



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

ANA PAULA ALMEIDA FERRAZ

Efeito do tempo da hidrólise ácida na produção de etanol proveniente do eucalipto

Guaratinguetá - SP
2023

Ana Paula Almeida Ferraz

Efeito do tempo da hidrólise ácida na produção de etanol proveniente do eucalipto

Tese 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

Guaratinguetá - SP
2023

F381e	Ferraz, Ana Paula Almeida Efeito do tempo da hidrólise ácida na produção de etanol proveniente do eucalipto / Ana Paula Almeida Ferraz - Guaratinguetá, 2023. 116 f : il. Bibliografia: f. 99-112 Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023. Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim 1. Etanol. 2. Hidrólise. 3. Biocombustíveis. 4. Celulose. I. Título. CDU 620.91
-------	---



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ANA PAULA ALMEIDA FERRAZ

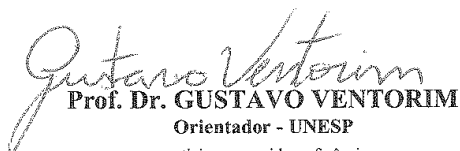
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM
Orientador - UNESP

participou por videoconferência

Documento assinado digitalmente



FABIO MINORU YAMAJI

Data: 07/03/2023 11:33:47-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. FABIO MINORU YAMAJ
UFSCAR

participou por videoconferência

Assinado de forma digital por Cristiane Inacio de Campos:17162365841
DN: cn=Cristiane Inacio de Campos:17162365841, ou=UNESP -
Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, o=ICP Edu, c=BR
Dados: 2023.03.10 15:30:34 -03'00'

Profª. Drª. CRISTIANE INACIO DE CAMPOS
UNESP

participou por videoconferência



Assinado de forma digital por

Danielle Goveia:03669573925

Dados: 2023.03.10 10:06:43 -03'00'

Profª. Drª. DANIELLE GOVEIA
UNESP

participou por videoconferência

Prof. Dr. LUIS RICARDO OLIVEIRA SANTOS
UFSCAR

participou por videoconferência

Assinado de forma digital por LUIS
RICARDO OLIVEIRA
SANTOS:32495763871
Dados: 2023.03.08 20:54:26 -03'00'

MARÇO de 2023

DADOS CURRICULARES

ANA PAULA ALMEIDA FERRAZ

NASCIMENTO	29.07.1993 – ITAPEVA / SP
FILIAÇÃO	Francisco Ferraz Maria Madalena de Almeida Rosa Ferraz
2011/2015	Curso de Graduação em Engenharia Industrial Madeireira na Universidade Estadual Paulista do Campus de Itapeva.
2016/2018	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2018/2023	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

*Ao Senhor Deus que tornou possível todas as
minhas conquistas.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por iluminar o meu caminho até aqui.

Aos meus pais *Francisco* e *Madalena*, que sempre me amaram incondicionalmente. Obrigada pelos conselhos valiosos, pelo apoio e incentivo para que eu me tornasse quem sou hoje.

Aos meus familiares, por sempre me mostrarem que a família é o bem mais precioso que temos. Sou imensamente grata por todos os momentos que passamos juntos.

Ao *Allison*, que além de meu namorado é também o meu melhor amigo, muito obrigada por todo o amor e por todo o carinho.

Às minhas colegas, *Sâmique*, *Nádia*, *Cláudia*, *Iliane* e *Aline*, pela amizade e pelo companheirismo. Tenho certeza que esse trabalho não seria o mesmo sem vocês.

Ao meu orientador *Prof. Dr. Gustavo Ventorim*, por toda a orientação durante a execução deste trabalho, pela paciência e pela amizade.

Ao técnico *Anderson* do Laboratório de Celulose e Papel do Campus de Itapeva, pela disponibilidade e pela colaboração durante a realização dessa pesquisa.

Aos professores doutores *Cristiane Inácio de Campos*, *Danielle Goveia*, *Luiz Ricardo Oliveira* e *Fabio Minoru Yamaji* por aceitarem o convite para participação na defesa dessa tese.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Araraquara e Campus de Rio Claro pela realização dos ensaios.

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e ao Campus de Itapeva, que possibilitaram a realização do curso de pós-graduação.

Obrigada!

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

“Foi o tempo que dedicastes à tua rosa que a fez tão importante”.

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

Em função do aumento da demanda por combustíveis e da emissão de gases poluentes ao meio ambiente, faz-se necessário a utilização de combustíveis limpos e renováveis. A produção de etanol a partir de biomassas é uma proposta importante para o meio ambiente e para o desenvolvimento econômico do país, e tem desafiado pesquisadores a encontrarem formas de viabilizar a produção de etanol a partir de diferentes fontes renováveis. Uma das alternativas é a utilização de biomassa lignocelulósica para tal finalidade. Tendo em vista esses aspectos, o objetivo desse trabalho foi analisar o efeito do tempo de hidrólise ácida da celulose na produção de etanol a partir da madeira de eucalipto. O trabalho foi dividido em duas partes. Para a primeira parte foi utilizada uma auto-hidrólise para remoção das hemiceluloses, seguido de uma polpação soda para remoção de lignina, uma hidrólise ácida realizada em diferentes tempos de reação para fragmentação da celulose em monômeros de glicose para então serem fermentados em etanol. Na segunda parte do trabalho foram utilizados os melhores tempos de hidrólise ácida para avaliar a produção de etanol a partir de uma polpa kraft. Na primeira parte do trabalho, a auto-hidrólise removeu 46,6% da xilose da madeira e a polpação soda se mostrou eficiente removendo 97% da lignina, tendo como vantagem a produção de lignina livre de sulfetos, que é um subproduto valioso. Após análises laboratoriais foi observado que o aumento do tempo de hidrólise ácida aumentou o rendimento do processo, sendo encontrado um rendimento de 38,26% para a amostra com maiores tempos de reação. Também foram observados inibidores de fermentação como o furfural e o hidroximetilfurfural após a hidrólise ácida. O tratamento destaque foi a hidrólise ácida com 2 horas de hidrólise concentrada e 5 horas de hidrólise diluída que produziu 50,95 L de etanol por tonelada de madeira após fermentação. Na segunda parte do trabalho, a polpação kraft se mostrou muito eficiente e alcançou 99% de remoção de lignina. Foi observado rendimento de hidrólise de 25,37% e maiores concentrações de inibidores de fermentação comparada à polpa soda. Com a polpa kraft foram obtidos 17,74 L de etanol por tonelada de madeira, resultados inferiores aos resultados obtidos com a polpa soda. Os menores rendimentos do processo utilizando a polpa kraft foram atribuídos a falta da auto-hidrólise, uso do cozimento kraft e maiores concentrações de inibidores de fermentação.

PALAVRAS-CHAVE: Etanol; Hidrólise ácida; Celulose; Biorrefinaria; Polpação soda.

ABSTRACT

Due to the increased demand for fuels and the emission of polluting gases to the environment, it is necessary to use clean and renewable fuels. The production of ethanol from biomass is an important proposal for the environment and for the country's economic development, and it has challenged researchers to find ways to enable the production of ethanol from different renewable sources. One of the alternatives is the use of lignocellulosic biomass for this purpose. Bearing these aspects in mind, the objective of this work was to analyze the effect of the acid hydrolysis time of cellulose on the production of ethanol from eucalyptus wood. The work was divided into two parts. For the first part, an auto-hydrolysis was used to remove the hemicelluloses, followed by a soda pulping to remove the lignin, an acid hydrolysis carried out at different reaction times to separate the cellulose into glucose monomers to then be fermented into ethanol. In the second part of the work, the best acid hydrolysis times were used to evaluate the production of ethanol from an industrial kraft pulp. In the first part of the work, the autohydrolysis removed 46.6% of the xylose from the wood and the soda pulping proved to be efficient, removing 97% of the lignin, having the advantage of producing sulphide-free lignin, which is a valuable by-product. After laboratory analysis, it was observed that increasing the hydrolysis time increased the yield of the process, with a yield of 38.26%. Fermentation inhibitors such as furfural and hydroxymethylfurfural were also observed after acid hydrolysis. The highlighted treatment was acid hydrolysis with 2 hours of concentrated hydrolysis and 5 hours of diluted hydrolysis which produced 50.95 L of ethanol per ton of wood after fermentation. In the second part of the work, the kraft pulping proved to be very efficient and reached 99% lignin removal. Hydrolysis yields of 25.37% and higher concentrations of fermentation inhibitors were observed compared to soda pulp. With the kraft pulp, 17.74 L of ethanol were obtained per ton of wood, lower results than the results obtained with the soda pulp. The lower process yields using kraft pulp were attributed to the lack of auto-hydrolysis and higher concentrations of fermentation inhibitors.

KEYWORDS: Ethanol; Acid hydrolysis; Cellulose; Biorefinery; Pulping soda.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Uso do etanol pela indústria em geral.....	20
Figura 2 - Produção de etanol lignocelulósico.	22
Figura 3 - Composição química.....	23
Figura 4 - Comparação entre biorrefinaria e refinaria.	27
Figura 5 - Estrutura de um fragmento de celulose.....	28
Figura 6 - Potencial de aproveitamento da celulose.	29
Figura 7 - Potencial de aproveitamento das hemiceluloses.	30
Figura 8 - Unidades de fenil-propano constituintes da lignina.....	31
Figura 9 - Potencial aproveitamento da lignina.	32
Figura 10 - Estrutura do furfural.....	44
Figura 11 - Estrutura do hidroximetilfurfural.....	44
Figura 12 - Estrutura do ácido acético.....	45
Figura 13 - Produtos de alto valor agregado.	46
Figura 14 - Cavacos de madeira.	49
Figura 15 - Seleção de documentos para o portfólio final.....	50
Figura 16 - Mapa de co-ocorrência de palavras-chave.....	51
Figura 17 - Fluxograma da produção de etanol (Polpa soda).....	53
Figura 18 - Digestor.....	55
Figura 19 - Polpa soda.	58
Figura 20 – Hidrólise ácida concentrada (Polpa soda).	58
Figura 21 - Hidrólise ácida diluída (Polpa soda).	59
Figura 22 - Diferentes tempos de hidrólise ácida.	59
Figura 23 – Fermentação (Polpa soda).	60
Figura 24 - Fluxograma da produção de etanol (Polpa kraft).....	62
Figura 25 - Folha de polpa kraft e folhas trituradas.	64
Figura 26 - Hidrólise ácida (Polpa kraft).	64
Figura 27 - Fermentação (Polpa kraft).	65
Figura 28 - Composição dos cavacos e cavacos pré-tratados.....	71
Figura 29 - Composição dos cavacos pré-tratados e polpa soda.	77
Figura 30 - Resíduo após secagem.	81
Figura 31 - Composição dos cavacos e polpa kraft.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições gerais empregadas na auto-hidrólise.	55
Tabela 2 - Condições gerais empregadas no cozimento soda.	56
Tabela 3 - Métodos para análise da polpa.	57
Tabela 4 - Condições gerais empregadas no cozimento kraft.	63
Tabela 5 - Composição dos cavacos.	68
Tabela 6 - Massa total de glicose e volume teórico de etanol.	69
Tabela 7 - Composição dos cavacos pré-tratados.	69
Tabela 8 - Massa de furfural.	72
Tabela 9 - Resultados da polpação soda.	73
Tabela 10 - Composição da polpa soda.	75
Tabela 11 - Composição do hidrolisado (Polpa soda).	78
Tabela 12 - Rendimento da hidrólise ácida (Polpa soda).	80
Tabela 13 - Composição do filtrado (Polpa soda).	82
Tabela 14 – Rendimentos (Polpa soda).	85
Tabela 15 – Resultados da polpação kraft.	87
Tabela 16 – Composição da polpa kraft.	88
Tabela 17 - Composição do hidrolisado (Polpa kraft).	90
Tabela 18 - Rendimento da hidrólise ácida (Polpa kraft).	92
Tabela 19 - Composição do filtrado (Polpa kraft).	93
Tabela 20 - Rendimentos (Polpa kraft).	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1G - Primeira geração

2G -Segunda geração

a.s. – Absolutamente seco

AA = Álcali ativo

CLAE = cromatografia líquida de alta eficiência

HMF = hidroximetilfurfural

TAPPI = Associação técnica de Celulose e Papel (Technical Association of the Pulp and Paper Industry)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVO	18
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 ETANOL	19
3.1.1 Eucalipto como matéria-prima para a produção de etanol	22
3.2 BIORREFINARIA	24
3.3 BIOMASSA	27
3.3.1 Celulose	28
3.3.2 Hemiceluloses	29
3.3.3 Lignina	30
3.4 PRÉ-TRATAMENTO	32
3.4.1 Auto-hidrólise	34
3.4.2 Polpação soda	36
3.4.3 Polpação kraft	37
3.5 HIDRÓLISE	39
3.5.1 Hidrólise enzimática	39
3.5.2 Hidrólise ácida	40
3.6 FERMENTAÇÃO	41
3.6.1 Inibidores de fermentação	43
3.6.1.1 Furfural como subproduto	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 MATERIAIS - PARTE 1	49
4.2 ANÁLISE DA BIBLIOGRAFIA	49
4.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL – PARTE 1	52
4.3.1 Composição dos cavacos	53

4.3.2 Auto-hidrólise	54
4.3.2.1 Determinação de furfural no licor	55
4.3.3 Polpação soda.....	56
4.3.3.1 Determinação da holocelulose.....	57
4.3.3.2 Determinação do teor de lignina no licor negro	58
4.3.4 Hidrólise ácida – Polpa soda.....	58
4.3.5 Fermentação – Polpa soda	60
4.3.6 Rendimento global – Polpa soda	61
4.4 MATERIAIS – PARTE 2.....	61
4.5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL – PARTE 2	62
4.5.1 Composição dos cavacos	63
4.5.2 Polpação kraft.....	63
4.5.3 Hidrólise ácida – Polpa kraft.....	64
4.5.4 Fermentação – Polpa kraft	65
4.5.5 Rendimento global – Polpa kraft	66
4.6 ANÁLISE CLAE.....	66
4.7 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA.....	67
5.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA POLPAÇÃO SODA – PARTE 1	68
5.2.1 Composição dos cavacos.....	68
5.2.2 Auto-hidrólise	69
5.2.3 Polpação soda.....	73
5.2.4 Hidrólise Ácida – Polpa soda.....	78
5.2.5 Fermentação – Polpa soda	82
5.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA POLPAÇÃO KRAFT - PARTE 2	86

5.3.1 Polpação kraft	86
5.3.2 Hidrólise ácida – Polpa kraft	90
5.3.3 Fermentação – Polpa kraft	93
6 CONCLUSÃO	97
REFERÊNCIAS	99
ANEXO A	113
APÊNDICE A – CONDIÇÕES DAS ANÁLISES	114
APÊNDICE B - DADOS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	115

1 INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento econômico mundial tem acarretado um aumento significativo na demanda energética e uma preocupação cada vez maior com a degradação ambiental causada pelo uso excessivo de petroquímicos. Atualmente, grande parte da energia utilizada mundialmente é derivada do petróleo. As reservas destes depósitos são finitas e a sua utilização tem causado sérios problemas ambientais, tais como o efeito estufa. A grande dependência de fontes de energia não renováveis e altamente poluentes, como o petróleo e seus derivados, tem levado a sociedade a buscar alternativas para atender a crescente demanda por energia para diversas finalidades. A utilização de combustíveis renováveis tem despertado grande interesse ao longo dos anos, pois reduz o consumo desenfreado do petróleo e auxilia na diminuição da emissão de compostos tóxicos à atmosfera.

Biocombustível é o termo que designa combustíveis líquidos ou gasosos produzidos a partir de biomassas e que podem ser utilizados para diferentes aplicações. Os combustíveis líquidos como, por exemplo, etanol e biodiesel, podem ser utilizados em veículos. Na forma gasosa, como os gases de hidrogênio e metano, podem ser utilizados em motores de explosão (DEMIRBAS, 2008).

O combustível de fonte renovável mais comum é o etanol, que pode ser derivado de matérias-primas amiláceas (amido) ou da cana-de-açúcar (sacarose). O Brasil ocupa um lugar de destaque juntamente com os Estados Unidos no que diz respeito à produção de etanol, sendo o Brasil, responsável por grande parte da produção a partir do suco da cana-de-açúcar, e os Estados Unidos, a partir do amido de milho. Essas biomassas são consideradas ideais para produção do etanol, visto que apresentam elevados teores de carboidratos, que são facilmente convertidos por meio da fermentação (BRAGATTO, 2010).

A produção de etanol pode ser realizada utilizando diferentes matérias-primas, como a cana-de-açúcar, milho, beterraba, entre outras. A produção de biocombustível a partir da biomassa lignocelulósica está sendo amplamente estudada e possui excelente aspecto ambiental, visto que a emissão de CO₂ na atmosfera é compensada pela absorção do mesmo durante o desenvolvimento vegetativo de novas plantas.

Nos últimos anos, a utilização de culturas como a cana-de-açúcar, beterraba e milho tem gerado discussões quanto à sua disponibilidade para a produção de combustível, uma vez que são produtos utilizados também como fonte de alimentação. Runge e Senauer (2007) apontam que para encher o tanque de um utilitário esportivo com mais ou menos 95 L de etanol puro, exigiria mais de 200 quilos de milho, quantidade suficiente para alimentar uma pessoa por um ano.

Muitos pesquisadores apostam que o setor de etanol passará a recorrer mais as gramíneas, árvores e resíduos de plantas, pois além do benefício ambiental, gramíneas e árvores podem ser cultivadas em terras pouco adequadas à produtos alimentícios, ou em climas hostis ao milho e à soja. O Brasil tem investido muito na produção de combustíveis a partir de fontes renováveis, e hoje é conhecido mundialmente na produção de cana-de-açúcar e etanol. Pesquisadores apontam que a produção brasileira de álcool pode aumentar em até 30% com a implementação da produção de etanol de segunda geração (SILVA-FERNANDES *et al.*, 2015).

