

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 27/09/2018.

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

Processos de pré-tratamentos hidrolíticos para
obtenção de etanol de segunda geração: avaliação
do efeito da granulometria do bagaço de cana-de-
açúcar sobre o fracionamento da celulose

GUILHERME RODRIGUES LEITE

Dissertação de mestrado
2016



Instituto de Química

GUILHERME RODRIGUES LEITE

Processos de pré-tratamentos hidrolíticos para obtenção de etanol de segunda geração: avaliação do efeito da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar sobre o fracionamento da celulose

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cecilia Laluce

ARARAQUARA
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

L533p Leite, Guilherme Rodrigues
Processos de pré-tratamentos hidrolíticos para obtenção de etanol de segunda geração: avaliação do efeito da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar sobre o fracionamento da celulose / Guilherme Rodrigues Leite. – Araraquara : [s.n.], 2016
60 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Cecilia Laluce


1. Cana-de-açúcar. 2. Etanol. 3. Hidrólise.
4. Lignocelulose. 5. Materiais granulados. I. Título.


GUILHERME RODRIGUES LEITE


Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Araraquara, 27 de setembro de 2016.

BANCA EXAMINADORA


Prof^a. Dr^a. Cecília Laluce (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP


Prof^a. Dr^a. Elaine Trovatti
Centro Universitário de Araraquara / UNIARA / Araraquara - SP


Prof. Dr. Sandro Rogério de Sousa
Instituto Federal de São Paulo / IFSP / Matão - SP

DADOS CURRICULARES

Nome: Guilherme Rodrigues Leite

Nome em citações bibliográficas: LEITE, G. R.

Nacionalidade: Brasileira

Sexo: Masculino

Nascimento: 18/03/1989 – Americana – SP

Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP

Instituto de Química, Dpto. De Bioquímica e Tecnologia Química

Rua Francisto Degni n° 55

Quitandinha – Araraquara

14800-900, SP – Brasil

Endereço eletrônico: guilherme.snake@gmail.com

Formação acadêmica/titulação

2014 – atual Mestrado em Biotecnologia

Instituto de Química – UNESP

Título: Processos de pré-tratamentos hidrolíticos para obtenção de etanol de segunda geração: avaliação do efeito da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar sobre o fracionamento da celulose

Orientadora: Cecilia Laluce

Bolsista CAPES: Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

2011 – 2013 Graduação em Biocombustíveis.

Instituto Federal de São Paulo, IFSP, Brasil.

Título: Bioatividade do óleo essencial de laranja contendo limoneno e do extrato das folhas de pinhão manso no manejo da broca da cana-de açúcar *Diatraea saccharalis* (Lepidoptera: Crambidae).

Orientador: Alexandre Moraes Cardoso

Formação complementar

- 2014 – 2014** Refino de Petróleo e Controle Ambiental. (Carga horária: 24h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos – SP, Brasil.
- 2014 – 2014** O controle de qualidade dos combustíveis no Brasil. (Carga horária: 4h). Instituto Federal de Ciências e Tecnologia de SP, IFSP, Matão – SP, Brasil.
- 2011 – 2011** Planejamento Fatorial à Síntese de Biodiesel. (Carga horária: 20h). Instituto Federal de São Paulo, IFSP, Matão – SP, Brasil.

Atuação profissional

1. Universidade Estadual Paulista – Instituto de Química – UNESP Araraquara, SP

2014 – Atual Vínculo: Bolsista. Enquadramento funcional: Mestrando em Biotecnologia. Regime: Dedicção exclusiva.

2. Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) – IFSP, Campus Matão - Matão, Brasil.

2012 – 2013 Vínculo: Bolsista. Enquadramento funcional: Aluno de iniciação científica. Regime: Dedicção exclusiva.

2011 – 2012 Vínculo: Bolsista. Enquadramento funcional: Aluno de iniciação científica. Regime: Dedicção exclusiva.

3. Instituto Federal de São Paulo - Campus Matão, IFSP - Matão, Brasil.

2013 – 2013 Vínculo: Bolsista. Enquadramento funcional: Organização de evento científico. Regime: Dedicção exclusiva.

Áreas de atuação

- 1.** Ciências Biológicas / Microbiologia / Microbiologia Industrial e de Fermentação.
- 2.** Ciências Biológicas / Bioquímica / Bioquímica dos Microrganismos.

3. Ciências Agrárias / Entomologia / Broca da cana-de-açúcar.

4. Ciências Exatas e da Terra / Química / Biocombustíveis.

Idiomas

Inglês Compreende Bem, Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Bem.

Espanhol Compreende Bem, Fala Razoavelmente, Lê Pouco, Escreve Pouco.

Português Compreende Bem, Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem.

Produção bibliográfica

Capítulos de livros publicados

LALUCE, C.; **LEITE, G. R.**; ZAVITOSKI, B. Z.; ZAMAI, T. T.; VENTURA, R.
Fermentation of sugarcane juice and molasses for ethanol production. In: Ian O'Hara; Sagadevan Mundree. (Org.). **Sugarcane-based Biofuels and Bioproducts**. 1ed.
New York: Wiley-Blackwell, 2016, p. 53-86.

