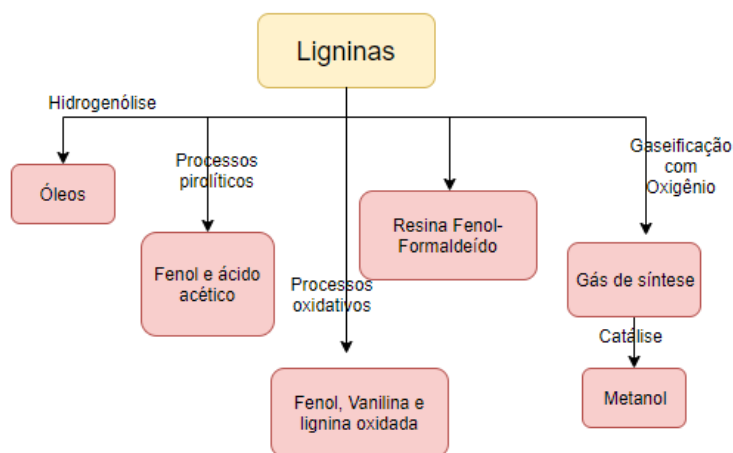
A lignina é altamente resistente à hidrólise enzimática, química e microbiana devido ao número de ligações cruzadas presentes. Contudo pode ser pirolisada para formação de óleo, usados na produção de combustível e resinas (KAMM; GRUBER; KAMM, 2006)

A lignina apresenta grande resistência à degradação tanto biológica quanto química, sendo este um dos fatores limitantes da indústria para produção de bioprodutos. Essa alta resistência resulta da sua composição e estrutura heterogênea, mas são essas características que fazem com que a lignina desempenhe eficientemente a sua função fisiológica – dar às plantas rigidez, impermeabilidade e proteção contra-ataques biológicos e mecânicos, consequentemente dificultam o processo de hidrólise enzimática por proteger fisicamente a celulose e as hemiceluloses (RUIZ-DUENAS; MARTINEZ, 2009).

Segundo levantamento do U.S. Department of Energy (2007), a lignina pode ser utilizada com precursora de produtos químicos, que sejam alternativa aos derivados de petróleo, são estes:

antioxidantes, resinas fenólicas, solventes, agentes antivirais, agentes sequestrantes, preservantes de madeira, estabilizantes enzimáticos, controladores de vazamento de óleo, dentre outros. Cabe a ressalva, que a utilização da lignina dependerá do tipo de pré-tratamento aplicado para a obtenção da mesma, já que é necessário o uso de catalisadores químicos devido a sua estrutura molecular heterogênea e complexa. A Figura 16, apresenta os principais produtos obtidos através do tipo de processamento da lignina.

Figura 16- Componentes extraídos da lignina



Fonte: Adaptado de Gonçalves (2000).

O principal subproduto na indústria madeireira utilizado como fonte de energia é o licor negro. O licor negro é resultado dos produtos químicos e da lignina proveniente do processo de polpação química, na fabricação de celulose, sendo normalmente queimado em uma caldeira de recuperação de químicos para a produção de vapor e eletricidade (VIDAL; DA HORA, 2011), como esse licor é rico em lignina, a recuperação da mesma por um processo viável agrega valor ao processo.

Romaní *et al.* (2016) caracterizou a lignina precipitada após pré-tratamento glicerol-organosolv pela sua composição química, comportamento térmico e, absorção UV e, esta mostrou características semelhantes às da lignina comercial.

A lignina do processo Organosolv é separada por solubilização, o que permite obter uma lignina menos modificada. A homogeneidade da lignina organosolv é maior do que os lignosulfonatos e, é usada para preencher as formulações de tintas e vernizes (BELGACEM; BLAYO; GANDINI, 2003), também pode ser utilizada nas mesmas aplicações das ligninas obtidas pelo método Kraft e por polpação soda.

A lignina proveniente do processo de polpação soda é livre de enxofre, o que significa que sua composição química é mais próxima da lignina natural quando comparada com a lignina proveniente do processo Kraft (WORMEYER *et al.* 2011).

A lignina Kraft e soda podem ser facilmente separadas do licor negro. Existem dois principais processos para a separação (KOMURA, 2015):

- Precipitação: a precipitação é o método mais usual, e é realizada em dois processos de acidificação, onde num primeiro passo, o licor negro é acidificado com dióxido de carbono o que proporciona precipitação de 75% da lignina como um sal de sódio. O segundo passo, consiste de um processo onde a lignina é suspensa em água e, purificada com a adição de ácido sulfúrico (este processo aumenta o conteúdo de enxofre, então o uso deste tipo de lignina deve ser evitado nas aplicações sensíveis ao enxofre). Depois da acidificação é realizada a filtração para separação da lignina.

- Ultrafiltração: é um processo vantajoso devido à sua flexibilidade (pode ser feita em qualquer etapa do processo) e, há possibilidade de separar a lignina sem alterar o pH ou a temperatura.

Cuidados especiais devem ser feitos em relação ao odor, no caso da lignina Kraft, caso contrário, seu uso fica limitado.

A lignina proveniente do processo de polpação soda é utilizada, principalmente, em resinas de fenol, nutrição de animais e dispersantes. No entanto, estas aplicações exigem um alto nível de pureza e compatibilidade, para evitar qualquer reação tóxica em animais (BELGACEM; BLAYO; GANDINI, 2003). De acordo com Wormeyer *et al.* (2011), a lignina do processo soda é adequada para a síntese de polímeros.

2.10 MODELAGEM MOLECULAR

A importância de estudos teóricos relacionados a materiais orgânicos está delineada através da possibilidade de maior compreensão dos fenômenos básicos envolvidos no sistema e, que permitem avaliar características relevantes para a obtenção de materiais/reagentes mais eficientes. Além disso, estes estudos resultam na redução do número de experimentos a serem realizados, proporcionando um direcionamento com redução de custos (BATAGIN-NETO, 2013).

As aplicações de técnicas de química computacional são de fundamental importância nas ciências químicas e bioquímicas. No entanto, faz-se necessário maior exploração desse campo de pesquisa. Também conhecida como modelagem molecular, a química computacional é um

dos principais campos relacionados ao progresso da ciência da Engenharia Química (CHARPENTIER, 2007) devido à sua aplicabilidade.

A modelagem molecular é uma ferramenta valiosa, pois permite a identificação e avaliação das características estruturais, eletrônicas e de reatividade dos sistemas moleculares confirmando na maioria das vezes os mecanismos envolvidos (RAMOS; FARAH; TEIXEIRA, 2012; BORODIN, 2014; RAMOS, TEIXEIRA, 2009).

As reatividades locais avaliadas numa abordagem adiabática, através dos índices de Fukui condensado em átomos (IFCA) indicam como os orbitais da fronteira são modificados quando pequenas alterações são feitas no número de elétrons presentes no sistema, permitindo avaliar quais as regiões da molécula são mais susceptíveis à entrada ou retirada dos elétrons. Este método é um sucesso no estudo das reatividades de moléculas e polímeros, devido a boa previsão dos sítios reativos de polímeros (MINEVA, 2006; BRONZE-UHLE et al., 2011; BATAGIN-NETO et al., 2013; CESARINO et al., 2016; MARTINS et al., 2018). Com o IFCA é possível obter três reatividades para espécies químicas nucleofílicas, eletrofílicas ou de radicais livres.

Ao realizar cálculos de estrutura eletrônica a grande preocupação está na obtenção de estruturas de qualidade do sistema em estudo, pois é necessária uma varredura adequada da estrutura, de acordo com as diversas conformações que esta pode apresentar. No entanto, na maioria das vezes o estudo sistematizado de todas as possíveis distâncias interatômicas, ângulos e diedrais é computacionalmente inviável, principalmente quando se trabalha com estruturas extensas como polímeros (BATAGIN-NETO, 2013). Neste sentido, faz-se necessário a descrição de uma amostra representativa da molécula para posterior otimização e, estudo da reatividade através dos IFCA.

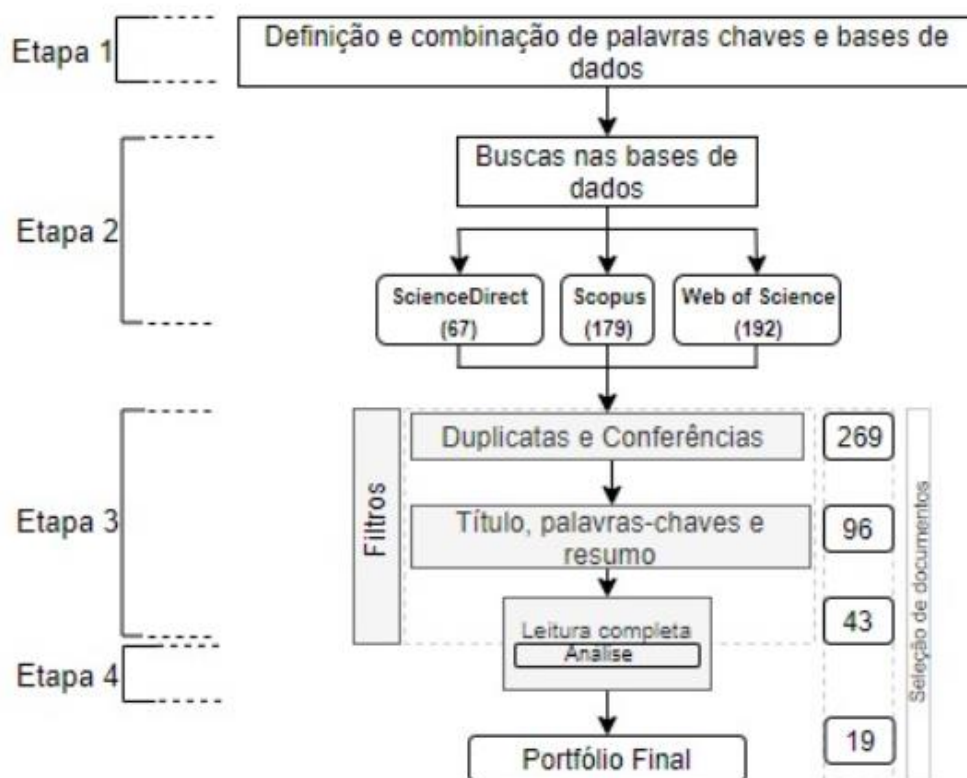
No caso da hidrólise ácida da celulose, devido ao alto grau de polimerização do material semicristalino, faz-se necessário uma definição amostral representando a reatividade da sua estrutura, visando calcular os índices de reatividade da mesma e, comparar com base na interação dos orbitais das moléculas a sua reatividade frente ao ácido sulfúrico para sua hidrólise em glicose, levando em consideração a competição com a reatividade dos monômeros gerados na degradação em HMF, ácido acético, ácido fórmico e, ácido levulínico.

3 MATERIAIS E MÉTODO

3.1 METODOLOGIA DE BUSCA- ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

Esta primeira seção apresenta os métodos utilizados para conduzir o presente estudo, incluindo a sequência de trabalho (a pesquisa e a análise foram realizadas em etapas) e as atividades em cada etapa. As etapas e principais atividades são ilustradas na Figura 17, e posteriormente, uma descrição detalhada dos procedimentos utilizados na pesquisa bibliográfica, seleção e filtragem dos artigos, bem como as questões consideradas durante a análise completa dos artigos que compõem o portfólio final, são fornecidas.

Figura 17- Procedimentos para buscas e seleção de artigos



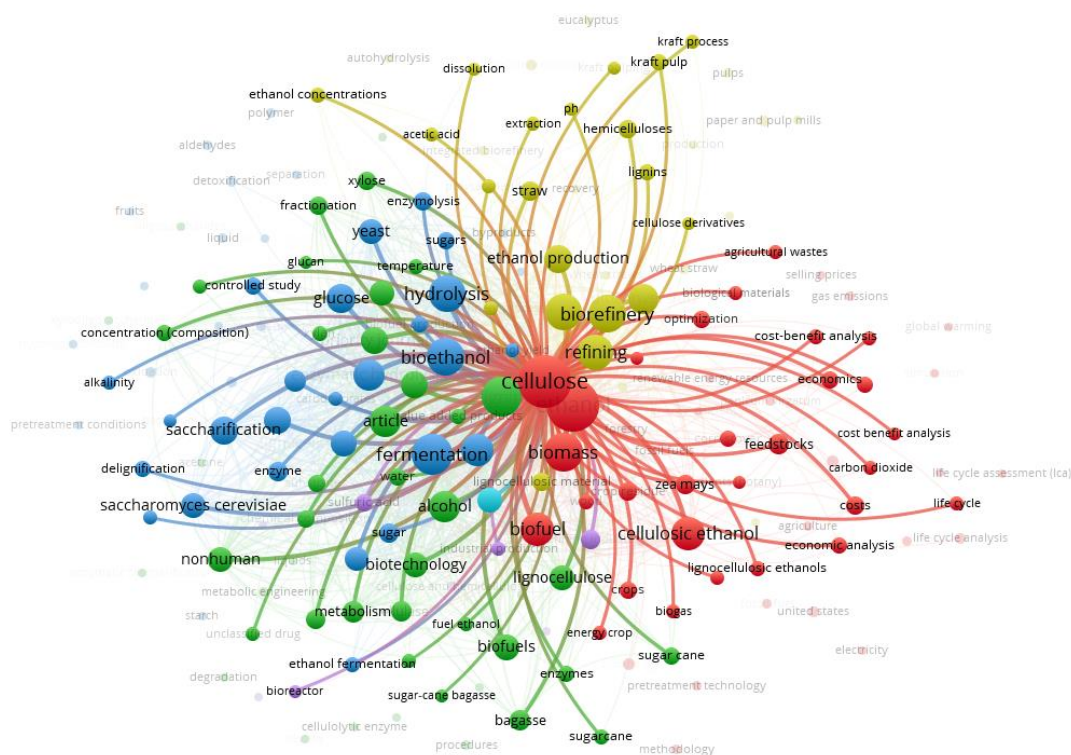
Fonte: Autoria própria.

Etapa 1: Definição de palavras-chave e combinações de palavras-chave

As palavras-chave e combinações utilizadas na busca foram definidas por meio de uma investigação preliminar, sem procedimentos sistemáticos, nas bases de dados Web of Science, ScienceDirect e Scopus. Os documentos retornados foram selecionados aleatoriamente e seu conteúdo usado para estabelecer o conjunto final de palavras-chave e suas combinações. Auxiliados pela ferramenta de software VOSviewer (VAN; NESS; WALTMAN, 2014), os documentos foram utilizados para construir mapa de co-ocorrência de termos (Figura 18). As configurações utilizadas para construir o mapa visual são apresentadas a seguir:

- Fonte: Dados de texto;
- Método de contagem: Contagem completa;
- Ocorrência mínima de um termo: 5;
- Número de termos a serem selecionados: Todos.

Figura 18 -Mapa de co-ocorrência de termos



Fonte: Autoria própria.

Somente as palavras-chave e combinações consideradas adequadas, tanto no teste realizado analisando artigos aleatórios quanto as mais visualizadas no Vos-Viewer (foram usadas na

pesquisa final). A pesquisa final foi realizada em 14 de julho de 2019, adotando como delimitação temporal os últimos 10 anos, justificando-se pela recente importância dada ao tema. As palavras-chave e combinações utilizadas na busca foram "ethanol production" AND "cellulose" AND "biorefinery".

Etapa 2: Pesquisa Final

A pesquisa final foi realizada nas bases de dados ScienceDirect, Scopus e Web of Science e retornou o número de documentos mostrados na Figura 17, compreendendo o portfólio bruto. A partir do portfólio bruto, uma série de filtros foram aplicadas para encontrar apenas os estudos relevantes a serem totalmente analisados, conforme descrito na Etapa 3.

Etapa 3: Seleção de documentos (filtros)

A seleção dos documentos para compor o portfólio final deste estudo foi realizada com base nos seguintes filtros:

- Duplicatas e documentos de Simpósio e livros: foram excluídas todas as duplicatas e documentos, exceto artigos de pesquisa e revisão de periódicos com sistema de revisão por pares. Esses documentos foram gerenciados usando a ferramenta de software de gerenciamento de referência Mendeley e JabRef. Do portfólio bruto de 438 artigos, 269 permaneceram;

- Título, palavras-chave e resumo: todos os títulos, palavras-chave e resumos foram lidos e, os artigos que não apresentavam relevância por não estarem relacionados aos tópicos abordados foram excluídos, portanto, restaram 43 artigos;

- Leitura completa: Os 43 artigos restantes foram lidos na íntegra para verificar a existência assuntos relacionados ao tema proposto. Artigos considerados inadequados ou não relacionados aos tópicos deste estudo foram descartados. Os motivos para descartar artigos nesta etapa foram: Não apresentar uma forte relação com os tópicos do presente estudo, ter interpretações confusas ou equivocadas, apresentar, por vezes, abordagens excessivamente superficiais e / ou não apresentar contribuições significativas para o corpo da literatura investigado. Durante a leitura completa dos artigos, foi realizada a Etapa 4.

Etapa 4: Análise

Para a análise dos artigos, quatro questões foram levadas em consideração:

- Matéria-prima utilizada
 - Objetivo de estudo;
 - Método de tratamento utilizado pelos autores;
 - Rendimento obtido;
 - Contribuição do estudo para a presente pesquisa;
- ("ethanol production" AND "cellulose" AND "biorefinery")

A leitura completa dos artigos foi realizada juntamente com o preenchimento de um formulário de leitura (Apêndice B), a qual fornece todas as informações referidas para cada artigo do portfólio final), identificando todos os dados relevantes dos documentos, de modo a facilitar a determinação de uma metodologia para produção do bioetanol a partir da madeira. O portfólio final foi composto por 11 artigos. Nota-se que nenhuma pesquisa sistemática foi realizada para documentos não revisados por pares, no entanto, uma estratégia aplicada foi o uso de referências cruzadas de uma abordagem de bola de neve do portfólio final para enriquecer a revisão bibliográfica apresentada na Seção 2. Desse modo, a maioria dos documentos não revisados por pares foram encontrados por meio do Método Snowballing.

3.2 MODELAGEM MOLECULAR

Durante o processo de hidrólise ácida, é desejável o rompimento da celulose somente sobre as ligações glicosídicas, resultando em monômeros de glicose, os quais são passíveis de fermentação em etanol. Além disso, visando garantir o rendimento do processo é necessário que os monômeros não sofram desidratação, o que levaria à produção de HMF, ácido levulínico, ácido acético e ácido fórmico. Para analisar a reatividade da celulose em comparação à degradação dos monômeros de glicose quando se trabalha com ácido sulfúrico na hidrólise foi realizada uma análise teórica de reatividade através dos índices de Fukui condensados sobre os átomos (IFCA), visando avaliar a interação dos orbitais das moléculas envolvidas, bem como a análise do efeito do solvente na reação. Também foi analisada a interação da celulose e glicose frente aos reagentes utilizados nos pré-tratamentos: soda e ácido acético.

3.2.1 Otimização de Geometria

Para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica uma atenção especial deve ser direcionada ao processo de desenvolvimento das estruturas, tanto pelo fato de que as propriedades eletrônicas obtidas dependem parametricamente das posições nucleares consideradas, como também porque tais características permitem compreender/prever fenômenos físicos associados ao sistema (BATAGIN-NETO, 2013).

Sistemas modelo de celulose foram definidos como cadeias oligoméricas únicas com 10 e 4 unidades de repetição, parte cristalina e parte amorfa da celulose, respectivamente. A fim de simular as restrições espaciais impostas por cadeias adjacentes à estrutura principal foi mantida bloqueada numa configuração linear a cadeia de 10 unidades, parte cristalina. Também foram definidas estruturas modelos para a celobiose, glicose, hidroximetilfurfural, furfural e ácido acético.

As estruturas iniciais tridimensionais foram construídas com o auxílio do pacote computacional Molden (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000). Pré-otimizações foram realizadas numa abordagem Hartree-Fock (HF) empregando o método semi-empírico PM7 (método paramétrico 7) implementado no pacote computacional MOPAC2016 (STEWART, 1990; STEWART, 2007). As estruturas foram então pré-otimizadas em com base na teoria do funcional da densidade (DFT) empregando-se o funcional de correlação de troca híbrido B3LYP (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988; VOSKO (1980); WILK; NUSAIR, 1980; STEPHENS et al., 1994) e funções de base 6-31G (d,p) sobre todos os átomos. Cálculos DFT foram realizados com o auxílio do pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009). As otimizações foram realizadas considerando-se diferentes solvente por meio de abordagens COSMO (=) e PCM (==).

3.2.2 Estudo de Reatividade Via Cálculo de Estrutura Eletrônica.

O estudo de reatividade local dos sistemas foi conduzido por meio da análise dos índices de Fukui condensados aos átomos (IFCA), visando determinar quais regiões da molécula são mais propensas à retirada ou entrada de elétrons no sistema (LEWARS, 2010; MAIA; VENTORIM; BATAGIN-NETO, 2019). De forma geral, os IFCA são definidos de acordo com o tipo de reação a ser observada, descrevendo como a densidade eletrônica local é alterada após a inserção ou retirada de elétrons dos sistemas.

De forma geral, os índices de os índices de FUKUY Condensados sobre os átomos são definidos de acordo com o tipo de reação a ser observada, Equação 1:

$$\begin{aligned} f_k^+ &= q_k(N+1) - q_k(N) \\ f_k^- &= q_k(N) - q_k(N-1) \\ f_k^0 &= 1/2(q_k(N+1) - q_k(N-1)) \end{aligned} \quad (1)$$

supondo um sistema M de interesse, com N elétrons, $q_k(N+1)$, $q_k(N)$ e $q_k(N-1)$, representam as populações eletrônicas sobre o átomo K das espécies M^+ , M , M^- , respectivamente. Os índices f^+ , f^- e f^0 são usados para análise da reação do k -ésimo átomo de M com agentes externos nucleofílicos, eletrofílicos e radicais livres, respectivamente.

A fim de quantificar e limitar o número de possíveis reações os índices de dureza e maciez (s_k^i) locais foram calculados para as estruturas. Baseando-se no princípio HSAB (*hard and soft acids and bases*) pode-se estimar quais átomos das moléculas são mais propensos a reagirem, (LEWARS, 2010). A Equação 2, ilustra a forma como os parâmetros são obtidos:

$$s_k^T = f_k^T \cdot S \text{ para } T = +, - \text{ ou } 0 \quad (2)$$

Sendo $S = I/(I+A)$, onde I e A representam o potencial de ionização e a afinidade eletrônica da molécula em estudo, que podem ser estimados pela Equação 3 e 4, respectivamente:

$$I = E(N-1) - E(N) \quad (3)$$

$$A = E(N) - E(N+1) \quad (4)$$

Com base nesta aproximação buscou-se verificar a interação dos oligômeros lineares de celulose com 10 e 4 unidades de glicose, bem como da celobiose e da glicose (monômero) com o ácido sulfúrico e com os reagentes empregados na polpação soda (soda) e auto hidrólise (ácido acético).