A madeira não é um recurso com produção sazonal e possui uma composição de aproximadamente 70% de carboidratos que compreende hexoses (glicose, galactose, manose, ramanose) e pentoses (xilose e arabinose), sendo a fonte orgânica mais abundante da Terra (SCHENCK *et al.*, 2013; WANG; LIU, 2012).

Para Colodette (2012), a madeira possui um grande potencial produtivo para produção de etanol, uma vez que 1 hectare de madeira produz 9500 L de etanol em comparação a 3400 L do milho e 8000 L da cana-de-açúcar. Além disso, apresenta rotação multianual, colheita durante o ano todo, baixa perda por degradação da biomassa, baixo custo de armazenamento e sistema de colheita, produção e transporte já muito bem estabelecido.

A produção de etanol a partir da madeira envolve algumas etapas fundamentais: pré-tratamento, para tornar a porção de celulose mais acessível; hidrólise com adição de enzimas ou ácidos para fragmentar a celulose em monômeros de glicose; fermentação para converter os açúcares em etanol; e, finalmente, a destilação (CEBREIROS; FERRARI; LAREO, 2018; GUIGOU *et al.*, 2019).

Os processos de hidrólise enzimática apresentam como vantagem maiores rendimentos em relação à hidrólise ácida, porém, apresentam também diversas desvantagens como o elevado tempo de processo e elevado custo das enzimas. Por sua vez, processos que utilizam a hidrólise ácida possuem menores custos, tanto em reagentes, como em obras de engenharia (GRASEL, *et al.* 2016).

No entanto, ainda não há muitas pesquisas envolvendo a utilização da hidrólise ácida para conversão de celulose em glicose. Nesse contexto, é de grande importância o desenvolvimento de um estudo objetivando maiores rendimentos de produção de etanol com foco no estudo da hidrólise ácida.

2 OBJETIVO

Analisar o efeito do tempo de hidrólise ácida da celulose na produção de etanol proveniente do eucalipto, bem como avaliar o potencial de produção de subprodutos valiosos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Buscar artigos relacionados ao tema proposto nesse estudo e listar suas contribuições.
- Avaliar a combinação entre pré-tratamento e polpação soda.
- Avaliar o potencial de produção de furfural.
- Avaliar o potencial de produção de lignina livre de sulfetos a partir da polpação soda.
- Determinar os rendimentos do processo de polpação soda.
- Verificar a variação dos tempos de hidrólise ácida no rendimento do processo de produção de etanol utilizando polpação soda.
- Obter o rendimento global do processo de conversão dos cavacos de madeira em etanol.
- Avaliar o processo de produção de etanol em uma polpa kraft, obter os rendimentos do processo e comparar com os resultados obtidos com a polpação soda.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ETANOL

Os biocombustíveis são produzidos a partir de materiais de origem renovável e são considerados uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo. Atualmente, as pesquisas sobre biocombustíveis estão aumentando a cada ano, principalmente na área de desenvolvimento e melhoramento de novos processos que utilizam como matéria-prima diferentes tipos de biomassas. Como são advindos de fontes renováveis, os biocombustíveis possuem uma série de vantagens sobre os combustíveis não renováveis, como por exemplo, a biodegradabilidade, a combustão baseada no ciclo de dióxido de carbono, desenvolvimento de novos processos que são amigáveis ambientalmente e também a inserção de biomassas residuais nos ciclos produtivos, que além de evitar desperdícios econômicos, também reduz o volume de resíduos armazenados e/ou descartados no meio ambiente (GAURAV *et al.*, 2017).

O etanol é caracterizado como um combustível que pode ser obtido a partir de diferentes biomassas. Entretanto, possui algumas características que o diferencia dos combustíveis convencionais que são derivados do petróleo, como por exemplo o alto teor de oxigênio; que constitui aproximadamente 35% em massa do etanol; e sua combustão mais limpa, mesmo quando em mistura com a gasolina (QURESHI *et al.*, 2012).

Etanol, também chamado de álcool etílico, possui fórmula molecular C_2H_5OH , e pode ser utilizado como combustível em motores de combustão interna de duas maneiras; em misturas de gasolina e como etanol hidratado utilizado em carros a álcool ou flex (BNDES; CGEE, 2008).

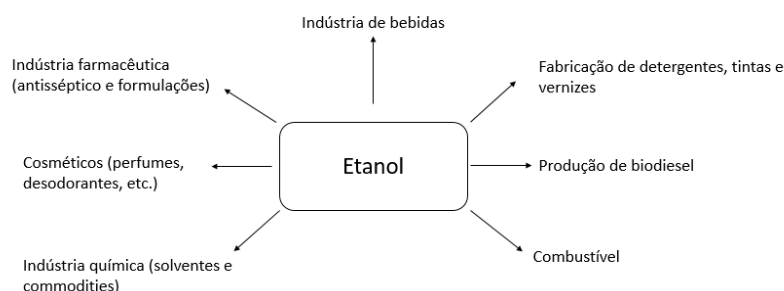
Comparado aos combustíveis fósseis, o etanol é produzido a partir da fermentação dos açúcares encontrados em produtos de origem vegetal, como milho, beterraba e cana-de-açúcar, ou resíduos lignocelulósicos. É amplamente utilizado como um substituto, parcial ou total, da gasolina (BASTOS, 2007).

No início do século XX ocorreram as primeiras ações para a utilização do etanol na matriz energética do Brasil. Já em 1925 aconteceram os primeiros testes com o etanol combustível. Em 1933, o governo de Getúlio Vargas criou o Instituto do Açúcar e do Alcool – IAA e, pela Lei nº 737, tornou obrigatória a mistura de etanol na gasolina. Em meados de 1970, durante a crise do petróleo, o governo brasileiro implementou o programa Pró-álcool, que tinha como objetivo a incorporação do etanol na matriz energética brasileira. Porém em 1990, com a queda do preço do petróleo, o álcool perdeu sua posição de destaque devido aos cortes de subsídios realizados pelo governo (SANTOS, 2016). Foi só nos anos seguintes com a produção de

veículos do tipo flex e a mistura de etanol na gasolina, que o etanol voltou a ser amplamente utilizado (MUSSATO *et al.*, 2010).

Desde então o Brasil tem investido na produção de biocombustíveis, e hoje é conhecido mundialmente pela produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, com a produção de 27 bilhões de litros de etanol em 2021, sendo 11 bilhões de litros de etanol anidro, um tipo do álcool sem adição de água que é incorporado à gasolina comum, e 16 bilhões de etanol hidratado, que é consumido diretamente em carros de motor flex. Entretanto, houve uma redução de 9,31% na produção em relação ao ano de 2020 (CONAB, 2021). O etanol pode ser utilizado por diferentes indústrias como apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Uso do etanol pela indústria em geral.



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2011).

Brasil e Estados Unidos são os líderes mundiais de produção de etanol. Esses dois países, juntos, representam 2/3 da produção mundial (SOUZA, 2011). No Brasil a produção de etanol está baseada na fermentação alcoólica da sacarose presente no caldo ou no melaço da cana-de-açúcar. Nos Estados Unidos são utilizadas matérias-primas amiláceas, como o milho. O amido é então hidrolisado enzimaticamente à glicose, que é fermentada à etanol pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. O etanol produzido a partir desses processos é também conhecido como “etanol de primeira geração” (1G), enquanto processos que utilizam a matéria-prima lignocelulósica resultam no chamado “etanol de segunda geração” (2G).

O Brasil possui duas usinas de produção de etanol 2G. A primeira é a Bioflex 1, pertencente ao grupo GranBio, e que ficou conhecida como a primeira fábrica de etanol 2G do hemisfério sul. Surgiu em 2011 com o propósito de viabilizar as biorrefinarias produzindo etanol a partir de resíduos da cana-de-açúcar. Foi instalada no município alagoano de São Miguel dos Campos e tem capacidade de produção de 60 milhões de litros de biocombustível por ano (GRANBIO, 2019). A segunda é a Raízen, empresa inaugurada em 2014 na cidade de

Piracicaba, no estado de São Paulo, com o propósito de produzir etanol 2G a partir de bagaço e palha de cana. A empresa tem capacidade anual de produção de 40 milhões de litros de etanol 2G, e ainda conta com um projeto para aumentar em até 50% a produção de biocombustível até 2025 (RAÍZEN, 2019).

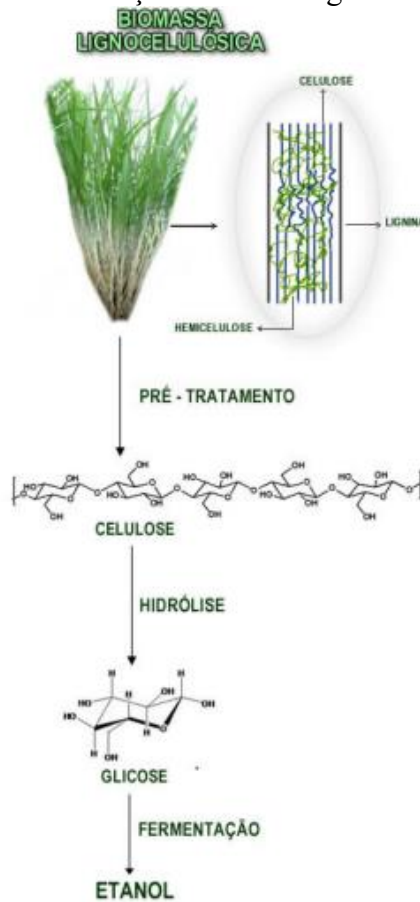
Atualmente, o Brasil se encontra em fase de desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a produção de etanol de segunda geração, principalmente utilizando material lignocelulósico, visto que o país possui grande disponibilidade desse material e consequentemente, seu custo é reduzido. A conversão eficiente de compostos lignocelulósicos em etanol têm se tornado uma prioridade. É uma alternativa promissora que alia o aumento da produção e sustentabilidade (CHEN *et al.*, 2022).

De acordo com Sgroi *et al.* (2015), a ampla utilização de matéria-prima lignocelulósica em diferentes aplicações fez com que diversos estudos fossem conduzidos a fim de aprimorar a utilização dessa biomassa na produção de etanol, comparando sua rentabilidade e viabilidade com o etanol 1G.

Matérias-primas ricas em sacarose, como é o caso da cana-de-açúcar, não necessitam de uma etapa anterior à fermentação para disponibilizar os açúcares. Entretanto, no caso de materiais lignocelulósicos, os componentes básicos estão fortemente ligados (lignina, celulose e hemiceluloses), portanto é necessária uma etapa de hidrólise dos polissacarídeos em açúcares para posterior fermentação à etanol (SOUZA, 2011; ALVIM *et al.*, 2014; BAÊTA, 2016).

A produção de etanol a partir de compostos lignocelulósicos envolve quatro etapas fundamentais: pré-tratamento, para facilitar o acesso à celulose; hidrólise ou sacarificação, com auxílio de ácidos ou enzimas, para disponibilização dos açúcares monoméricos; fermentação dos açúcares à etanol por leveduras e uma etapa de destilação para concentração do etanol produzido (RABELO, 2011; RUIZ *et al.*, 2015). A Figura 2 apresenta um esquema para a produção de etanol a partir de compostos lignocelulósicos.

Figura 2 - Produção de etanol lignocelulósico.



Fonte: Santos et al. (2012).

O custo de produção do etanol celulósico ainda é elevado devido à necessidade de uma etapa de pré-tratamento para facilitar o acesso à celulose, o que estimula o estudo de novas tecnologias para a produção sustentável desse combustível em escala industrial (SOUZA, 2011; RABELO, 2011).

3.1.1 Eucalipto como matéria-prima para a produção de etanol

No Brasil, as plantações florestais do gênero *Eucalyptus* desempenham um papel fundamental no fornecimento de matéria-prima para diversos usos industriais como por exemplo, papel e celulose, energia, painéis de madeira, dentro outros. De acordo com o Relatório Anual de 2021 da Indústria Brasileira de Árvores (IBA, 2021), aproximadamente 78% dos 9,5 milhões de hectares de florestas brasileiras são ocupadas por eucalipto. Esse notável desempenho do gênero *Eucalyptus* no Brasil é explicado pelos muitos estudos dedicados ao melhoramento de árvores e manejo florestal nos últimos 70 anos (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Com os avanços nos estudos das biorrefinarias, a madeira de eucalipto se mostrou como um potencial substituto aos materiais não renováveis na produção de combustível, o que ocasionou aumento nos estudos envolvendo essa biomassa. Longue Junior (2013) observou que um dos setores mais promissores para o aproveitamento da madeira é o setor de celulose e papel, que nos últimos anos tem buscado maneiras de aproveitar seus resíduos a fim de agregar valor ao processo produtivo.

No Brasil, a produção de etanol se concentra na utilização da cana-de-açúcar, entretanto, é de suma importância o estudo da produção desse combustível a partir de diferentes biomassas, visto que o Brasil é um país com uma grande diversidade de matérias-primas que podem ser potenciais substitutos à cana-de-açúcar. O Brasil possui áreas com grande disponibilidade para plantio e também possui florestas de rápido crescimento, o que evidencia seu grande potencial para a produção de madeira para outros usos (CRUZ FILHO 2016).

O gênero eucalipto, nativo da Austrália, foi introduzido no Brasil no século XVIII e devido às condições favoráveis para seu crescimento, apresenta alta produtividade (LONGUE JÚNIOR, 2013). Segundo Cruz Filho (2016), o Brasil detém o maior índice médio de produtividade em florestas plantadas de eucalipto ($44 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{ano}$).

Dentre as espécies mais cultivadas está o *Eucalyptus urograndis*, um híbrido desenvolvido pelo cruzamento do *E. grandis* e *E. urophylla*, que apresenta alto crescimento e rendimento, sendo uma das principais fontes de matéria-prima para produção de celulose (CRUZ FILHO, 2016). É visto também como uma alternativa para utilização em biorrefinarias, devido a sua composição. A Figura 3 apresenta a composição do *Eucalyptus urograndis*.

Figura 3 - Composição química.

Parâmetro	Valor
Densidade básica, g/cm^3	$0,42 \pm 0,01$
Extrativos totais, %	$2,3 \pm 0,10$
Lignina Insolúvel, %	$24,7 \pm 0,50^*$
Lignina Solúvel, %	$2,0 \pm 0,02^*$
Lignina Total, %	$26,7 \pm 1,76^*$
Holocelulose, %	$70,1 \pm 2,27^*$
Glicose, %	$53,5 \pm 1,10^*$
Xilose, %	$14,2 \pm 0,20^*$
Arabinose + manose, %	$1,5 \pm 0,39^*$
Galactose, %	$2,0 \pm 0,26^*$
Carboidratos totais, %	$71,1 \pm 1,17^*$

*Composição expressa com base na madeira livre de extrativos.

Fonte: Favaro (2015).

De acordo com Ribeiro *et al.* (2019), cada vez mais o ciclo de crescimento do gênero eucalipto no Brasil se reduz, uma das razões pela qual esse gênero se tornou a principal matéria-prima para a produção de celulose e papel. Mesmo com as alterações climáticas dos últimos anos, a produtividade do eucalipto ainda apresenta bom rendimento anual, tendo chegado em 2018 com 0,5% a mais, comparado com o ano anterior, resultados que foram alcançados devido aos investimentos e pesquisas relacionadas à melhora da genética e métodos silviculturais, que tornam o Brasil uma referência em tecnologia florestal.

Portanto, a madeira de eucalipto emerge como uma possível substituta ao petróleo dentro do conceito de biorrefinaria. Hoje, o setor de celulose e papel é conhecido como um dos principais segmentos industriais que buscam maneiras de aproveitar a madeira de eucalipto de maneira eficiente, um dos conceitos básicos da biorrefinaria (LONGUE JUNIOR, 2013). O eucalipto apresenta grande potencial como matéria-prima para o setor energético, como por exemplo, na produção de etanol, que não põe em risco a segurança alimentar da população ao utilizar produtos que também podem ser utilizados como fonte de alimentação para homens e animais.

3.2 BIORREFINARIA

O estudo das biorrefinarias é ainda muito recente e tem como objetivo a substituição de produtos e processos baseados em fontes não renováveis, sobretudo o petróleo, por produtos e processos que utilizem a biomassa como matéria-prima (VAZ JÚNIOR, 2011).

O termo biorrefinaria é extensivamente discutido e existem diversas definições para o mesmo. Segundo a American National Renewable Energy Laboratory, biorrefinarias são todas as indústrias que convertem a biomassa e que a utilizam para produzir combustíveis, energia ou produtos químicos (MAITY, 2015). Em outra elucidação, as biorrefinarias são definidas como sendo o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos vendíveis (alimentos, rações, materiais, químicos) e/ou energia (combustíveis, eletricidade, calor) (MAITY, 2015). Ou seja, o conceito é análogo ao das refinarias de petróleo, onde a partir do petróleo são gerados diversos produtos com diferentes aplicações.

De acordo com Cruz Filho (2016), os produtos originados de biorrefinarias se caracterizam como alternativas aos tradicionais produtos derivados do petróleo. A tecnologia empregada nas biorrefinarias deve agregar valor à biomassa utilizada, aos produtos finais e praticamente não formar resíduos no processo, ou permitir a conversão de todos àqueles que forem gerados (KARAPAJU *et al.*, 2009).

As biorrefinarias podem ser classificadas de acordo com o tipo de matéria-prima empregada e pela tecnologia utilizada (1ª ou 2ª geração) (BAÊTA, 2016). Biorrefinarias de 1ª geração produzem produtos a partir de matérias-primas ricas em sacarose ou amido, como é o caso da cana-de-açúcar, sorgo, milho, trigo, mandioca (RODRIGUES, 2011). A grande desvantagem da utilização desses produtos é o fato de serem utilizados também como fonte de alimento para homens e animais, o que caracteriza um sério problema em países que dispõe de pequenas áreas para plantações.

Biorrefinarias de 2ª geração utilizam culturas não comestíveis, como é o caso dos materiais lignocelulósicos. Entretanto, a biomassa lignocelulósica não é facilmente processada como as matérias-primas utilizadas nas biorrefinarias de 1ª geração (ALVIM *et al.*, 2014; BAÊTA, 2016). São exemplos dessa classe: resíduos de cultura (bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, palha de trigo, casca de arroz, etc.), madeira, resíduos de celulose (papel de jornal e de escritório), gramíneas, entre outros materiais baratos e abundantes (SOUZA, 2011).