Resumo publicado em anais de eventos

ZAVITOSKI, B. Z.; CHARTUNE, L. P.; LEITE, G. R.; CESTARI, A.; CHRISTIANI, G.; SOUSA, S. R.; da SILVA, J. C. R. Isolamento e caracterização de microalgas de um lago de água doce como fonte potencial para a produção de biodiesel. In: XXI Congresso Latinoamericano de Microbiologia (XXI ALAM), 2012, Santos/SP.

Participação em eventos

2° Workshop em Biocombustíveis do PRH 44: Desafios Tecnológicos da Produção de Biocombustíveis: Como Superá-los? 2016.

1° Workshop em Biocombustíveis do PRH 44: Tendências Crescentes e Decrescentes do Mercado. 2015.

4º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP. “Bioatividade de óleo essencial no manejo da broca da cana-de-açúcar *Diatraea saccharalis* (Lepidoptera: Crambidae)”. 2013. (Congresso).

Jornada de Ciência e Tecnologia - IFSP Campus Matão. “Bioatividade de óleo essencial no manejo da broca da cana-de-açúcar *Diatraea saccharalis* (Lepidoptera: Crambidae)”. 2013. (Outra).

2º Fórum Mundial de Educação Profissional e Tecnológica. 2012. (Congresso).

3º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP. “Seleção de leveduras flotantes e produtoras de etanol de usinas produtoras de etanol combustível”. 2012. (Congresso).

XXI Congresso Latinoamericano de Microbiologia (XXI ALAM). Isolamento, seleção e cultivo de microalgas de um lago de água doce da cidade de Matão/SP como matéria-prima para a produção de biodiesel, 2012. (Congresso).

II Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP. 2011. (Congresso).

Dedico este trabalho, as pessoas que me incentivaram e me deram forças para concluir mais esta etapa da minha vida, em especial aos meus pais e irmão.

AGRADECIMENTOS

A professora Cecilia Laluze pela orientação e oportunidade de realizar este trabalho.

Ao professor Edison Pecoraro, ao qual serei eternamente grato pela ajuda para realizar e concluir meu trabalho.

Aos meus familiares por toda força como conselhos, emocional e financeira, por suportar toda reclamação e angústia. Agraço em especial minha mãe por ter me “forçado” a não desistir e terminar mais esta fase da minha vida.

A Bruna Zavati Zavitoski, por continuar sendo meu ponto de apoio, tanto para não “cair”, quanto para conseguir seguir em frente sempre ao seu lado, compartilhando os momentos de “desespero” e principalmente de alegria, me ajudando em todos os sentidos existentes, aguentar minhas reclamações incessantes e meu senso de humor “levemente” exagerado, mas principalmente por todo amor por mim.

As amigadas que foram formadas pelo caminho, em especial a Thamires, Chadia e Amanda, que acabaram tornando mais fácil e divertido o trajeto até o final do mestrado.

As mestrandas Milena Alves de Souza, Gabriela e Gabrielle, a amizade vem de um pouco antes da pós-graduação, mas se tornou mais intensa, pois compartilhamos risos, sofrimentos, reclamações e principalmente FOME.

A usina Santa Cruz, pelo material cedido, pela disponibilidade em me receber sempre que necessário em especial ao técnico de laboratório João Victor Prada.

A seção de pós-graduação, pela atenção e paciência.

A CAPES pela bolsa concedida.

“Lembro-me bem da liberdade da infância que guardo comigo entre as várias chaves da prisão do presente a me impor o medo até da sombra.”

Autor desconhecido

RESUMO

No Brasil a principal fonte de sacarose para produção de etanol provém da cana-de-açúcar, que gera uma alta quantidade de biomassa rica em celulose durante seu processo. A partir de tratamentos como hidrólise do bagaço ou palha da cana-de-açúcar é possível aumentar o rendimento da produção nacional de etanol. A hidrólise ácida gera uma maior quantidade de componentes tóxicos quando comparada a hidrólise enzimática, porém o custo dos reagentes é menor, pois as enzimas necessárias para hidrólise possuem alto valor e seu tempo do processo é maior. Um fator importante no processo de hidrólise é a forma em que se encontra a celulose na matéria prima, se em sua maior parte a celulose se encontra na forma amorfa, a hidrólise é mais fácil, pois o ataque ácido é mais efetivo, já na fase cristalina é necessária uma abordagem mais severa. O presente trabalho tem como objetivo analisar o efeito no rendimento dos processos de pré-tratamento e hidrólise relacionando o tamanho de partícula inicial. As análises realizadas apresentaram um aumento no rendimento em ambos procedimentos (pré-tratamento e hidrólise), porém o aumento não se apresentou significativo quando se pensa em escala industrial.

Palavras-chave: Cana-de-açúcar. Etanol. Hidrólise. Lignocelulose. Materiais granulados.