3.2.3 Influência da Constante Dielétrica

O solvente/ constante dielétrica do meio pode afetar a velocidade das reações, bem como alterar completamente o produto de uma reação (REICHARDT, 1988). E, nas reações que ocorrem em meio líquido há necessidade de um modelo que descreva o efeito do mesmo na reatividade do soluto.

E, as pesquisas de modelos que descrevem o efeito da constante dielétrica, tratam da modelagem computacional que envolve o fenômeno da solvatação e, provavelmente, o modelo contínuo mais conhecido é o PCM (“Polarizable Continuum Model”) (PLIEGO, 2006) que foi aplicado nesta pesquisa.

De acordo com Pliego (2006), na abordagem PCM, a cavidade molecular é representada por esferas sobrepostas, uma para cada átomo, sendo que o raio depende da natureza do átomo. Neste caso, o método das cargas aparentes de superfície é utilizado para determinação do potencial eletrostático gerado pelo dielétrico. A polarização do soluto é incluída, através dos cálculos de estrutura eletrônica ab initio no cálculo da densidade eletrônica. O método é altamente realista, pois a distribuição das cargas do soluto é contínua.

Dada a forte influência do solvente na velocidade de reações e produtos da reação (REICHARDT, 1988), diferentes solventes foram considerados com base na abordagem PCM (*Polarizable Continuum Model*) (PLIEGO, 2006). Na abordagem PCM, a cavidade molecular é representada por esferas sobrepostas, uma para cada átomo, sendo o raio dependente da natureza do átomo. Neste caso, o método das cargas aparentes de superfície foi utilizado para determinação do potencial eletrostático gerado pelo dielétrico. A polarização do soluto foi incluída, através dos cálculos de estrutura eletrônica, sendo um método bastante realista, dado que a distribuição das cargas do soluto é contínua. Neste trabalho, alterações sistemáticas das constantes dielétricas foram consideradas a fim de se estimar a influência dos solventes na reatividade dos sistemas.

3.3 MATERIAS

Neste trabalho foram utilizados cavacos de madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* (*Eucalyptus urograndis*) com 7 anos de idade doados por uma empresa do ramo de celulose da região de Itapeva, caracterizados com relação ao teor de celulose, lignina e hemiceluloses através da análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

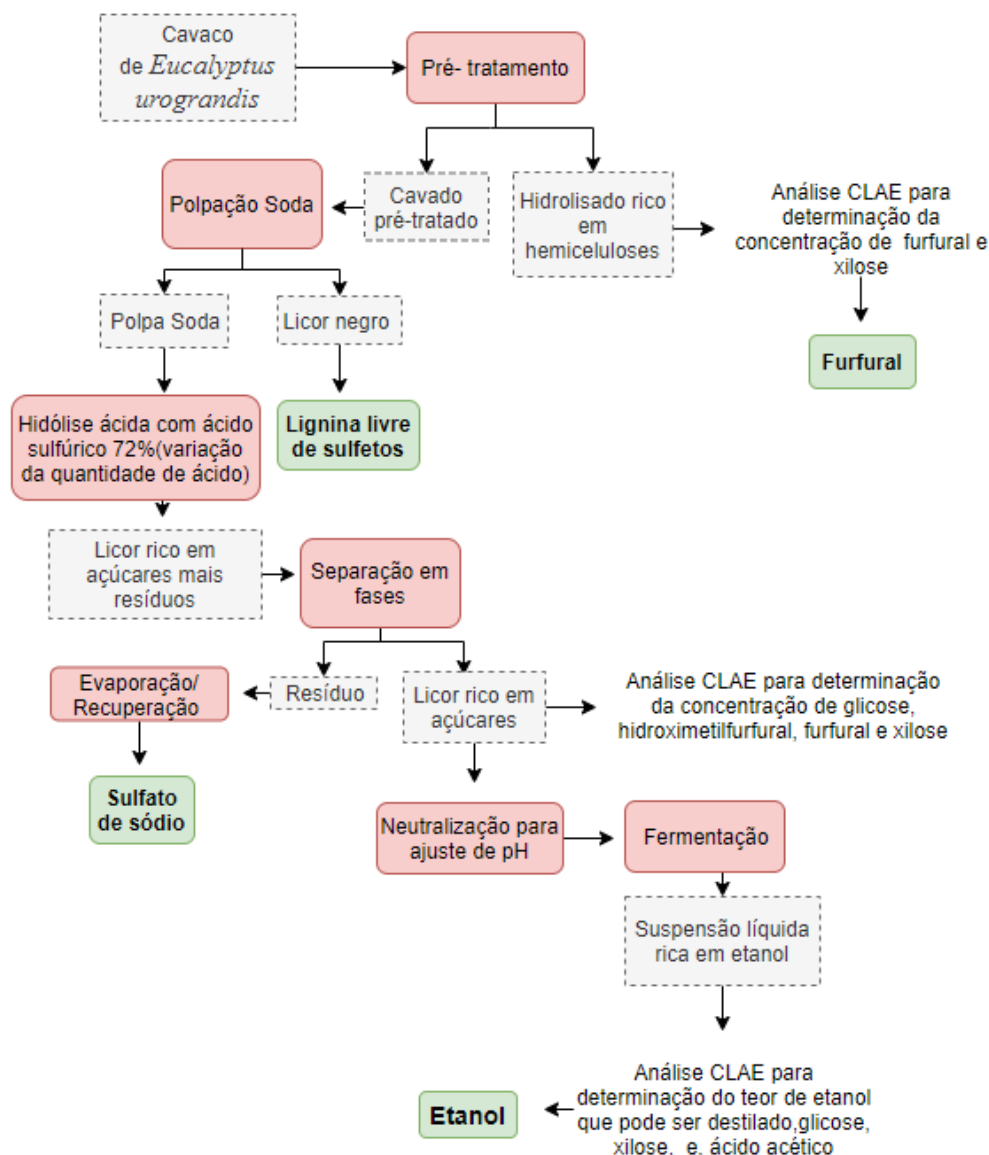
Para o processo fermentativo utilizou-se o fermento biológico seco comercial contendo *Saccharomyces cerevisiae*, disponível em sachês de 10 g.

3.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental foi adaptada a partir dos processos da patente de número de registro: BR1020180756435 (2018), título: "Processo de obtenção de etanol com lignina e furfural como subproduto através do uso de eucalipto como insumo principal". A partir da qual, foram necessários estudos prévios de algumas condições para adequar o processo de obtenção de bioetanol, furfural e lignina, principalmente na etapa de hidrólise ácida.

Para conversão da madeira em bioetanol foi necessária a separação da matriz de celulose, lignina e hemiceluloses, através dos pré-tratamentos ácido e alcalino, em seguida a massa sólida (celulose) resultante foi submetida à hidrólise ácida para conversão em monômeros de glicose que foram fermentados à bioetanol (Figura 19).

Figura 19-Fluxograma dos processos de conversão



Fonte: Autoria própria (2020).

3.4.1 Composição do Cavaco

Utilizando 300 mg de serragem de *Eucalyptus urograndis*, adicionando-se 3 mL de ácido sulfúrico 72%, conforme procedimento para determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado desenvolvido por Gomide e Demuner (1986) (ANEXO A), após filtragem, foi possível determinar o teor de lignina dos cavacos através da massa contida no cadinho. A solução resultante no kitassato foi transferida para balão volumétrico de 250 mL. Depois de aferido o volume, foi retirado 100 mL da solução resultante para análise em CLAE

(condições no APÊNDICE A), visando a determinação da composição de glicose e xilose nos cavacos.

De acordo com a quantidade de glicose do material foi possível determinar o volume de bioetanol máximo associado, pois é o produto entre a massa de glicose e o fator F.

Karapaju *et al.* (2009), definiram que o valor máximo estequiométrico obtido da fermentação de glicose à bioetanol é de 0,511 g bioetanol por grama de glicose. Para determinação do fator F deve-se ainda considerar a densidade do mesmo, 0,789 g.m/L adicionando ainda, o efeito do rendimento, que de acordo com Lima e Marcondes (2002) é de 95%, devido à ocorrência de reações secundárias que causam redução do rendimento teórico máximo da fermentação, sendo que 5% da matéria processada pelas leveduras são para geração de outros subprodutos, como glicerol, então a constante deve ser multiplicada por 0,95. A constante de transformação (F) da massa de glicose (em gramas) ao respectivo volume de bioetanol, pode ser descrita pela Equação 5.

$$F(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{0,511 \text{ g/g} * 0,95}{0,789 \text{ g/mL}} = 0,6153 \quad (5)$$

3.4.2 Pré-tratamento Ácido

Para o pré-tratamento ácido foi utilizado a autoclave da marca da Reg-Med com quatro células individuais, água e ácido sulfúrico. Em cada cápsula foi adicionado 100 g de cavacos absolutamente secos, água e ácido, sulfúrico. As condições do pré-tratamento estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2-Condições do pré-tratamento com ácido.

Relação licor- madeira	6:1
Temperatura (°C)	160 (durante 45 min)
Rampa de aquecimento (°C/min)	1,44 (80°C à 160°C)
Tempo (min)	45
Volume de ácido sulfúrico (mL)	2

Fonte: Autoria própria (2020).

Do processo foi extraído o licor contendo as hemiceluloses, chamado hidrolisado e, o sólido resultante (celulose e lignina).

Para verificação da viabilidade da produção de furfural, produto de alto valor agregado, foi determinado a concentração de furfural e xilose do hidrolisado através da análise CLAE (condições no APÊNDICE A).

Os cavacos resultantes do pré-tratamento também foram submetidos à análise do teor de lignina, glicose e xilose.

3.4.2.1 Análise dos cavacos pré-tratados.

O teor de lignina nos cavacos pré-tratados foi determinado conforme procedimento descrito no item 3.4.1 (composição do cavaco)

Os teores de glicose e xilose foram determinados por CLAE (ver condições no APÊNDICE A), bem como da concentração de produtos da degradação das hemiceluloses que influenciam negativamente a fermentação da glicose em bioetanol.

3.4.2.2 Determinação de furfural do licor da pré-hidrólise

O licor coletado do processo de pré-tratamento ácido teve sua massa total aferida. Em seguida, pesou-se a massa de um volume conhecido do licor, para determinação de sua densidade, 1 g/mL.

Em seguida foram coletados 5 g do licor de tratamento e, colocados em tubos de ensaio com adição de 3 mL de ácido sulfúrico 72% para determinação do teor de furfural, para isso foi adaptado o Método Klason modificado desenvolvido por Gomide e Demuner (1986) (ANEXO A). Após filtragem, a solução contida no kitassato foi transferida para balão volumétrico de 250 mL, que teve seu volume aferido com água deionizada. Retiraram-se desta amostra 100 mL para análise CLAE (condições no APÊNDICE A) visando a determinação da concentração de furfural, em mg/L de solução. Calculou-se, então, a concentração (mg) de furfural em 250 mL de solução através da Equação 6.

$$Furfural_{(250ml)} (mg) = \frac{Furfural (mgL^{-1})}{4} \quad (6)$$

O cálculo da quantidade total de furfural produzida pelo processamento de 400 g de cavacos, com fator de diluição de 50 (dado que a alíquota de licor era de 5 mL (ou 5 g de licor) e foi diluída para 250 mL para análise) foi determinado através da Equação 7.

$$Furfural_{(mg)} = \frac{Furfural_{(250ml)} (mg) * 50 * massatotaldelicor(g)}{Massa da aliquota(g)} \quad (7)$$

3.4.3 Polpação soda

Na polpação soda foi utilizada a autoclave da marca da Reg-Med com quatro células individuais e hidróxido de sódio. Os cavacos após o pré-tratamento foram inseridos novamente na autoclave, sem lavagem. As condições operacionais estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3-Condições operacionais da polpação soda

Relação licor- madeira	4:1
Temperatura (°C)	165 (durante 90 min)
Rampa de aquecimento (°C/min)	1,33 (80 °C à 165 °C)
Tempo (min)	90
Álcali ativo expressos em NaOH (%)	23

Fonte: Autoria própria (2020).

Após o término dos cozimentos, as polpas foram retiradas das cápsulas do reator e lavadas com água à temperatura ambiente. A individualização das fibras foi realizada em liquidificador laboratorial. Para o processo de depuração da polpa celulósica, utilizou-se um depurador laboratorial dotado de placa com fendas de 0,2 mm. Após esse processo, a polpa foi desaguada em centrífuga até uma consistência de aproximadamente 30% e, em seguida, armazenada em sacos plásticos de polietileno, sendo que desta foram retiradas amostras para as análises de viscosidade e kappa, do restante da polpa foram confeccionadas folhas. As normas para as análises e confecção das folhas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4- Métodos para análise da polpa.

Confecção de folhas	TAPPI 205 sp – 95
Número kappa	TAPPI 236 om – 99
Viscosidade	TAPPI 230 om – 99

Fonte: Autoria própria (2020).

3.4.3.1 Determinação de Lignina, glicose e xilose da polpa

O teor de lignina na polpa celulósica foi determinado conforme procedimento descrito no item 3.4.1 (composição do cavaco)

Os teores de glicose e xilose foram determinados por CLAE (ver condições no APÊNDICE A).

3.4.3.2 Determinação do teor de lignina do licor negro.

Pode-se calcular a quantidade de lignina no licor negro, considerando a quantidade de lignina do cavaco pré-tratado, e a quantidade de lignina presente na polpa e, por diferença calcular o teor de lignina potencial a ser recuperado no licor negro para comercialização.

3.4.4 Hidrólise Ácida

Após o cozimento soda foram confeccionadas as folhas de papel com a polpa produzida, e estas foram secas até uma consistência próxima de 90%. Para o processo de hidrólise ácida foram utilizadas 50 g a.s. de folhas de celulose, que foram trituradas em um liquidificador para facilitar a dissolução da polpa com ácido sulfúrico, Figura 20.

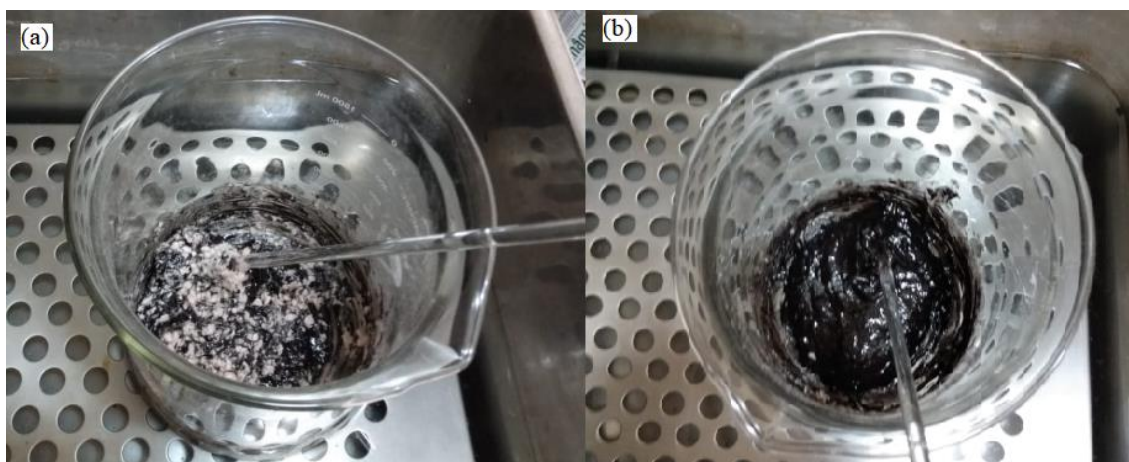
Figura 20- Folhas de polpa celulósica trituradas



Fonte: Autoria própria (2020).

Em um béquer de capacidade para 2 L, foi adicionado o volume de ácido sulfúrico 72% às folhas, misturando com bastão de vidro até completa homogeneização (Figura 21). Nesta etapa, foram estudados quatro volumes diferentes de ácido sulfúrico: 70, 80, 90 e 100 mL visando otimizar o processo de hidrólise. Após a mistura, o béquer permaneceu em banho-maria à 30°C por 1 h e 30 min.

Figura 21-(a) Diluição da polpa com ácido 72%; (b) polpa homogeneizada



Fonte: Autoria própria (2020).

Adicionou-se água destilada à mistura (Figura 22), diluindo a solução até completar o volume de 2 L, e esta foi levada à chapa aquecedora, a 90 °C, com agitação magnética, por 4h.

Figura 22-Adição de água deionizada à reação



Fonte: Autoria própria (2020).

A solução foi então resfriada e centrifugada, havendo formação de duas fases. Uma fase sólida, chamada de resíduo (precipitado) e uma fase líquida, rica em açúcares fermentescíveis, Figura 23.

Figura 23- Separação do hidrolizado



Fonte: Autoria própria (2020).

A fase líquida foi transferida para um balão volumétrico de capacidade para 1L aferindo o volume completando com água destilada. A partir dessa solução, foram coletados 100 mL, e, estes volumes de hidrolizado foram analisados em CLAE para quantificar a concentração de glicose e xilose contida na amostra. Os 900 mL restantes foram fermentados em etapa posterior. O Rendimento de hidrólise equivale à razão entre quantidade de glicose do hidrolizado e a quantidade máxima de glicose que poderia se obter da polpa se a clivagem da celulose fosse completa, retirados os valores de lignina e xilose da polpa. O Rendimento de hidrólise foi calculado pela Equação 8.

$$\text{rendimento hidrólise (\%)} = \frac{\text{glicose do hidrolizado}}{\text{glicose da polpa soda}} \times 100 \quad (8)$$

3.4.5 Fermentação

Após a hidrólise ácida foi retirada a fase líquida para fermentação, no entanto, esta teve seu pH elevado com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) num intervalo de pH entre 4 e 5, ideal a fermentação. Então no béquer de 2 L foi adicionado à essa solução, 30 gramas de fermento biológico seco comercial (*Saccharomyces cerevisiae*), que foi levado ao banho-maria com temperatura de 30 °C por 24 horas, Figura 24.

Figura 24- Fermentação



Fonte: Autoria própria (2020).

Após fermentação o sobrenadante foi removido e a solução foi centrifugada em uma centrífuga laboratorial. Finalizada a reação, o sobrenadante foi retirado e a mistura foi armazenada em balão volumétrico de capacidade para 1 L que teve o volume aferido com água destilada. Desta solução foram extraídos 100 mL para análise CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) através da qual foi possível quantificar o volume de bioetanol obtido a partir da fermentação, chamado de volume de bioetanol produzido ($V_{\text{bioetanol prod}}$), tendo sido transformados os valores de bioetanol em g/L para mL através da Equação 9.

$$V_{\text{bioetanol prod}}(\text{mL}) = \frac{\text{bioetanol (g/L)} \times 0,9(\text{L})}{0,789 (\text{g/mL})} \quad (9)$$

O Rendimento de fermentação é calculado através da razão entre o volume de bioetanol produzido durante a fermentação de glicose pelo volume de bioetanol máximo esperado se toda a massa de glicose consumida, fosse fermentada à bioetanol, considerando a constante de transformação F. Este rendimento é calculado pela Equação 10.

$$\text{rendimento fermentação}(\%) = \frac{\text{etanol produzido}}{\text{etanol da glicose hidrolizada}} \times 100 \quad (10)$$

3.4.6 Rendimento Global

O Rendimento global (Equação 11) foi descrito pela razão, em porcentagem, entre volume de bioetanol produzido pelo volume de bioetanol máximo esperado da fermentação de toda a glicose dos cavacos (considerando o fator de conversão da celulose em glicose de 0,9) sem que

houvesse perda no processo (bioetanol teórico). Este rendimento indica a eficiência do processo como um todo.

$$\text{RENDIMENTO GLOBAL (\%)} = \frac{\text{bioetanol produzido}}{\text{etanol teórico}} \times 100 \quad (11)$$

3.5 ANÁLISE CLAE

A análise CLAE foi realizada através do sistema HPLC-MS/MS 3200 QTRAP®, do laboratório de multiusuários do Instituto de Química, UNESP – Araraquara com as condições apresentadas no Apêndice A.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística dos resultados realizada foi a análise de variância ao nível 5% de probabilidade. E, também o teste de Tukey para a comparação entre médias dos tratamentos, ao nível de 5% de probabilidade. Visando evidenciar as diferenças entre os tratamentos, adotou-se o princípio da utilização de letras para a comparação entre médias pelo teste de Tukey: médias acompanhadas de mesma letra, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 5% de probabilidade. As análises foram feitas no programa de estatística R.

Também foi adotado o método dos mínimos quadrados: Regressão linear e polinomial para explicar o modelo na etapa de hidrólise ácida, com o auxílio da ferramenta Excel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a pesquisa bibliométrica, as informações relevantes de cada trabalho foram reunidas no formulário do Apêndice B, de modo a facilitar a compreensão referente a contribuição de cada trabalho com a metodologia de conversão aplicada à madeira, onde os autores apresentam as vantagens e resultados obtidos, e, também relatam suas dificuldades.

A partir do formulário do Apêndice B pode-se analisar a contribuição de cada pesquisa para a produção desta tese, bem como na definição da metodologia de conversão da celulose em etanol mais promissora, levando em conta todas as vantagens e desvantagens descritas pelos autores durante desenvolvimento de sua pesquisa.

Em relação aos estudos analisados a remoção das hemiceluloses e, da lignina são essenciais para um bom rendimento da hidrólise e, a recuperação de produtos de alto valor agregado tais como a lignina comercial e furfural são passíveis de estudos.

Como bem elucidado nos artigos da busca, a presença de hemiceluloses na amostra a ser hidrolisada é prejudicial à fermentação, devido a sua degradação em furfural, além disso o furfural é um co-produto de alto valor, portanto, como o foco desta pesquisa é produção de bioetanol pela fermentação da glicose proveniente da celulose da madeira, a remoção das hemiceluloses por um pré-tratamento que permita a produção concomitante de furfural é justificável. E, como encontrado na pesquisa, o pré-tratamento eficiente na remoção das hemiceluloses é o de auto-hidrólise, com água em alta temperatura.