No caso da produção de combustíveis de 2ª geração, é necessário separar os monômeros de glicose para que possam ser facilmente fermentados (ALVIM *et al.*, 2014). Em ambas as rotas de obtenção, a biomassa pode ser processada por técnicas sustentáveis que visam reduzir a geração de resíduos e ao mesmo tempo, produzir produtos que possam substituir àqueles provenientes de fontes não renováveis.

A biomassa lignocelulósica se caracteriza como uma potencial fonte de energia renovável, e sua principal vantagem é que não compete com matérias-primas que também são utilizados como alimento. Pode ser empregada na produção de biocombustíveis líquidos, como etanol e butanol ou combustíveis gasosos como hidrogênio ou metano (ALVIM *et al.*, 2014; BAÊTA, 2016).

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

- Biomassa da madeira (ou florestal);
- Resíduos agrícolas (palha de arroz, trigo, cevada, bagaço de cana);
- Culturas energéticas (madeira de rotação curta e cultivada especificamente para produção de biocombustíveis);
- Demais resíduos de celulose (papel e resíduos de madeira serrada).

A madeira é um material composto basicamente por celulose, hemiceluloses e lignina e é muito utilizada nos setores de energia e de celulose e papel (LONGUE JUNIOR, 2013). Nas biorrefinarias de materiais lignocelulósicos, o processamento da biomassa pode ser realizado por diversas rotas, como na associação entre rotas termoquímicas e bioquímicas na produção

de etanol. A variedade de processos e suas combinações permitem a variedades de produtos e subprodutos que podem ser obtidos a partir dessa biomassa (ROCHA, 2009).

Uma das limitações para a utilização da biomassa lignocelulósica nos processos de biorrefinaria é a sua composição. Seus constituintes (lignina, celulose e hemiceluloses) devem ser separados de maneira eficiente para tornar o processo economicamente viável, o que não ocorre facilmente devido à complexa associação entre esses três componentes (LONGUE JUNIOR, 2013).

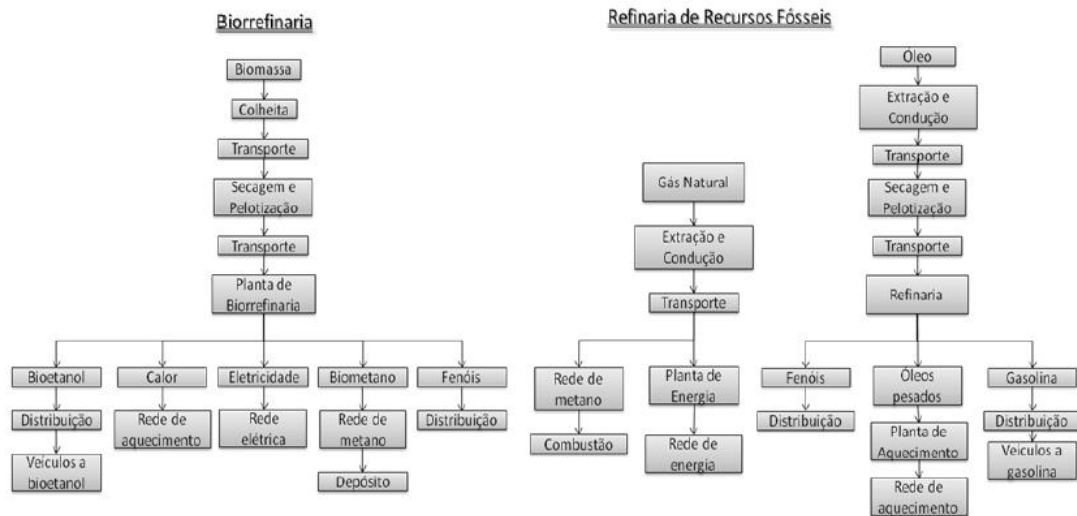
Segundo Rabelo (2011), para geração de etanol a partir de compostos lignocelulósicos são necessárias quatro etapas fundamentais.

- a) Pré-tratamento: Etapa realizada a fim de melhorar a acessibilidade da celulose.
- b) Hidrólise: Etapa que tem por objetivo realizar o fracionamento da celulose em monômeros de glicose. Pode ser do tipo ácida ou enzimática.
- c) Fermentação: Etapa pela qual os monômeros de glicose são fermentados em etanol.
- d) Destilação: Etapa para aumentar a concentração do etanol.

O conceito de biorrefinaria possui vários princípios da química verde e tem ganhado relevância mundial em virtude da utilização total da biomassa, da energia nela contida e integração de processos tradicionais de conversão, possibilitando a produção não somente de combustíveis e energia, mas também de materiais e compostos químicos (SOUZA, SCHULTZ; DAMASO, 2015).

Desta forma, os produtos gerados a partir das biorrefinarias se tornam excelentes alternativas aos obtidos das tradicionais refinarias de petróleo, principalmente em termos ambientais, pois permitem processos mais sustentáveis através do uso de biomassa vegetal, que é renovável, abundante e barata (CRUZ FILHO, 2016). A Figura 4 apresenta uma comparação entre uma biorrefinaria e uma refinaria.

Figura 4 - Comparação entre biorrefinaria e refinaria.



Fonte: Adaptado de Cherubini e Jungmeier (2009).

Alguns especialistas acreditam que as biorrefinarias se tornarão a indústria-chave do século XXI, tendo em vista a sua capacidade de promover um crescimento econômico sustentável (TATONI, 2012; SOUZA; SCHULTZ; DAMASO, 2015).

Com o aumento do preço e escassez do petróleo, aumentaram as expectativas sobre o crescimento da chamada “economia verde”, que tem por objetivo a produção de biomateriais a partir de biomassas. Países da Europa e América do Norte contam com forte apoio governamental para desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas às biomassas (FOELKEL, 2016).

Na busca pelo aumento da produção de energia renovável no Brasil, a Comissão de Minas e Energia aprovou uma proposta que obriga as distribuidoras de energia elétrica a contratar anualmente pelo menos 700 MW de energia elétrica produzida a partir de biomassa (GALAVERNA; PASTRE, 2017).

3.3 BIOMASSA

Biomassa é toda a matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, que é naturalmente isenta de traços de fossilização. A biomassa pode ser entendida como qualquer matéria orgânica com energia química, que pode ser convertida em energia mecânica, térmica ou elétrica. Ela pode ser de origem animal, agrícola, florestal, industrial e de rejeitos urbanos (CARVALHEIRO *et al.*, 2013).

A maior parte da biomassa disponível no planeta consiste de material lignocelulósico. A biomassa lignocelulósica é um material polimérico heterogêneo que é composto de carboidratos

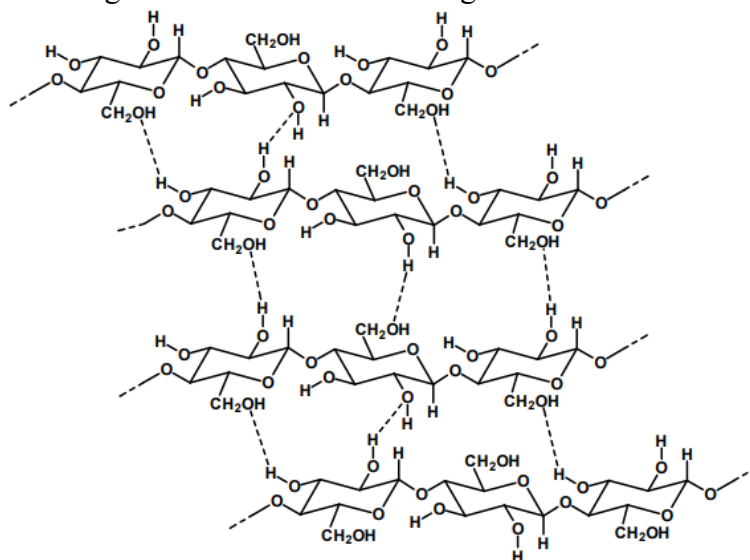
(celulose e hemicelulose), lignina e outros componentes como extrativos e minerais. Sua composição química varia de acordo com a origem biológica do material (CARVALHEIRO *et al.*, 2013). Zheng, Pan e Zhang (2009) afirmam que a biomassa lignocelulósica contém de 50% a 80% de carboidrato, sendo que a composição dos seus constituintes majoritários, celulose, hemiceluloses e lignina podem variar de 40 a 50%, 25 a 35% e 10 a 35% respectivamente.

Ruiz *et al.* (2013) afirmam que os materiais lignocelulósicos são considerados as principais fontes de carboidratos para a produção de combustíveis de segunda geração, pois são recursos renováveis e de grande disponibilidade. Promovem também a reciclagem do carbono, pois durante o crescimento das plantas, consomem dióxido de carbono; necessário para o processo de fotossíntese; que é produzido pela combustão do etanol, o que resulta em equilíbrio natural do ciclo de carbono (UIHLEIN, SCHEBEK, 2009).

3.3.1 Celulose

A celulose se apresenta com um polímero natural abundante formado por 8000 à 12000 monômeros de D-glicose unidos por ligações β (1-4) glicosídicas, com estrutura parcialmente cristalina intercalada com regiões amorfas. Devido a seu comprimento, é insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e bases diluídas, à temperatura ambiente (FENGEL; WEGENER, 1983). A Figura 5 apresenta a estrutura molecular da celulose.

Figura 5 - Estrutura de um fragmento de celulose.



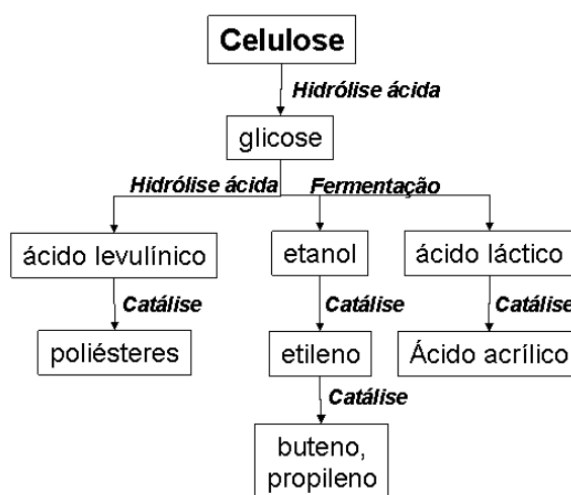
Fonte: Adaptada de Beall e Eickner (1990).

As cadeias de celulose (Figura 5) podem fazer ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, que são responsáveis pela estabilidade das regiões cristalinas, tornando a celulose altamente resistente à hidrólise química ou enzimática (WOOD; SADDLER, 1998).

Durante os processos de hidrólise, a molécula de celulose é clivada em monômeros de glicose, que apresenta diversas aplicações quando inserida no contexto da biorrefinaria. Esse polissacarídeo pode ser utilizado para produção de diversos tipos de papel, emulsificante, antiaglutinante, dispersante, ou ainda ser modificada para formação de triacetato de celulose, nitrocelulose e rayon (CRUZ FILHO, 2016).

Os monômeros de glicose obtidos a partir da fragmentação da celulose podem também gerar diversos produtos, como etanol, etileno, propileno, dentre outros (RODRIGUES, 2011). A Figura 6 apresenta os potenciais usos da celulose no conceito da biorrefinaria.

Figura 6 - Potencial de aproveitamento da celulose.



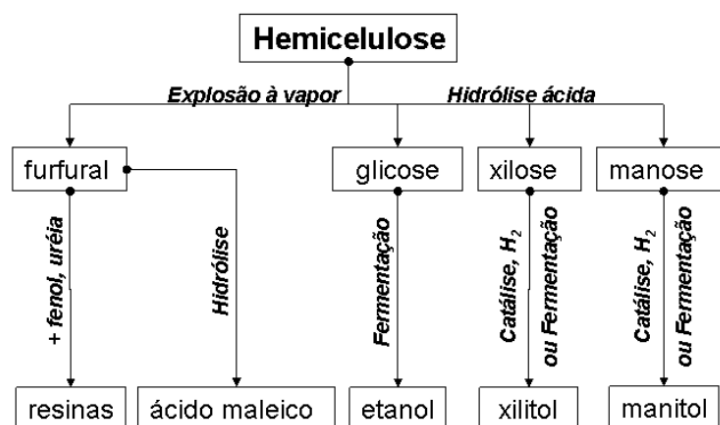
Fonte: Cardoso (2009).

3.3.2 Hemiceluloses

Hemiceluloses são polissacarídeos que são encontrados nas paredes celulares das plantas e são constituídos de vários açúcares, como β -D-xilose, β -D-manose, α -D-galactose, β -D-glicose e α -L-arabionose; e ácidos como ácido α -D-4-O-metilglicurônico, ácido α -D-galacturônico e ácido β -D-glicurônico, que são unidos a partir de diferentes ligações (BARANA, et al., 2016). Possuem estrutura ramificada e seu grau de polimerização é entre 80 à 435, variando sua estrutura de acordo com o material de origem (SANTOS, 2010; LONGUE JUNIOR, 2013).

Por serem ricas em pentoses, as hemiceluloses podem ser convertidas em várias substâncias, como xilitol/arabinol, conforme se pode observar na Figura 7. No entanto, as pentoses não são fermentadas pelos organismos usualmente utilizados na indústria de biocombustíveis (ALVIM *et al.*, 2014).

Figura 7 - Potencial de aproveitamento das hemiceluloses.



Fonte: Cardoso (2009).

As hemiceluloses correspondem a 20% da composição da madeira. Após o cozimento, apenas 10% continuam no processo, o restante é levado para a queima junto com o licor negro (FERNANDES; GASPAR, 2013). A perda de hemiceluloses durante o processo de polpação atinge valores de 50 - 60%. Isso se deve ao fato da estrutura química das hemiceluloses, como baixo peso molecular, baixa cristalinidade, ramificação das cadeias poliméricas, baixa estabilidade dos monômeros constituintes e presença de grupos acetil (JARDIM *et al.*, 2022).

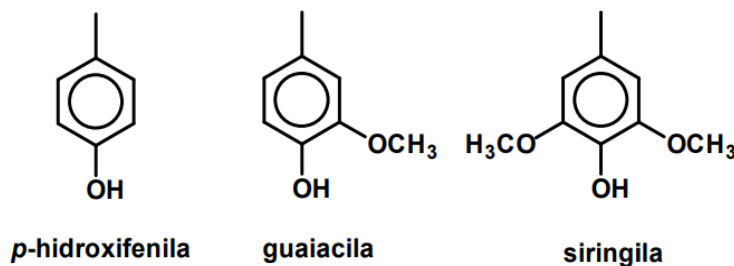
A extração seletiva das hemiceluloses na forma monomérica deve ser realizada antes da polpação, durante um processo de pré-hidrólise, visando, posteriormente, a obtenção dos produtos de maior valor agregado (MORGANTE; BONTURI; MIRANDA 2015). Essa extração pode ser feita com água quente (auto-hidrólise) ou em condições ácidas ou básicas. Uma pré-hidrólise em condições suaves é capaz de hidrolisar as hemiceluloses em açúcares que são precursores de vários produtos de interesse industrial (CARDOSO, 2009).

3.3.3 Lignina

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira e é composta por diversas unidades de fenilpropano que são ligadas por uma variedade de ligações éter e carbono-carbono. Depois da celulose, a lignina é a macromolécula mais abundante na Terra. É definida como uma substância hidrofóbica, com estrutura tridimensional e amorfa, altamente ramificada e que corresponde a 10-35% da biomassa lignocelulósica (OGATA, 2013). Devido a sua estrutura, a lignina é capaz de unir a celulose e as hemiceluloses numa matriz que tem por finalidade garantir suporte mecânico à biomassa, fornecendo rigidez e força. A lignina também é fundamental para garantir a proteção da madeira contra degradação enzimática, microbiana e ao ataque de insetos e patógenos (FENGEL; WEGENER, 1983; RUIZ *et al.*, 2015).

Por ser uma estrutura muito complexa, a lignina ainda não tem sua estrutura química completamente conhecida (CRUZ FILHO, 2016). A Figura 8 apresenta as unidades básicas da lignina.

Figura 8 - Unidades de fenil-propano constituintes da lignina.



Fonte: Cardoso (2009).

O teor de lignina presente na biomassa vai depender da espécie vegetal, tipo de célula, estágio de desenvolvimento do tecido e condições de crescimento, e varia normalmente de 10 a 35% (FENGEL; WEGENER, 1983).

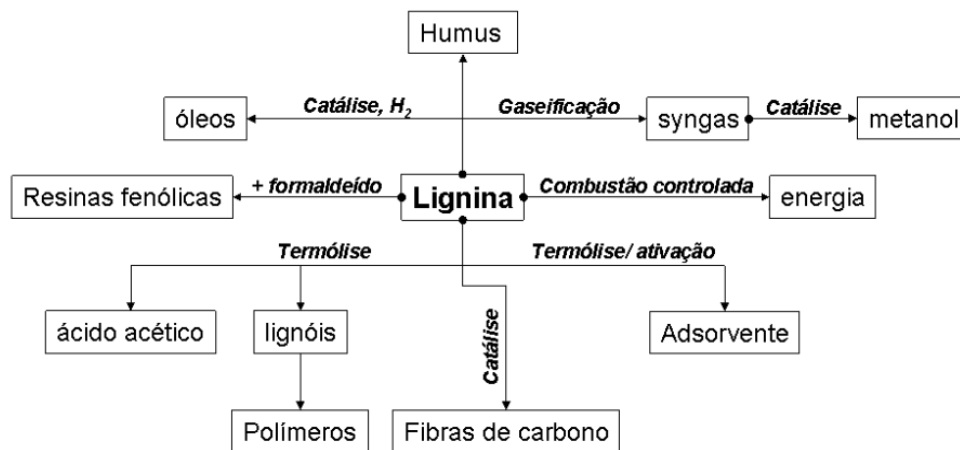
Segundo Ogata (2013), o processo de hidrólise pode ser afetado pela presença da lignina de duas formas, acarretando na necessidade de maiores concentrações de ácidos ou de enzimas, inviabilizando o processo:

- 1) Pode ocorrer sua adsorção irreversível às enzimas, bloqueando sua ação na celulose.
- 2) Por ser hidrofóbica, pode impedir que a fibra celulósica se entumeça, reduzindo a superfície acessível às enzimas ou ao ácido durante o processo.