ABSTRACT

In Brazil, the main source of saccharose for ethanol production is the sugarcane, which generates a high amount of biomass rich in cellulose during its process. From treatments such as hydrolysis of bagasse or sugarcane straw it is possible to increase the efficiency of the national production of ethanol. Acid hydrolysis generates a larger amount of toxic components as compared to enzymatic hydrolysis, however the cost of reagents is lower because the enzymes that are needed for hydrolysis are costly and its process is slower. An important factor in the hydrolysis process is the form in which the cellulose is, in the raw material mostly of the cellulose is in the amorphous form. Hydrolysis is easier, because the acid process is more effective, since the crystalline phase requires a more severe approach. This study aims to analyze the effect on the yield of pretreatment and hydrolysis processes relating to the initial particle size. The analyzes showed an increase in both procedures (pretreatment and hydrolysis), but the increase may not be significant when considering industrial scale.

Keywords: Sugarcane. Ethanol. Hydrolysis. Lignocellulose. Granulated materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Produção mundial de etanol combustível.....	19
Figura 2 Estrutura da lignocelulose	20
Figura 3 Celulose região cristalina e amorfa	23
Figura 4 Fluxograma dos processos e análises realizadas no BCA referente ao presente trabalho	25
Figura 5 Microscopia ótica do BCA e dos pré-tratamentos em diferentes tamanhos de partículas.....	35
Figura 6 Fotos dos BCA e dos pré-tratamentos	38
Figura 7 Glicose liberada PT1-6 %.....	39
Figura 8 Glicose liberada PT2-6 %.....	39
Figura 9 Glicose liberada PT1-30 %.....	40
Figura 10 Glicose liberada PT2-30 %.....	41
Figura 11 ART liberado PT1-6 %.....	42
Figura 12 ART liberado PT2-6 %.....	42
Figura 13 ART liberado PT1-30 %.....	43
Figura 14 ART liberado PT2-30 %.....	44
Figura 15 Xilose liberada PT1-6 %	45
Figura 16 Xilose liberada PT2-6 %	45
Figura 17 Xilose liberada PT1-30 %	46
Figura 18 Xilose liberada PT2-30 %	47
Figura 19 Fenóis liberados PT1-6 %	48
Figura 20 Fenóis liberados PT2-6 %	48
Figura 21 Fenóis liberados PT1-30 %	49
Figura 22 Fenóis liberados PT2-30 %	50
Figura 23 Furanos liberados PT1-6 %.....	51
Figura 24 Furanos liberados PT2-6 %.....	51
Figura 25 Furanos liberados PT1-30 %.....	52
Figura 26 Furanos liberados PT2-30 %.....	53
Figura 27 Curva padrão de ART.....	59
Figura 28 Curva padrão de glicose.....	59
Figura 29 Curva padrão de xilose.....	60
Figura 30 Curva padrão de fenóis totais.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Tamanho e nomenclatura das partículas de BCA moído	26
Tabela 2 Rendimento e perda de massa em diferentes pré-tratamentos	36
Tabela 3 Composição química das amostras	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%	porcentagem
±	mais ou menos
°C	grau Celsius
g	grama
kg	quilograma
L	litro
mL	mililitro
m/v	massa por volume
m/m	massa por massa
v/v	volume por volume
nm	nanômetro
µL	microlitro
g/mol	grama por mol
mol/L	mol por litro
mg/g	miligrama por grama
M	molar
KU/mL	unidades de quilo por mililitro
pH	potencial hidrogeniônico
rpm	rotação por minuto
BCA	bagaço de cana-de-açúcar
PT	pré-tratamento
ART	açúcar redutor total
DNS	ácido 3,5 – dinitrosalicílico
NaOH	hidróxido de sódio
HCl	ácido clorídrico
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
Na ₂ SO ₄	sulfato de sódio
KOH	hidróxido de potássio
H ₂ O ₂	água oxigenada
HNO ₃	ácido nítrico
H ₃ PO ₄	ácido fosfórico
CO ₂	gás carbônico