Também foi amplamente discutido a respeito da remoção da lignina visando aumentar a acessibilidade para conversão da celulose em glicose então, a polpação soda em autoclave é uma opção vantajosa de acordo com Guigou *et al.* (2019), sendo que a polpação kraft compete com esse processo, pois é muito mais eficiente, no entanto, somente com a polpação soda é possível obter a lignina livre de sulfetos, para comercialização. A lignina presente no licor pode ser recuperada e, como é livre de sulfetos possui alto valor agregado no mercado, assim como a lignina recuperada após pré-tratamento Organosolv da madeira obtidos por Alio *et al.* (2019) e Romani, *et al.* (2016).

Com relação à hidrólise perante o portfólio da busca realizada, somente Yoon, Han, Shin (2014) estudaram a hidrólise ácida, todos os outros trabalhos envolvem hidrólise enzimática, que além de ser um processo caro é extremamente complicado de se controlar, pois o uso de enzimas requer condições muito específicas para resultar em bons rendimentos, o que traz à mercê uma lacuna a ser estudada pois métodos que envolvam ácidos trariam resultados mais assertivos, desde que recuperados ao final do processo, pois são prejudiciais ao meio ambiente.

Por fim, como muito bem discutido nos trabalhos a fermentação deve ser conduzida em pH entre 4 e 5, ideal à fermentação, com *Saccharomyces cerevisiae*, em temperatura de 30°C por 24 horas.

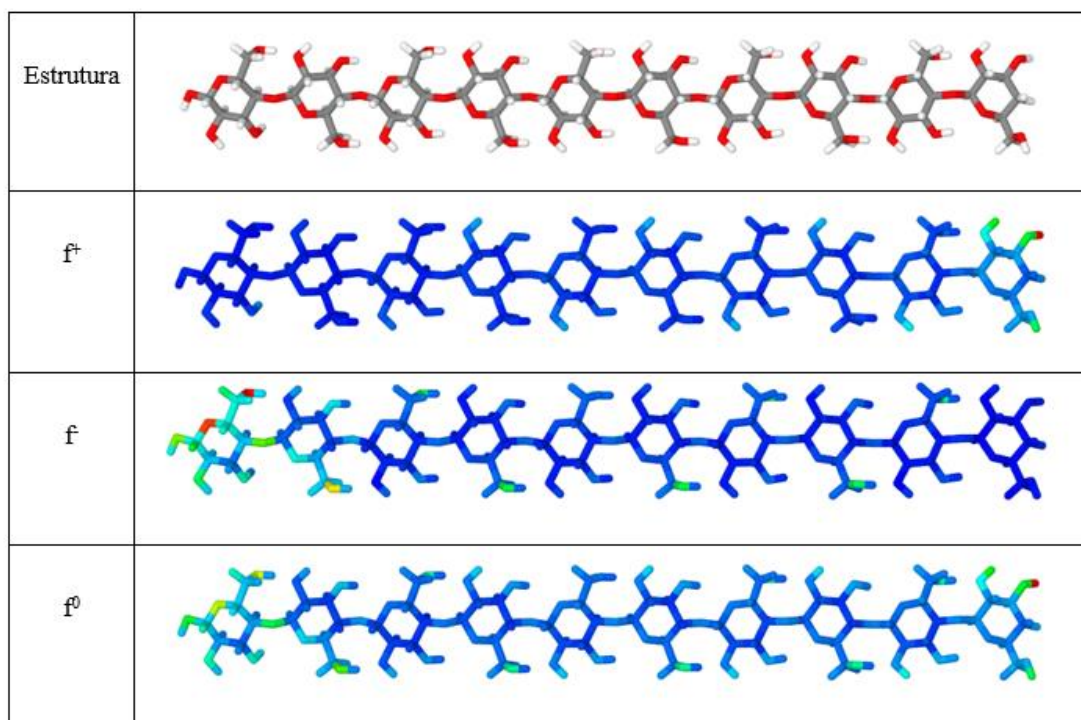
No tópico seguinte são apresentados os resultados obtidos com a modelagem.

4.1 RESULTADOS OBTIDOS COM A MODELAGEM

Com a análise de IFCA para o decâmero (estrutura com dez unidades de glicose com diedrais travados para representar a parte cristalina da celulose), tetrâmero (maior acessibilidade e grau de liberdade de rotações para representar a parte amorfa da celulose), dímero (celobiose), e para o monômero de glicose obteve-se as estruturas f^+ , f^- e f^0 de cada uma delas, Figura 25, 26, 27 e 28, que ilustram as regiões de maior e menor reatividade das estruturas quando em contato com agentes externos eletrofílicos, nucleofílicos e a média dos dois, no caso interação radicalar. As cores representam a variação de reatividade dos sítios. O maior valor obtido dos índices é indicado pela cor vermelha, enquanto o valor mínimo é representado pela cor azul. Em outras palavras, as regiões das estruturas f^+ , f^- e f^0 em vermelho são as mais reativas com relação a agentes externos e as azuis, as menos reativas. As outras variações de cores representam valores intermediários de acordo com a seguinte ordem decrescente de reatividade: vermelho, laranja, amarelo, verde e azul.

A Figura 25 ilustra as regiões mais reativas da celulose.

Figura 25- Reatividade da celulose (decâmero)



Fonte: Autoria própria (2020).

Através da Figura 25, observa-se que a interação da celulose (parte cristalina) com agentes externos nucleofílicos, estrutura f^+ , está basicamente direcionada à alguns grupos hidroxílicos (-OH) ligados ao C2 ao longo da cadeia e, aos grupos OH do grupo terminal não redutor da cadeia de celulose nos carbonos 2, 3 e 6, com provável perda do hidrogênio.

Entre as moléculas de celulose há formação de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, nos grupos hidroxílicos do C2, C3 e C6, sendo que no C6 ocorre somente ligação intermolecular e neste é mais facilmente estabelecido devido a sua maior acessibilidade (WASTOWSKI, 2018).

Então, provavelmente os grupos OH do C2 que se mostraram reativos ao longo da cadeia de celulose, não entrariam como mais reativos, pois estariam realizando pontes de hidrogênio e, sobraria, portanto, as hidroxilas do grupo terminal como as regiões mais reativas ao agente externo nucleofílico.

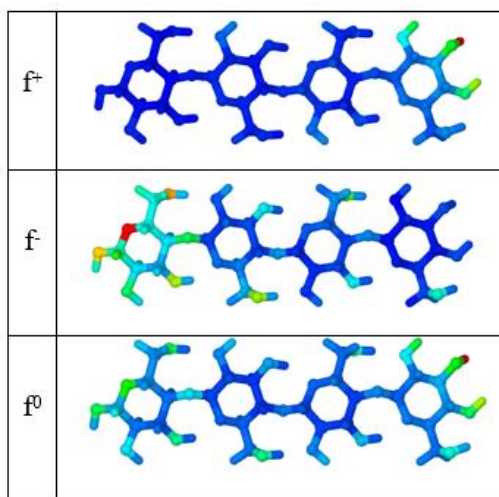
Quando se observa a interação da estrutura f^- da celulose (cristalina) com agentes externos eletrofílicos verifica-se que a reatividade é deslocada para o grupo terminal redutor da cadeia, no oxigênio do anel (indesejado na hidrólise), seguida dos oxigênios das hidroxilas do carbono 1, 2 e 3, sendo maior intensidade de cor no carbono 1 e 2, bem como na ligação β 1-4 (desejada na hidrólise). Seguindo para as hidroxilas do Carbono 6 ao longo da cadeia de celulose, do lado

oposto ao dos grupos OH que se mostraram reativos ao longo da cadeia da estrutura f^+ . Estes grupos hidroxílicos também apresentam grande probabilidade de estarem realizando ligações de hidrogênio entre cadeias de celulose, o que suscita que a hidrólise ocorre pelas pontas, por despolimerização terminal nas regiões citadas anteriormente.

Por último observa-se a interação radicalar, que seria a reatividade da celulose (parte cristalina) obtida através da média dos ataques nucleofílicos e eletrofílicos e, neste caso observa-se que a maior reatividade é indicada pela cor vermelha, com a perda do hidrogênio da hidroxila do C3, seguida da cor verde no oxigênio do C3 e hidrogênio da hidroxila do C6 e C2 no lado do grupo terminal não redutor. Próximo ao grupo terminal redutor da celulose, a cor verde indica quebra da conexão entre as unidades de glicose, seguida da interação do oxigênio do anel e dos carbonos, C1, C2, C3 e C6, bem como a possível reação dos oxigênios do C6 ao longo da cadeia, também indicada pela cor verde. A coloração azul claro indica certa reatividade de alguns hidrogênios das hidroxilas do C2 ao longo da cadeia. Também se observa nesta figura que há certa reatividade entre as conexões que interligam as unidades monoméricas ao longo da cadeia de celulose, onde haveria a quebra da celulose em unidades cada vez menores até a obtenção da glicose, que é o foco da hidrólise.

A Figura 26, ilustra as regiões mais reativas do tetrâmero (representando a parte amorfa da celulose).

Figura 26-Reatividade da celulose (tetrâmero)



Fonte: Autoria própria (2020).

Também foi realizada a análise de IFCA do tetrâmero de glicose, para verificar o padrão de reatividade do tetrâmero em relação ao decâmero, simulando a parte amorfa da cadeia de celulose, que é mais acessível o que facilita a interação dos reagentes.

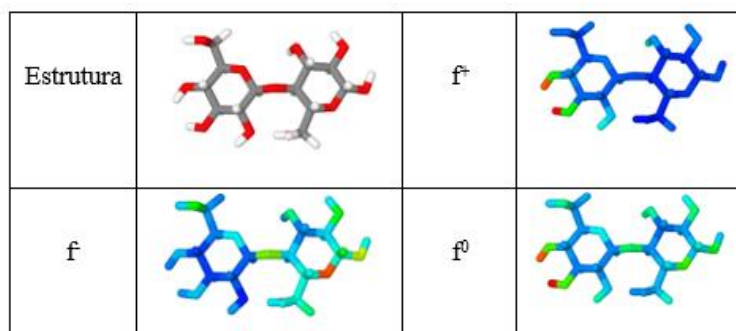
Através da Figura 26, observa-se que a interação da celulose (parte amorfa) com agentes externos nucleofílicos, estrutura f^+ , está basicamente direcionada aos grupos OH do C2, C3, e C4 do grupo terminal não redutor.

Com relação à interação da estrutura f^- da celulose (amorfa) com agentes externos eletrofílicos verifica-se que a reatividade é deslocada para o lado do grupo terminal redutor, no oxigênio do anel (indesejado na hidrólise), seguida das hidroxilas do C1, C2, C3 e C6, bem como na ligação β 1-4 (desejada na hidrólise). Seguindo na ordem de reatividade para os oxigênios das hidroxilas do C6 ao longo da cadeia f^- .

Na interação radicalar, observa-se que a maior reatividade é indicada pela cor vermelha, com a perda do hidrogênio da hidroxila do C3, seguida pela cor verde dos hidrogênios das hidroxilas do C2 e C4, no lado do grupo terminal não redutor. Agora, próximo ao grupo terminal redutor observa-se a cor verde no oxigênio do anel e nas hidroxilas do C1, C3 e C6, indicando maior reatividade. Seguida da cor azul claro na hidroxila do C2, bem como em algumas hidroxilas do C2, C3 e C6 ao longo da cadeia e na ligação β 1-4, que é o foco da hidrólise.

A Figura 27, ilustra as regiões mais reativas da celobiose.

Figura 27- Reatividade do dímero de glicose



Fonte: Autoria própria (2020).

Na Figura 27, observa-se que a interação da estrutura f^+ com agentes externos nucleofílicos também é direcionada à alguns grupos OH do C2, C3 no grupo terminal não redutor.

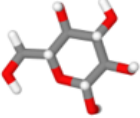
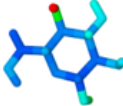
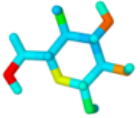
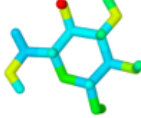
Quando se observa a interação da estrutura f^- com agentes externos eletrofílicos verifica-se que a reatividade também é deslocada para a outra extremidade do dímero do lado do grupo terminal redutor, como ocorre na cadeia com dez e quatro unidades. Observa-se também no

lado do grupo terminal redutor maior reatividade no oxigênio do anel seguido das hidroxilas do C1, C2, C3, e C6, bem como, na ligação entre as unidades de glicose.

Com relação à interação radicalar nota-se que a maior reatividade é indicada pela região de cor vermelha/laranja, o hidrogênio da hidroxila do C3 e C4, seguida da cor verde, nos oxigênios das hidroxilas do C3, C4, C6 do grupo não redutor. Já no grupo terminal redutor observa-se a cor verde no oxigênio do anel (corroborando para ocorrência de reações secundárias que podem gerar os inibidores à fermentação, como HMF) e, das hidroxilas do C1, C2 e C3, bem como, na ligação entre as unidades de glicose. Assim como na cadeia maior, o dímero apresenta o mesmo padrão de reatividade dos terminais da cadeia maior.

Na Figura 28, pode-se observar as regiões mais reativas do monômero de glicose.

Figura 28- Reatividade da glicose

Estrutura		f^+	
f^-		f^0	

Fonte: Autoria própria (2020).

Também foi realizada a análise de IFCA do monômero de glicose, com objetivo de observar posteriormente a degradação da glicose por reações secundárias em comparação à geração da mesma no processo de hidrólise. Na Figura 27, observa-se que a interação da estrutura f^+ da glicose com agentes externos nucleofílicos também é direcionada aos grupos OH.

Quando se observa a interação da estrutura f^- da glicose com agentes externos eletrofílicos verifica-se que a reatividade é maior no oxigênio do C6, seguida das hidroxilas do C2 e C3. O oxigênio do anel apresenta boa reatividade (coloração amarela), o que provavelmente acarretaria a formação de inibidores à fermentação, tal como o HMF, devido a degradação do monômero pela quebra do anel.

Por último observa-se a interação radicalar, neste caso observa-se que a maior reatividade é indicada pela cor vermelha, perda do hidrogênio, seguida da cor amarela na hidroxila do C6, pela cor verde, nos oxigênios do grupo anel e, das hidroxilas do C1, C2, C3, sendo maior no C6, bem como, na provável perda dos hidrogênios das hidroxilas. O monômero apresenta reatividade semelhante às demais estruturas, com atenção especial à reatividade do oxigênio do

anel que acarreta a abertura do mesmo e abre possibilidades de formação dos produtos HMF, ácido acético, ácido levulíco e, ácido fórmico por reações secundárias durante o processo de hidrólise, o que não seria interessante. Contudo, no oxigênio do anel, observa-se certa reatividade, mas não tão intensa quanto a de outros grupos desta estrutura, o que é muito relevante quando se trata da análise do monômero quanto à um processo de hidrólise extremamente agressivo.

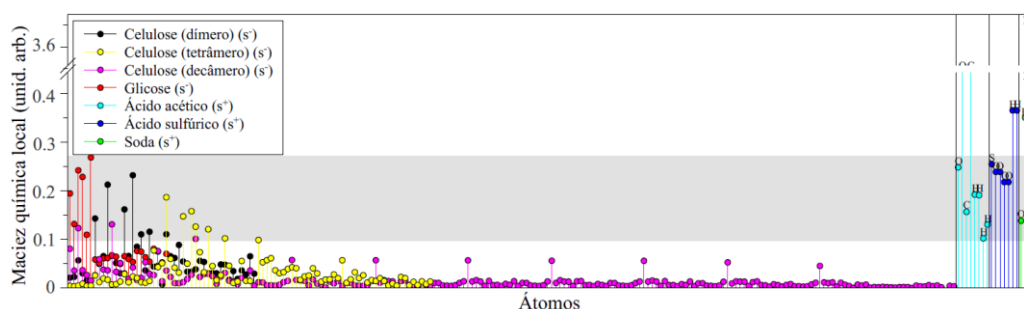
As tendências de reatividade apresentadas como resultado dos cálculos de estrutura eletrônica para todas as estruturas estão em acordo com o que já foi citado anteriormente.

Pois, de acordo com acidez ou tendência para dissociação dos grupos OH, de acordo com a acessibilidade, geralmente se observa a seguinte ordem de reatividade do grupo OH: C2(álcool secundário)>C3(álcool secundário)> C6(álcool primário). No entanto, testes realizados indicam que a reatividade é maior no grupo hidroxílico ligado ao C6, devido a sua maior acessibilidade. Além da reação através dos grupos alcóolicos, pode ocorrer uma reação no grupo terminal redutor e, ainda hidrólise com a ruptura da ligação entre as unidades de glicose. (SJOSTROM, 1993; COLODETTE et al., 2015; WASTOWSKI, 2018).

Esta reatividade varia de acordo com as condições das reações. As reações químicas envolvendo a celulose são complexas, pois ela é insolúvel na maior parte dos meios e sua estrutura é semi-cristalina com ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, o que permeia diferentes acessibilidades ao mesmo reagente de acordo com a região de sua estrutura (SJOSTROM, 1993; COLODETTE et al., 2015; WASTOWSKI, 2018).

Com os resultados de reatividade pode-se calcular a interação entre os orbitais do decâmero, tetrâmero, dímero, glicose, ácido acético, hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. A Figura 29, ilustra a interação entre as estruturas.

Figura 29-Interação entre os orbitais das estruturas



Fonte: Autoria própria (2020).

Através da análise da maciez química das estruturas frente aos reagentes utilizados durante o processo de conversão da madeira em bioetanol, observa-se através da Figura 28 que:

- No pré-tratamento o ácido acético gerado em meio aquoso através da reação de auto-hidrólise é quem atua sobre a celulose/decâmero (parte cristalina), tetrâmero (parte amorfa da celulose), dímero e glicose. Com relação a celulose pode-se observar que há alta interação entre os orbitais dos hidrogênios do ácido acético e as hidroxilas do grupo terminal da celulose. Não foi observada correlação entre a maciez dos hidrogênios do ácido acético e o oxigênio que interliga os monômeros de glicose, ou seja, não fica evidente a quebra da cadeia de celulose em unidades de glicose por interação dos orbitais, o que neste processo é muito interessante, visto que nesta etapa o objetivo é hidrolisar somente as hemiceluloses.

Quando se observa o tetrâmero e o ácido acético pode-se observar maciez semelhante entre os hidrogênios (íons hidroxônios gerados em solução) com os oxigênios das hidroxilas em verde na estrutura f^0 , bem como no oxigênio da ligação entre as unidades da glicose, o que levaria a formação de açúcares fermentescíveis à bioetanol, mostrando que a facilidade de acesso do reagente às ligações, parte amorfa, pode levar a hidrólise de unidades de glicose durante o pré-tratamento.

Como nesta primeira etapa, auto-hidrólise, não há degradação significativa da celulose, não é necessário discutir o efeito do ácido acético no dímero e no monômero.

- No processo de polpação soda o reagente é o hidróxido de sódio (NaOH), de acordo com a ilustração da Figura 29, observa-se se que não existe interação entre o NaOH e a celulose, tetrâmero ou mesmo o dímero ou ainda a glicose, informação relevante e coerente ao resultado experimental do processo que é remover a lignina e, hemiceluloses residuais, sem afetar a celulose.

- Na etapa de hidrólise ácida o reagente é o ácido sulfúrico, é possível verificar a interação entre o ácido sulfúrico e a celulose, tetrâmero, glicose ou dímero a partir da Figura. Pode-se observar que praticamente não há interação dos grupos do decâmero e tetrâmero com os íons hidroxônios do ácido sulfúrico, como na região da ligação glicosídica $\beta 1-4$ da celulose também não há maciez semelhante com o íon hidroxônio, então, não há indícios de quebra da cadeia em unidades de glicose pela análise de interação dos orbitais, mesmo que os IFCA indiquem reatividade nesta região, o que leva ao questionamento de que a interação pode se dar através do potencial eletrostático, ou dureza química.

Já com relação à interação entre o dímero e o ácido sulfúrico pode-se observar maciez semelhante entre os hidrogênios (íons hidroxônios gerados em solução) do H_2SO_4 e, os hidrogênios das hidroxilas em verde na estrutura f^0 , também com o oxigênio da ligação entre as

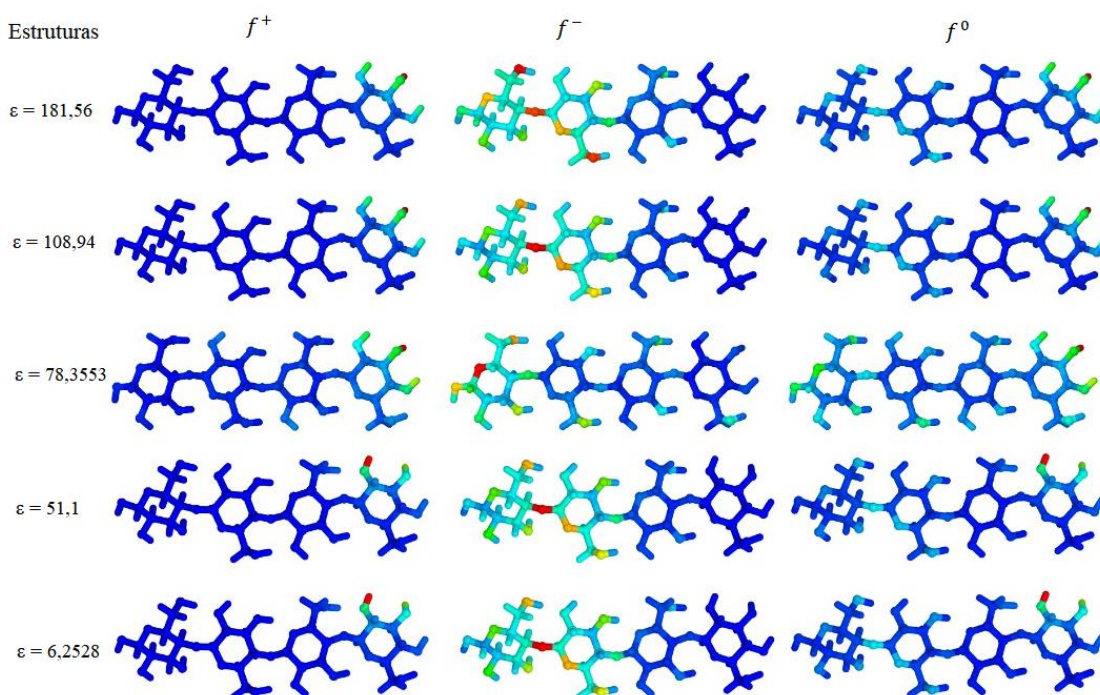
unidades de glicose, o que acarreta a formação de açúcares fermentescíveis à bioetanol, fomentando que quando em pedaços menores, a interação entre orbitais pode ser considerada.