A remoção da lignina é um fator determinante para melhorar a ação das enzimas e do ácido nas biomassas lignocelulósicas (OGATA, 2013).

Atualmente, a lignina é considerada um subproduto da indústria de papel e celulose e é frequentemente queimada como combustível para geração de energia. A fração de lignina retirada após a polpação pode ser transformada por diversos processos químicos, como a catálise, para obtenção de produtos químicos e combustíveis como fibra de carbono, adesivos e resinas, e principalmente precursores fenólicos como fenol, vanilol, eugenol e outros (SOUZA, SCHULTZ E DAMASO, 2015), conforme pode-se observar na Figura 9.

Figura 9 - Potencial aproveitamento da lignina.



Fonte: Cardoso (2009).

Nos últimos anos, houve um crescente interesse no uso de ligninas livres de sulfeto, como por exemplo, a lignina proveniente do processo de polpação soda. Isso se deve ao fato de que sua composição química é mais próxima da lignina natural quando comparada com a lignina proveniente do processo kraft (WORMEYER *et al.* 2011). Hoje em dia, a lignina livre de sulfeto é utilizada na produção de resinas, dispersantes e também como complemento na nutrição de animais. No entanto, para essa aplicação, é exigido um alto nível de pureza da lignina para evitar qualquer tipo de reação que possa ser tóxica aos animais (BELGACEM; GANDINI, 2008). Segundo o mesmo autor, uma das aplicações para a lignina isolada pelos processos livres de sulfeto é a sua utilização como ligante (aglutinante em alimentos para animais e asfalto).

3.4 PRÉ-TRATAMENTO

Os materiais lignocelulósicos são grandes fontes de hexoses e pentoses, que possuem elevado potencial na síntese de produtos químicos, dentre eles os biocombustíveis (KARAPAJU *et al.*, 2009). Nos processos de hidrólise da celulose para a conversão em etanol, a presença de lignina torna o acesso à celulose mais difícil, e consequentemente reduz a eficiência da hidrólise. Devido à essa interassociação, a hidrólise de materiais lignocelulósicos “in natura” é muito lenta, pois a lignina forma uma barreira contra esse ataque. Outro problema são as hemiceluloses, pois em meio ácido geram os furfurais, que inibem a fermentação da glicose em etanol. Uma das alternativas para melhorar esse aspecto é a utilização de um pré-tratamento na madeira para que ocorra uma mudança na sua estrutura química (ZHAO *et al.*, 2011).

O pré-tratamento se caracteriza como uma etapa fundamental para a produção de etanol lignocelulósico, pois reduz a associação entre os três componentes da parede vegetal (lignina, hemiceluloses e celulose), e permite a recuperação dos carboidratos na forma monomérica (SOUZA, 2011). O propósito é aumentar a acessibilidade da celulose.

De forma geral, essa primeira etapa visa a limpeza e a “quebra” do material, a fim de causar a destruição da sua estrutura celular e torná-la mais acessível aos tratamentos químicos ou biológicos posteriores (BNDS; CGEE, 2008). As principais opções de processos para essa etapa incluem o uso de ácidos, água (líquido ou vapor), solventes orgânicos e agentes alcalinos (GÍRIO *et al.*, 2010).

O pré-tratamento deve atender aos seguintes requerimentos: aumentar a área superficial dos materiais lignocelulósicos, melhorar a formação de açúcares por hidrólise; evitar a degradação ou perda de carboidratos; evitar a formação de compostos que sejam inibitórios para a fermentação subsequente e ter custo razoável (GÍRIO *et al.*, 2010).

Alguns autores apontam que os processos de pré-tratamento representam um custo significativo no uso dos resíduos lignocelulósicos como matéria-prima para processos de produção de etanol (ALVIM *et al.*, 2014). Portanto, torna-se essencial o aproveitamento de todos os produtos e co-produtos gerados nessa etapa, aplicando os conceitos de biorrefinaria para diminuir o impacto econômico e ambiental.

Os pré-tratamentos podem ser classificados em: físicos (tratamento mecânico por trituração), físico-químicos (água líquida quente, explosão à vapor, alta energia de radiação), químicos (peróxido de hidrogênio, ozônio, ácidos diluídos ou concentrados, bases, solventes orgânicos e organosolv), biológicos (fungos), ou até mesmo uma combinação entre diferentes métodos (RUIZ *et al.*, 2013; BAÊTA, 2016). Entretanto, nenhum deles é considerado superior aos demais, visto que cada um possui vantagens e desvantagens. Não existe um único método que satisfaça todos os ideais de fracionamento e aproveitamento da biomassa lignocelulósica de maneira adequada e, portanto, a fragmentação é feita pela combinação de métodos (CARVALHEIRO *et al.*, 2013).

Na maioria dos casos, as desvantagens de cada um dos pré-tratamentos estão no consumo energético, corrosão de ferramentas, produção de inibidores de fermentação, aumento do número de etapas do processo, entre outras. Para superar tais dificuldades, são necessários estudos prévios sobre a combinação de diferentes pré-tratamentos com o objetivo de preservar a estrutura da celulose (BARAKAT; DE VRIES; ROUAU, 2013).

Os pré-tratamentos convencionais utilizam ácidos para realizar a fragmentação e solubilização das hemiceluloses, e são divididos em processos de ácido concentrado/baixa

temperatura e ácido diluído/alta temperatura. Processos com ácido diluído provocam a solubilização de hemiceluloses, já os processos que utilizam ácidos concentrados provocam tanto a hidrólise de hemiceluloses como da celulose (CALVO-FLORES; DOBADO, 2010).

O resultado desse processo é uma parte líquida, rica em hemiceluloses que podem ser convertidas em produtos e alto valor agregado, e uma fase sólida, rica em celulose, adequada para posterior hidrólise. 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).

Além dos pré-tratamentos químicos que utilizam ácidos, também existem os pré-tratamentos alcalinos, que afetam em maior grau a lignina e em menor grau as hemiceluloses. Os reagentes químicos mais utilizados nesse processo são os hidróxidos, que podem ser de sódio, de potássio ou de cálcio. Contudo, existem também tratamentos alcalinos alternativos, que utilizam a amônia, como por exemplo, os processos AFEX (ammonia fiber explosion) e ARP (ammonia recycling process) (CALVO-FLORES; DOBADO, 2010).

Outro pré-tratamento muito estudado é o processo Organossolv, que é um método de deslignificação que utiliza misturas aquosas com solventes orgânicos (etanol, acetona, metanol, etc.) para dissolução da lignina e hidrólise das hemiceluloses. O processo é realizado em altas pressões e altas temperaturas que podem chegar até 220°C, podendo ainda ser utilizado em conjunto com algum catalisador (hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico). Uma das vantagens desse processo é que os reagentes utilizados podem ser recuperados através da destilação, fazendo o processo ser economicamente viável. Outra vantagem é que os solventes empregados são mais seletivos na solubilização e extração da lignina, que ao final do processo apresenta elevada pureza e estrutura preservada que possibilitam sua utilização em retardantes de fogo, aditivos de combustível diesel, aditivos na fabricação de papel, surfactantes, antioxidantes entre outros (RUIZ-DUENAS; MARTINEZ, 2009; RUIZ *et al.*, 2013).

3.4.1 Auto-hidrólise

Um dos métodos mais estudados atualmente é o processo hidrotérmico, também chamado de auto-hidrólise, que consiste na utilização de água em alta temperatura, normalmente entre 160°C e 220°C aliado a alta pressão. O processo provoca remoção das hemiceluloses devido aos íons hidrogênio gerados pela autoionização da água e pelo ácido acético formado na reação. O resultado final depende da severidade do processo. Altas temperaturas por longos períodos ocasionam aumento no grau de remoção das hemiceluloses (CHEN *et al.*, 2022).

Durante a auto-hidrólise, as hemiceluloses são quebradas nos seus monômeros constituintes, que consistem em uma mistura de hexoses, principalmente a glicose, um pouco de manose, e uma quantidade considerável de pentoses, principalmente as xiloses (ZHAO *et al.*, 2011). A área superficial dos materiais lignocelulósicos é aumentada, facilitando assim, o processo posterior de hidrólise da celulose (RUIZ *et al.*, 2013; KIM; LEE; KIM, 2015; BAÊTA, 2016). Essa etapa permite remoção de cerca de 90% de hemiceluloses, perdendo-se cerca de 4-22% de celulose (CRUZ FILHO, 2016).

Após o emprego do pré-tratamento obtêm-se duas fases, uma fase sólida contendo celulose e lignina e uma fase líquida denominada hidrolisado, rica em hemiceluloses, que podem ser utilizadas para produção de uma gama de substâncias, como xilitol/arabinol (YAMAKAWA *et al.*, 2022).

Porém, a fase líquida também é rica em compostos inibidores que prejudicam a ação dos microrganismos no processo de fermentação, são eles: o ácido acético da degradação de grupos acetil, o 5-hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF) formado a partir da degradação de açúcares C6 (glicose), e o 2- furfuraldeído (FF), formado a partir de açúcares C5, produtos da degradação da lignina (compostos fenólicos como cinamaldeído e formaldeído), ácido levulínico, ácido fórmico, ácido urônico, ácido 4- hidroxibenzóico, ácido vanílico e vanilina (YAMAKAWA *et al.*, 2022). Assim, deve-se controlar as condições da auto-hidrólise para minimizar a produção de inibidores de fermentação (ALIO *et al.*, 2019).

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

Os autores Domínguez *et al.* (2017) estudaram a auto-hidrólise da *Paulownia tomentosa*, em temperaturas de 182-240°C e revelaram que a glicose recuperada na fase sólida após auto-hidrólise foi em torno de 90%, ou seja, observaram uma pequena perda de 10% no conteúdo de glicose dos cavacos. Já em relação ao conteúdo de xilose, os autores observaram que quase todo o conteúdo foi dissociado no licor. Por fim, observaram que a utilização da auto-hidrólise possibilitou melhora no rendimento de fermentação enzimática e no rendimento de produção de etanol.

Em estudos, Jesus *et al.* (2017) utilizaram um processo de auto-hidrólise em resíduos de podas à 180°C por 60 min e observaram remoção de 63,7% das xilanas. Os autores observaram melhora significativa na acessibilidade da celulose e consequentemente na produção de etanol.

A auto-hidrólise pode ser utilizada combinada com uma polpação química para eliminação do conteúdo de lignina da madeira, nesse caso os benefícios desse pré-tratamento,

além da geração de co-produtos, são a diminuição do consumo de álcali durante a polpação, aumento da taxa de deslignificação e redução da carga de licor negro (GÍRIO *et al.*, 2010).

Guigou *et al.* (2019) estudaram a combinação entre dois pré-tratamentos utilizando serragem de eucalipto. O primeiro tratamento foi a auto-hidrólise (170°C por 40 min) e o segundo foi um pré-tratamento alcalino (soda ou kraft). A polpação kraft foi realizada à 155°C e 90-140 min. A polpação soda foi realizada à 155°C e 90 min. Os autores observaram 75% de remoção no conteúdo de xilose dos cavacos com a utilização da auto-hidrólise e afirmam que para remoção eficiente da lignina, deve-se utilizar uma polpação química.

Nesse contexto, a literatura sugere que para a conversão de madeira em etanol é de suma importância a realização de um pré-tratamento para a remoção das hemiceluloses. A presença de hemiceluloses nos cavacos ocasiona a degradação em furfural, prejudicial a fermentação, portanto diminui os rendimentos do processo.

3.4.2 Polpação soda

A produção de polpa celulósica a partir da madeira envolve várias etapas cujo objetivo principal é a individualização das fibras. Os processos de polpação vão desde a separação física das fibras até a degradação química e remoção de lignina. A polpação química é baseada no princípio de que a lignina pode ser degradada usando reagentes químicos apropriados que permitam a separação das fibras sem destruir a celulose ou a forma das fibras (DENCE; REEVE, 1996). O tratamento alcalino possui deslignificação eficiente, possibilitando a reutilização de reagentes empregados (KIM; LEE; KIM, 2015).

O processo de produção de polpa química mais utilizado no Brasil e no mundo é o processo kraft, pois produz polpas com alta resistência mecânica, tornando-as adequadas para a indústria de papel. Entretanto esse processo possui o inconveniente de produzir odores extremamente desagradáveis, que são gerados por conta do sulfeto de sódio que é utilizado durante o processo (DENCE; REEVE, 1996).

O processo de polpação alcalina denominado processo soda utiliza como reagente o hidróxido de sódio (NaOH) sob pressão. Esse processo foi patenteado em 1853 na Inglaterra, por Watt e Burgess. O hidróxido de sódio rompe as ligações da lignina, e os produtos formados a partir da degradação da lignina são solúveis em meio alcalino (RYDHOLM, 1965).

A polpação soda é um método comum e amplamente empregado para remover a lignina de materiais lignocelulósicos e ainda possui a vantagem de não produzir odor durante o processo (DENCE; REEVE, 1996). Entretanto a polpa celulósica apresenta baixos rendimentos e propriedades mecânicas inferiores em relação a polpa kraft (RYDHOLM, 1965).

O álcali ataca as ligações entre a lignina e as hemiceluloses rompendo os complexos lignina-carboidrato. Para a separação desses componentes, são utilizadas condições severas, com temperaturas superiores a 150°C e concentrações de álcali maiores que 10% (CRUZ FILHO, 2016).

Tratamentos alcalinos são de suma importância no conceito de biorrefinaria da matéria-prima lignocelulósica, pois solubilizam a porção de lignina que está presente no material, evitando que essa lignina cause prejuízos ao processo. A presença de lignina tem se provado o fator principal no impedimento das reações de hidrólise e de fermentação. Diminuir o conteúdo de lignina durante o processo de produção de etanol é desejável, pois melhora o rendimento do processo (KIM; LEE; KIM, 2015).

Porém é importante salientar que o tratamento alcalino também é capaz de solubilizar outros componentes lignocelulósicos, como as hemiceluloses. A remoção da lignina é geralmente o mais complicado passo num processo de biorrefinaria (OGATA, 2013).

Segundo o mesmo autor, pré-tratamentos ácidos para a remoção de hemiceluloses facilitam o acesso dos reagentes químicos à lignina presente na lamela média no interior da parede celular. Portanto, o autor recomenda a combinação de pré-tratamento ácido e polpação para melhores resultados.

Em estudos, Dong *et al.* (2018) utilizaram pré-tratamento de ácido sulfúrico diluído antes de um tratamento alcalino de bissulfito para remoção de hemiceluloses e lignina de pinheiro de Monterey. Os autores puderam observar que todas as hemiceluloses foram completamente dissociadas pelos dois pré-tratamentos, deixando apenas a celulose e lignina no substrato lavado. Não houve deslignificação significativa durante o pré-tratamento de ácido diluído, pois os autores quantificaram no substrato 37,5% em peso de lignina, o que está em conformidade com os resultados observados por Guigou *et al.* (2019), que afirmam que o tratamento ácido não é capaz de solubilizar a lignina, sendo necessário um tratamento alcalino para esse fim.

Apesar dos grandes avanços no uso de lignina, especialmente a lignina kraft, na produção de lignosulfonados, houve um aumento no interesse de ligninas livres de sulfeto. Uma vantagem do processo de polpação soda, é que durante esse tratamento, é produzido lignina livre de sulfeto, produto de alto valor agregado (MENDES *et al.*, 2021). Por esse motivo, a polpação soda é mais indicada para processos de biorrefinaria da madeira (GUIGOU *et al.*, 2019).

3.4.3 Polpação kraft

O processo kraft é a principal rota para a obtenção de celulose. Esse processo consiste em dissolver a lignina da madeira utilizando uma solução contendo hidróxido de sódio (NaOH) e

sulfeto de sódio (Na_2S) em uma temperatura média de 165°C (MORGANTE; BONTURI; MIRANDA, 2015).

Atualmente, poucas indústrias operam sem a presença de sulfeto de sódio, e de acordo com Rydholm (1965), a adição de pequenas quantidades de compostos de enxofre ao cozimento soda melhora o rendimento, a branqueabilidade e a resistência de polpas de coníferas e folhosas.

O principal objetivo da polpação kraft é desfazer a estrutura da lamela média da parede celular, que é composta basicamente por lignina, e assim, individualizar as fibras. Durante esse processo, grande parte da lignina e das hemiceluloses é eliminada, e por consequência a elasticidade das fibras individualizadas aumenta. Atualmente é o processo de polpação que entrega a polpa com melhor qualidade, e por ser um processo químico, não são observados danos mecânicos na superfície das fibras (TUTUS *et al.*, 2010).

As reações que ocorrem durante o cozimento resultam na degradação dos carboidratos e da lignina. A degradação da lignina, que age como uma substância ligante resulta em cavacos cozidos e facilmente desfibráveis. Com base na dissolução da lignina, durante a deslignificação, deve-se encerrar o cozimento no momento em que o decréscimo do rendimento não seja aumentado pela degradação química (MARQUES, 1979).

Os principais agentes ativos na polpação kraft são os ânions hidroxilas (OH^-) e hidrossulfeto (HS^-) que estão presente no licor de cozimento. O íon hidrossulfeto age acelerando o processo e fazendo com que o hidróxido de sódio se torne mais seletivo durante a polpação. A reatividade das diferentes estruturas da lignina e as condições de cozimento são amplamente dependentes da sua estrutura química (SIXTA, 2006).

Desde a década de 1930, o processo kraft tem crescido, e atualmente é o processo de polpação química mais utilizado no Brasil e no mundo. Diversos fatores podem explicar a dominância desse processo sobre os demais, a saber: alta resistência mecânica da polpa; adaptabilidade do processo a praticamente todos os tipos de madeira; recuperação eficiente dos químicos utilizados no processo e a possibilidade de obtenção de alvuras superiores a 90% ISO (GOMIDE, 1979).