SO ₂	dióxido de enxofre
n°	número
UV-Vis	ultra violeta – visível
MHz	mega-hertz

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Bagaço de cana-de-açúcar	20
1.1.1 Celulose	21
1.1.2 Hemicelulose	21
1.1.3 Lignina	21
1.2 Pré-tratamentos	22
1.3 Hidrólise ácida	23
2 OBJETIVOS	24
2.1 Objetivo geral	24
2.2 Objetivos específicos	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Bagaço de cana-de-açúcar (BCA)	26
3.2 Moagem e peneiramento do bagaço de cana-de-açúcar	26
3.3 Lavagem do bagaço de cana-de-açúcar	26
3.4 Pré-tratamentos	27
3.4.1 <i>Pré-tratamento 1 (Álcali assistido de micro-ondas)</i>	27
3.4.2 <i>Pré-tratamento 2 (Álcali assistido de micro-ondas seguido de tratamento ácido assistido)</i>	27
3.5 Lavagem e secagem do material insolúvel	27
3.6 Análises do BCA e dos pré-tratados	28
3.6.1 <i>Teor de cinzas</i>	28
3.6.2 <i>Teor de umidade</i>	28
3.6.3 <i>Teor de lignina Klason insolúvel</i>	28
3.6.4 <i>Teor de lignina Klason solúvel</i>	29
3.6.5 <i>Teor de holocelulose</i>	30
3.6.6 <i>Teor de α-celulose</i>	30
3.6.7 <i>Teor de hemicelulose</i>	31
3.6.8 <i>Rendimento</i>	31
3.6.9 <i>Microscopia ótica</i>	31
3.4 Hidrólise ácida	32
3.4.1 <i>Hidrólise ácida diluída</i>	32
3.4.2 <i>Hidrólise ácida concentrada</i>	32
3.5 Análises dos hidrolisados	32
3.5.1 <i>Teor de glicose</i>	32
3.5.2 <i>Teor de xilose</i>	33
3.5.3 <i>Teor de açúcar redutor total (ART)</i>	33
3.5.4 <i>Teor de fenóis totais</i>	34
3.5.5 <i>Teor de furanos</i>	34
3.5 Análise estatística	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1 Rendimentos e composição química dos materiais pré-tratados e do BCA	35
4.2 Teor de glicose na hidrólise ácida diluída (6 %)	38
4.2.1 <i>Glicose liberada no pré-tratamento 1</i>	38
4.2.2 <i>Glicose liberada do pré-tratamento 2</i>	39
4.3 Teor de glicose na hidrólise ácida concentrado (30 %)	40
4.3.1 <i>Glicose liberada do pré-tratamento 1</i>	40

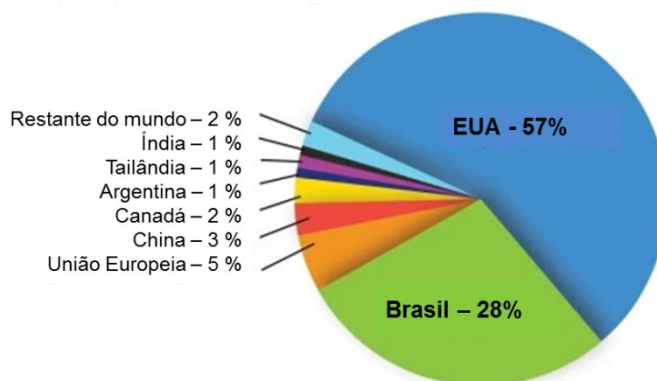
4.3.2 Glicose liberada do pré-tratamento 2	40
4.4 Teor de açúcar redutor total (ART) na hidrólise ácida diluída (6 %)	41
4.4.1 ART liberado do pré-tratamento 1	41
4.4.2 ART liberado do pré-tratamento 2	42
4.5 Teor de açúcar redutor total (ART) na hidrólise ácida concentrada (30 %)	43
4.5.1 ART liberado do pré-tratamento 1	43
4.5.2 ART liberado do pré-tratamento 2	43
4.6 Teor de xilose na hidrólise ácida diluída (6 %)	44
4.6.1 Xilose liberada do pré-tratamento 1	44
4.6.2 Xilose liberada do pré-tratamento 2	45
4.7 Teor de xilose na hidrólise ácida concentrada (30 %)	46
4.7.1 Xilose liberada do pré-tratamento 1	46
4.7.2 Xilose liberada do pré-tratamento 2	46
4.8 Teor de fenóis totais na hidrólise ácida diluída (6 %).....	47
4.8.1 Fenóis liberados do pré-tratamento 1.....	47
4.8.2 Fenóis liberados do pré-tratamento 2.....	48
4.9 Teor de fenóis totais na hidrólise ácida concentrada (30 %)	49
4.9.1 Fenóis liberados do pré-tratamento 1.....	49
4.9.2 Fenóis liberados do pré-tratamento 2.....	49
4.10 Teor de furanos na hidrólise ácida diluída (6 %).....	50
4.10.1 Furanos liberados do pré-tratamento 1	50
4.10.2 Furanos liberados do pré-tratamento 2	51
4.11 Teor de furanos na hidrólise ácida concentrada (30 %).....	52
4.11.1 Furanos liberados do pré-tratamento 1	52
4.11.2 Furanos liberados do pré-tratamento 2	52
5 CONCLUSÕES.....	54
REFERÊNCIAS	55
APÊNDICE	59

1 INTRODUÇÃO

O sistema energético internacional é baseado praticamente em combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás), o consumo destes combustíveis cresce aproximadamente 2 % ao ano (média em 20 anos), pois cerca de 80 % do consumo mundial de energia se origina dessas fontes (OGEDA; PETRI, 2010). Muitos são os problemas relacionados ao consumo elevado de combustíveis fósseis, entre eles o mais evidenciado e preocupante vêm sendo o aquecimento global devido às emissões de gases que provocam mudanças climáticas e o efeito estufa. Uma solução para este problema é a utilização de biocombustíveis como o etanol, onde no Brasil já se substitui metade da gasolina que seria consumida no país.

Desde 1970 com a criação do Proálcool, o país vem fortemente desenvolvendo tecnologias e várias campanhas de incentivo para produção do biocombustível como o Projeto Bioetanol (“Produção de Bioetanol através de Hidrólise Enzimática de Biomassa de Cana-de-açúcar”) iniciado em 2006 e financiado pela FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) através do Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), e também o Programa BIOEN financiado pela FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) que visa o desenvolvimento do etanol brasileiro tanto de 1ª quanto de 2ª geração, desde o aprimoramento da produtividade até desenvolvimento tecnológico (OGEDA; PETRI, 2010).