Quando se observa a glicose em relação ao ácido sulfúrico, a interação dos orbitais se dá pelos hidrogênios do ácido com as hidroxilas e, com o oxigênio do anel, ocasionando abertura do anel e, provável formação dos produtos da reação de degradação do monômero.

Visto que, a maciez química não indicou a provável reação que ocorre na etapa de hidrólise da celulose com o ácido sulfúrico, recorreu-se ao método PCM para avaliar o efeito da constante dielétrica do meio na reatividade da celulose.

O efeito da constante dielétrica na reatividade da celulose pode ser observado na Figura 30.

Figura 30- Influência da constante dielétrica



Fonte: Autoria própria (2020).

A constante dielétrica 78,3553 é da água, em cujo valor as otimizações anteriores foram realizadas, portanto, será o norte para discussão. A partir da constante dielétrica da água foram analisados valores maiores e menores com objetivo de verificar sua influência na reatividade da celulose, cujos cálculos foram realizados na parte amorfa, tetrâmero.

Observa-se a partir dos resultados de reatividade da estrutura f^- , foco do ataque dos íons hidroxônios do ácido sulfúrico, que a constante dielétrica afeta a reatividade da estrutura, au-

mentando a reatividade da ligação β 1 – 4, foco da hidrólise e, estendendo o aumento da reatividade para o meio da estrutura, diferente de quando se analisa a otimização com a água ($\epsilon = 78,3553$) cuja reatividade se limita basicamente nos grupos da ponta da estrutura.

O efeito da constante dielétrica observado, são maiores rotações na estrutura, quando se aumenta ou diminui ϵ em relação ao da água, o que explica a diferença de reatividade das estruturas.

A constante dielétrica do ácido sulfúrico é alta, em torno de 100 (ÁCIDO SULFÚRICO, 2020), o que justifica este estudo, pois com a utilização deste reagente a possibilidade de hidrolisar a glicose para fermentação é palpável, visto que a reatividade das ligações β 1 – 4 aumentaram com a constante dielétrica próxima deste valor.

Como o processo de hidrólise sofre o efeito de inúmeras variáveis, tais como:

- Concentração do ácido 72%
- Temperatura da primeira etapa 25 °C em um tempo de 1h30
- Diminuição da concentração e alteração da constante dielétrica na segunda etapa
- Aumento da temperatura para 90 °C na segunda etapa por um tempo de 4 h

Pode-se afirmar que os resultados obtidos na modelagem são satisfatórios e deixam uma lacuna com diversas opções de estudo na área de modelagem. Tais como: incluir o efeito da temperatura, efeito da concentração do ácido.

Pois, a constante dielétrica varia de acordo com a temperatura, elevando conforme aumento da temperatura. No caso de líquidos, elevando-se a temperatura eleva-se rapidamente a constante dielétrica, seguindo-se uma redução lenta, o ponto de rápida elevação é compatível com a diminuição da viscosidade, proporcionando maior influência sobre a polarização e aumentando grau de dissociação das moléculas (CAVALCANTI, 2017; SCHMIDT, 2019).

Assim como Pliego Jr (2006) citou a influência da constante dielétrica na polarização do soluto afetando sua reatividade.

4.2 ANÁLISE DOS CAVACOS

A composição do cavaco pela análise CLAE, e determinação de lignina Klason, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Valores médios da composição o cavaco e, respectivo, desvio padrão.

Literatura			
	Média (*)	Guigou <i>et al.</i> (2019)	Pascoal Neto <i>et al.</i> (2005)
Glicose (%)	51,2 (1,07)	40,7	52,1
Xilose (%)	17,1 (0,585)	13,7	11,4
Lignina (%)	28,0 (0,378)	30,3	27,9

*Desvio padrão

Fonte: Autoria própria (2020).

A composição média do cavaco foi de 51,2% de glicose, 17,1% de xilose, e 28,0% de lignina, resultando em 96,3%, para totalizar os 100%, deve-se considerar a presença de outros componentes presentes na madeira, tais como, extrativos e, outras hemiceluloses.

Guigou *et al.* (2019) estudaram serragem de eucalipto cuja composição apresentou menor valor de glicose e xilana, mas maior valor de lignina total, o que neste caso, torna a composição do material deste estudo mais vantajoso, com relação a produção de bioetanol e furfural, provenientes da glicose e xilose, respectivamente.

Enquanto, Pascoal Neto *et al.* (2005) determinaram a composição para o *Híbrido de E. grandis x E. urophylla* e, de acordo com seus resultados pode-se observar que a composição de glicose foi praticamente a mesma, enquanto menores valores de xilose e, lignina foram encontrados.

Como observado, os valores da literatura estão bem próximos da composição do material aqui estudado.

Para a produção de bioetanol, quanto maior o teor de glicose maior rendimento do processo, enquanto a presença de xilose e, lignina são prejudiciais ao processo de fermentação da glicose em bioetanol. Mas, processos de pré-tratamento que removam as hemiceluloses e lignina, com posterior recuperação para produção de furfural e, lignina, tornam o processo de produção de bioetanol muito mais rentável, pois esses co-produtos apresentam alto valor agregado.

De acordo com composição dos cavacos de *Eucalipto urograndis*, calculou-se a quantidade em massa de glicose de 204,8 g a.s. correspondente a 400 g a.s. de cavaco e, o volume de bioetanol teórico que pode ser obtido a partir da massa de glicose teórica. A massa de glicose teórica pode ser calculada considerando o fator de conversão da celulose em glicose de 0,9. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Volume de bioetanol e massa de glicose teóricos para 400 g a.s de cavaco

Volume de bioetanol teórico	Massa de glicose teórica
113,41 mL	184,32 g

Fonte: Autoria própria (2020).

Pode-se observar que de acordo com a Tabela 6, o volume de etanol teórico que pode ser obtido a partir de 400 g a.s de cavaco é de 113,41mL, sendo assim, para 1 tonelada a.s desse mesmo cavaco de *Eucalipto urograndis* é possível estimar a produção de 283, 53 L de bioetanol teórico.

4.3 RESULTADOS DO PRÉ-TRATAMENTO

Após o processo de pré-tratamento ácido para remoção das hemiceluloses, pH $2,8 \pm 0,2$, foi determinado o teor de lignina pelo método Klason e, o licor resultante desse processo foi submetido à análise CLAE para determinação do teor de glicose e xilose. Os resultados da composição dos cavacos pré-tratados, considerando o rendimento do processo de $93,6 \pm 0,878\%$, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Composição dos cavacos pré-tratados

	Média (*)
Glicose (%)	42,5 (0,585)
Xilose (%)	10,5 (0,442)
Lignina (%)	29,3 (0,248)

*Desvio padrão

Fonte: Autoria própria (2020).

Pode-se observar, que o objetivo da pré-hidrólise foi atingido, remoção das hemiceluloses, para evitar a formação de inibidores ao processo de fermentação durante a hidrólise ácida, o conteúdo de xilose diminuiu de 17,1% (em relação à massa de 400 a.s.) para 10,5% (em relação à massa de 374,4 g a.s.), totalizando uma remoção de 42,5% das hemiceluloses presente nos cavacos, ainda não é um processo assertivo, pois exige melhorias para aumentar este rendimento.

No entanto, nota-se que em comparação aos resultados apresentados na literatura, este processo não foi eficiente quando se trata da remoção das hemiceluloses, para posterior recuperação.

Uma tabela comparativa foi elaborada, Tabela 8, visando reunir informações desta pesquisa e da literatura referente a eficiência do processo de pré-tratamento utilizado na remoção das hemiceluloses da amostra que segue no processo para produção de bioetanol, pois sua presença afeta negativamente a produtividade do mesmo. Ao mesmo tempo em que se aproveita esse licor rico em hemiceluloses que saiu do processo, como insumo na produção de furfural, agregando valor a cadeia produtiva.

Tabela 8- Comparativo da eficiência do pré-tratamento na remoção das hemiceluloses

Autor	Remoção das hemiceluloses para recuperação (%)	Processo utilizado
Autor (2020)	42,5	Auto-hidrólise
Dong, <i>et al.</i> (2018)	100	Pré-tratamento com ácido diluído
Cebreiros, Ferrari, Lareo (2018)	100	Auto-hidrólise
Guigou <i>et al.</i> (2019)	75	Auto-hidrólise
Jesus <i>et al.</i> (2017)	63,7	Auto-hidrólise

Fonte: Autoria própria (2020).

A partir da Tabela 8, nota-se que em todos os casos, o resultado obtido nesta pesquisa está abaixo do apresentado por outros autores. Pois, Cebreiros, Ferrari, Lareo (2018) realizaram um pré-tratamento de auto-hidrólise em *Eucalyptus grandis* e, a porcentagem de recuperação foi de quase 100% nas diferentes condições de tratamento, com um baixo nível de subprodutos de degradação (furfural e HMF).

Já Dong, *et al.* (2018) em seus experimentos realizaram pré-tratamento com ácido diluído e, observaram que todas as hemiceluloses foram completamente dissociadas, deixando apenas a celulose e lignina no substrato lavado. Também verificaram que não houve deslignificação significativa durante o pré-tratamento, informação que procede neste trabalho.

Guigou *et al.* (2019) em seu estudo realizaram auto hidrólise na serragem de eucalipto e, de acordo com os resultados, o pré-tratamento permitiu a recuperação e preservação de frações de xilose e xilo-oligômeros de 75%, porcentagem viável para a produção industrial de furfural.

Em suas experimentações Jesus *et al.* (2017) utilizaram um processo de auto-hidrólise de resíduos de podas e, também encontraram bons resultados, 63,7% de xilana recuperados na fase líquida como xiloligossacarídeos (17 g/L) e 2,35 g/L de fenólicos.

Com relação a remoção de glicose, indesejada no processo de pré-tratamento, pode-se afirmar que houve uma remoção de 22,3%, apesar dessa porcentagem ser baixa, ainda se espera que no pré-tratamento não houvesse a remoção da glicose para que o rendimento da produção de bioetanol fosse ainda maior, no entanto, é um processo ácido que acaba degradando a celulose também, além das hemiceluloses. Cebreiros, Ferrari, Lareo (2018) relataram que a remoção da celulose no processo de auto-hidrólise também foi baixa, sendo que a recuperação da glicose que continuou no processo foi quase 100%. E, Domínguez *et al.* (2017) relataram 10% de remoção de glicose na auto-hidrólise, porcentagem menor que a encontrada nesta pesquisa, enquanto Guigou *et al.* (2019) encontraram valores de remoção de glicose de quase 30% no processo de auto-hidrólise seguida de refino.

Não houve deslignificação significativa nesta etapa, pois, a remoção da lignina foi de 2,1%. Cebreiros, Ferrari, Lareo (2018) e Guigou *et al.* (2019) utilizaram um processo alcalino adicional para remoção da lignina, pois o pré-tratamento de auto-hidrólise que utilizaram não proporcionou deslignificação do cavaco e, Dong, *et al.* (2018) também observaram que não houve deslignificação significativa durante o pré-tratamento com ácido diluído, pois os autores quantificaram no substrato 37,5% em peso de lignina. Domínguez *et al.* (2017) também sugeriram a introdução de um pré-tratamento adicional para remoção da lignina, já que também não alcançaram remoção da lignina na auto-hidrólise. Pode-se afirmar, portanto, que é essencial a inclusão de um pré-tratamento que remova a lignina após o processo de pré-tratamento de auto-hidrólise, mesmo com adição de ácido, caso desta pesquisa, e, o processo de polpação soda, pode ser uma opção muito vantajosa.

Também foi realizado a análise do licor rico em hemiceluloses, proveniente do pré-tratamento, para determinação a concentração de furfural pela análise CLAE e, obteve-se o valor de 2,7 mg/L de furfural. Com isso pode-se calcular, através da equação 1, a massa de furfural no volume de 250 mL utilizado para análise. Como para o pré-tratamento foi utilizado 400 g de cavaco seco, foi calculada através da equação 2, a quantidade de furfural presente nesta amostra de 400 g processada para uma massa de licor média de 1700 g. Em seguida os cálculos de massa de furfural foram extrapolados para 1 tonelada de madeira. Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Massa de furfural

Massa de furfural em 250 mL de licor	Massa de furfural em (400 g a.s. de cavaco)	Massa de furfural/ tonelada de madeira
0,66 mg	11,5 g	28,8 kg

Fonte: Autoria própria (2020).

O furfural possui alto valor agregado, o valor de mercado mundial, segundo Sigma-Aldrich (2019), do furfural com uma pureza de 98,5% está em torno de R\$ 585,00/kg, produzindo no caso desta pesquisa, o valor de R\$ 16818,75, agregando elevado valor a partir da extração das hemiceluloses no licor de auto-hidrólise. Por isso, é de fundamental importância o estudo focado, no pré-tratamento, visando melhores rendimentos nesta etapa do processo.

Pois, é um dos mais promissores derivados da biomassa, sendo que, sua demanda em 2013 foi de 300 kt e, a previsão para 2020 é que alcance 652 kt em 2020 (GVR, 2015).

4.4 POLPAÇÃO SODA

O processo de polpação soda foi inserido neste processo de produção de bioetanol, com objetivo de remoção da lignina do material que segue para a produção de bioetanol. No entanto, este processo produz a lignina livre de sulfetos, então a recuperação desta, torna o processo viável economicamente.

O rendimento médio do processo de polpação soda com 23% de álcali ativo foi de $44,2 \pm 0,020\%$, com pH $13,4 \pm 0,1$ e, residual $14,6 \pm 0,680$ g/LNaOH. O processo alcalino de polpação química, de acordo com Gomide (1979), apresenta rendimentos de 40-50%. O resultado encontrado neste trabalho está de acordo com o esperado e, o álcali ativo de 23% foi eficiente, pois não houve rejeito na polpação.

De acordo com Jerônimo, Foelkel, Frizzo (2000) o número kappa serve para determinação do grau de deslignificação da polpa e, como parâmetro para a quantificação da carga de reagentes químicos a ser aplicada no branqueamento. Quanto menor o kappa, maior eficiência do processo de polpação.

D'Almeida (1998) afirma que a viscosidade é uma medida indireta do grau médio de polimerização da celulose, a qual está ligada diretamente com a degradação da celulose.

De acordo com Almeida (2003), a viscosidade da polpa isolada não pode inferir sobre as propriedades de resistência da polpa, no entanto, de maneira geral, maior valor de viscosidade

indica menor degradação dos carboidratos e, conseqüentemente melhores propriedades de resistência da polpa.

Enquanto o teor de holocelulose da polpa, indica o teor de celulose e hemiceluloses presentes na polpa (D'ALMEIDA, 1988).

Após o processo de polpação, a polpa foi submetida as análises de kappa, holocelulose e, viscosidade e os resultados estão apresentados na Tabela 10, em conjunto de dados da literatura para comparação.

Tabela 10- Comparativo das propriedades de viscosidade, kappa e holocelulose da polpa

Autor	Polpação	Viscosidade (cP)	Kappa	Holocelulose (%)
Autor (2020)	Soda	43,5 (4,5861) *	22,5 (1,8027)	98,9 (0,3610)
Jerônimo, Foelkel, Frizzo (2000)	Soda	NA	15,3	NA
Almeida, Gomide (2012)	Soda	NA	18,1	NA
Caraschi <i>et al.</i> (2007)	Soda	NA	NA	99,41
Almeida (2003)	Kraft	20,63	9,9	NA
Oliveira (1979)	Kraft	22,6 a 30,9	21 a 29,9	NA
Gouveia <i>et al.</i> (2009)	Kraft	26 a 41,1	15,2 a 17,5	NA

*(desvio padrão)

Fonte: Autoria própria (2020).

A partir da Tabela 10, pode-se iniciar uma discussão visando a comparação dos resultados obtidos neste estudo com os dados da literatura.

Jerônimo, Foelkel, Frizzo (2000) realizaram um estudo da polpação soda com 21% de álcali ativo com 0,1% de antraquinona e o kappa resultante foi de 15, 3, bem menor que o encontrado neste estudo, isso pode ser explicado pela adição da antraquinona.

De Almeida, Gomide (2012) também estudaram a polpação soda com 25% álcali ativo e, o número kappa encontrado foi de 18,1, também melhor que o desta pesquisa.

Quanto ao teor de holocelulose da polpa, Caraschi *et al.* (2007) encontraram teor de holocelulose de 99,41% para polpação soda com 20% de álcali ativo, semelhante ao encontrado nesta pesquisa.

Ao comparar a viscosidade da polpa soda com a literatura, pode-se observar que as pesquisas se limitam muito mais a polpa kraft devido às suas vantagens com relação à resistência e, branqueabilidade.

A viscosidade é um parâmetro de qualidade da polpa, então, como não foi possível comparar esse resultado com outras pesquisas de polpação soda, optou-se por comparar com valores provenientes da polpação kraft.

Almeida (2003), alcançou em seu resultado com a polpação kraft de 23% A.A, kappa 9,9 e, viscosidade de 20,63 cP. Comparando com essa pesquisa pode-se observar que Almeida (2003) conseguiu maior deslignificação da polpa devido ao seu kappa menor, no entanto, isso afetou negativamente a viscosidade, pois houve maior degradação dos carboidratos.

Oliveira (1979) obteve com a polpação Kraft, número kappa na faixa de 21 a 29,9 e, viscosidade de 22,6 a 30,9 cP. Os resultados de número kappa e viscosidade encontrados nesta pesquisa foram melhores. Onde o número kappa foi menor, indicando maior deslignificação e, a viscosidade maior, indicando menor degradação dos carboidratos.

Já Gouveia *et al.* (2009) obteve com a polpação kraft, número kappa na faixa de 15,2 a 17,5 e, viscosidade de 26 a 41,1 cP. Onde o kappa foi inferior ao desta pesquisa e, consequentemente a viscosidade também, indicando maior deslignificação, no entanto, maior degradação dos carboidratos, respectivamente.

A polpa soda também foi submetida a análise de lignina Klason e, análise CLAE do filtrado para determinação de sua composição e, os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Valores médios da Composição da Polpa soda e respectivo desvio padrão.

	Média (*)
Glicose (%)	87,1(2,2249)
Xilose (%)	3,0 (0,1219)
Lignina (%)	1,9 (0,1613)

*Desvio padrão

Fonte: Autoria própria (2020).

O processo de polpação soda foi eficiente, pois removeu 96,9% da lignina remanescente na amostra, o equivalente a 97% da lignina total presente na madeira de eucalipto utilizada. Uma Tabela comparativa foi elaborada, Tabela 12, com objetivo de reunir informações sobre a eficiência alcançada na literatura de acordo com o processo de deslignificação utilizado e, comparar com o resultado obtido neste trabalho.

Tabela 12- Comparação da eficiência do processo de polpação soda

Autor	Lignina removida (%)	Processo utilizado
Autor (2020)	96,9	Polpação soda
Romaní, <i>et al.</i> (2016)	65,2	Glicerol-organosolv
Cebreiros, Ferrari, Lareo (2018)	45	Tratamento alcalino adicional à auto-hidrólise
Guigou <i>et al.</i> (2019)	76-99	Kraft e soda

Fonte: Autoria própria (2020).

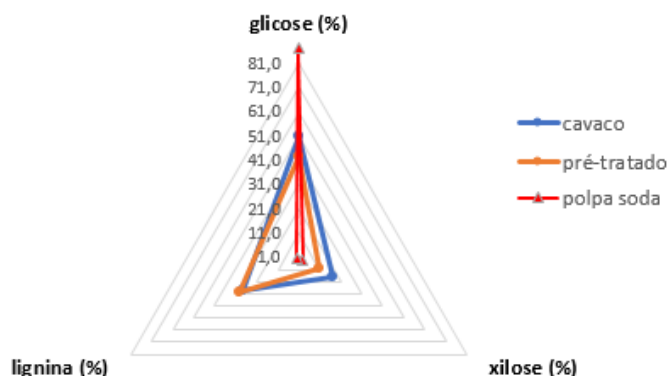
A partir da Tabela 12, pode-se verificar que Romaní, *et al.* (2016) estudaram o pré-tratamento glicerol-organosolv da madeira de *Eucalyptus glóbulos* e, observaram que somente 65,2% da lignina foi removida e, Cebreiros, Ferrari, Lareo (2018) investigaram a adição do pré-tratamento alcalino à auto-hidrólise, e alcançaram uma remoção de 45% da lignina, em ambos os casos, o resultado obtido no processo de polpação soda aplicado nesta pesquisa foi superior. Já, Guigou *et al.* (2019) alcançou a eficiência de 76-99% de solubilização da lignina com os tratamentos alcalinos de polpação kraft e soda, o que comprova que a polpação soda é realmente eficiente, com a vantagem em relação à kraft, de produzir uma lignina livre de sulfonados.

O valor de 1 kg de lignina de alta pureza (kraft com baixo conteúdo sulfonados) custa R\$ 2694 (SIGMA-ALDRICH, 2019). Então, deste processo pode-se observar que para 400 g a.s. de cavaco utilizado pode-se obter uma quantidade de lignina solubilizada no licor negro de polpação de 171,3 g, considerando que no licor há 96,9% da lignina presente na amostra proveniente de um processo com rendimento de 44,2%. O que equivale à 428,3 kg de lignina por tonelada de madeira, totalizando uma rentabilidade de R\$ 1.153.840,20 (um milhão cento e cinquenta e três mil oitocentos e quarenta reais e vinte centavos) no processo.

A recuperação de glicose desse processo foi de 96,8% do cavaco tratado, o que equivale à 75,2 % da glicose presente na amostra inicial.

Uma comparação da composição do cavaco e, das amostras após os pré-tratamentos podem ser visualizados na Figura 31.

Figura 31- Gráfico das composições



Fonte: Autoria própria (2020).

Pode-se observar através da Figura 31 que com relação a composição do cavaco, este possui maior teor de glicose (proveniente da celulose da madeira), mas também contém alto teor de lignina e xilose (hemiceluloses). Mas, o cavaco pré-tratado apresenta menor teor de xilose e, praticamente os mesmos valores de lignina e, glicose, esta composição elucida a remoção das hemiceluloses no pré-tratamento. Por fim, ao observar a polpa soda, pode-se notar que o teor de lignina e, hemiceluloses foram sensivelmente reduzidos, isto porque, a lignina e, parte das hemiceluloses remanescentes foram removidas no processo de polpação soda. Quanto ao alto teor de glicose da polpa soda em relação às outras amostras pode-se justificar o fato de em sua massa resultante restar praticamente a celulose, já que os pré-tratamentos removeram a lignina e as hemiceluloses.

4.5 RESULTADOS DA HIDRÓLISE ÁCIDA E DA FERMENTAÇÃO

O processo de hidrólise ácida consiste na conversão da celulose em seus monômeros de glicose e, o resultado desse processo é o licor hidrolisado e, o resíduo sólido. No hidrolisado foi realizado análise CLAE, para verificar sua composição, e a concentração dos componentes e, estes estão apresentados na Tabela 13.