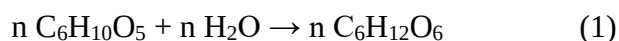
Dentre as desvantagens deste processo estão a presença de compostos orgânicos malcheirosos e baixos rendimentos de polpação comparados com outros processos de obtenção de polpas celulósicas, como os processos mecânicos e termo-mecânicos, por exemplo. Entretanto, se comparado aos processos de polpação química, o kraft ainda é o que apresenta maiores rendimentos (D'ALMEIDA, 1988).

3.5 HIDRÓLISE

Segundo Ogata (2013), o etanol é obtido a partir da fermentação da biomassa. Algumas biomassas não apresentam a necessidade de serem hidrolisadas, no entanto, no caso das biomassas amiláceas e lignocelulósicas, é importante que os monossacarídeos sejam disponibilizados antes de serem fermentados.

Visando liberar os açúcares fermentescíveis é necessário que antes da fermentação algumas biomassas sofram um processo chamado hidrólise, que pode ser do tipo: hidrólise ácida diluída em alta temperatura, hidrólise ácida concentrada ou hidrólise enzimática. Os ácidos presentes no estágio de hidrólise possibilitam a quebra das ligações químicas da celulose. No caso da hidrólise enzimática, são utilizadas enzimas que são produzidas por micro-organismos, e atuam sobre as ligações químicas (ALVIM *et al.*, 2014).

Durante a hidrólise, a celulose é convertida em glicose, de acordo com a Equação (1), que pode ser catalisada por ácido diluído, ácido concentrado ou enzimas:



3.5.1 Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática da celulose é realizada com celulasas, que são enzimas que hidrolisam a ligação $\beta(1 \rightarrow 4)$ em condições brandas de pressão, temperatura e pH (SANTOS *et al.*, 2012). Durante a hidrólise da celulose, ocorrem basicamente os seguintes fenômenos: a adsorção das celulasas aos sítios disponíveis no substrato celulósico; formação de um complexo ativo celulasas-substrato; hidrólise das ligações glicosídicas do polímero celulósico; e dessorção das celulasas do substrato hidrolisado (ZHANG *et al.*, 2009).

Muitos fatores podem afetar a hidrólise enzimática da celulose, como por exemplo, a concentração de substrato, a atividade da celulase e as condições da reação (temperatura, pH). Para melhorar o rendimento e a taxa de hidrólise, é necessário aperfeiçoar o processo e reforçar a atividade das celulasas (VAZQUEZ *et. al*, 2018).

Quando comparada com a hidrólise ácida, a hidrólise enzimática da celulose geralmente é conduzida em condições mais brandas (pH 4,8 e temperatura entre 45° e 50°C), não causando problemas de corrosão e permitindo maiores rendimentos (75%- 85%). Devido seu grande potencial de evolução, muitos especialistas vêem a hidrólise enzimática como a chave para a produção de bioetanol de segunda geração a um custo competitivo em longo prazo (VAZQUEZ *et. al*, 2018).

Os processos de hidrólise enzimática apresentam a vantagem no rendimento em relação à hidrólise ácida, porém, apresentam como desvantagens o elevado tempo de processo (48 a 72 h), desativação catalítica por inibição da atividade enzimática, além do elevado custo. O preço das enzimas é um fator limitante de sua utilização no processo de obtenção do etanol, pois em média são gastos US\$ 5.40 por galão (3,785 L) de etanol produzido (ZHANG; MICHAEL; JONATHAN, 2006). Já os processos que utilizam a hidrólise ácida possuem menores custos, tanto em reagentes, como em obras de engenharia (GRASEL *et al.*, 2016).

3.5.2 Hidrólise ácida

A utilização de ácidos para hidrolisar a biomassa é relativamente antiga e sua primeira utilização data do fim do século XIX. A hidrólise ácida da celulose é uma reação complexa e heterogênea, e esse processo pode ser realizado com ácido concentrado ou diluído, sendo que cada um desses métodos possui suas vantagens e desvantagens, que devem ser consideradas antes da escolha do método a ser adotado. A utilização de ácidos diluídos requer altas temperaturas e pressões e tempos mais longos. Já para a utilização de ácidos concentrados, são utilizados menores tempos de reação (BNDES; CGEE, 2008).

A solubilização de polissacarídeos é atingida usando diferentes concentrações de ácido, sendo o mais comum o ácido sulfúrico 72% (H_2SO_4). Os processos à base de ácido concentrado têm a vantagem de permitir o funcionamento em temperaturas baixas/médias levando à redução dos custos operacionais (GÍRIO *et al.*, 2010).

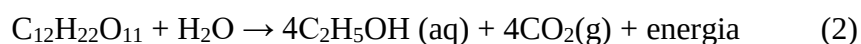
Em estudos, Yoon, Han e Shin (2014) observaram o efeito da hidrólise ácida com ácido sulfúrico 72% na celulose de algodão, celulose Avicel e na biomassa de salgueiro (*Salix caprea*). O processo de hidrólise ácida foi realizado em duas etapas: na primeira etapa foi utilizada uma temperatura mais baixa (30°C) juntamente com o ácido concentrado, durante 1 hora. Nessa primeira parte, os autores observaram a fragmentação da celulose. Na segunda etapa, a hidrólise foi realizada em temperaturas mais altas (100-120°C) e a solução foi diluída para ficar menos concentrada. Essa etapa foi responsável por fragmentar os oligossacarídeos restantes em monossacarídeos, porém, foi observada a produção de inibidores de fermentação. Ainda de acordo com Yoon, Han e Shin (2014) a temperatura de reação da segunda hidrólise é a principal variável para estabilidade da glicose formada. Temperaturas de reação mais altas na segunda hidrólise causam degradação severa dos monossacarídeos. Para um rendimento máximo de glicose, recomenda-se a temperatura da reação de 100°C na segunda hidrólise para impedir degradação da glicose em inibidores.

Em temperaturas mais altas, ácido sulfúrico ou ácido clorídrico diluídos podem hidrolisar os polissacarídeos em monossacarídeos. Esse processo necessita apenas de alguns minutos, o que se caracteriza como um processo mais rápido e fácil comparado com a hidrólise ácida em baixa temperatura. Entretanto, requer muito controle, pois em pH baixo e alta temperatura, os monossacarídeos produzidos não são estáveis, o que resulta na formação de compostos inibidores de fermentação (YOON; HAN; SHIN, 2014).

A hidrólise ácida se caracteriza como um processo complexo, mas que apresenta inúmeras vantagens sobre a hidrólise enzimática como por exemplo, disponibilidade do material, garantia de fornecimento, menor custo de reagente, além da maturidade tecnológica e reduzidas restrições em termos de propriedade intelectual. A utilização do processo com ácido concentrado apresenta maiores rendimentos de hidrólise e menor formação de compostos inibidores de fermentação, entretanto, necessita da recuperação do ácido utilizado e de equipamentos resistentes à corrosão. Já a utilização de processo com ácido diluído são mais baratos, pois não necessitam da aquisição de novos equipamentos, porém, o processo de fragmentação da celulose é lento e necessita de maiores temperaturas, que pode levar a degradação dos açúcares (OGATA, 2013). A principal desvantagem do processo de hidrólise ácida é geração de compostos inibidores de fermentação, que são provenientes da degradação dos açúcares formados, e que dificultam a fermentação (BNDES; CGEE, 2008).

3.6 FERMENTAÇÃO

Uma vez obtidos os açúcares pela quebra das cadeias de celulose durante a hidrólise, segue-se a etapa de fermentação, assim como no processo convencional (OGATA, 2013). A fermentação consiste num processo biológico anaeróbio em que os açúcares são convertidos em álcool por meio da ação de leveduras (VIDAL; DA HORA, 2011), e pode ser representado pela reação química global entre sacarose e água, a qual origina etanol e dióxido de carbono demonstrada na Equação 2:



O principal produto metabólico da fermentação alcoólica é o etanol, cujo aumento durante o processo pode atingir níveis tóxicos às leveduras causando redução no rendimento (OGATA, 2013).

Os açúcares podem ser fermentados em etanol por diversos micro-organismos, que podem ser de ocorrência natural, ou geneticamente modificados (ZHENG; PAN; ZHANG,

2009). Em grandes indústrias que produzem etanol, são utilizadas leveduras de panificação, que são prensadas e secas antes de sua utilização. As leveduras selecionadas para esse fim devem apresentar alta tolerância a altos teores de etanol, bem como possuir alta velocidade de fermentação, ou seja, rápida conversão de glicose em etanol. Outra característica muito importante para as leveduras é que elas possuam alto rendimento, com baixíssima produção de componentes secundários.

De acordo com Ogata (2013), as leveduras mais utilizadas são: *Escherichia coli*, *Zymomonas mobilis*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Pichia stipitis*, que desempenham a fermentação do açúcar buscando alcançar energia química para sua sobrevivência, tendo o etanol como efeito desta atuação.

Segundo Souza (2011), *Saccharomyces cerevisiae* é a levedura mais utilizada no processo de fermentação de açúcares para a produção de etanol, pois tem capacidade de fermentar glicose, manose, frutose e galactose. O grande inconveniente para o uso de *Saccharomyces cerevisiae* para a fermentação lignocelulósica é a falta de capacidade natural de utilizar os açúcares de pentoses como a D-xilose e L-arabinose. Essa levedura apresenta alto desempenho em termos de produção de etanol, com produtividade e tolerância à presença de álcool no meio reacional, chegando a atingir concentrações de etanol de até 20% (v/v) (GÍRIO *et al.*, 2010).

As hexoses são convertidas em etanol e o processo é realizado com alto rendimento (KARAPAJU *et al.*, 2009). Porém o etanol só é formado pelas leveduras a partir de monossacarídeos, sendo necessário decompor o açúcar em glicose (SOUZA, 2009).

O processo de fermentação pode ser afetado por condições como: temperatura, pH, oxigênio, e contaminação bacteriana, que pode reduzir o rendimento do processo (SOUZA, 2009).

Um dos fatores que mais interfere na fermentação é a temperatura, ela exerce forte influência no crescimento e no metabolismo da levedura. Temperaturas muito baixas ou muito altas afetam diretamente o rendimento de fermentação. A produção industrial de etanol em destilarias ocorre na faixa de 25-35°C, variando entre os diferentes tipos de leveduras (SOUZA, 2009).

Sree *et al.* (2000) relataram diminuição no conteúdo de etanol produzido quando a temperatura do processo foi aumentada de 30°C para 40°C. Cardoso (2006) reforça que a temperatura é um fator muito importante para o desempenho do processo, entretanto, acima de 35°C enfraquece as leveduras, cria boas condições para o aparecimento de outros micro-organismos e ocasiona maiores perdas de álcool por evaporação, já temperaturas inferiores a 25°C diminuem a atividade da levedura. Teixeira *et al.* (2016) estudaram o efeito da

temperatura no rendimento de fermentação alcóolica para *Saccharomyces cerevisiae* e observaram que a melhor temperatura para essa levedura é 30°C. Dong *et al.*, (2018) reforçam que o tempo de fermentação deve ficar entre 12 à 24 horas, pois após esse período, o alimento entra em escassez, o crescimento das leveduras diminui, ocorre a diminuição de gás carbônico e precipitação do fermento.

Outro fator que deve ser controlado durante o processo de fermentação é o pH, pois tem influência na contaminação bacteriana, no crescimento da levedura, taxa de fermentação e formação de subprodutos. A literatura apresenta valores ótimos de produção entre a faixa de pH de 4 a 5. Com aumento do pH até 7, observa-se uma diminuição do rendimento de produção de etanol, com aumento da produção de ácido acético (SOUZA, 2009).

Em estudos, Amaral (2009) observou que o pH 4,3 possibilitou maior rendimento de produção de etanol utilizando *Saccharomyces cerevisiae*. Já Cardoso (2006) relata o pH 4,5 como o pH ótimo para obtenção de máxima produtividade de etanol utilizando a mesma levedura, abaixo disso aumenta-se muito a produção de subprodutos, dificultando a obtenção de etanol puro. Bondancia *et al.* (2017) utilizaram a levedura comercial *Saccharomyces cerevisiae* e encontraram como pH ótimo o valor de 4,6.

As condições de fermentação são variáveis críticas no processo fermentativo de glicose à etanol, ou seja, a viabilidade econômica da produção de etanol celulósico está diretamente relacionada a eficiência de fermentação. Cepas de micro-organismos tendem a fermentar em valores de pH e temperatura específicos, podendo levar à variação dos rendimentos se não forem adequados (SAAD, 2010).

3.6.1 Inibidores de fermentação

Hahn Hägerdal e Olsson (1996) afirmam que existem diversos compostos que podem inibir a fermentação de glicose em etanol utilizando o micro-organismo *S. cerevisiae*. Os autores dividem esses compostos em 5 classes, são elas:

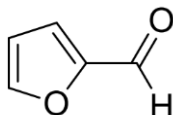
- 1) Compostos liberados durante o pré-tratamento ácido, como o ácido acético;
- 2) Produtos gerados pela degradação de açúcares, como o furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF);
- 3) Produtos gerados a partir da degradação da lignina (compostos aromáticos de baixa massa molar);
- 4) Produtos da fermentação, como o etanol, acetaldeído, ácido fórmico e ácido lático;

5) Íons metálicos remanescentes, por exemplo, provenientes da corrosão de equipamentos, como o ferro, cromo e, no caso de matérias lignocelulósicas, íons metálicos também podem ser originários dos extrativos.

Durante o processo de hidrólise ácida da madeira é comum ocorrer a formação de compostos provenientes da degradação de hexoses e pentoses, como HMF e o furfural; ou da lignina, como compostos aromáticos e fenólicos. Também é comum a liberação de substâncias da própria estrutura lignocelulósica como o ácido acético (YAMAKAWA *et al.*, 2022).

O furfural, cuja estrutura está representada na Figura 10, é um derivado furânico oriundo da desidratação de pentoses, e é um importante intermediário para indústria na produção de biocombustíveis, aditivos e compostos para química fina (BOZELL e PETERSEN, 2010). É uma substância incolor, com a fórmula molecular $C_5H_4O_2$. Também é conhecido como 2-furanocarboxialdeído, furaldeído, 2-furanaldeído, fural e furfuraldeído (RIBERO *et al.*, 2012).

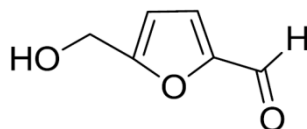
Figura 10 - Estrutura do furfural.



Fonte: Adaptado de Bozell; Petersen (2010).

Outro composto inibidor de fermentação é o HMF, cuja estrutura química está representada na Figura 11, que é formado a partir da desidratação das hexoses catalisada por ácidos (BELITZ; GROSCH, 1997).

Figura 11 - Estrutura do hidroximetilfurfural.

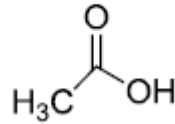


Fonte: Adaptado de Furlani (2014).

Durante a hidrólise, são formados compostos de degradação dos açúcares. Esses compostos podem atuar como inibidores tanto no crescimento do *Saccharomyces cerevisiae* como na fermentação alcoólica. Dentre eles está o ácido acético, que é produzido a partir de grupos laterais das hemiceluloses. Carioca, Almeida e Seidl (2010) apontam que para evitar o

efeito desse ácido na fermentação, é necessário realizar um pré-tratamento visando a eliminação das hemiceluloses. A estrutura do ácido acético está representada na Figura 12.

Figura 12 - Estrutura do ácido acético.

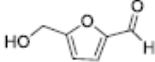
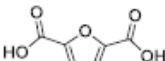
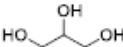
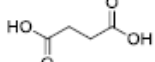
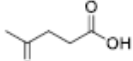
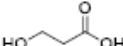
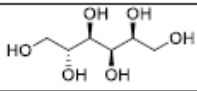
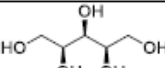


Fonte: Adaptado de Furlani (2014).

3.6.1.1 Furfural como subproduto

A biomassa de natureza lignocelulósica é uma fonte de carbono renovável, potencialmente convertível em biocombustíveis ou bioprodutos, como químicos, polímeros e demais materiais (RODRIGUES, 2011). Bozell e Petersen (2010) propuseram uma lista (Figura 13) dos principais compostos de alto valor agregado que podem ser derivados dos carboidratos encontrados nos materiais lignocelulósicos.

Figura 13 - Produtos de alto valor agregado.

Composto	Estrutura	Principais aplicações
Etanol		Biocombustível Alcoolquímica - produção de materiais, solventes e insumos para química fina
Furfural		Produção de aditivos, combustíveis e insumos para química fina
5-(hidroximetil)-furfural (HMF)		Produção de polímeros, aditivos, combustíveis e insumos para química fina
Ácido 2,5-furanodicarboxílico		Produção de polímeros e substituição do ácido tereftálico para produção de PET
Glicerol		Glicerquímica - produção de materiais, aditivos, combustíveis e insumos para química fina
Isopreno		Produção de combustíveis e insumos para química fina
Ácido láctico		Produção de polímeros e compostos para indústria farmacêutica
Ácido succínico		Produção de polímeros e compostos para indústria farmacêutica
Ácido levulínico		Produção de polímeros, aditivos, combustíveis, e compostos para química fina
Aldeído/ácido 3-hidroxipropionico		Produção de polímeros e compostos para indústria farmacêutica
Sorbitol		Industria alimentícia
Xilitol		Industria alimentícia

Fonte: Adaptado de Bozell; Petersen (2010).

Dentre eles está o furfural. Liu e Chen (2014) afirmam que o furfural tem potencial para se tornar um importante precursor de combustíveis. Pesquisas também afirmam que o furfural pode ser aproveitado como aditivo para combustíveis (SACIA *et al.*, 2014). Para Yang (2014) existem três produtos intermediários produzidos a partir de biomassa vegetal que são muito importantes, são eles: etanol, o furfural e o fenol. Com apenas esses três produtos, é possível produzir cerca de 95% dos compostos sintéticos da atualidade.