O Brasil é o país que mais produz e utiliza etanol a partir de cana-de-açúcar, um combustível com elevado potencial para substituir a gasolina e tornar-se uma *commodity* global (HENRIQUE NETO, 2013). No setor mundial de produção de etanol combustível, perde somente para os EUA que produz cerca de 57 % da produção mundial (Figura 1).

Figura 1 Produção mundial de etanol combustível

Fonte: RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, (2016), adaptado.

As usinas de produção de etanol e açúcar geram cerca de 270-280 kg de bagaço de cana-de-açúcar (BCA com 50 % de umidade) e 140 kg de palha de cana por cada tonelada de cana processada. Aproximadamente 85 % do bagaço resultante é direcionado para as caldeiras para produção de energia térmica e elétrica, sendo o restante utilizado para outros fins, tais como ração animal. CANILHA et al. (2012) estimaram para a colheita de 2012/2013, uma produção de 163 a 169 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar por 84 milhões de toneladas de palha.

Desde o século XIX, existe uma busca por fontes alternativas para produção de etanol, onde surge como opção a hidrólise da biomassa como fonte de matéria prima para a fermentação, resultando na obtenção de etanol. Esta tecnologia vem sendo estudada com maior intensidade nos últimos 20 anos, como uma proposta para atender à crescente demanda energética no mundo.

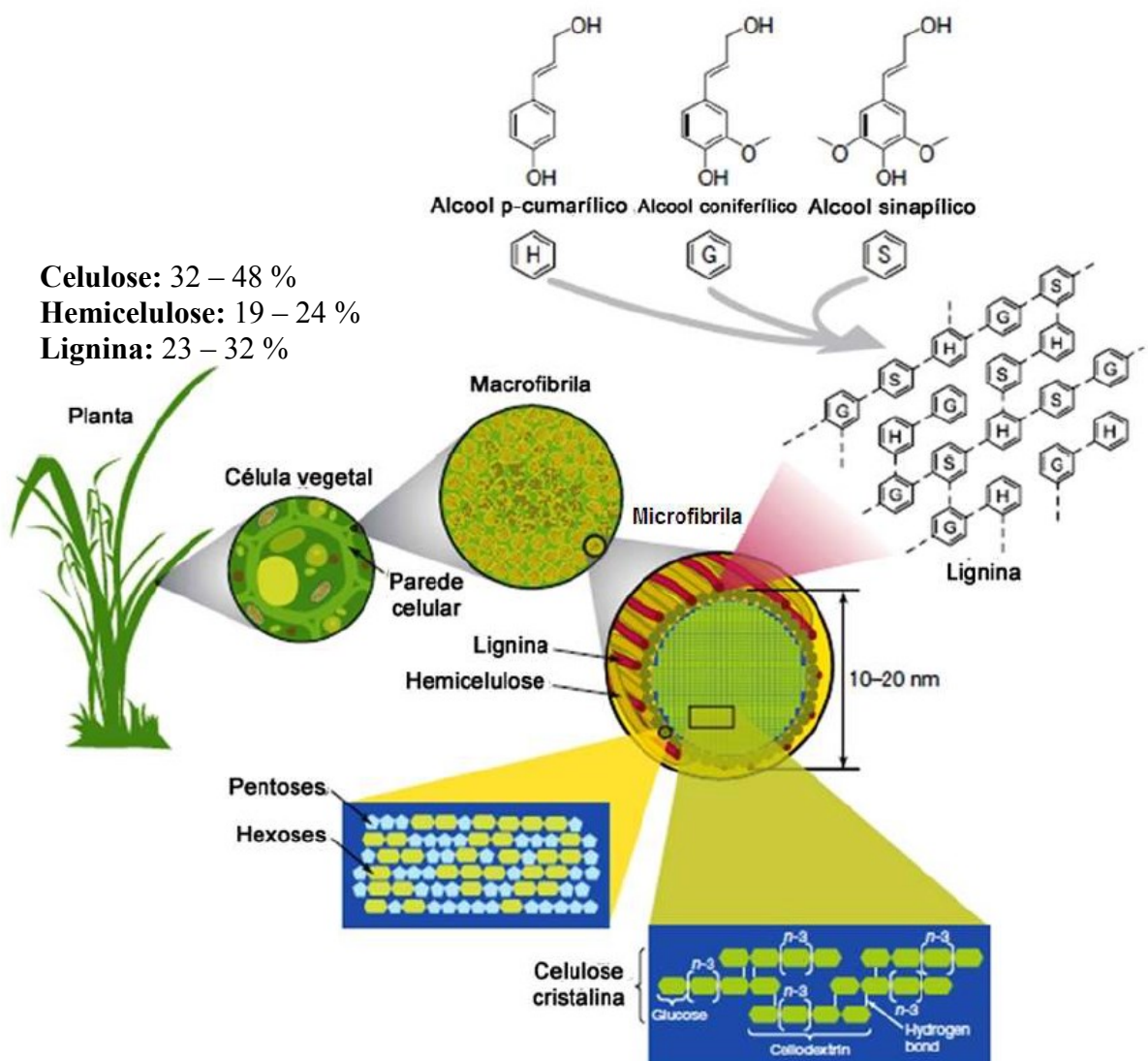
O processo de obtenção do etanol destas matérias primas denominadas lignocelulósicas, consiste na hidrólise dos polissacarídeos presentes nesta biomassa em açúcares fermentescíveis, ao qual passarão pelo processo de fermentação, resultando assim em etanol (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL; CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2008).