Para análise CLAE, foi necessário o ajuste do pH do hidrolisado com NaOH para aumentar o pH para $4,6 \pm 0,12$, ideal para leitura no equipamento e, para o processo de fermentação, evitando assim a corrosão do equipamento e, favorecendo à conversão de glicose em bioetanol. A partir dos resultados foi possível calcular o rendimento do processo de hidrólise ácida (considerando um rendimento de 44,2% do processo anterior).

Tabela 13- Análise do hidrolisado

	70 ml	80 ml	90 ml	100 ml
Glicose (g/l)	14,82*a (0,6782)	16,39a (1,24)	27,74c (0,7634)	21,87b (0,4172)
Xilose (g/L)	1,63a (0,2519)	1,81a (0,0025)	2,30b (0,1175)	1,96a (0,2369)
HMF (g/L)	0,0013a (0,0013)	0,02025a (0,0041)	0,0156a (0,0023)	0,043b (0,0202)
Furfural (g/L)	0a	0a	0a	0,003a (0,0042)
Rendimento da hidrólise (%)	34,03	37,63	63,7	50,21

Médias seguidas por mesmas letras não apresentam diferença estatística (Tukey, $\alpha = 0,05$). Valores médios seguidos do desvio padrão entre parênteses.

Fonte: Autoria própria (2020).

Pode-se inferir a partir dos resultados que o aumento na quantidade de ácido sulfúrico trouxe melhorias no processo de hidrólise ácida, pois a concentração de glicose aumentou com o volume de 90 mL, diminuindo em seguida. Também pode-se afirmar que a utilização de 80 mL ao invés de 70 mL de ácido sulfúrico não representa ganho na hidrólise, pois não há diferença estatística entre as suas concentrações de glicose. De acordo com essas informações pode-se concluir que 70 e 80 mL de ácido sulfúrico foram insuficientes no quesito de atingir o máximo de conversão, no entanto, 100 mL de ácido estava em excesso e, acabou ocasionando maior degradação dos açúcares em reações secundárias.

A presença de xilose na amostra, após hidrólise ácida da polpa, demonstra que o processo de auto-hidrólise dos cavacos pode ser melhorado, pois espera-se o mínimo de açúcares provenientes das hemiceluloses nesta etapa, visto que as xiloses deveriam ser removidas neste pré-tratamento de onde são recuperadas e, podem ser tratadas com ácido clorídrico para produção de furfural.

Em todos os tratamentos observou-se a presença de HMF, proveniente do processo de degradação da glicose. Pôde-se observar também que no tratamento com 100 mL de ácido sulfúrico houve a presença de furfural, produtos da decomposição das hemiceluloses em meio ácido, além disso, este tratamento apresentou a maior concentração de HMF, condições que afetam negativamente o processo de fermentação.

Yoon, Han, Shin (2014) estudaram, a hidrólise ácida com ácido sulfúrico 72% e, praticamente toda a celulose foi convertida em glicose, no entanto, a glicose formada não era estável em meio ácido e degradava para ácido levulínico e ácido fórmico via HMF.

Com relação ao resíduo desta etapa, o mesmo foi cedido a outro pesquisador para que fosse contabilizado o teor de lignina e carboidratos presentes, bem como, houvesse a recuperação do ácido, de forma a fechar o ciclo produtivo.

Uma tabela comparativa, Tabela 14, foi elaborada utilizando a melhor concentração de glicose obtida neste trabalho, que no caso, é o do tratamento com 90 mL de ácido sulfúrico em conjunto de dados da literatura de acordo com o processo de hidrólise utilizado.

Tabela 14- Concentração de glicose com 90 mL de ácido versus literatura

Autor	Concentração de glicose (g/L)	Processo utilizado	Insumo de entrada
Autor (2020)	27,74	Hidrólise com ácido sulfúrico 72% (90 mL)	Massa de cavaco utilizado- 120,9 g <i>Eucalipto urograndis</i>
Domínguez, et al. (2017)	5,4 e 27,5	Hidrólise enzimática (RSC = 20FPU/ge carga de sólidos (4,8%)). Severidade do pré-tratamento de 3,31 e 4,82, respectivamente.	Massa de partícula- 100 g <i>Paulownia tomentosa</i>
Bondancia et al. (2017)	45 a 125	Sacarificação enzimática e simultânea fermentação Carga enzimática= 3-17 mg de proteína/g de substrato Carga de sólidos de 8-22%	Aproximadamente 170 g de polpa de eucalipto branqueada
Adaptado de DONG, et al. (2018)	50	Pré-hidrólise por sacarificação e fermentação simultânea após pré-tratamento com ácido diluído Cargas enzimáticas= 15FPU/g de substrato, 20% de sólidos.	Massa de lascas- 500 g Pinheiro Monterey
Adaptado de DONG, et al. (2018)	100	Pré-hidrólise por sacarificação e fermentação simultânea após pré-tratamento com sulfito. Cargas enzimáticas = 15FPU/g-substrato, 20% de sólidos.	Massa de lascas- 500 g Pinheiro Monterey

FPU-Unidades de papel de filtro; RSC= Relação celulase / substrato (FPU/g)

Fonte: Autoria própria (2020).

De acordo com a Tabela 14, a melhor concentração de glicose obtida no tratamento com 90 mL de ácido sulfúrico foi semelhante ao estudo de Domínguez, *et al.* (2017) que alcançaram uma concentração de 27,5 g/L com hidrólise enzimática. Contudo, para um processo de bioetanol lignocelulósico com boa relação custo-benefício é necessário atingir a concentração de glicose mais competitiva (concentração de bioetanol superior a 40 g/L), ou produzir concomitantemente co-produtos de alto valor agregado, como visualizado nesta pesquisa como de alto potencial.

Em contrapartida Romaní, *et al.* (2016) obteve 45 g/L de glicose em ensaios de pré-sacarificação e simultânea sacarificação e fermentação e, Bondancia *et al.* (2017) verificaram que as concentrações de glicose de 45 a 125 g/L com hidrólise enzimática. Dong, *et al.* (2018) após sacarificação e fermentação simultâneas alcançou concentrações totais das hexoses de 50 g/L na suspensão lavada e tratada com ácido diluído, ao mesmo tempo obteve 100 g/L de hexose na suspensão lavada e tratada com sulfito. Em todos os casos maiores concentrações de glicose foram obtidas, no entanto, os autores utilizaram maior massa inicial de insumo do que a utilizada neste estudo, inclusive no trabalho de Bondância *et al.* (2017) cuja massa é mais próxima da utilizada na pesquisa em questão, utilizou polpa de eucalipto branqueada cujas perdas de rendimento por pré-tratamentos não são contabilizados.

Com relação ao rendimento do processo de hidrólise ácida, o maior rendimento observado foi com tratamento de 90 mL de ácido. Esperava-se que o tratamento com 100 mL resultasse em maior concentração de glicose, e consequentemente maior rendimento na hidrólise, no entanto, as condições propiciaram degradação da glicose formada em HMF.

Considerando a hidrólise da celulose como: Celulose (união dos monômeros de glicose) + ácido sulfúrico (72%-1127 g/L) $\rightarrow$ glicose + produtos de reações secundárias

Pode-se calcular a massa de celulose, ou a massa total de monômeros de glicose ligados entre si (considerando o teor de glicose de 87,1% da polpa soda) que entraram no processo de hidrólise para cada tratamento (considerando o rendimento de cada tratamento), Tabela 15. Também pode-se calcular os ganhos e reduções em massa de glicose, bem como percentuais de glicose relevantes para a comparação dos tratamentos. A massa de glicose teórica que poderia ser obtida em cada tratamento também foi calculada a mérito de comparação e, para isso utilizou-se a relação de 1 mol de glicose (162 g/mol) para 3 mol de ácido sulfúrico (98,079 g/mol).

Observa-se também a formação de subprodutos HMF e furfural durante a hidrólise e, como não havia estes dois componentes na amostra de polpa soda antes dessa etapa o que foi encontrado foi gerado na hidrólise. De acordo com essa informação e com a concentração de

HMF e furfural obtida pela análise CLAE a partir da amostra retirada do licor hidrolisado (licor rico em açúcares resultado do processo de hidrólise), calculou-se a massa desses subprodutos em cada tratamento, já que o volume do hidrolisado enviado para análise foi aferido em 1 L.

Tabela 15- Relações em massa dos reagentes e produto da hidrólise

Tratamentos	Teórico	70mL (34,03%)*	80mL (37,63%)	90mL (63,7%)	100mL (50,21%)
*Rendimento dos tratamentos					
Massa de celulose antes da hidrólise (g)	43,55	43,55	43,55	43,55	43,55
Mol de glicose em cada tratamento	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Massa de ácido sulfúrico em cada tratamento (g)	79,1	78,89	90,16	101,43	112,7
Mol de ácido sulfúrico em cada tratamento	0,81	0,80	0,92	1,03	1,15
Relação estequiométrica mol de glicose/ mol de ácido sulfúrico	3	2,98	3,4	3,83	4,26
Massa de glicose obtida em cada tratamento (g)	39,2	14,82	16,39	27,74	21,87
Massa de subproduto HMF na hidrólise (g)	-	0,0013	0,02025	0,0156	0,043
Massa de subproduto furfural na hidrólise (g)	-	0	0	0	0,003
Ganho em massa de glicose no tratamento de 90 mL em relação aos tratamentos (g)	-	12,92	11,35	-	5,87
Proporção em massa de ácido sulfúrico/glicose (g/g)	2,02	1,81	2,07	2,33	2,59

Fonte: Autoria própria (2020).

Pode-se notar a partir dos resultados apresentados na Tabela 12, que a massa de glicose que entra no processo de hidrólise em cada um dos tratamentos é de 43,55g, pois a massa de polpa destinada à esta etapa foi 50g absolutamente seca cujo teor continha 87,1% de glicose.

Tendo em vista a diferença na quantidade em volume de ácido sulfúrico introduzido em cada tratamento, calculou-se a massa do mesmo considerando sua concentração de 1127 g/L. Pode-se observar que a cada 10 mL de ácido sulfúrico se adiciona 11,27 g de H₂SO₄ nos tratamentos.

Verificou-se, contudo, que o rendimento na etapa de hidrólise foi bem diferente em cada tratamento, mostrando uma relação entre a proporção da produção de glicose com a massa de ácido sulfúrico utilizada no tratamento.

Houve também a formação de inibidores ao processo de fermentação, subprodutos provenientes da degradação dos açúcares por reações secundárias. Em todos os tratamentos houve a formação de HMF, mas somente no tratamento de 100 mL houve a formação de furfural, cuja massa, apesar de não apresentar diferença estatística do valor zero, ainda pode interferir na fermentação, pois de acordo com a literatura, mesmo em baixas quantidades o HMF e o furfural podem inibir o fermento. Nos quatro tratamentos, observa-se que o aumento na quantidade de HMF produzido está diretamente relacionado ao aumento da massa de ácido sulfúrico no tratamento, com exceção do tratamento de 90mL. No entanto, de acordo com a análise estatística dos dados não há diferença estatística com nível de 5% de significância entre as massas dos tratamentos de 70, 80 e 90 mL. Em discussão ainda, o tratamento de 100 mL utilizou uma massa de ácido sulfúrico provavelmente em excesso, o que ocasionou a maior degradação dos açúcares, proporcionando uma produção em massa de HMF superior aos demais tratamentos.

A relação em massa dos componentes envolvidos no processo de hidrólise da celulose em glicose para cada tratamento, bem como a massa dos subprodutos gerados pode ser observada abaixo:

- Tratamento de 70 mL:

43,55g celulose (monômeros de glicose interligados) + 78,89g de H₂SO₄ → 14,82g de glicose + 0,0013g de HMF

- Tratamento de 80 mL:

43,55g celulose (monômeros de glicose interligados) + 90,16g de H₂SO₄ → 16,39g de glicose + 0,02015g de HMF

- Tratamento de 90 mL:

43,55g celulose (monômeros de glicose interligados) + 101,43g de H₂SO₄ → 27,74g de glicose + 0,0156g de HMF

- Tratamento de 100 mL:

43,55g celulose (monômeros de glicose interligados) + 112,70g de $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 21,87\text{g}$ de glicose + 0,0156g de HMF + 0,003g de furfural.

Nota-se que o ápice para obtenção de maior massa de glicose ao final da hidrólise foi a utilização de 101,43 g de ácido sulfúrico, correspondente ao tratamento de 90 mL, com um retorno de 27,24 g de glicose, o melhor e mais próximo do valor teórico calculado de 39,2 g. Pois, a utilização de 112,7 g de H_2SO_4 no tratamento de 100 mL, um aumento de 11,27 g, no caso, resultou em uma massa de 21,87g de glicose, inferior à massa alcançada no tratamento com 90 mL devido a degradação por reações secundárias dos monômeros de glicose em HMF.

Como já foi dito anteriormente, com base nos resultados experimentais melhor resultado de conversão foi obtido no tratamento com 90 mL de ácido, numa relação estequiométrica de 1mol de glicose para 3,83 mol de ácido sulfúrico, pois neste tratamento obteve-se 27,74 g de glicose equivalente a 70,8% do valor teórico de glicose.

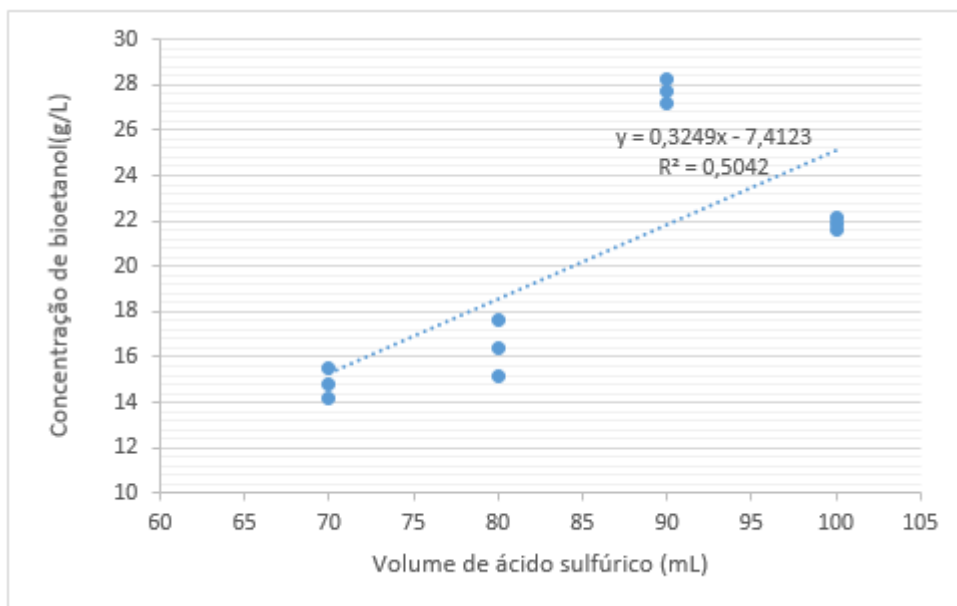
Além disso, pode-se observar através da Tabela 12, que um aumento em massa de ácido sulfúrico de 11,27 g no tratamento de 80 mL (resultando no tratamento de 90 mL) proporcionou um ganho de 11,35 g de glicose. No tratamento de 80 mL em relação ao de 70 mL, cujo retorno não apresenta diferença estatística, observa-se uma massa a mais de 1,57 g de glicose.

Em contrapartida, pode-se verificar que houve uma redução de 78,8% de glicose no tratamento de 100 mL em relação ao tratameto de 90 mL. Este resultado é justificado pelo fato de que no último tratamento (100 mL), devido ao provável excesso de H_2SO_4 , os monômeros de açúcares que eram gerados na hidrólise foram degradados em HMF, o que acarretou maior massa de HMF no tratamento em questão quando em relação aos demais tratamentos.

Pode-se notar também que o tratamento de 90 mL apresentou um ganho em massa de glicose de 12,92 g, 11,35 g e 5,87 g em comparação aos tratamentos de 70 mL, 80 mL e 100 mL, respectivamente. Estes resultados sugerem que 90 mL de ácido sulfúrico, ou seja, 101,43 g.

Para verificar se o ponto ótimo de introdução de ácido para otimizar a hidrólise, sem ocasionar degradação excessiva dos monômeros de glicose em reações secundárias via HMF é 90mL, foi definida a correlação liner através da determinação pelo método dos mínimos quadrados, Figura 32.

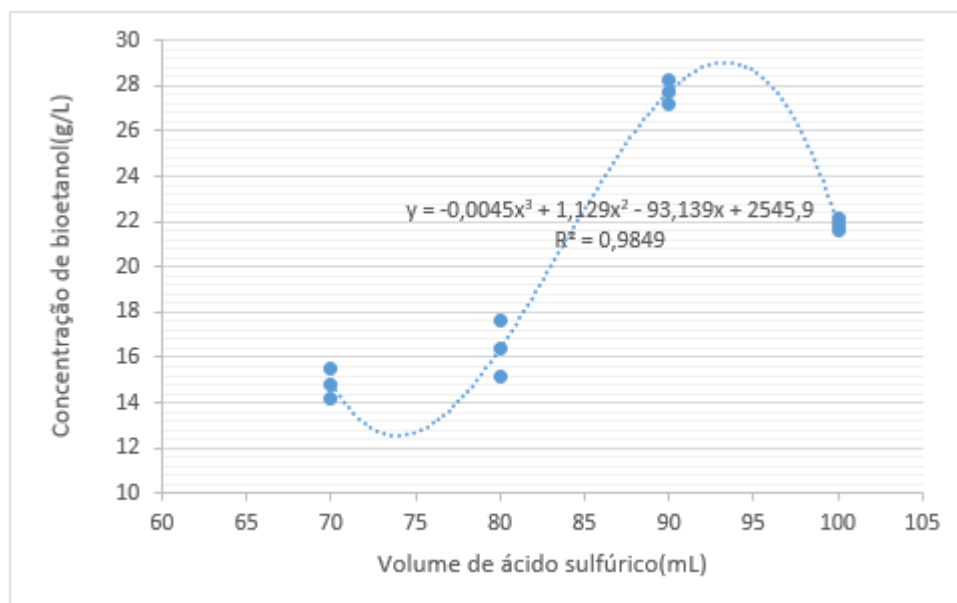
Figura 32- Correlação linear entre dosagem de ácido sulfúrico e produção de glicose.



Fonte: Autoria própria (2021).

Como pode-se observar a correlação linear é considerada de baixa a moderada para explicar o modelo. Por isso, foi elaborada uma regressão polinomial através dos métodos dos mínimos quadrados utilizando grau 3, Figura 33.

Figura 33- Regressão polinomial do terceiro grau.



Fonte: Autoria própria (2020).

Através da regressão polinomial de grau 3 pode-se realizar uma previsão no intervalo de 90 mL e 100 mL e, afirmar a partir desta previsão que o ponto ótimo da introdução de ácido

sulfúrico na etapa de hidrólise ácida para maior obtenção de monômeros de glicose está na faixa de 90-93mL, diminuindo em seguida.

Considerando a proporção em massa de ácido sulfúrico em relação a massa de celulose que entra no processo de hidrólise observa-se que teoricamente a proporção correta para a conversão da celulose em glicose com 90% de rendimento é de 2,02 g/g, no entanto, como é justificado para todas as áreas há perdas durante o processo por isso a proporção experimental ideal foi diferente. No tratamento de 70 mL e 80 mL, a proporção foi de 1,81 e 2,07 g de ácido sulfúrico/g de celulose, respectivamente, com uma diferença de 0,26 g de ácido sulfúrico/g de celulose que não trouxe retorno significativo em relação a conversão de glicose. Já com um aumento de mais 0,26 g de ácido sulfúrico/g de celulose no tratamento com 90 mL de ácido em relação ao tratamento de 80 mL, pode-se verificar melhora no processo de hidrólise, sendo esta proporção de 2,33 g de ácido sulfúrico/g de celulose a ideal em comparação às demais no que diz respeito à obtenção de monômeros de glicose, visto que no tratamento de 100 mL foi utilizado uma proporção de 2,59 g de ácido sulfúrico/g de celulose e, mesmo que a proporção de ácido por celulose fosse maior que o tratamento de 90 mL, este não resultou em maior rendimento na conversão da celulose em glicose, sendo ainda agravante com relação à degradação dos monômeros de glicose em reações secundárias via HMF, devido ao excesso de ácido introduzido.

Tendo em vista a importância do processo de hidrólise na produção de bioetanol, uma comparação foi elaborada, Tabela 16, para discussão dos dados da literatura com o melhor resultado obtido no rendimento da hidrólise da pesquisa em questão.

Tabela 16- Rendimento da hidrólise (90 mL) versus literatura

Autor	Rendimento da hidrólise (%)	Processo utilizado
Autor (2020)	63,7	Hidrólise com H ₂ SO ₄ 72% (90 mL)
Jesus, <i>et al.</i> (2017)	73-99	Hidrólise enzimática
Bondancia <i>et al.</i> (2017)	35 a 96	Hidrólise enzimática
Silva-Fernandes <i>et al.</i> (2015)	57,3	Hidrólise enzimática

Fonte: Autoria própria (2020).

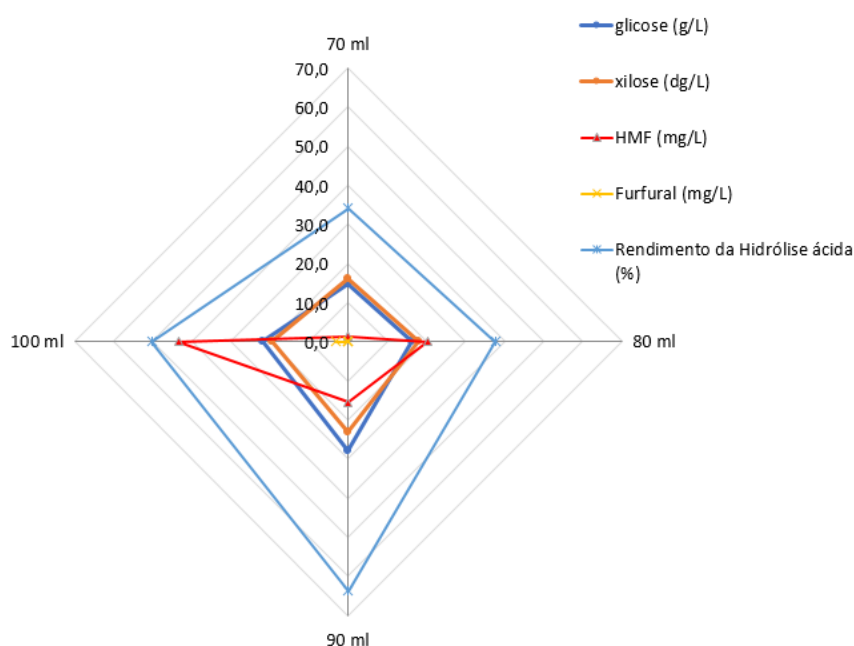
Pode-se comparar o rendimento da hidrólise destaque do tratamento com 90 mL de 63,66% com a literatura. Bondancia *et al.* (2017) obteve conversões de celulose de 35 a 96% após a hidrólise enzimática de acordo com aumento do teor de sólidos e Jesus *et al.* (2017) executaram a hidrólise enzimática e, como resultado houve conversão em glicose de 73%- 99%, de acordo

com o carregamento da enzima. No entanto, a utilização de uma carga alta de sólidos não é viável, pode-se considerar, portanto, que o processo de hidrólise dessa pesquisa foi adequado.