A partir da biomassa vegetal, podem ser produzidos produtos de grande importância, como o etanol e os compostos furânicos, como o furfural. A expectativa é de que, em um futuro próximo, o furfural se torne um produto químico que servirá para as mais variadas sínteses da indústria (SACIA *et al.*, 2014).

De acordo com Mariscal *et al.* (2016), atualmente o maior produtor de furfural é a China, que detém 70% da produção mundial. Outros países com produção expressiva incluem República Dominicana, que produz 32 kt por ano e África do Sul com produção anual de 20 kt. Juntos, esses três países produzem cerca de 280 kt por ano, que corresponde à 90% da produção global. Segundo o Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, o Brasil importou em 2016, aproximadamente, 28,6 kt de furfural.

O mercado de furfural movimentava, em 2014, cerca de US\$ 450.000.000,00 e, segundo estudo do Grand View Research (2015), a perspectiva era de que esse valor alcançasse a casa dos US\$ 1.200.900.000,00 em 2020. Além disso a perspectiva de produção mundial era de 652 kt por ano para 2020.

Esse composto é muito utilizado como solvente ou como material de partida para a preparação de outros solventes orgânicos, como o álcool furfurílico e o tetra-hidrofurano. O álcool furfurílico é diretamente preparado pela hidrogenação catalítica do furfural e apresenta uma série de aplicações na indústria química, tais como, material de partida na produção do álcool tetra-hidrofurfurílico, na manufatura de resinas e como intermediário na produção de fragrâncias e vitamina C. Outros importantes derivados são a furfurilamina, ácido furóico e ácido levulínico. A furfurilamina é utilizada na produção de substâncias farmacológicas e pesticidas. O ácido furóico é utilizado na síntese de medicamentos e de perfumes e o ácido levulínico é um importante intermediário para a síntese de ácido succínico que é usado como aditivo alimentar e na síntese de produtos farmacêuticos (RIBERO *et al.*, 2012).

A maior produção do furfural se dá através da cana-de-açúcar e de resíduos lignocelulósicos tais como, palha de arroz, casca de aveia e bagaço de milho. O Brasil é mundialmente conhecido por seu grande potencial de produção de recursos renováveis, como produtos agrícolas e florestais. Esses produtos podem ser utilizados para a produção de compostos de alto valor agregado, como o furfural, sendo sua principal vantagem, o fato de serem renováveis (BASTOS, 2007).

Ribeiro *et al.*, (2012), afirma que a cana-de-açúcar apresenta uma composição média de 50% de umidade, 2% sólidos solúveis em água, 46% de fibras (32 – 50% de celulose, 19 – 25% de hemicelulose e 23 - 32% de lignina) e 2% de cinzas.

Um material bastante conhecido e que possui em sua composição um alto teor de hemiceluloses é a madeira de eucalipto. Segundo Sjöström (1993), na madeira de eucalipto a porcentagem de hemiceluloses varia de 25 a 35%, podendo variar de acordo com a espécie.

Segundo o IPEF (Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais), são descritas aproximadamente 700 espécies do gênero *Eucalyptus*, que possuem propriedades físicas e

químicas tão diversas que fazem com que eles sejam usados para as mais diversas finalidades como lenha, estacas, dormentes, carvão vegetal, celulose e papel, chapas de fibras e de partículas, movelaria, geração de energia, entre outros.

A vantagem de utilizar o eucalipto como matéria-prima para a produção de furfural é a grande quantidade produzida no Brasil, e segundo o Instituto Brasileiro de Árvores (IBÁ) (2019), a área plantada de eucalipto é de 7,84 milhões de hectares, que é responsável por 91% de toda a madeira produzida para fins industriais e 6,2% do PIB industrial no país e, também, é um dos segmentos com maior potencial de contribuição para a construção de uma economia verde.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS - PARTE 1

Para este estudo foram utilizados cavacos de madeira obtidos a partir de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* (*Eucalyptus urograndis*) com 7 anos de idade provenientes de uma empresa do ramo de celulose da região de Itapeva. Foi utilizado ácido sulfúrico na concentração de 49 g/L para o pré-tratamento de auto-hidrólise, uma solução estoque de NaOH na concentração de 185,6 g/L para o processo de polpação, ácido sulfúrico 72% para a hidrólise ácida e fermento biológico seco comercial contendo *Saccharomyces cerevisiae* para a fermentação. Os cavacos de madeira são apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Cavacos de madeira.

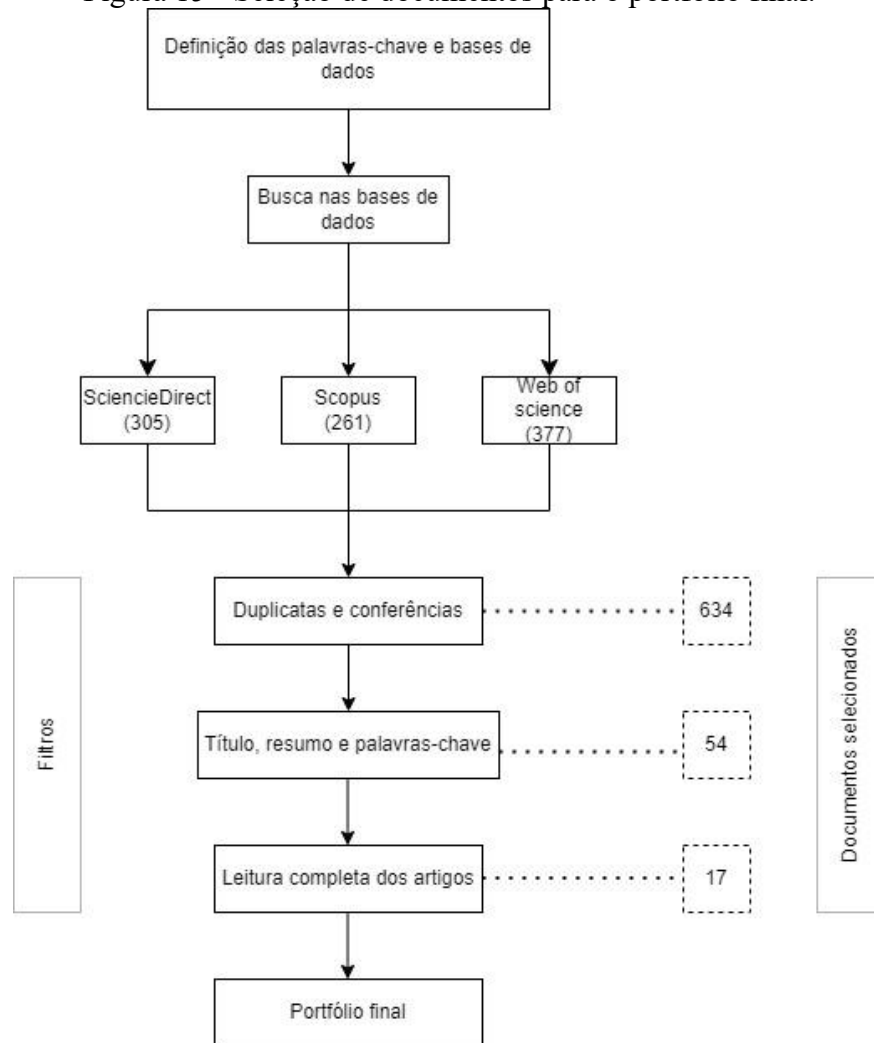


Fonte: Autoria Própria.

4.2 ANÁLISE DA BIBLIOGRAFIA

O levantamento bibliométrico deste estudo foi realizado a partir de bases de dados com o objetivo de apurar os artigos encontrados para selecionar os tópicos mais relevantes. Como estratégia para a elaboração da análise bibliométrica, utilizou-se três etapas, que estão apresentadas na Figura 15. Também é apresentada uma descrição detalhada de cada etapa, bem como a aplicação dos filtros e critérios para a seleção final dos artigos.

Figura 15 - Seleção de documentos para o portfólio final.



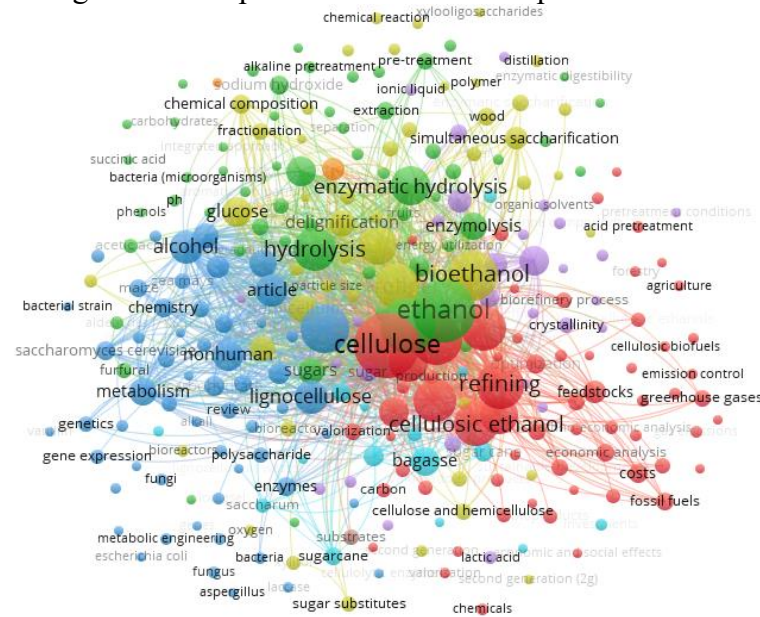
Fonte: Autoria Própria.

1ª Etapa: Definição e combinação de palavras chaves.

As palavras-chave utilizadas na busca foram definidas por meio de uma investigação prévia nas bases de dados ScienceDirect, Scopus e Web of Science. Os documentos foram analisados com o auxílio do software VOSviewer, o qual gerou um mapa de co-ocorrência de palavras-chave, conforme Figura 16. A seguir estão apresentadas as configurações para construção do mapa visual:

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

Figura 16 - Mapa de co-ocorrência de palavras-chave.



Fonte: Autoria Própria.

A partir do mapa apresentado foi possível selecionar a combinação de palavras-chave na pesquisa final. As palavras escolhidas foram: Cellulose; Ethanol; Hydrolysis.

2ª Etapa: Pesquisa nas bases de dados

A pesquisa foi realizada nas bases de dados ScienceDirect, Scopus e Web of Science com uma delimitação de 10 anos. Os documentos encontrados estão descritos na Figura 15. A partir dos resultados obtidos, foram aplicados diversos filtros para identificar apenas os resultados mais relevantes para o tema proposto nesse estudo. Os filtros estão descritos na etapa 3.

Etapas 3. Seleção dos documentos.

A pesquisa final retornou 943 documentos que compuseram o portfólio bruto da pesquisa, que foram gerenciados com base em diversos filtros a fim de selecionar os documentos mais relevantes. Utilizando o software Mendeley para gerenciamento de referências, foram excluídos todas as duplicatas, documentos de simpósios e capítulos de livros e enciclopédias, restando apenas artigos de revisão e pesquisa. Após esse procedimento, restaram 634 artigos. Em seguida foi realizada a leitura dos títulos, resumos e palavras-chave para averiguar quais artigos apresentavam correlação com o tema do estudo. Todos os artigos que não apresentavam relevância foram excluídos, restando 54 artigos. Por fim, foi realizada a leitura completa dos artigos restantes para avaliar a existência de tópicos relacionados ao presente estudo. Para a seleção dos artigos para o portfólio final foram avaliados alguns tópicos, são eles:

- Matéria-prima utilizada;
- Objetivos do estudo;
- Métodos de pré-tratamento, hidrólise e fermentação;

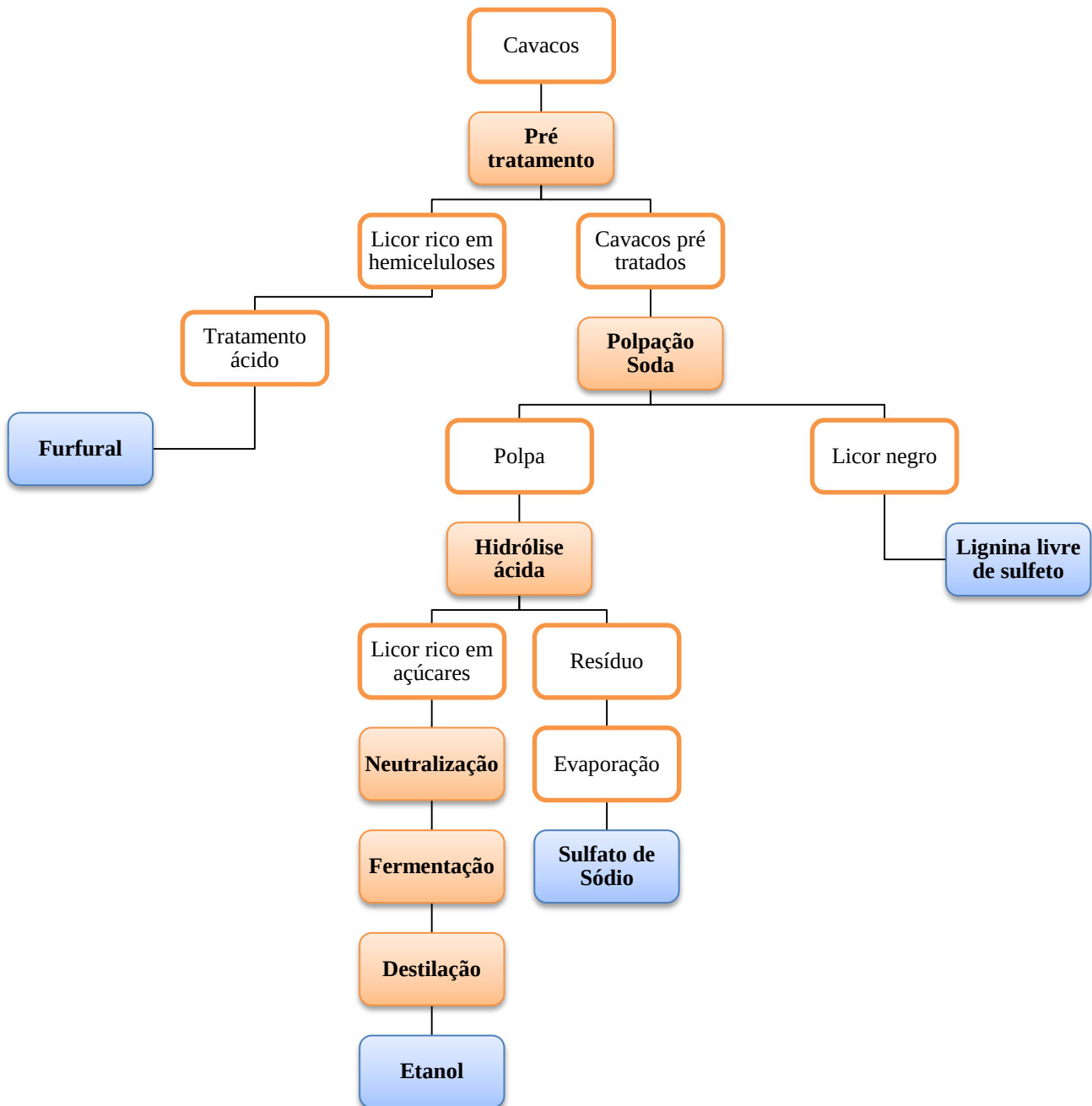
Ao fim da seleção restaram 17 documentos que foram organizados em um formulário contendo todas as informações a respeito do artigo. O formulário pode ser encontrado no APÊNDICE B.

4.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL – PARTE 1

Os procedimentos utilizados foram adaptados da patente de número de registro: BR1020180756435 (2018), cujo título é "Processo de obtenção de etanol com lignina e furfural como subprodutos através do uso de eucalipto como insumo principal".

A produção de etanol envolve diversas etapas que visam a separação dos três constituintes majoritários da madeira, para então hidrolisar as cadeias de celulose tornando a glicose acessível para ser fermentada em álcool. A Figura 17 apresenta um fluxograma contendo todas as etapas de produção de etanol utilizadas no presente estudo. A seguir, são descritas cada uma das etapas.

Figura 17 - Fluxograma da produção de etanol (Polpa soda).



Fonte: Autoria Própria.

4.3.1 Composição dos cavacos

Para a caracterização inicial dos cavacos foi utilizado o Método Klason para determinação da lignina da madeira, descrito por Gomide e Demuner (1986) que pode ser encontrado no ANEXO A. Após o procedimento, a solução foi filtrada, e o conteúdo de lignina foi determinado de acordo com a massa contida no cadinho sinterizado que foi seco em estufa, à $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, até peso constante. A solução resultante da filtração foi transferida para um balão

volumétrico de 250 mL que foi aferido com água deionizada, desse total foram retirados 100 mL da solução para análise CLAE de xilose e glicose. As condições da análise utilizada podem ser encontradas no APÊNDICE A.

Conhecido o teor de glicose dos cavacos de madeira, foi possível calcular o valor máximo de etanol teórico a ser produzido. Em estudos, Karapaju *et al.* (2009) observaram que de acordo com a estequiometria da reação de fermentação da glicose em etanol, o máximo valor a ser obtido é de 0,511 gramas de etanol por grama de glicose. Os autores também acrescentam que durante o cálculo, deve-se levar em conta a densidade do etanol, que é de 0,789 g/mL.