1.1 Bagaço de cana-de-açúcar

Segundo DIAS et al. (2009), o bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto das usinas sucroalcooleiras que pode ser utilizado para produção de energia térmica, elétrica e etanol de segunda geração.

As fibras contidas no BCA são, principalmente, celulose (32 - 48 %), hemicelulose (19 - 24 %) e lignina (23 - 32 %) (BOOPATHY; DAWSON, 2008; PANDEY et al., 2000) como demonstrado na Figura 2, mas estas proporções podem variar devido a vários fatores como o tipo de cana, tipo de solo, clima e até mesmo o manuseio no plantio e colheita da cana.

Figura 2 Estrutura da lignocelulose



Fonte: RUBIN, (2008). Adaptado.

1.1.1 Celulose

A celulose é o polissacarídeo mais abundante na parede celular, produzida em plantas (FENGEL; WEGENER, 1989) sendo formada pela ligação entre unidades de β -glicose, através de ligações entre β -1-4-glicosídicas. Seu tamanho é da ordem de 500 a 10.000 unidades de glicose, com massa molar variando entre $5,7 \times 10^4$ a $1,5 \times 10^6$ g/mol dependendo de sua origem (FAN et al., 1987).

1.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um tipo de heteropolissacarídeo presente na parede celular das plantas com grau de polimerização entre 100 - 200 unidades. Trata-se de uma estrutura muito ramificada contendo glicose, xilose, manose, galactose, arabinose, ramnose, ácido glucurônico e galacturônico (RAMOS, 2003; STAMBUK et al., 2008; OGEDA; PETRI, 2010; PENG et al., 2012; SANTOS et al., 2012). Encontra-se a hemicelulose, normalmente ligada a certos componentes da parede celular (lignina, celulose, proteínas e compostos fenólicos) por ligação de hidrogênio, interações iônicas e hidrofóbicas (PENG et al., 2012).

1.1.3 Lignina

A estrutura da lignina é constituída por uma rede polimérica tridimensional, formada por três unidades de fenilpropanos diferentes como o álcool coniferílico, álcool sinapílico e o álcool p-cumarílico (BROWNING, 1967). Sua função é conferir as células da planta, impermeabilidade à água, rigidez, resistência mecânica e microbiológica (FENGEL; WEGENER, 1989; MOSIER et al., 2005).

Devido as características presentes no bagaço de cana-de-açúcar e sua composição, um processo para separação da celulose, hemicelulose e lignina é necessário, sendo denominado de pré-tratamento, além de realizar esta separação, ele aumenta a área superficial e porosidade desta biomassa, visando assim um melhor rendimento no processo de obtenção do etanol de segunda geração como descrito por HECTOR, 2016.

1.2 Pré-tratamentos

O processo de pré-tratamento visa facilitar a hidrólise da celulose e desestruturar a lignocelulose. As técnicas de pré-tratamento podem ser divididas em quatro grupos: físico, químico, físico-químico e biológico (CARVALHO et al., 2009 e CANILHA et al., 2012) como demonstrado a seguir:

Pré-tratamentos físicos:

- Moagem: bolas, dois rolos, martelos, facas.
- Irradiação: raios gama, feixe de elétron, micro-ondas.
- Outras: expansão, extrusão, pirólises.

Pré-tratamentos químicos:

- Álcalis: NaOH, amônia, sulfito de amônia.
- Ácidos: H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, HNO₃, ácido oxálico.
- Gás: dióxido de cloro, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre.
- Agentes oxidantes: H₂O₂, oxidação úmida, ozônio.
- Solventes para extração da lignina: etanol/água, benzeno/água, etilenoglicol, butanol/água, organosolve.

Pré-tratamentos físico-químicos:

- Explosão: vapor, amônia (AFEX), CO₂, SO₂.
- Outras: hidrotermólises (LHW), alta pressão de vapor, pré-tratamento químico associado a micro-ondas, pré-tratamento com sulfito (SPORL).

Pré-tratamento biológico:

- Utiliza agentes microbianos (actinomicetos e fungos) e/ou hidrólise enzimática.