E, Silva-Fernandes *et al.* (2015) em seu trabalho verificaram rendimento da hidrólise enzimática de resíduos de eucalipto de 57,3%, inferior ao desta pesquisa.

Para ilustrar os resultados relacionados a composição do licor proveniente da hidrólise ácida para cada tratamento e, o rendimento do processo de hidrólise ácida, foi elaborado o gráfico da Figura 34.

Figura 34- Teor dos componentes do hidrolisado de acordo com o tratamento.



Fonte: Autoria própria (2020).

Através da Figura 34, pode-se notar claramente que o tratamento com 90 mL é mais satisfatório que os demais, pois é o que apresenta maior concentração de glicose e maior rendimento no processo de hidrólise ácida.

Os quatro tratamentos apresentaram xilose em sua composição, provenientes da hidrólise ácida das hemiceluloses remanescentes ao processo de pré-tratamento. A presença de furfural na amostra proveniente do tratamento de 100 mL pode estar relacionada à combinação da severidade do tratamento e, a presença de hemiceluloses na etapa da hidrólise.

Ainda sobre a Figura 34, pode-se notar que todos os tratamentos apresentaram HMF, sendo que dos quatro tratamentos o de maior severidade, maior relação de volume de ácido/massa de polpa, apresentou maior concentração de HMF.

Finalizada a fermentação obteve-se a composição do filtrado através da análise de CLAE. A Tabela 17 apresenta a concentração de glicose e xilose remanescente na amostra.

Tabela 17- Valores médios obtidos na análise do filtrado e, respectivo, desvio padrão.

Tratamento	70 mL	80 mL	90 mL	100 mL
Glicose (g/L)	0,039a* (0,039)	0,040a 0,0104)	0,039a (0,039)	0,0498a (0,0228)
Xilose (g/L)	0,015 (0,0023)	0,061 (0,0067)	0,0195 (0,0104)	0,018 (0,0064)

*Médias seguidas por mesmas letras não apresentam diferença estatística (Tukey, $\alpha = 0,05$). Valores médios seguidos do desvio padrão entre parênteses.

Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que em todos os tratamentos ainda restou glicose no filtrado após fermentação, o que poderia ser considerado falta de eficácia destes tratamentos, no entanto, de acordo com análise estatística os resultados de todos os tratamentos não diferem de zero.

Para melhor discussão dos dados referentes à concentração de bioetanol e ácido acético todos os valores encontrados no experimento foram demonstrados na Tabela 18, isso devido a grande variabilidade dos dados que foram obtidos em bateladas.

Tabela 18 - Valores médios por batelada de Bioetanol e ácido acético

Volume	Batelada	Etanol (g/L)	Média (g/L) (*)	Ácido acético (g/L)	Média (g/L) (*)
70mL	A	3,92	4,71	0,587	0,4473
	B	3,83	(1,4412)	0,35	(0,1240)
	C	6,37		0,405	
80mL	A	4,01	5,10	0,2453	0,3139
	B	5,15	(1,0710)	0,2453	(0,1188)
	C	6,15		0,451	
90mL	A	5,84	8,70	0,663	0,8873
	B	8,65	(2,2956)	0,892	(0,1831)
	C	11,46		1,1115	
100mL	A	3,56	6,60	0,558	0,6363
	B	6,62	(3,0601)	0,4197	(0,2646)
	C	9,68		0,93125	

(*) Desvio padrão

Fonte: Autoria própria (2020).

Mesmo obtendo nos resultados de hidrólise uma tendência muito clara com relação aos tratamentos, a partir da Tabela 18, pode-se notar que para os mesmos valores de concentração de glicose provenientes da hidrólise, dentro de um mesmo tratamento, obteve-se diferentes valores de concentração de bioetanol, de acordo com a batelada de análise.

Mas também é possível identificar que a fermentação foi influenciada de acordo com a batelada de ensaio, pois os resultados obtidos em A, B, e C indicam um aumento da produção de bioetanol de acordo com o aumento da dosagem de ácido até o volume de 90mL, diminuindo em seguida. A diferença obtida nos valores entre bateladas (maior e menor concentração de etanol) para os tratamentos foram no geral de aproximadamente 50%, o que implica em algum fator específico àquela batelada de ensaio que acabou acarretando em uma menor produção de etanol, como por exemplo, aeração durante o processo de fermentação (devido à movimentação de diferentes pesquisadores dentro do laboratório de ensaio), clima, dentre outros fatores, já que o ensaio de fermentação é muito sensível às condições de temperatura, oxigenação e, pH.

No geral, melhores resultados de concentração de bioetanol foram obtidos para o volume de 90 mL de ácido. A Tabela 19, apresenta um comparativo e permite maior clareza para elucidar essa afirmação.

Quando se trata da formação de ácido acético, pode-se observar através da sua concentração que sofreu a mesma influência das condições do ensaio de fermentação que a produção de bioetanol, resultando em grande variabilidade dos dados entre as bateladas. Sendo possível identificar que quanto maior produção de bioetanol na batelada e tratamento observado, consequentemente, maior produção de ácido acético. No entanto, como é bem elucidado na literatura, a formação de ácido acético por reações secundárias é favorecida com maior oxigenação sendo, portanto, este um fator a ser controlado com maior êxito, mas, visto que a oxigenação foi favorecida devido a fatores externos, pode-se constatar que maior produção de ácido acético foi verificado nos casos em que havia mais etanol sendo produzido. Então um maior controle no processo, evitando a oxigenação da fermentação, com objetivo de evitar a formação de ácido acético no processo, trariam melhores resultados com relação a produção de bioetanol, visto que, além de serem produzidos por uma reação secundária no processo, atrapalham a fermentação da glicose em etanol.

Tabela 19- Maior concentração de bioetanol do tratamento de 90 mL versus literatura

Autor	Concentração de bioetanol (g/L)	Processo utilizado	Insumo de entrada
Autor (2020)	11, 46	Cavaco pré-tratado com Auto-hidrólise, seguida de polpação soda. Hidrólise ácida da polpa (90 mL de ácido sulfúrico 72%) seguida de fermentação.	Massa de cavaco utilizado- 120,9 g <i>Eucalyptus urograndis</i>
Guigou <i>et al.</i> (2019)	14	Pré-tratamento de auto-hidrolise seguida de refino. Com hidrólise enzimática seguida de fermentação.	Serragem de eucalipto
Guigou <i>et al.</i> (2019)	57-58	Pré-tratamento de auto-hidrolise seguida de polpação soda ou Kraft. Com hidrólise enzimática seguida de fermentação.	Serragem de eucalipto
Bondancia <i>et al.</i> (2017)	62,1 a 67,9	Hidrólise enzimática de polpa branqueada	Aproximadamente 170 g de polpa de eucalipto
Lan, <i>et al.</i> (2013)	40	Pré-tratamento com sulfeto. Seguida de sacarificação enzimática quase simultânea e, fermentação combinada	Massa de aparas de Pinho Lodgepole- 2 kg
DONG, <i>et al.</i> (2018)	13,4	Pré-tratamento com ácido diluído. Seguido de pré-hidrólise por sacarificação e fermentação simultânea	Massa de lascas- 500 g Pinheiro Monterey
DONG, <i>et al.</i> (2018)	23	Pré-tratamento com sulfito. Seguido de pré-hidrólise por sacarificação e fermentação simultânea	Massa de lascas- 500 g Pinheiro Monterey

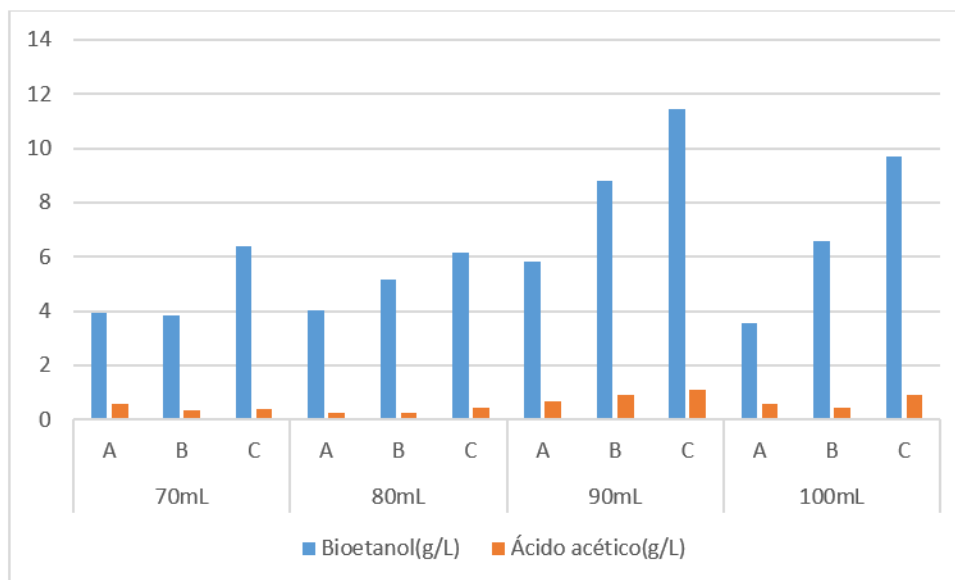
Fonte: Autoria própria (2020).

De acordo com o Quadro 6, Guigou *et al.* (2019), Bondancia *et al.* (2017), Dong, *et al.* (2018) e, Romani, *et al.* (2016) alcançaram resultados melhores que os encontrados nesta pesquisa. Mesmo, Romani *et al.* (2016) considerando seus 23 g/L de bioetanol não competitivo economicamente. Essa diferença nos valores de concentração de etanol com relação aos resultados da literatura pode ser explicada pelo fato da utilização de uma massa inicial menor no processo, bem como pela influência de fatores externos à fermentação, oxigenação durante o processo.

Portanto, a busca pela valorização dos co-produtos é a garantia de um processo viável economicamente, visto que a fermentação não foi tão eficiente em relação a outros processos e apresentou grande variabilidade dos resultados devido à sensibilidade desta etapa, que deve ser estudada com mais cautela.

De posse dos resultados foi possível elaborar o gráfico da Figura 35, com objetivo de verificar o comportamentos da concentração de bioetanol e ácido acético nos tratamentos, de acordo com a batelada de ensaio de fermentação.

Figura 35 -Gráfico do teor dos componentes em cada tratamento após a fermentação



Fonte: Autoria própria (2020).

Pode-se observar a partir do gráfico, Figura 35, que as maiores concentrações de bioetanol por batelada foram observadas para o tratamento com 90 mL, resultado já esperado, visto que este tratamento foi o que hidrolizou mais celulose em glicose. Ainda assim, os resultados de produção de bioetanol ficaram abaixo do esperado e, este fato pode ser explicado pela presença de inibidores em todos os tratamentos na etapa de fermentação.

Do tratamento com 100 mL esperava-se maior glicose hidrolisada e, consequentemente maior concentração de bioetanol, no entanto, este mostrou-se um tanto severo com relação a maior degradação de glicose em HMF, menor produção de glicose hidrolisada que o tratamento com 90 mL, produzindo como consequência menor quantidade de bioetanol.

De posse dos resultados foi possível calcular o rendimento da fermentação (considerando o rendimento da hidrólise) e, o rendimento global (considerando a massa total de glicose e o fator de conversão da celulose de 0,9), bem como o volume de bioetanol produzido por batelada, e estes estão apresentados na Tabela 20.

Como 400 g a.s de cavaco produz 165,5 g de polpa soda e, na hidrólise ácida utiliza-se 50 g a.s de polpa, equivalente à 120,9 g a.s de cavaco, no rendimento global pode-se utilizar essa massa, considerando que desta 51,2% é glicose, para calcular o volume de bioetanol teórico.

Tabela 20- Rendimentos dos processos e volume de bioetanol produzido

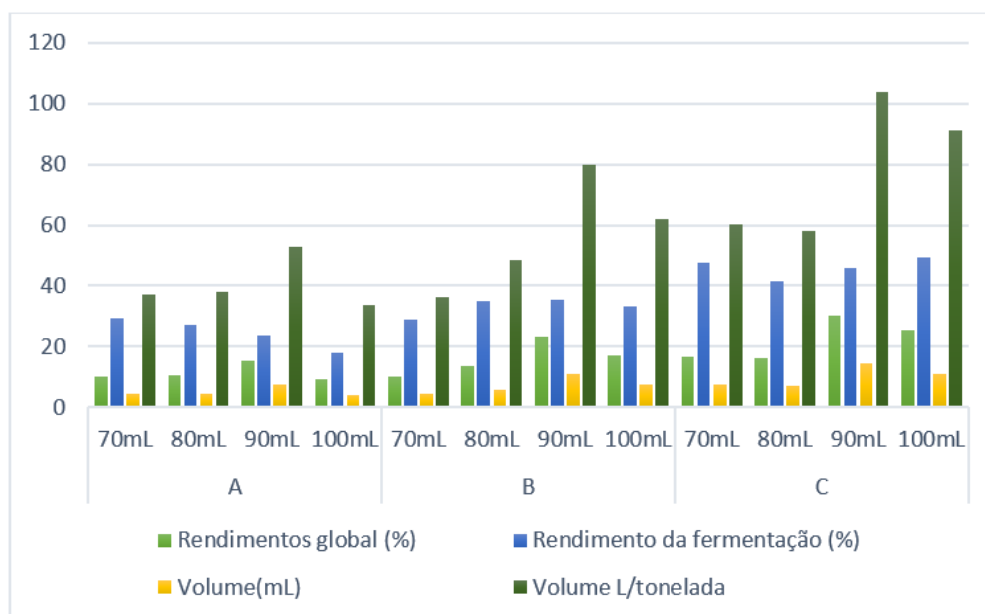
Batelada	Volume (mL)	Rendimentos global (%)	Rendimento da fermentação (%)	Volume (mL)	Volume L/tonelada
A	70	10,29	29,39	4,47	37
	80	10,53	27,18	4,57	37,8
	90	15,33	23,39	7,4	52,9
	100	9,35	18,09	4,06	33,6
B	70	10,06	28,71	4,37	36,1
	80	13,52	34,91	5,87	48,6
	90	23,13	35,29	11,17	79,7
	100	17,22	33,34	7,48	61,9
C	70	16,72	47,75	7,27	60,1
	80	16,15	41,69	7,02	58
	90	30,09	45,9	14,52	103,7
	100	25,42	49,19	11,04	91,4

Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados de rendimentos e produção de bioetanol variaram de acordo com a batelada de ensaio analisada, sendo que os melhores resultados foram obtidos para a batelada de ensaio de fermentação C, mesmo que as condições, preparo das amostras e, processos tenham sido realizados da mesma maneira nas três bateladas. O fato da variabilidade nesse processo de fermentação representar de certa forma uma tendência com relação a produção de bioetanol dos tratamentos por batelada, maiores estudos devem ser direcionados à essa etapa visando minimizar às influências externas ao processo.

Com o objetivo de melhorar a interpretação dos dados de rendimentos e produção de bioetanol (volume) foi elaborado o gráfico da Figura 36.

Figura 36- Rendimentos e produção de bioetanol por batelada



Fonte: Autoria própria (2020).

Através da Figura 36, é possível verificar que os melhores resultados dos quatro tratamentos concentram-se na batelada C. Também fica evidente, que o tratamento com 90mL, trouxe o melhor resultado com relação à produção de bioetanol na batelada C, pois estima-se a produção de 103,7 L de bioetanol/tonelada de madeira. A Tabela 21, reúne a produtividade de bioetanol a partir de diferentes insumos, com o objetivo de analisar a competitividade da produção de bioetanol a partir da madeira de *Eucalyptus urograndis*.

Tabela 21- Produtividade de bioetanol

Autor	Volume/tonelada	Insumo
Autor (2020)	103,7	Cavaco de <i>Eucalytus urograndis</i>
Milanez <i>et al.</i> (2012)	80	Caldo de Cana-de-açúcar
Guigou <i>et al.</i> (2019)	250	Serragem de madeira de eucalipto
Pitarelo (2013)	111	Bagaço de Cana-de-açúcar
Dias <i>et al.</i> (2012)	158 e 181	Bagaço de Cana-de-açúcar
Lan, <i>et al.</i> (2013)	287	Aparas de Pinho Lodgepole
Melo (2008)	102	Torta de mamona
Parrella <i>et al.</i> (2010)	40 a 70	Sorgo sacarino
Pratto, et al (2019)	90	Caldo de Cana-de-açúcar

Fonte: Autoria própria (2020).

No contexto geral, pode-se observar que este resultado apresenta boa competitividade frente às pesquisas desenvolvidas, mas o mais importante é a comparação com a produtividade a partir da cana-de-açúcar, que já é um mercado bem difundido e, neste critério a produção de bioetanol a partir da madeira no processo apresentado com um tratamento de 90 mL na hidrólise ácida e na batelada C de fermentação, apresentou um alto potencial com relação à produtividade.

É importante ressaltar ainda que alguns autores utilizaram aparas e serragem de madeira como insumo ao invés de cavaco, estes são inviáveis em um processo industrial mesmo que seus resultados de obtenção de bioetanol por tonelada de madeira sejam superiores.

Com relação aos rendimentos do processo de fermentação observa-se que os resultados dos quatro tratamentos estão bem próximos dentro de cada batelada, então para prosseguir com as comparações, como o melhor resultado de hidrólise se concentrou no tratamento com 90 mL, este será o valor referência, 45,9%.

No rendimento global, observa-se que os valores são semelhantes, apresentando algumas diferenças, no entanto, o maior valor calculado na batelada C foi para o tratamento com 90 mL de ácido sulfúrico.

Com os dados da literatura pertinentes à comparação com os rendimentos de referência foi elaborado o Tabela 22.

Tabela 22-Valores de rendimentos global e da fermentação em vários estudos.

Autor	Rendimento global (%)	Rendimento da fermentação (%)	Processo utilizado
Autor (2020)	30,09	45,9	Cavaco pré-tratado com auto-hidrólise, seguida de polpação soda. Hidrólise ácida da polpa (90mL de ácido sulfúrico 72%-Batelada C) seguida de fermentação com fermento comercial.
Guigou <i>et al.</i> (2019)	42	28	Pré-tratamento de auto hidrolise seguida de refino. Com hidrólise enzimática seguida de fermentação.
Guigou <i>et al.</i> (2019)	61	81 e 85	Pré-tratamento de auto hidrolise seguida de polpação soda ou Kraft. Com hidrólise enzimática seguida de fermentação.
Jesus <i>et al.</i> (2017)	NA	83 e 96	Hidrólise enzimática de polpa branqueada
Lan, <i>et al.</i> (2013)	NA	78,4	Pré-tratamento com sulfeto. Seguida de sacarificação enzimática quase simultânea dos sólidos celulósicos e, fermentação combinada
Cebreiros, Ferrari, Lareo (2018)	10,6	NA	Auto-hidrólise seguida de um tratamento alcalino com soda para posterior hidrólise enzimática

Fonte: Autoria própria (2020).

Pode-se observar que Guigou *et al.* (2019) enunciaram em seus resultados um rendimento de fermentação de 28%, quando utilizaram refino antes da hidrólise, resultado inferior ao encontrado neste estudo. Mas, encontraram valores superiores em torno de 81 e 85% quando utilizaram pré-tratamentos alcalinos (soda e kraft) antes da hidrólise. E, que Jesus *et al.* (2017) e Lan, *et al.* (2013) alcançaram rendimentos superiores, 83% e 96% para o primeiro e 78,4% do segundo autor, ao desta pesquisa.

Com relação ao rendimento global alcançado com o tratamento de 90 mL de 30,09%, os autores Cebreiros, Ferrari, Lareo (2018) alcançaram rendimento global inferior ao mesmo. Já, Guigou *et al.* (2019) alcançaram em dois processos diferentes resultados superiores ao valor atingido mesmo com o melhor resultado obtido no estudo.

Contudo, pode-se observar a utilização de aparas, serragem de madeira e polpa branqueada como entrada destes processos de maiores rendimentos, nos dois primeiros casos são inviáveis quando se trata de um processo industrial e, no terceiro caso a matéria-prima já havia sido processada desconsiderando as perdas de rendimento para sua obtenção.

5 CONCLUSÃO

A partir das buscas bibliográficas pode-se concluir que são poucos os estudos de conversão de celulose em bioetanol a partir da matéria-prima da madeira e, que estes estudos apresentam uma metodologia de conversão que focam nas vantagens de algumas etapas somente. Além disso, somente um autor utilizou a hidrólise ácida, os demais autores trabalharam com hidrólise enzimática, um processo caro e complexo.

A partir da modelagem e dos cálculos de IFCA pode-se concluir que:

De acordo com os IFCA para interação radicalar da celulose decâmero e tetrâmero conclui-se que a hidrólise ocorre por despolimerização terminal da cadeia de celulose e, que há um leve aumento da reatividade entre as conexões que interligam as unidades monoméricas ao longo da cadeia de celulose quando comparado à interação nucleofílica e eletrofílica, sendo mais significativo no tetrâmero, que simula a parte amorfa da celulose. Como citado na literatura, foi possível observar o mesmo padrão de reatividade das hidroxilas do C2, C3 e C6, pois se mostraram mais reativas.

Quando se observou a análise de IFCA do dímero de glicose, a celobiose, pôde-se concluir que a interação nucleofílica e eletrofílica foi semelhante à da estrutura da celulose, demonstrando maior reatividade do dímero na ligação glicosídica β 1-4 que interliga os monômeros. Com relação a interação radicalar do dímero nota-se o mesmo padrão de reatividade que os grupos terminais da cadeia de celulose (10 unidades de glicose) apresentando maior reatividade na ligação glicosídica, levando a conclusão de que a hidrólise ocorre por despolimerização do grupo terminal da celulose e, que ocorre mais facilmente no dímero, devido a maior acessibilidade às ligações.