Define-se o fator F, como sendo a constante de transformação de glicose em etanol, e que segundo Lima e Marcondes (2002), deve ser calculada considerando o rendimento de Pasteur; que equivale a 0,95; devido à ocorrência de reações secundárias que reduzem o rendimento teórico máximo que se pode obter da fermentação. Os mesmos autores ainda afirmam que o rendimento real de transformação de glicose em etanol é de 95% em etanol e os outros 5% da matéria processada pelas leveduras são para geração de outros subprodutos, como glicerol. A constante F de transformação pode ser descrita pela Equação 3:

$$F(\text{mL/g}) = \frac{0,511 (\text{g/g}) \times 0,95}{0,789 (\text{g/mL})} = 0,6153 \quad (3)$$

Assim, pode-se calcular o valor máximo de etanol que pode ser obtido a partir da massa de glicose presente nos cavacos, a partir da Equação 4:

$$\text{Volume máximo de etanol} = \text{glicose}(\text{g}) \times F \left(\frac{\text{mL}}{\text{g}} \right) \quad (4)$$

4.3.2 Auto-hidrólise

Para essa etapa foi utilizado um digestor rotativo laboratorial com quatro reatores individuais de capacidade de 1,5 litros cada, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro, que está apresentado na Figura 18. Foram utilizados 400 g de cavacos absolutamente secos (a.s.), água e ácido sulfúrico. A Tabela 1 apresenta as condições empregadas na auto-hidrólise.

Figura 18 - Digestor.



Fonte: Autoria Própria.

Tabela 1 - Condições gerais empregadas na auto-hidrólise.

Variável	Condição
Relação licor:madeira (m/m)	6:1
Ácido Sulfúrico (ml)	2
Temperatura (°C)	160
Tempo até a temperatura (min)	60
Tempo de retenção (min)	45

Fonte: Autoria Própria.

Os cavacos pré-tratados tiveram sua concentração de lignina avaliada a partir do Método Klason, disponível no ANEXO A. Após término do Método Klason, a solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e aferido com água deionizada. Desse total foram retirados 100 mL da solução para análise CLAE de xilose e glicose. As condições da análise utilizada podem ser encontradas no APÊNDICE A.

4.3.2.1 Determinação de furfural no licor

O licor resultante do processo foi aferido e em seguida retirou-se uma amostra conhecida, utilizando uma pipeta, para determinação de sua densidade, tendo-se estabelecido que 1 g de solução aquosa de furfural equivale a 1 mL. Após, foram retirados 5 mL do volume total produzido, que foram tratados de acordo com o Método Klason disponível no ANEXO A. Após a filtragem, a solução resultante contida no kitassato foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL, que teve seu volume aferido com água deionizada. Foram retirados 100 mL da

solução para análise CLAE (condições no APÊNDICE A) para a determinação da concentração de furfural, em mg/L de solução. Calculou-se então, a concentração (mg) de furfural em 250 mL de solução dividindo a concentração de furfural que estava em mg/L por 4, conforme Equação 5.

$$Furfural_{(250mL)}(mg) = \frac{furfural(mg/L)}{4} \quad (5)$$

Também foi calculada a quantidade máxima de furfural que poderia ser produzido a partir de 400 g a.s de cavacos, utilizando fator de diluição de 50 (que foi determinado a partir da alíquota de 5 mL de licor diluídos em 250 mL de água) e a massa da alíquota utilizada, de acordo com a Equação 6:

$$Furfural(mg) = \frac{Furfural_{(250mL)} \times 50 \times massa\ total\ de\ licor(g)}{massa\ da\ alíquota(g)} \quad (6)$$

4.3.3 Polpação soda

Para a obtenção da polpa química, foi utilizado o processo de polpação soda. O cozimento foi realizado em digestor rotativo laboratorial (Figura 16). Os cavacos foram inseridos nas cápsulas junto com o licor de cozimento e a água. As condições do cozimento estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições gerais empregadas no cozimento soda.

Variável	Condição
Álcali ativo (% como NaOH)	23
Relação licor:madeira	4:1
Temperatura (°C)	165
Tempo até temperatura (min)	60
Tempo de cozimento (min)	90

Fonte: Autoria Própria.

Após o término do cozimento, a polpa foi retirada das cápsulas do reator e lavada 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.

A polpa resultante foi analisada de acordo com o Método Klason, descrito por Gomide e Demuner (1986) que pode ser encontrado no ANEXO A. Após término do Método Klason, o conteúdo de lignina foi determinado de acordo com a massa contida no cadinho sinterizado que foi seco em estufa, à $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, até peso constante. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e aferido com água deionizada. Desse total foram retirados 100 mL da solução para análise CLAE de xilose e glicose. As condições da análise utilizada podem ser encontradas no APÊNDICE A.

O cozimento ainda foi analisado de acordo com os parâmetros da TAPPI, descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Métodos para análise da polpa.

Parâmetro utilizado	Norma
Confecção de folhas	TAPPI 205 sp - 95
Número kappa	TAPPI 236 om - 99
Viscosidade	TAPPI 230 om - 99

Fonte: Autoria Própria.

4.3.3.1 Determinação da holocelulose

Em um Erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 4 g polpa de celulose, 140 mL de água deionizada, 3 mL de ácido acético glacial, 3,3 g de clorito de sódio e 4,3 g de acetato de sódio. O recipiente foi tampado com outro Erlenmeyer de 25 mL invertido sobre o primeiro e o conjunto foi levado em um banho-maria à temperatura de $70\pm 2^{\circ}\text{C}$. O conjunto foi mantido em agitação manual durante 30 minutos, após, foram adicionados mais 3 mL de ácido acético glacial e 3,3 mL de clorito de sódio. Ao todo, esse procedimento foi repetido 3 vezes, totalizando 90 minutos. Ao fim do processo, a mistura foi filtrada em um funil de vidro sinterizado e lavada com água deionizada, até o filtrado sair incolor. A polpa presente no funil foi levada a estufa e seca à $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, até a obtenção de massa constante. O Teor de Holocelulose foi obtido a partir da Equação (7).

$$TH\% = \frac{MFH - MF}{MA} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

MFH = massa do funil somada à massa de holocelulose após secagem em estufa.

MF = massa do funil.

MA = massa da amostra inicial.

4.3.3.2 Determinação do teor de lignina no licor negro

O teor de lignina presente no licor negro foi calculado a partir da diferença entre o teor de lignina dos cavacos pré-tratados e o teor de lignina da polpa celulósica produzida.

4.3.4 Hidrólise ácida – Polpa soda

Para o processo de hidrólise ácida foram utilizadas 50 g a.s. de folhas de celulose que foram secas até uma consistência de aproximadamente 90%. As folhas foram trituradas em um liquidificador para facilitar a dissolução da polpa. A Figura 19 apresenta as folhas trituradas e armazenadas em saco de polietileno. Em um béquer de capacidade para 2 L, foram adicionados 60 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 72% às folhas, misturando com bastão de vidro até completa homogeneização, como está apresentado na Figura 20.

Figura 19 - Polpa soda.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 20 – Hidrólise ácida concentrada (Polpa soda).

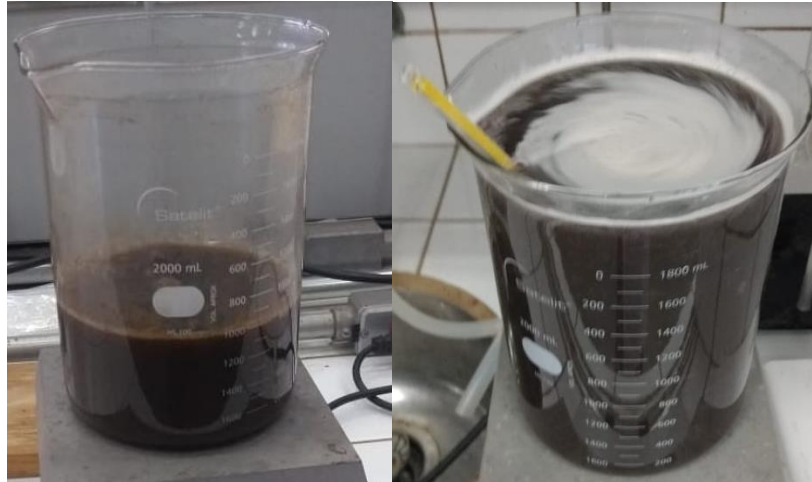


Fonte: Autoria Própria.

Após homogeneização, o béquer contendo a mistura permaneceu em banho-maria à 30°C em diferentes tempos de reação. Adicionou-se água deionizada à mistura, diluindo a solução

até completar o volume de 2 L, e esta foi levada à chapa aquecedora, à 90°C, com agitação magnética. A Figura 21 apresenta a segunda etapa da hidrólise ácida.

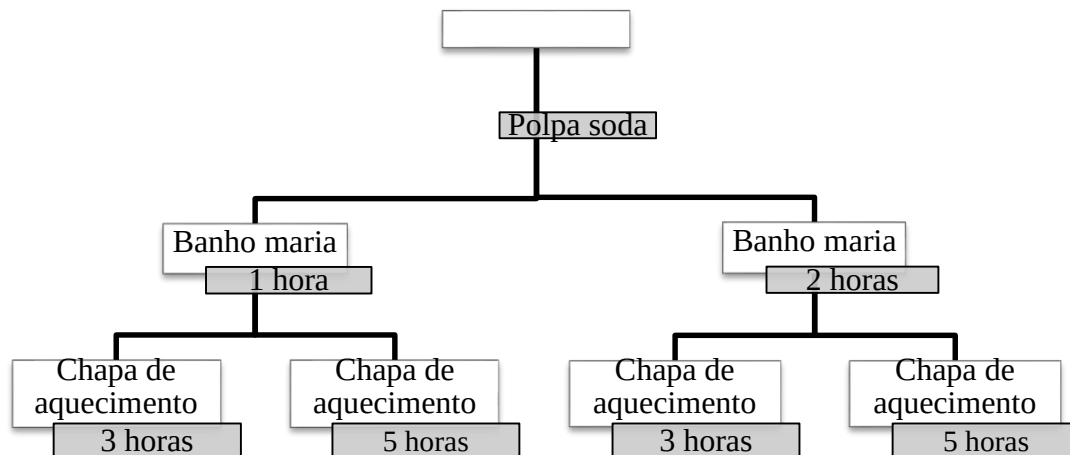
Figura 21 - Hidrólise ácida diluída (Polpa soda).



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 22 apresenta os diferentes tempos de reação que foram utilizados para o processo de hidrólise ácida da polpa soda.

Figura 22 - Diferentes tempos de hidrólise ácida.



Fonte: Autoria Própria.

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

A fase líquida foi transferida para um balão volumétrico com capacidade para 1 L e teve o volume aferido com água deionizada. A partir dessa solução, foram coletados 100 mL, que

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 foi descrito pela razão entre a quantidade de glicose da solução e a quantidade máxima de glicose da polpa celulósica, considerando a clivagem completa da celulose em glicose. O rendimento de hidrólise é dado pela Equação 8.

$$\text{Rendimento de hidrólise} = \frac{\text{glicose da solução hidrolisada}}{\text{glicose máxima da polpa soda}} \times 100 \quad (8)$$

A partir da quantidade de glicose encontrada após a hidrólise ácida, foi possível calcular o volume de etanol da glicose hidrolisada, segundo a Equação 9.

$$\text{Volume de etanol da glicose hidrolisada} = \text{glicose}(g) \times F \text{ (mL/g)} \quad (9)$$

4.3.5 Fermentação – Polpa soda

A fase líquida proveniente do processo de hidrólise ácida foi neutralizada com hidróxido de sódio (NaOH) até o intervalo de pH entre 4 e 5. Ao fim desse processo, foi adicionado à essa solução, 30 gramas de fermento biológico seco comercial (*Saccharomyces cerevisiae*). A fermentação foi realizada em banho-maria com temperatura de 30°C por 24 horas. A Figura 23 apresenta a fermentação após as 24 horas.

Figura 23 – Fermentação (Polpa soda).



Fonte: Autoria Própria.

Após fermentação o sobrenadante foi removido e a solução foi centrifugada em uma centrífuga laboratorial. Em seguida, a solução foi armazenada em balão volumétrico de capacidade para 1 L que teve o volume aferido com água deionizada. Foram coletados 100 mL

para análise CLAE. Utilizando a Equação 10, foi possível verificar o volume de etanol produzido a partir dos dados obtidos na análise CLAE.

$$\text{volume de etanol produzido (mL)} = \frac{\text{etanol (g/L)} \times 0,9(\text{L})}{0,789 (\text{g/mL})} \quad (10)$$

Onde:

Volume de etanol produzido (mL) = corresponde ao volume de etanol real.

Etanol (g/L) = etanol obtido em CLAE

0,9 (L) = volume utilizado para fermentação

0,789 (g/mL) = densidade do etanol

O rendimento de fermentação foi descrito pela razão entre o volume de etanol produzido durante a fermentação da glicose, pelo volume de etanol considerando que toda glicose hidrolisada fosse fermentada à etanol, conforme Equação 11.

$$\text{Rendimento de fermentação} = \frac{\text{Volume de etanol produzido (mL)}}{\text{Volume de etanol da glicose hidrolisada (mL)}} \times 100 \quad (11)$$

4.3.6 Rendimento global – Polpa soda

O rendimento global do processo é descrito pela razão entre o volume de etanol produzido e o volume máximo de etanol considerando o teor de glicose dos cavacos, de acordo com a Equação 12.

$$\text{Rendimento global (\%)} = \frac{\text{Volume de etanol produzido (mL)}}{\text{Volume máximo de etanol (mL)}} \times 100 \quad (12)$$

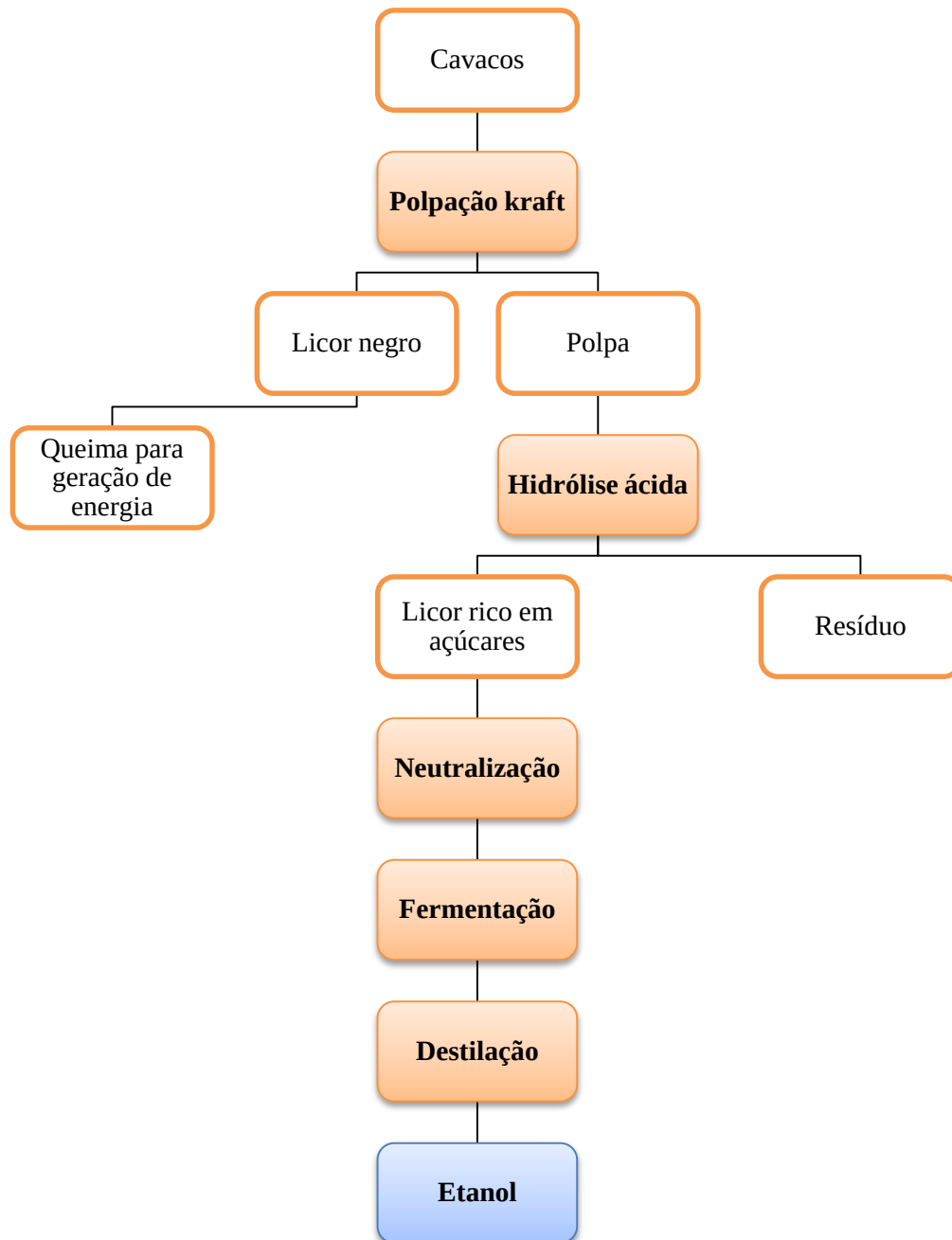
4.4 MATERIAIS – PARTE 2

Para essa etapa foram utilizados os mesmos cavacos de madeira de *Eucalyptus urograndis* com 7 anos de idade provenientes de uma empresa do ramo de celulose da região de Itapeva (Figura 14). Foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) para o processo de polpação, ácido sulfúrico 72% para a hidrólise ácida e fermento biológico seco comercial contendo *Saccharomyces cerevisiae* para a fermentação.

4.5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL – PARTE 2

Durante essa etapa do estudo objetivou-se avaliar a produção de etanol a partir de uma polpa kraft, bem como comparar os resultados obtidos com a polpa soda. Para a obtenção do etanol é necessário separar os constituintes da madeira para então hidrolisar a celulose e fermentar a glicose. A Figura 24 apresenta um fluxograma contendo todas as etapas utilizadas.

Figura 24 - Fluxograma da produção de etanol (Polpa kraft).



Fonte: Autoria Própria.