Pré-tratamento ideal:

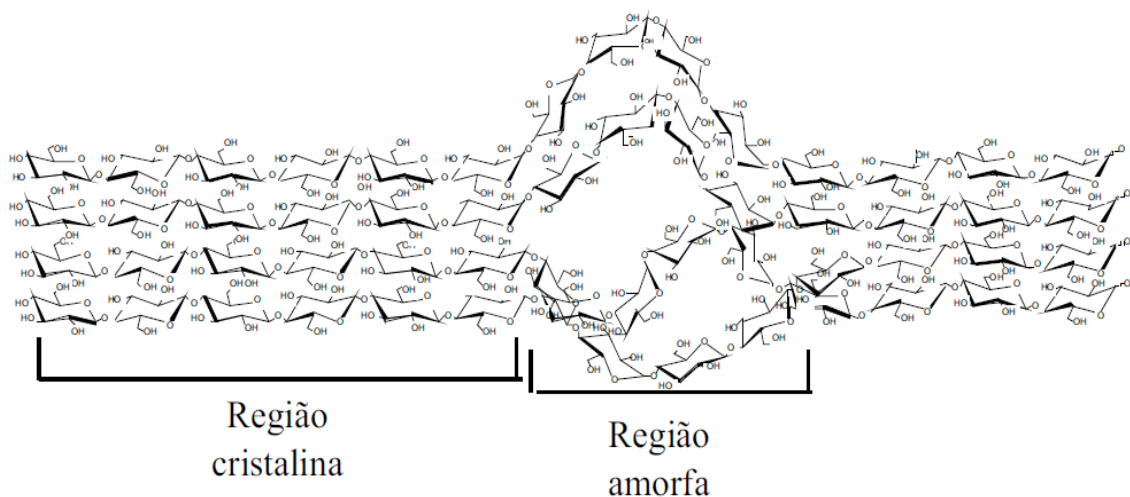
Segundo CANILHA et al. (2012), o pré-tratamento ideal do BCA, deve parcialmente despolimerizar e diminuir a cristalinidade da celulose, solubilizar a hemicelulose e/ou lignina, maximizando a digestibilidade enzimática da fração celulósica, minimizar perdas de açúcares e custos operacionais.

1.3 Hidrólise ácida

No processo de hidrólise ácida, deve-se levar em consideração os dois estados que a celulose pode ser encontrada, na forma cristalina, onde apresenta estruturas altamente ordenadas ou apresenta estruturas menos ordenadas, com cadeias de orientação randomizada (Figura 3) (FARINAS, 2011).

Devido às diferenças estruturais, a velocidade de hidrólise entre a celulose cristalina e amorfa são diferentes, onde a fase amorfa é hidrolisada rapidamente, e ao final do processo haverá um resíduo celulósico referente a fase cristalina, onde poderá ser hidrolisado novamente com condições mais severas.

Figura 3 Celulose região cristalina e amorfa



Fonte: FARINAS, (2011).

5 CONCLUSÕES

Os resultados quando comparados entre o pré-tratamento 1 e 2, não apresentam uma variação significativa, não justificando assim, a utilização de um processo adicional.

O PT1, apresentou um teor de cinzas elevado, quando comparado ao PT2 nos 3 diferentes tamanhos, pois trata-se de um pré-tratamento básico, podendo assim estar atrapalhando na oxidação do material.

Como observado por ROLDÁN (2014), os pré-tratamentos utilizando micro-ondas demonstraram um ótimo resultado quando comparados a outros pré-tratamentos presentes na literatura, e são realizados a pressão atmosférica, baixa concentração dos reagentes (NaOH e H₂SO₄) e curto tempo de processo.

Os níveis de Fenóis totais e Furanos, aumentaram com o tempo de hidrólise, o que é ruim para o processo de produção de etanol de segunda geração, pois inibem o processo de fermentação.

Os dados obtidos nas análises dos hidrolisados, demonstram que a melhor condição para a hidrólise ácida diluída seria com 2 horas de reação e para hidrólise ácida concentrada com 3 horas de reação. Não justificando assim, um tempo maior de hidrólise.

Os resultados obtidos, mostram que se pensarmos nos custos envolvidos para instalação e manutenção de um novo moinho, para se obter partículas menores, o rendimento apresentado no presente trabalho, não justifica o gasto empregado já que estatisticamente não apresentaram diferenças significativas.

REFERÊNCIAS

AGUILAR, R.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M. Kinect study of the acid hydrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 309-318, 2002.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL; CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Tecnologias avançadas na agroindústria de cana-de-açúcar. In: _____. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro, 2008. Cap. 5, p. 123-150.

BINOD, P.; SATYANAGALAKSHMI, K.; SINDHU, R.; JANU, K. U; SUKUMARAN, R. K.; PANDEY, A. Short duration microwave assisted pretreatment enhances the enzymatic saccharification and fermentable sugar yield from sugarcane bagasse. **Renewable Energy**, v. 37, p. 109-116, 2012.

BOOPATHY, R.; DAWSON, L. Cellulosic ethanol production from sugarcane bagasse without enzymatic saccharification. **BioResources**, v. 3, n. 2, p. 452-460, 2008.

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1967. v. 2, 406 p.

CANILHA, L.; CHANDEL, A. K.; MILESSI, T. S. S.; ANTUNES, F. A. F.; FREITAS, W. L. C.; FELIPE, M. G. A.; SILVA, S. S. Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: an overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 2012, 2012. doi:10.1155/2012/989572.