Com a análise de IFCA do monômero de glicose pode-se concluir que a reatividade da mesma é semelhante às demais estruturas e, que há um aumento na reatividade do oxigênio do anel do açúcar indicando a susceptibilidade da degradação do monômero em reações secundárias abrindo possibilidades de formação dos produtos HMF, ácido acético, ácido levulíco e, ácido fórmico indesejáveis ao processo de fermentação do açúcar obtido no processo de hidrólise em bioetanol.

Através da análise da maciez química da celulose, do dímero e da glicose frente aos reagentes utilizados durante o processo de conversão da madeira em bioetanol, conclui-se que:

- no pré-tratamento o ácido acético não apresenta semelhança entre a maciez dos íons hidroxônios gerados e a ligação β 1 – 4 do decâmero que interliga os monômeros e, portanto

fica evidente que não há quebra das ligações glicosídicas β 1-4 de celulose em unidades de glicose por interação dos orbitais nesta etapa.

Com relação a interação entre o tetrâmero e o ácido acético pode-se concluir maciez semelhante entre os íons hidrogênios (íons hidroxônios gerados em solução) com os oxigênios das hidroxilas em verde na estrutura f⁰, bem como no oxigênio da ligação éter entre as unidades da glicose, o que levaria a formação de açúcares fermentescíveis à bioetanol, mostrando que a facilidade de acesso do reagente às ligações, parte amorfa, pode levar a hidrólise da celulose gerando unidades de glicose durante o pré-tratamento.

Quando se observa o dímero e o ácido acético pode-se observar maciez semelhante entre os hidrogênios (íons hidroxônios gerados em solução) ácido acético com o oxigênio da ligação entre as unidades da glicose, o que leva a formação de açúcares fermentescíveis à bioetanol, mostrando que a facilidade de acesso do reagente às ligações.

Quando se observa a glicose em relação ao ácido acético conclui-se que há semelhança entre a maciez dos íons hidroxônios e o oxigênio do anel de glicose, o que levaria a ruptura do anel, no entanto, nesta etapa o teor de glicose é muito baixo.

- No processo de polpação soda conclui-se que o reagente NaOH não interage com o decâmero, tetrâmero, ou mesmo o dímero ou ainda a glicose, o que comprova a eficiência do processo na remoção da lignina e hemiceluloses sem afetar a celulose em si.

- Na etapa de hidrólise ácida conclui-se que não há correlação entre a maciez dos íons hidrogênios da ionização do ácido sulfúrico e o oxigênio que interliga as unidades monoméricas da glicose da estrutura que simula a parte cristalina da celulose, decâmero.

Já com relação à interação entre o dímero e o ácido sulfúrico pode-se concluir que há quebra do dímero em unidades de glicose, fomentando que quando em pedaços menores, a interação entre orbitais pode ser considerada.

Ao analisar a glicose em relação ao ácido sulfúrico pôde-se concluir provável abertura do anel e, conseqüentemente formação de produtos da reação de degradação do monômero já que nesta etapa há uma grande quantidade de glicose que foi hidrolisada.

Com o método PCM foi possível avaliar o efeito da constante dielétrica do meio na reatividade da estrutura, concluindo que quando se aumenta ou diminui a constante dielétrica, maiores rotações ocorrem na estrutura, aumentando sua reatividade em algumas regiões, e a mais importante observada foi o aumento da reatividade da ligação glicosídica β 1 – 4, onde esta se estendeu para o meio da estrutura, não se limitando às pontas, como anteriormente.

Com relação a parte experimental pode-se concluir que:

As condições da pré-hidrólise não foram eficazes.

Também se verificou a partir da análise do licor rico em hemiceluloses, proveniente do pré-tratamento, que a produção de furfural pode trazer boa rentabilidade ao processo. Por isso, é de fundamental importância um estudo com foco no pré-tratamento para melhorar a produção de furfural e, tornar o processo ainda mais vantajoso.

O processo de polpação soda foi eficiente. O que eleva a vantagem na produção de uma lignina livre de sulfonados, pois esta também agrega valor ao processo proposto.

Pode-se concluir a partir dos resultados da hidrólise ácida, que a utilização de um volume de 70 ou 80 mL de ácido não retorna maior produtividade na hidrólise da celulose em glicose pois sua produtividade não difere estatisticamente, mas que o aumento na quantidade de ácido para 90 mL, trouxe grandes benefícios, sendo que este foi o melhor tratamento aplicado, retornando maior concentração de glicose no hidrolisado obtido nesta pesquisa, portanto, maior rendimento. O aumento do volume de ácido para 100 mL não prosseguiu com os ganhos do tratamento anterior com relação à concentração de glicose.

Em todos os tratamentos pôde-se observar a formação de HMF, prejudiciais à fermentação, mas o tratamento de 100 mL apresentou um valor significativamente maior que os demais, além de apresentar concentração de furfural, fato este, explicado pela severidade deste tratamento, o que acarretou numa menor produção de glicose.

Com relação a presença de xilose após a hidrólise ácida, pode-se concluir que o pré-tratamento de auto-hidrólise deve ser otimizado, visando eliminar a xilose nesta etapa para que não siga para a hidrólise, o que evitará a formação de inibidores (furfural e ácido acético).

Mesmo obtendo nos resultados de hidrólise uma tendência muito clara com relação aos tratamentos, pode-se concluir que para os mesmos valores de concentração de glicose provenientes da hidrólise, dentro de um mesmo tratamento obteve-se diferentes valores de concentração de bioetanol, de acordo com a batelada de análise.

Mas também pode-se afirmar que a fermentação foi influenciada de acordo com a batelada de ensaio, pois os resultados obtidos em A, B, e C indicam um aumento da produção de etanol de acordo com o aumento da dosagem de ácido. Mesmo com a alta variabilidade dos resultados, melhores resultados de concentração de bioetanol foram obtidos para o tratamento de 90 mL de ácido sulfúrico.

Com relação aos rendimentos do processo de fermentação maiores valores foram calculados na batelada C para o tratamento com 90 mL de ácido sulfúrico.

Mesmo com baixos rendimentos, verificou-se que o volume de etanol produzido por tonelada de madeira com o tratamento de 90mL de ácido sulfúrico na hidrólise apresenta boa

competitividade frente às pesquisas desenvolvidas, principalmente em comparação com a produtividade a partir da cana-de-açúcar, que já é um mercado bem difundido.

Com relação à concentração de ácido acético pode-se concluir que quanto maior produção de bioetanol na batelada e tratamento observado, conseqüentemente, maior foi a produção de ácido acético, contudo, como a formação de ácido acético se dá por reações secundárias e, é favorecido com maior oxigenação que neste caso, se deu por fatores externos, há necessidade de um maior controle no processo, já que a presença do mesmo atrapalha o processo de fermentação da glicose em bioetanol.

Também pode-se concluir que os baixos rendimentos obtidos neste estudo em comparação aos estudos já realizados podem estar relacionados ao fato da utilização de insumos com diferentes geometrias, ou processamentos que são vantagens no quesito de maior produção de etanol, mas que podem em alguns casos ser inviáveis num processo industrial.

Mas também que há necessidade de maior aprofundamento com relação à todas as etapas aqui propostas, não se limitando apenas à hidrólise ácida, pois a presença de hemiceluloses e lignina, bem como furfural, HMF, e ácido acético atrapalham a fermentação da glicose hidrolisada em etanol.

Por fim, pode-se concluir principalmente que há vantagem da produção de bioetanol via o processo proposto, devido a produtividade de bioetanol por tonelada de madeira e pela obtenção dos co-produtos com elevado valor agregado, como a lignina e furfural, que podem compensar o processo economicamente.

5.1 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- Otimizar as condições do pré-tratamento para remoção das hemiceluloses
- Propor métodos para recuperação do ácido sulfúrico
- Melhorar as condições operacionais da etapa de fermentação, principalmente com relação a oxigenação durante o processo.
- Propor a recuperação de outros produtos de alto valor agregado que podem ser obtidos a partir da recuperação das hemiceluloses e da lignina.

REFERÊNCIAS

- ÁCIDO sulfúrico. Disponível em: <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/acido-sulfurico>. Acesso em: 14 dez. 2020.
- ALIO, M. A. *et al.* Microwave-assisted organosolv pretreatment of a saw mil mixed feed stock for bioethanol production in a wood biorefinery. **Bioresource technology**, v. 276, p. 170-176, 2019.
- ALMEIDA, F. S. de. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-solids® para madeiras de eucalipto**. 2003. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais – Tecnologia de Produtos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.
- ALVIM, J. C. *et al.* Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **Journal of Bioenergy and Food Science**, v. 1, n. 3, p. 61-77, 2014.
- AMARAL, A. Regulação do RenovaBio. **Renovabio: próximos Passos**. Rio de Janeiro: FGV Energia, 2018. Disponível em: <https://fgvenergia.fgv.br/eventos/renovabio-proximos-passos>. Acesso em: 10 out. 2011.
- ABIQUIM. Associação brasileira da indústria química. **A indústria química: balanço comercial**. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br>; Acesso em: 8 out. 2011.
- ABIQUIM - Associação brasileira da indústria química. **A indústria química: balanço comercial**. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br>. Acesso em: 8 out. 2011.
- BAÊTA, B. E. L. **Aproveitamento energético a partir da digestão anaeróbia de hidrolisado hemicelulósico gerado pelo pré-tratamento por auto-hidrólise do bagaço de cana-deaçúcar considerando o contexto da biorrefinaria**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental – Tecnologia ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.
- BALAT, M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. **Applied energy**, v. 86, n. 11, p. 2273-2282, 2009.
- BARAKAT, A.; DE VRIES, H.; ROUAU, X. Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: a review. **Bioresource technology**, v. 134, p. 362-373, 2013.
- BARBIERI, R. F. **Biocombustíveis, controvérsia agrícola na economia do petróleo: o caso do bioetanol no Cerrado**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- BASTOS, V. D. **Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias**. 2007. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2527>. Acesso em 12 set. 2019.
- BATAGIN-NETO, A. *et al.* Gamma-ray dosimetric properties of conjugated polymers in solution. **Current Physical Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 431-440, 2013.

BATAGIN-NETO, A. **Simulação de propriedades espectroscópicas e estruturais de materiais orgânicos para a aplicação em dispositivos**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2013.

CESARINO, I. *et al.* Electrochemical oxidation of sulfamethazine on a glassy carbon electrode modified with graphene and gold nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 192, p. 8-14, 2016.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648, 1993.

BELGACEM, M. N.; BLAYO, A.; GANDINI, A. Organosolv lignin as a filler in inks, varnishes, and paints. **Industrial Crops and Products**, v.18, n. 2, p. 145-153, 2003.

BELITZ, H. D.; GROSCHE, W. **Química de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1997, 1087 p.

BELLINGHINI, D. F. **Análise de volatilidade spillover entre commodities agrícolas e o mercado de energia: um estudo do mercado de etanol brasileiro**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BNDES (2008). Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável. **Organização BNDES e CGEE**. Disponível em: <http://www.bioetanoldecana.org/pt/download/bioetanol.pdf>. Acesso em 14 set. 2019.

BRACELPA. Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Anuário Estatístico**. São Paulo, SP, 2014. Disponível em: <http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br>. Acesso em: 24 set. 2019.

BRETHAUER, S.; WYMAN, C. E. Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production. **Bioresource technology**, v. 101, n. 13, p. 4862-4874, 2010.

BRONZE-UHLE, E. S. *et al.* Ionizing radiation induced degradation of poly (2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene) in solution. **Journal of applied physics**, v. 110, n. 7, p. 073510, 2011.

BONDANCIA, T. J. *et al.* A new approach to obtain cellulose nanocrystals and ethanol from eucalyptus cellulose pulp via the biochemical pathway. **Biotechnology progress**, v. 33, n. 4, p. 1085-1095, 2017.

BORODIN, O. Molecular modeling of electrolytes. In: JOW, T. R. *et al.* **Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries**. New York: Springer, 2014. p. 371-401.

BOZELL, J.J.; PETERSEN, G.R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the U.S. Department of Energy’s “Top 10” revisited. **Green Chemistry**, v. 12, p. 539-554, 2010.

CALVO-FLORES, F.G.; DOBADO, J.A. Lignin as renewable material. **ChemSusChem**, v. 3, p.1227-1235, 2010.

CAMPOS, J.R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Programa de Pesquisas em Saneamento Básico-PROSAB. Ed. ABES., Rio de Janeiro, p. 1-28, 1999.

CARASCHI, J. C. *et al.* O efeito da antraquinona no processo de polpação soda e Kraft de *Eucalyptus grandis*. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE DE EUCALIPTO, v. 3, 7 p., 2007. **Anais [...]**. Disponível em: https://www.eucalyptus.com.br/icep03/02_Caraschi_Rosa_Santiago_Ventorim.pdf

CARLQUIST, S. J. **Comparative wood anatomy**: systematic, ecological, and evolutionary aspects of dicotyledon wood. 2. ed. Completely ver. Berlin: Springer, 2001, 448 p.

CAVALCANTI, V. Y. S. de L. **Estudo teórico de um sensor capacitivo helicoidal aplicado ao analisador de mistura etanol-água**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2017.

CEBREIROS, F.; FERRARI, M. D.; LAREO, C. Combined autohydrolysis and alkali pretreatments for cellulose enzymatic hydrolysis of *Eucalyptus grandis* wood. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, n. 1, p. 33-42, 2018.

CGEE. **Química Verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. Disponível em: <https://www.cgee.org.br/noticias>. Acesso em 21 de jun. 2021.

HARPENTIER, J. C. In the frame of globalization and sustainability, process intensification, a path to the future of chemical and process engineering (molecules into money). **Chemical Engineering Journal**, v. 134, n. 1-3, p. 84-92, 2007.

CHERUBINI, F. *et al.* Toward a common classification approach for biorefinery systems. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, n. 5, p. 534-546, 2009.

CHERUBINI, F.; JUNGMEIER, G. LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy, and chemicals from switchgrass. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 15, n. 1, p. 53-66, 2010.

CLAROS GARCIA, J. C.; VON SPERLING, E. Emissão de gases de efeito estufa no ciclo de vida do etanol: estimativa nas fases de agricultura e industrialização em Minas Gerais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 217-222, 2010.

COPENOR. Companhia Petroquímica do Nordeste. **Ácido fórmico**: Informações Técnicas. Disponível em: www3.copenor.com.br/site/index.php/acidoformicoinformacoestecnicas. Acesso em: 12 dez. 2019

CRUZ FILHO, I. J. da. **Separação dos principais componentes do cavaco de eucalipto, hidrólise enzimática da celulose e caracterização das frações obtidas**. 2016. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, 2016.

COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa, MG, 2015, 816 p.

CONAB. (2019a). Companhia Nacional de Abastecimento de Brasília. **Comunicação pessoal**. Disponível em: www.conab.gov.br. Acesso em: 10 jun. 2020.

CONAB. (2019b). Companhia Nacional de Abastecimento de Brasília. **Levantamentos de Safra: cana-de-açúcar**. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. Disponível em: www.conab.gov.br. Acesso em: 11 jun. 2020.

CONAB. (2020). País confirma recorde na produção de etanol: 35,6 bilhões de litros na safra 2019/20. **Companhia Nacional de Abastecimento**. Disponível em: www.conab.gov.br. Acesso em: 10 de jun. 2021.

CUI, J. *et al.* Conversion of carbohydrates to furfural via selective cleavage of the carbon-carbon bond: the cooperative effect of ionic liquid and solvent. **Green chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1619-1624, 2016.

ABRAF. Anuário Estatístico de Brasília, DF. **Ano base 2012**. p. 13, 2013. Disponível em: <http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br/handle/123456789/3910#:~:text=Anu%C3%A1rio%20estat%C3%ADstico%20da%20ABRAF%3A%20ano%20base%202012,-ABRAF&text=O%20conte%C3%BAdo%20deste%20anu%C3%A1rio%20%C3%A9,Brasil%3B%205%20%2D%20Notas%20Metodol%C3%B3gicas>. Acesso em: 09 jun. 2020.

DA COSTA, B. A., COSTA, F. D. V. (2012). Composição da lignina de três espécies forrageiras visando à produção de bioetanol. Embrapa Florestas-Resumo em anais de congresso (ALICE). *In*: Evento De Iniciação Científica Da Embrapa Florestas, 11, 2012, Colombo. **Anais [...]**. Colombo: Embrapa Florestas, 2012.

D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Celulose e papel**, Volume I: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica, 2. ed. São Paulo: SENAI e IPT, 1988.

DE ALMEIDA, D. P.; GOMIDE, J. L. Estudo do efeito de antraquinona e de surfactante na polpação soda. 2012. *In*: Congresso AQ surfactante, 2012. **Anais [...]**. Disponível em: https://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/2012_Congresso_AQ_surfactante.pdf. Acesso em: 21 jun. 2021.

EPE. Empresa de pesquisa energética. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis: Ano 2018**. Rio de Janeiro, 2018. No prelo, 2019. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/analise-de-conjuntura-dos-biocombustiveis>. Acesso em: 10 de jun. 2020

DEMIRBAS, A. H.; DEMIRBAS, I. Importance of rural bioenergy for developing countries. **Energy conversion and management**, v. 48, n. 8, p. 2386-2398, 2007.

DIAS, M.O.S. *et al.* Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. **Bioresource technology**, v. 103, n. 1, p. 152-161, 2012.

DOMÍNGUEZ, E. *et al.* Evaluation of strategies for second generation bioethanol production from fast growing biomass Paulownia within a biorefinery scheme. **Applied energy**, v. 187, p. 777-789, 2017.

DONG, C. *et al.* Temperature profiling to maximize energy yield with reduced water input in a lignocellulosic ethanol biorefinery. **Applied energy**, v. 214, p. 63-72, 2018.

DUTTA, S. *et al.* Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. **Catalysis science & technology**, v. 2, n. 10, p. 2025-2036, 2012.

EMBRAPA. **Biorrefinarias**: Conceitos de uma biorrefinaria. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/48750/1/biorrefinaria-modificado-web.pdf>. Acesso em 17. set 2019.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. De Gruyter, 1983.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin; New York: W, 1984.

FNR – AGENCY FOR RENEWABLE RESOURCES E. V. **BiorefineryRoadmap**. Berlim: Druckerei Schlesener, 2012.

FOELKEL, C. E. B. As biorrefinarias integradas no setor brasileiro de fabricação de celulose e papel de eucalipto. **Eucalyptus online book & newsletter**, p.1-270, 2012, rev., 2015.

FRISCH, M. J. G. W; TRUCKS, H.B.; SCHLEGEL, G.E. **Scuseria and co-worker**. Gaussian. Inc., Wallingford CT, 2009.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment: the key to efficient utilization of lignocellulosic materials. **BiomassBioenergy**, v. 46, p. 70-78, 2012.

GHATAK, H. R. Spectroscopic comparison of lignin separated by electrolysis and acid precipitation of wheat straw soda black liquor. **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 2, p. 206-212, 2008.

GOMIDE, J. L. *et al.* Kraft pulping and fiber characteristics of five Brazilian woods. **Wood and Fiber Science**, v. 4, n. 3, p. 158-169, 2007.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L. Qualidade da madeira. **Biotecnologia florestal**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 25-54, 2007.

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

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GONÇALVES, A. R.; GUIMARÃES, R. C. O. 14th Intern. Symp. Anal. Appl. Pyrolysis, Sevilha, **Abstracts [...]**, 2000, p.142.

GUEDES, C. L. B. *et al.* Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

GUIGOU, M. *et al.* Combined pretreatments of Eucalyptus sawdust for ethanol production within a biorefinery approach. **Biomass conversion and biorefinery**, v. 9, n. 2, p. 293-304, 2019.

GULLICHSEN, J.; FOGENHOLM, C. J. Chemical pulping, *In*: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. (eds.). **Papermaking science and technology**, Book 6A. Chemical Pulping, Jyväskylä, Fapet Oy, 2000.

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**. 2010. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

GVR: GRAND VIEW RESEARCH: Furfural market analysis by application (furfuryl alcohol, solvent) and segment forecasts to 2020. **Relatório publicado por Grand View Research**. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com>. Acesso em: 09 jun. 2020.

HOFFMANN, R. Segurança Alimentar e Produção de Etanol no Brasil. **Segurança alimentar e nutricional**, Campinas, v. 13, n. 2, p.1-5, 2006.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

IBÁ, PÖYRI. **Indústria Brasileira de Árvores**- Relatório 2019. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>. Acesso em: 25 abril. 2020.

IBÁ. **Indústria Brasileira de Árvores**- Relatório 2020. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2020.

IEA. (2019). **World Energy Outlook 2019**. International Energy Agency. Disponível em: <https://www.iea.org>. Acesso em: 09 jun. 2022.

JESUS, M. S. *et al.* Integral valorization of vine pruning residue by sequential autohydrolysis stages. **Journal of cleaner production**, v. 168, p. 74-86, 2017.

JERÔNIMO, L. H.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M.B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciência florestal**, v. 10, n. 2, p. 31-37, 2000.

KAMM, B.; KAMM, M. Principles of biorefineries. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 64, n. 2, p. 137-145, 2004.

KAMM, B.; GRUBER, P.R.; KAMM, M. Biorefineries – **Industrial processes and products**. Wiley-VCH, ISBN: 3-527-31027-4, Weinheim, German, 2006.

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

KIM, J.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 199, p. 42-48, 2016.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos avançados**, v. 24, n.68, p. 223-253, 2010.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da lignina proveniente da biomassa lignocelulósica**. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Mecânica) -Unesp, Guaratinguetá, 2015.

LAN, T. Q. *et al.* High titer ethanol production from SPORL-pretreat edlodg epole pine by simultane ou senzymatic saccharification and combined fermentation. **Bioresource technology**, v. 127, p. 291-297, 2013.

- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical review B**, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- LEMOS, P. C. Polihidroxicanoatos: culturas mistas e fontes de substrato renovável como estratégias de sustentabilidade para a produção de bioplásticos. **SPBT-Sociedade portuguesa de biotecnologia: boletim de biotecnologia**, v. 2, p. 42-44, 2013.
- LIMA, L. R.; MARCONDES, A. A. **Álcool carburante: uma estratégia brasileira**. Curitiba: Editora UFPR, 2002, 248 p.
- LONGUE JÚNIOR, D. **Biorrefinaria da madeira de eucalipto associada à indústria de celulose e papel**. 2013. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.
- LU, J. *et al.* Enzymatic saccharification and ethanol fermentation of reed pretreated with liquid hot water. **BioMed research international**, v. 2012, 2012.
- MACHADO, E. P. *et al.* **Tratabilidade de efluente kraft por processo biológico facultativo assistido com enzimas ligninolíticas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- MAIA, R. A.; VENTORIM, G.; BATAGIN-NETO, A. Reactivity of lignin subunits: the influence of dehydrogenation and formation of dimeric structures. **Journal of molecular modeling**, v. 25, n. 8, p. 1-11, 2019.
- MAKI-ARVELA, P. *et al.* Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses-a review. **Chemical reviews**, v. 111, n. 9, p. 5638-5666, 2011.
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Agroenergia**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 22 set.2019
- MARTINS, L. M. *et al.* Improved synthesis of tetraaryl-1, 4-dihydropyrrolo [3, 2-b] pyrroles a promising dye for organic electronic devices: An experimental and theoretical approach. **Dyes and pigments**, v. 148, p. 81-90, 2018.
- MATHEW, A. K. *et al.* Lignocellulosic Biorefinery Wastes, or Resources? *In: Waste biorefinery*. Elsevier, cap. 7, p. 267-297, 2018.
- MELLET, C. O. *et al.* Synthesis and conformational properties of sugar amides and thio amides. **Tetrahedron: asymmetry**, v. 5, n. 12, p. 2313-2324, 1994.
- MELO, W. C. *et al.* Produção de etanol a partir de torta de mamona (*Ricinus communis* L.) e avaliação da letalidade da torta hidrolisada para camundongos. **Química nova**, v. 31, n. 5, p. 1104-1106, 2008.
- MINEVA, T. Selectivity study from the density functional local reactivity indices. **Journal of molecular structure: THEOCHEM**, v. 762 n. 1-3, p. 79-86. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.08.044>.
- MILANEZ, A.Y. *et al.* O déficit de produção de etanol no Brasil entre 2012 e 2015: determinantes, consequências e sugestões de política. **BNDES Setorial**, n. 35, p. 277-302, 2012.

MILANEZ, A. Y.; MANCUSO, R. V. Biocombustíveis = Biofuels. *In*: PUGA, F. P.; CASTRO, L. B. de (Org.). **Visão 2035**: Brasil, país desenvolvido: agendas setoriais para alcance da meta. 1. ed. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2018. p. 89-104.

MURAKAMI, T. G. L. **Trajetórias tecnológicas na etapa de hidrólise enzimática para a produção de bioetanol de 2ª geração**. 2015. Tese (Doutorado em ciências econômicas)-Unicamp, Campinas (SP), 2015.

MUSSATO, S. *et al.* “Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production”. **Biotechnology advances**, v. 28, p. 817–830, 2010.

MLYAFUJI, H. *et al.* Fermentability of water-soluble portion to ethanol obtained by supercritical water treatment of lignocellulosics. *In*: Twenty-Sixth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. **Anais [...]**. Humana Press, 2005. p. 963-971.

NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N. M.; HORA, A. B. DA. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade? **BNDES**. 2016. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/9578>. Acesso em: 21 jun. 2021.

NEUREITER, M. *et al.* Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 98, n. 1-9, p. 49-58, 2002.

NETO, C. P. *et al.* **Química da madeira de Eucalyptus globulus**: Especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2005.

OECD/FAO (2011). **Agricultural Outlook 2011-2020**, OECD Publishing and FAO. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2011-en. Acesso em: 19 set. 2019.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F.S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OLIVEIRA, R.C de. **Produção de celulose kraft a partir de misturas de madeiras de Pinus strobus var. Chiapensis e Eucalyptus urophylla de origem híbrida**. Tese (Doutorado)- Universidade Federal de Vicosa, MG, 1979.

PARRELLA, R.A. da C. *et al.* Desempenho de cultivares de sorgo sacarino em diferentes ambientes visando a produção de etanol. *In*: Embrapa Milho e Sorgo-Artigo em anais de congresso (ALICE). *In*: Congresso Nacional de Milho e Sorgo, 28.; simpósio brasileiro sobre a lagarta do cartucho, 4, Goiânia, **Abstracts [...]**. Potencialidades, desafios e sustentabilidade: resumos expandidos. Sete Lagoas: ABMS, 2010.

NETO, C. P. *et al.* Chemistry of plantation eucalypt: specificities and influence on wood and fibre processing. *In*: 13th international symposium on wood, fibre pulping chemistry, Auckland, New Zealand. Proceedings Book, p. 431-438, **Anais [...]**, 2005.

PEDRAZZI, C. *et al.* Avaliação das propriedades físico-mecânicas de polpas produzidas por novas sequências de branqueamento. **Ciência florestal**, v. 20, n. 1, p. 123-135, 2010.

PEDRAZZI, C. **Influência das xilanas na produção e nas propriedades de polpas de eucalipto para papéis**, 2009. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

PEREIRA, J.R, N. Biotecnologia de materiais lignocelulósicos para a produção química. EQ/UFRJ, **Prêmio Abiquim de Tecnologia**, 2006.

PITARELO, A. P. **Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor**. 2013. Tese (Doutorado em Química- Química orgânica), UFPR, Curitiba, 2013.

PLIEGO, J.R. Modelos contínuos do solvente: fundamentos. **Química nova**, v. 29, n. 3, p. 535-542, 2006.

PRATTO, B. **Estudo da produção de bioetanol e biobutanol a partir da palha de cana-de-açúcar**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia química) – UFSCAR, São Carlos, 2019.

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

RAMOS, B.; FARAH, J. P. S.; TEIXEIRA, A. C. S.C. Estimating reaction constants by ab initio molecular modeling: a study on the oxidation of phenol to catechol and hydroquinone in advanced oxidation processes. **Brazilian journal of chemical engineering**, v. 29, n. 1, p. 113-120, 2012.

RAMOS, B.; TEIXEIRA, A. C. S.C. Molecular-scale modeling of the degradation of phenol in advanced oxidation processes reaction media. **Computer aided chemical engineering**. Elsevier, v. 27, p. 285-290, 2009.

REICHARDT, C.; **Solvents and solvent effects in organic chemistry**, VHC: Weinheim, Germany, 1988.

RODRIGUES, A. DE P. **União da indústria de cana-de-açúcar** (Unica), 2020. Disponível em: <https://unica.com.br>. Acesso em: 21 jun. 2021.

ROMANÍ, A. *et al.* Bioethanol production from hydrothermally pretreated Eucalyptus globulus wood. **Bioresource technology**, v. 101, n. 22, p. 8706-8712, 2010.

ROMANÍ, A. *et al.* Valorization of Eucalyptus wood by glycerol-organosolv pretreatment within the biorefinery concept: an integrated and intensified approach. **Renewable energy**, v. 95, p. 1-9, 2016.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. New York: CRC press, 2012.

RUIZ-DUEÑAS, F. J.; MARTÍNEZ, Á. T. Microbial degradation of lignin: how a bulky recalcitrant polymer is efficiently recycled in nature and how we can take advantage of this. **Microbial biotechnology**, v. 2, n. 2, p. 164-177, 2009.

RUIZ, H.A., *et al.* Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: a review. **Renewable and sustainable energy**. Reviews, v. 21, p. 35-51, 2013.

RUIZ, H. A. *et al.* A importância dos pré-tratamentos no conceito das biorrefinarias. **Biotecnologia**, v. 2, n. 3, p. 3-4, 2013.

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

SAIN, M.M. Biorrefinaria – Desenvolvimento de plataformas químicas através de tecnologias integradas de biomassa. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v.19, n.1, p. 9-11, 2009.

SALOMÃO, R. **Setor de açúcar e etanol inicia safra 2020/21 com baixa demanda e incerteza sobre preços**, [2020]. Disponível em: <https://www.novacana.com>. Acesso em 25 de abril de 2020.

SANTOS, E. L. dos *et al.* **Hidrólise e degradação química da celulose empregando catalisadores magnéticos**. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química; Biotecnologia), UFAL, Maceió, 2010.

SANTOS, G. R. dos. **Quarenta anos de etanol em larga escala no Brasil: desafios, crises e perspectivas** / organizador: Gesmar Rosa dos Santos. – Brasília: Ipea, 2016.

SARKAR, A.; SAHA, U. K. Impact of intake charge preheating on a biogas run dual fuel diesel engine using ternary blends of diesel-biodiesel-ethanol. **Journal of Energy Engineering**, v. 144, n. 3, p. 04018031, 2018.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre-and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of computer-aided molecular design**, v. 14, n. 2, p. 123-134, 2000.

SCHMIDT, W. **Materiais elétricos: Isolantes e magnéticos**. Editora Blucher, v. 2, 2019.

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

SHEEHAN, O. *et al.* Coevolution of landesque capital intensive agriculture and sociopolitical hierarchy. **Proceedings of the national academy of sciences**, v. 115, n. 14, p. 3628-3633, 2018.

SIMS, R. E.H. *et al.* An overview of second generation biofuel technologies. **Bioresource technology**, v. 101, 6. ed., p. 1570-1580, 2010.

SJOSTROM, E. **Química da madeira: fundamentos e aplicações**. Publicação profissional do Golfo, 1993.

STEPHENS, P. J. *et al.* Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. **The journal of physical chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994.

STEWART, J. JP. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program. **Journal of computer-aided molecular design**, v. 4, n. 1, p. 1-103, 1990.

STEWART, J. JP. Optimization of parameters for semiempirical methods V: modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of molecular modeling**, v. 13, n. 12, p. 1173-1213, 2007.

SIGMA-ALDRICH. **Furfural**, [2019]. Disponível em:
<<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w248908?lang=pt®ion=BR>>.
Acesso em: 06 nov. 2019.

SIGMA-ALDRICH. **Lignin: álcali**, [2019]. Disponível em:<
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/471003?lang=pt®ion=BR>>. Acesso
em: 07 nov. 2019.

SILVA-FERNANDES, T. *et al.* Biorefining strategy for maximal monosaccharide recovery from three different feedstocks: eucalyptus residues, wheat straw and olive tree pruning. **Bioresource technology**, v. 183, p. 203-212, 2015.

SOUZA, A. C. de. **Utilização de celulases de leveduras para produção de bioetanol de 2ª geração**. 2011. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011, 89 p.

SOUZA, D. T.; SCHULTZ, E. L.; DAMASO, M. C. T. Potencial da Indústria de papel e celulose no contexto de biorrefinaria. **Agroenergia em revista**, v. 4, p. 58 - 63, 2015.

SOUZA, J.L.U de; MONTEIRO, R. A. B. Fatores interferentes na fermentação alcoólica para a produção de etanol. **FAZU em revista**, n. 8, 2012.

TIMMEL, T.E. Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. **Wood science and technology**, v.1, p. 45-70, 1967.

TYNER, W. E. The global impacts of US and EU biofuels policies. *In*: ZUUBIER, P.; VAN DEVOOREN, J. **Sugarcane ethanol**. The Netherlands, 2008, cap. 8, p. 181.

HOLLADAY, J. E. *et al.* United states department of energy. Top value– added chemicals from biomass. Volume II: results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. **United States**, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.2172/921839>.

UIHLEIN, A., SCHEBEK, L. Environmental impacts of a lignocellulose feedstock biorefinery system: an assessment. **Biomass and bioenergy**, v. 33, n. 5, p. 793-802, 2009.

VAZ J.R. S. **Biorrefinarias: cenários e perspectivas**. Embrapa Agroenergia, v. 176, 2011. Disponível em:
http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br/bitstream/handle/123456789/10778/EMBRAPA_Biorrefinarias-Cen%C3%A1rios-e-Perspectivas.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 17 set. 2019.

VENTORIM, G. *et al.* **Processo de obtenção de etanol com lignina e furfural como subproduto através do uso de eucalipto como insumo principal**. 2018, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020180756435. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 10/12/2018.

VIDAL, A. C. F.; DA HORA, A. B. Perspectivas do setor de biomassa de madeira para a geração de energia. **BNDES setorial**, Rio de Janeiro, v. 33, p. 261-314, 2011.

VIDAL, M. de F. **Produção e mercado de etanol**. 2020. Disponível em:
<https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/handle/123456789/262>. Acesso em: 21 jun. 2021.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian journal of physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.

WASTOWSKI, A. D. **Química da madeira**. Rio de Janeiro: Interciência, 2018, 518 p.

WEID, J. M. von der. Um novo lugar para a agricultura. *In*: PETERSEN, P. (org.). **Agricultura familiar camponesa na construção do futuro**. Rio de Janeiro: AS-PTA, 2009, p. 47-66.

YAMAKAWA, C. K. *et al.* Study of influence of yeast cells treatment on sugarcane ethanol fermentation: Operating conditions and kinetics. **Biochemical engineering journal**, v. 147, n. March, p. 1–10, 2019.

YOON, S.Y.; HAN, S.H.; SHIN, S.J. The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose. **Energy**, v. 77, p. 19-24, 2014.

ZHU, J. Y.; SABO, R.; LUO, X. Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers. **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1339-1344, 2011.

ANEXO A

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

Para determinação do teor de lignina é necessário pesar em torno de 300 mg de amostra, em seguida transferir, quantitativamente, para um tubo de ensaio de 60 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro. Adicionar, por meio de pipeta, 3ml de ácido sulfúrico 72% (resfriado a 10 °C) levar e manter o conjunto a $30 \pm 0,2$ °C no banho termostatizado, por 1 hora, misturando, frequentemente, com bastonete de vidro (130 mm x 4 mm). Transcorrido o tempo de uma hora, diluir a mistura com água, transferindo-a, com 84 mL de água destilada, para um "frasco tipo penicilina de 100 mL de capacidade. Fechar o frasco hermeticamente, com tampa de borracha e lacre de alumínio, utilizando WIJ. Colocar o(s) frasco(s) numa panela de pressão doméstica. Para uma panela de pressão de 6 litros adicionar aproximadamente 2,8 litros de água, e 10 a 12 amostras. Aquecer, mantendo a temperatura máxima por 60 min. Filtrar a mistura, ainda quente, em cadinho de vidro sinterizado, previamente preparado com uma camada de amianto (2 a 3 mm) e tarado. Lavar a lignina retida no cadinho com água destilada, até completa remoção do ácido. Secar em estufa, a 105 ± 3 °C, até peso constante e, determinar o peso de lignina para então, calcular o teor de lignina insolúvel no material.

APÊNDICE A: CONDIÇÕES DE ANÁLISE**Condições de análise de Açúcares**

Coluna	HPX87H
Fluxo	0,6 mL/min
Temperatura	60 °C
Temp _{max}	65 °C
Fase móvel	H ₂ SO ₄ 0,005 mol/L
Detector	RID
P _{max}	105 kgf/cm ²

Condições de análise- Furfural e HMF

Coluna	C18 Thermo
Fluxo	0,8 mL/min
Temperatura	30 °C
Temp _{max}	90 °C
Fase móvel	(A) Água (1,1% ácido acético); 11% (B) Acetonitrila
Detector	PDA 276 nm
P _{max}	150 kgf/cm ²

APÊNDICE B: DADOS DA PESQUISA SISTEMÁTICA

Autor	Título	Ano	Revista	Matéria prima	Processos	Rendimento	Contribuição do trabalho
Alio, M.A., Tugui, O.-C., Vial, C. and Pons, A.	Microwave-assisted Organosolv pretreatment of a sawmill mixed feedstock for bioethanol production in a	2019	Bioresource Technology, pp. 170-176	quatro espécies de madeira macia	Tratamento Organosolv		Recuperação da lignina
Bondancia, T.J., Mattoso, L.H.C., Marconcini, J.M. and Farinas, C.S.	A New Approach to Obtain Cellulose Nanocrystals and Ethanol from Eucalyptus Cellulose Pulp via the Biochemical Pathway	2017	BIOTECHNOLOGY PROGRESS	polpa de celulose de eucalipto branqueada	Hidrólise enzimática Fermentação	45 a 125 g / L de glicose, 35 a 96% após a hidrólise enzimática. 95,5% de rendimento de etanol com produtividade foi de 7,8 g / Lh	Uso de polpa branqueada de eucalipto, proveniente de polpação e processos de branqueamentos convencionais.
Cebreiros, F., Ferrari, M.D. and Lareo, C.	Combined autohydrolysis and alkali pretreatments for cellulose enzymatic hydrolysis of Eucalyptus grandis wood	2018	BIOMASS CONVERSION AND BIOREFINERY	Eucalyptus grandis	auto-hidrólise pré-tratamento alcalino hidrólise enzimática (com e sem adição de surfactantes)	Conversão da celulose:22% para pré-tratamento de auto-hidrólise e 29% para pré- tratamento de auto-hidrólise com adição do tratamento alcalino na hidrólise enzimática sem adição de surfactantes, enquanto com a adição:39% para o sólido auto-hidrolisado e, 43% para o pré- tratamento com efeito do pré-tratamento alcalino adicional.	Pré-tratamento alcalino melhora o rendimento da conversão de celulose em glicose
Dominguez, E., Romani, A., Domingues, L. and Garrote, G.	Evaluation of strategies for second generation bioethanol production from fast growing biomass Paulownia within a biorefinery scheme	2017	APPLIED ENERGY	Paulownia tomentosa	auto-hidrólise hidrólise enzimática sacarificação e fermentação: simultaneamente e separadas (SSF e SHF).	Auto-hidrólise de S 0 3,31 a S 0 4,82 permitiu que a concentração de glicose aumentasse de 5,4 g / L para 27,5 g / L(100%). Para SSF com S 0 4,48-4,72, alcançaram 25,5 a 27,5 g / L de concentração de etanol (correspondendo ao rendimento de etanol de 89-95%), enquanto para SHF 23,9 a 31,5 g / L para S 0 de 4,19 e 4,72, correspondendo a faixa de conversão de de 79 a 100%.	Apesar dos rendimentos apresentados, o autor afirma que para alcançar um processo de etanol lignocelulósico com boa relação custo-benefício é necessário atingir a concentração de glicose mais competitiva (concentração de etanol superior a 40 g / L)
Dong, C., Wang, Y., Chan, K.-L., Bhatia, A. and Leu, S.-Y.	Temperature profiling to maximize energy yield with reduced water input in a lignocellulosic ethanol biorefinery	2018	Applied Energy	Lascas de madeira de pinho Monterey	pré-tratamento com sulfito (SP) ou pré-tratamento DA com adição de bissulfito; Refino; pré-hidrólise por sacarificação e fermentação simultânea (SSF)	pré-tratamento Da e SP após (SSF): 50 g / L e 100 g / L de glicose, respectivamente. A conversão etanol tratada SP foi relativamente baixa, 13,4 g / l.	A temperatura ideal da fermentação é de 28 graus Celsius.
Guigou, M., Cabrera, M.N., Vique, M., Bariani, M., Guarino, J., Ferrari, M.D., Lareo, C., Noel Cabrera, M., Vique,	Combined pretreatments of eucalyptus sawdust for ethanol production within a biorefinery approach	2019	BIOMASS CONVERSION AND BIOREFINERY	Eucalyptus grandis	Auto-hidrólise; Refino, polpação Kraft ou polpação Soda; Fermentação: pré sacarificação e fermentação simultânea ou fermentação com etanol.	As concentrações finais de glicose alcançadas ficaram na faixa de 40-120 g / L. Maior produção de etanol (250 L de etanol por tonelada de serragem) e produtividade (1,2 g / L × h) seguindo uma estratégia de PSSF foi encontrada para os sólidos tratados com auto-hidrólise seguidos de	Polpação Soda resultou em maior rendimento de etanol.
Jesus, M.S., Romani, A., Genisheva, Z., Teixeira, J.A. and Domingues, L.	Integral valorization of vine pruning residue by sequential autohydrolysis stages	2017	JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION	podas de vinha	auto-hidrólise em duas etapas com temperaturas e tempos diferentes; hidrólise enzimática; sacarificação e fermentação separados (SHF e SSF)	Melhora significativa de 73% para 99% de conversão na hidrólise enzimática, de acordo com o carregamento da enzima. Enquanto na produção de etanol separadamente e simultaneamente, de sacarificação e fermentação, o rendimento de etanol foi de 96 e 83%, respectivamente.	Aumento da concentração de HMF com aumento da severidade do processo
Lan, T.Q., Gleisner, R., Zhu, J.Y., Dien, B.S. and Hector, R.E.	High titer ethanol production from SPORL-pretreated lodgepole pine by simultaneous enzymatic saccharification and combined fermentation	2013	Bioresource Technology	Lascas de madeira de pinho Lodgepole	pré-tratamento de sulfeto (SPORL); refino; sacarificação enzimática quase simultânea dos sólidos	os títulos de etanol foram superiores a 40 g / L, com 78,4% de rendimento teórico	As concentrações de ácido acético e HMF baixas, não afetam a fermentação.
Romani, A., Ruiz, H.A., Teixeira, J.A. and Domingues, L.	Valorization of Eucalyptus wood by glycerol-organosolv pretreatment within the biorefinery concept: An integrated and intensified approach	2016	RENEWABLE ENERGY	Eucalyptus globulus (EGW)	pré-tratamento organosolv; pré-sacarificação e simultânea sacarificação e fermentação (PSSF)	A concentração de glicose foi de 45 g / L (ou 23 g / L de etanol potencial) considerada não competitiva, sendo necessário otimizar o processo de sacarificação: LSR 5,09 g / g para produzir 83,3 g / L de etanol com conversão de 82,7% em etanol.	A concentração de glicose foi baixa para processo de conversão organosolv.
Silva-Fernandes, T., Duarte, L.C., Carvalheiro, F., Marques, S., Loureiro-Dias, M.C., Fonseca,	Biorefining strategy for maximal monosaccharide recovery from three different feedstocks: Eucalyptus residues, wheat straw and olive tree pruning	2015	BIORESOURCE TECHNOLOGY	resíduos de eucalipto (ER), palha de trigo (WS) e poda de oliveira (PO)	auto-hidrólise; hidrólise enzimática;	O pré-tratamento a 230 ° C favoreceu a hidrólise enzimática de sólidos pré-tratados, com rendimentos globais de recuperação de glicose baseados em celulose inicial de 57,3% para ER, 97,2% para WS e 82,5% para OP.	Geração significativamente maior de produtos de degradação de açúcar (furfural e HMF) com aumento da Temperatura.
Yoon, S.Y., Han, S.H. and Shin, S.J.	The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose	2014	ENERGY	celulose de algodão, biomassa de salgueiro, celulose de álamo	hidrólise ácida		Hidrólise ácida- a glicose era estável a 100 ° C, mas parte foi convertida em ácido fórmico e ácido levulínico via 5-HMF a 120 ° C