CARVALHO, R. N. L. **Dilute acid and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse for biogás production**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica) - Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

DIAS, M. O. S.; ENSINAS, A. V.; NEBRA, S. A.; MACIEL FILHO, R.; ROSSEL, C. E. V.; MACIEL, M. R. W. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 1206-1216, 2009.

EBERTS, T. J.; SAMPLE, R. H. B.; GLICK, M. R.; ELLIS, G. H. A simplified, colorimetric micromethod for xylose in serum or urine, with phioroglucinol. **Clinical Chemistry**, v. 25, n. 8, p. 1440-1443, 1979.

FAN, L. T.; GHARPURAY, M. M.; LEE, Y. H. Enzymatic hydrolysis. In: _____. **Cellulose hydrolysis**. Berlin: Springer, 1987. Chap. 3, p. 21-120. (Biotechnology monographs, v. 3).

FARINAS, C. S. A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação. **Embrapa Instrumentação/Documentos**, n. 54, 2011. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/61175/1/DOC54-2011.pdf>>. Acesso em: 09 fev. 2016.

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

HECTOR, R.; HUGLES, S.; LIANG-LI, X. Developing yeast strains for biomass-to-ethanol production. **Biomass Magazine**. Disponível em: <<http://biomassmagazine.com/articles/1533/developing-yeast-strains-for-biomass-to-ethanol-production>>. Acesso em: 28 set. 2016.

HENRIQUE NETO, S. **A defesa do etanol**: as estratégias da União da Indústria de Cana-de-açúcar (ÚNICA) frente a US Environmental Protection Agency (EPA), de 2002 a 2010. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Relações Internacionais) - Instituto de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

JÖNSSON, L. J.; ALRIKSSON, B.; NILVEBRANT, N. O. Bioconversion of lignocellulose: inhibitors and detoxification. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, n. 16, p. 1-10, 2013.

MARTINEZ, A.; RODRIGUEZ, M. E.; YORK, S. W.; PRESTON, J. F.; INGRAM, L. O. Use of UV absorbance to monitor furans in dilute acid hydrolysates of biomass. **Biotechnology Progress**, v. 16, p. 637-641, 2000.

McCLEARY, B. V.; SHAMMER, I.; GLENNIE-HOLMES, M. Measurement of (1 → 3), (1 → 4)-β-D-Glucan. **Methods in Enzymology**, v. 160, p. 545-551, 1988.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. **Embrapa Algodão/ Documentos**, n. 236, 2010. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/883400/1/DOC236.pdf>>. Acesso em: 30 set. 2016.

MOSIER N.; WYMAN C. E.; DALE B. E.; ELANDER R. T.; LEE Y. Y.; HOLTZAPPLE M.; LADISCH M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005.

NIGAM, J. N. Ethanol production from wheat straw hemicellulose hydrolysate by *Pichia stipitis*. **Journal of Biotechnology**, v. 87, p. 17-27, 2001.

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

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 69-80, 2000.

PENG, F.; PENG, P.; XU, F.; SUN, R. C. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 4, p. 870-903, 2012.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. **Exports and trade**. Washington, DC. Disponível em: <<http://ethanolrfa.org/issues/exports-and-trade/>>. Acesso em: 18 ago. 2016.

RODRIGUES, R. C. L. B.; ROCHA, G. J. M.; RODRIGUES JUNIOR, D.; IZÁRIO FILHO, H. J.; FELIPE, M. G. A.; PESSOA JUNIOR, A. Scale-up of diluted sulfuric acid hydrolysis for producing sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate (SBHH). **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1247-1253, 2010.

ROLDÁN, I. U. M. **Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, hidrólise ácida e sua caracterização química e estrutural, visando a produção de etanol de segunda geração**. 2014. 153 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 14, p. 841-845, 2008.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, A. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SARROUH, B. F.; SILVA, S. S.; SANTOS, D. T.; CONVERTI, A. Technical/economical evaluation of sugarcane bagasse hydrolysis for bioethanol production. **Chemical Engineering Technology**, v. 30, n. 2, p. 270-275, 2007.

SCHUCHARDT, U.; DUARTE, H. C. Hydrolysis of sugar cane bagasse with hydrochloric acid, promoted by metallic cations. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, v. 36, p. 329-334, 1986.

STAMBUK, B. U.; ELEUTHERIO, E. C. A.; FLOREZ-PARDO, L. M.; SOUTO-MAIOR, A. M.; BOM, E. P. S. Brazilian potential for biomass ethanol: challenge of using hexose and pentose co-fermenting yeast strains. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 67, p. 918-926, 2008.

TEIXEIRA, E. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 63-66, 2011.

WATERHOUSE, A. L. Determination of total phenolics. In: WROLSTAD, R. E. (Ed.). **Current protocols in food analytical chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2002. UNIT I1.1.1-11.1.8.

ZHU, S.; WU, Y.; YU, Z.; CHENG, Q.; WU, G.; YU, F.; WAG, C.; JIN, S. Microwave-assisted alkali pre-treatment of wheat straw and its enzymatic hydrolysis. **Biosystems Engineering**, v. 94, n. 3, p. 437-442, 2006.