4.5.1 Composição dos cavacos

Os cavacos foram caracterizados utilizando o Método Klason para determinação do conteúdo de lignina. O ANEXO A apresenta o método descrito por Gomide e Demuner (1986). Após o procedimento, a solução foi filtrada e o conteúdo de lignina foi determinado de acordo com a massa contida no cadinho sinterizado que foi seco em estufa, à $105\pm 3^{\circ}\text{C}$, até peso constante. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e aferido com água deionizada. Foram retirados 100 mL dessa solução para análise CLAE de xilose e glicose. As condições das análises podem ser encontradas no APÊNDICE A. A partir da concentração de glicose encontrada na análise CLAE foi possível calcular o volume máximo de etanol teórico utilizando a Equação 4.

4.5.2 Polpação kraft

Foi realizada uma polpação kraft para avaliar seu desempenho na produção de etanol. Optou-se por não realizar o pré-tratamento de auto-hidrólise, simulando as condições industriais de uma polpa para produção de papel. A polpação foi realizada em digestor rotativo laboratorial (Figura 16). Os cavacos foram inseridos nas cápsulas junto com o licor de cozimento e a água. As condições do cozimento estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições gerais empregadas no cozimento kraft.

Variável	Condição
Álcali ativo (% como NaOH)	21
Relação licor:madeira	4:1
Sulfidez (%)	25
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	165
Tempo até temperatura (min)	60
Tempo de cozimento (min)	90

Fonte: Autoria Própria.

Após o término do cozimento, a polpa foi retirada das cápsulas do reator e lavada 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. Após o cozimento, a polpa resultante foi analisada de acordo com os parâmetros da Tabela 3.

4.5.3 Hidrólise ácida – Polpa kraft

Para essa etapa foram utilizadas 50 g a.s. de folhas de celulose que foram secas até uma consistência de aproximadamente 90%. As folhas foram trituradas em um liquidificador para facilitar a dissolução da polpa. A Figura 25 apresenta as folhas fabricadas a partir da polpa kraft e as folhas trituradas em liquidificador.

Figura 25 - Folha de polpa kraft e folhas trituradas.



Fonte: Autoria Própria.

Para se avaliar a viabilidade da produção de etanol a partir da polpa kraft optou-se por escolher os melhores tempos de hidrólise ácida encontrados para polpa soda, que serão apresentados posteriormente. Em um béquer de capacidade para 2 L, foram adicionados 60 mL de ácido sulfúrico 72% às folhas, misturando com bastão de vidro até completa homogeneização. O béquer contendo a mistura permaneceu em banho-maria à 30°C, caracterizando a etapa de hidrólise ácida concentrada. Após essa etapa, adicionou-se água deionizada à mistura, diluindo a solução até completar o volume de 2 L, e esta foi levada à chapa aquecedora à 90°C, com agitação magnética, conforme Figura 26.

Figura 26 - Hidrólise ácida (Polpa kraft).



Fonte: Autoria Própria.

A solução foi resfriada e centrifugada, havendo formação de duas fases. A fase líquida foi transferida para um balão volumétrico com capacidade para 1 L e teve o volume aferido com água deionizada. A partir dessa solução, foram coletados 100 mL, que 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 foi analisado de acordo com a Equação 8 e o volume de etanol da glicose hidrolisada foi calculado a partir da Equação 9.

4.5.4 Fermentação – Polpa kraft

A fermentação da polpa kraft ocorreu nas mesmas condições apresentadas para a polpa soda. A fase líquida resultante da etapa de hidrólise ácida foi neutralizada com hidróxido de sódio (NaOH) até o intervalo de pH entre 4 e 5. Após esse processo adicionou-se 30 gramas de fermento biológico seco comercial (*Saccharomyces cerevisiae*). A fermentação foi realizada em banho-maria com temperatura de 30°C por 24 horas. A Figura 27 apresenta o processo de fermentação.

Figura 27 - Fermentação (Polpa kraft).



Fonte: Autoria Própria.

Após fermentação o sobrenadante foi removido e a solução foi centrifugada em uma centrífuga laboratorial. Em seguida, a solução foi armazenada em balão volumétrico de capacidade para 1 L que teve o volume aferido com água deionizada. Foram coletados 100 mL para análise em CLAE. Foram calculados o volume de etanol produzido (Equação 10) e o rendimento de fermentação (Equação 11).

4.5.5 Rendimento global – Polpa kraft

Após o processo fermentativo foi calculado o rendimento global do processo utilizando o volume de etanol obtido e o volume máximo de etanol a partir do teor de glicose dos cavacos utilizados. Para o cálculo, foi utilizada a Equação 12.

4.6 ANÁLISE CLAE

As análises CLAE foram realizadas através do sistema HPLC-MS/MS 3200 QTRAP®, do laboratório de multiusuários do Instituto de Química, UNESP – Araraquara e no laboratório central do Instituto de Pesquisa em Bioenergia, UNESP - Câmpus Rio Claro. As condições estão apresentadas no APÊNDICE A

4.7 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Para se avaliar a diferença estatística entre as médias dos resultados dos diferentes tempos de hidrólise ácida utilizou-se a análise de variância ANOVA. Essa análise permite verificar se a diferença entre as médias dos valores foram significativas. Testes de comparação múltipla de Tukey foram realizados entre as amostras a fim de saber quais delas apresentavam maiores diferenças. O nível de significância adotado nas análises estatísticas foi de 5%. Para evidenciar as diferenças entre as médias, foi utilizado o princípio de letras associadas aos resultados, onde médias seguidas de uma mesma letra não diferem estatisticamente entre si ao nível de significância adotado. As análises foram feitas no programa de estatística R.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados dessa pesquisa, bem como a comparação com a literatura.

5.1 ANÁLISE DA BIBLIOGRAFIA

Ao fim da análise os artigos foram reunidos no formulário disponível no APÊNDICE B, de forma a facilitar o entendimento das etapas utilizadas e rendimentos obtidos. A partir dessas informações foi possível avaliar a contribuição de cada um dos autores no presente estudo, bem como direcionar as metodologias utilizadas a partir das vantagens e desvantagens descritas pelos autores.

Os autores salientam a importância da remoção de hemiceluloses a fim de melhorar o rendimento do processo de produção de etanol. Um dos grandes problemas da presença de hemiceluloses nos cavacos é a formação de inibidores de fermentação. O furfural é produzido a partir de material lignocelulósico por desidratação com ácido sulfúrico ou clorídrico das pentoses (principalmente a xilose). É considerado um produto de alto valor agregado muito utilizado em diversas áreas como agricultura e medicina. Sendo assim, a produção de etanol aliada a produção de furfural se mostra muito vantajosa, sendo justificável a inclusão de um pré-tratamento para remoção de hemiceluloses da madeira. Os autores reforçam que a auto-hidrólise é um processo eficiente para remoção das hemiceluloses.

Como bem elucidado pelos autores, é de suma importância a remoção da lignina da madeira para melhorar a acessibilidade da celulose. Guigou *et al.* (2019) avaliou o rendimento de produção de etanol a partir de polpação soda e kraft e encontrou melhores resultados para a polpação soda. Além disso, a lignina gerada nesse processo é livre de sulfeto, o que a caracteriza como um produto de alto valor agregado. Esse fato reforça a importância da aliança entre a produção de etanol e de produtos de alto valor agregado para viabilidade econômica do processo.

Em relação a etapa de hidrólise, somente Yoon, Han e Shin (2014) estudaram a hidrólise ácida, todos os outros autores utilizaram enzimas para fragmentação da celulose em monômeros de glicose. Dentre as desvantagens da hidrólise enzimática, pode-se citar: elevado tempo de reação, alto custo e dificuldade de controle do processo. Sendo assim, a hidrólise ácida emerge como uma possibilidade mais rápida e mais barata para o processo de produção de etanol.

Dentre os artigos presentes no portfólio final, os autores afirmam que as condições ideais para a fermentação da glicose utilizando *Saccharomyces cerevisiae* são: pH entre 4 e 5, temperatura de 30°C por 24 horas, como relatado por Dong et al. (2017).

5.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA POLPAÇÃO SODA – PARTE 1

5.2.1 Composição dos cavacos

Antes do início das etapas para a produção de etanol, os cavacos foram avaliados quanto aos teores de glicose, xilose e lignina. A Tabela 5 apresenta a composição média dos cavacos utilizados.

Tabela 5 - Composição dos cavacos.

	Repetição			Média (%)	Desvio padrão
	1	2	3		
Glicose (%)	51,7	52,0	50,0	51,2	1,0786
Xilose (%)	17,8	16,9	16,7	17,1	0,5859
Lignina (%)	28,2	27,6	28,3	28	0,3786

Fonte: Autoria Própria.

Pela Tabela 5 é possível analisar que a soma total de glicose, xilose e lignina não totaliza 100%. Essa diferença pode ser explicada pela presença de outros componentes da madeira como os extrativos e demais hemiceluloses que não foram analisadas nessa pesquisa.

Em estudos, Pascoal Neto *et al.* (2005) analisou a composição química de *Eucalyptus urograndis* e observou teores de 52,1% de glicose, 11,4% de xilose e 27,9% de lignina, valores muito semelhantes aos observados na Tabela 5, com excessão do teor de xilose, que nessa pesquisa, foi maior. Ainda em relação a mesma espécie, Morais *et al.* (2017) reportaram 46,4% de glicose, 18,9% de hemiceluloses e 29,9% de lignina.

Como observado, os valores de glicose e lignina encontrados estão próximos aos valores descritos na literatura, porém o valor de xilose foi maior ao valor descrito pelos autores Pascoal Neto *et al.* (2005).

Guigou *et al.* (2019) estudaram a composição de serragem de *Eucalyptus grandis* e encontraram valores de 40,6% de glicose, 13,7% de xilose e 27% de lignina. Romaní *et al.* (2016) relataram composição química de 44,7% de glicose, 16% de xilose e 27,7% de lignina para *Eucalyptus globulus*, mesma espécie estudada por Jardim *et al.* (2022) que encontraram composição de 44,6% de glicose, 13,1% de xilose e 24,8% de lignina.

Para a produção de etanol, é interessante que o material possua maior concentração de glicose para obtenção de maiores rendimentos. Pela Tabela 5 é possível analisar que a espécie utilizada nesse estudo apresentou maior teor de glicose do que as espécies utilizadas por vários autores, o que a torna um material mais vantajoso para produção de biocombustível.

De acordo com a composição apresentada na Tabela 5 e considerando que a massa de cavacos utilizados foi de 400 g a.s., foi possível calcular a massa total de glicose. Com esse valor, foi calculado o volume máximo de etanol teórico utilizando a Equação 4. A Tabela 6 apresenta os resultados.

Tabela 6 - Massa total de glicose e volume teórico de etanol.

Variável	
Massa total de glicose (g)	204,8
Volume teórico de etanol (mL)	126

Fonte: Autoria Própria.

De acordo com a Tabela 6, o volume teórico de etanol para 400 g a.s. de cavacos é de 126 mL, sendo assim, para 1 tonelada de cavacos de *Eucalyptus urograndis*, é possível estimar a produção de 315 L de etanol teórico.

5.2.2 Auto-hidrólise

Inicialmente foram utilizados 400 g a.s. de cavacos para o pré-tratamento, a massa resultante desse processo foi de 347,8 g a.s. de cavacos, que corresponde a um rendimento de 86,9%. O teor de lignina foi determinado pelo Método Klason (ANEXO A), e após esse procedimento, a solução resultante foi submetida à análise CLAE para determinação dos carboidratos. A Tabela 7 apresenta os resultados da composição dos cavacos pré-tratados com auto-hidrólise.

Tabela 7 - Composição dos cavacos pré-tratados.

	Repetição			Média (%)	Desvio padrão
	1	2	3		
Glicose (%)	48,4	48,2	48,8	48,5	0,3055
Xilose (%)	11,0	10,3	10,1	10,5	0,4726
Lignina (%)	30,6	31,8	31,9	31,4	0,7234

Fonte: Autoria própria.

A composição química total dos cavacos pré-tratados foi de 90,4%. Como era esperado, o percentual foi inferior a 100% devido à ausência de algumas análises, como é o caso da quantificação de galactose, arabinose, manose, dentre outras (CRUZ FILHO, 2016).

Analisando as Tabelas 5 e 7 é possível verificar que a quantidade de glicose diminuiu de 51,2% para 48,5% o que caracteriza um decréscimo de 17,6%. Durante o processo de auto-hidrólise ocorre a hidrólise das hemiceluloses pelo ácido acético que é formado pela reação da água com os grupos acetila das próprias hemiceluloses (CHEN *et al.*, 2022). Entretanto, pode haver perda de cerca de 4-22% no teor de glicose dos cavacos, como elucidado por Cruz Filho (2016). Vasconcelos *et al.* (2013) complementam que a celulose é mais resistente do que as hemiceluloses durante a auto-hidrólise devido as ligações de hidrogênio intramoleculares, o que justifica o fato de ser menos hidrolisada do que as hemiceluloses.

Em estudos, Domínguez *et al.* (2017) realizaram auto-hidrólise em cavacos de *Paulownia tomentosa* e observaram uma pequena remoção de 10% no teor de glicose dos cavacos. Resultados semelhantes foram obtidos por Gomes *et al.* (2021) que avaliaram a composição de cavacos de *Eucalyptus globulus* após auto-hidrólise e observaram que apenas 10% da glicose foi perdida durante o processo. Já Cruz Filho (2016) relatou solubilização de 22% no teor de glicose de cavacos de *Eucalyptus urograndis*. Conforme se pode observar, a remoção de glicose durante a auto-hidrólise da madeira de *Eucalyptus urograndis* utilizada nesse estudo é coerente às literaturas analisadas.

De acordo com as Tabelas 5 e 7 o teor de xilose dos cavacos antes do pré-tratamento era de 17,1% e logo após o processo diminuiu para 10,5%, resultando em uma redução de 46,6%. Esse resultado demonstra que o processo ainda necessita de otimizações para melhorar a remoção das hemiceluloses e aumentar o rendimento do processo.

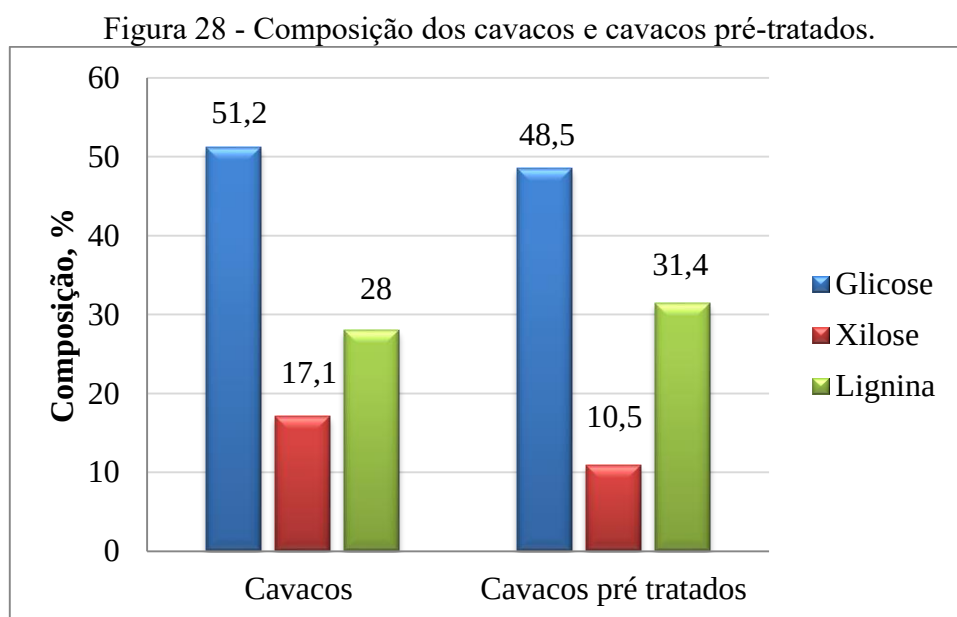
Guigou *et al.* (2019) após pré-tratamento de auto-hidrólise observaram 75% de remoção de hemiceluloses da madeira. Resultados muito semelhantes foram observados por Gomes *et al.* (2021), que após auto-hidrólise de resíduos de *Eucalyptus globulus* encontraram remoção de 77,3% do conteúdo total de xilose. Já Jesus *et al.* (2017) alcançaram 63,7% de remoção de xilose, resultados similares foram descritos por Longue Junior e Colodette (2011) que relataram remoção máxima de 60% das hemiceluloses da madeira. Comparando com os resultados apresentados, o processo de pré-tratamento apresentou baixa remoção das hemiceluloses, mostrando que esse processo ainda não é assertivo e necessita de mais estudos para otimização.

Com base nas Tabelas 5 e 7, a lignina presente nos cavacos antes do pré-tratamento representava 28% (massa de 400 g a.s.) e após a auto-hidrólise passou a representar 31,4% (massa de 347,8 g a.s.) que representa uma redução de 2,5%, portanto não houve deslignificação seletiva nessa etapa. Ruiz *et al.* (2015) explicam que o processo de auto-hidrólise resulta em uma fase líquida, contendo principalmente hemiceluloses, e uma fase sólida contendo celulose e lignina. Longue Júnior e Colodette (2011) verificaram que a lignina sofre fragmentação e a

maior parte permanece nos cavacos, assim, o teor relativo de lignina nos cavacos aumenta após o pré-tratamento. Os autores observaram conteúdo de 25,4% de lignina em cavacos pré-tratados à 170°C, valores inferiores aos encontrados neste estudo. Barana *et al.* (2016) e Gomes *et al.* (2021) demonstraram a necessidade de inclusão de um tratamento alcalino após processo de auto-hidrólise devido a baixa eficiência de remoção de lignina durante pré-tratamento. Guigou *et al.* (2019) estudaram auto-hidrólise seguida de um tratamento alcalino pois não observaram deslignificação durante auto-hidrólise, resultados muito semelhantes foram observados por Cebreiros, Ferrari e Lareo (2018) e Domínguez *et al.* (2017) que relataram que apenas a auto-hidrólise não foi suficiente para a remoção da fração de lignina na madeira, informação que procede neste trabalho.

Kim, Lee e Kim (2015) sugerem a inclusão de um tratamento alcalino para alcançar melhores rendimentos do processo e ressaltam a importância de eliminar a lignina dos cavacos, pois sua presença tem se provado o fator principal no impedimento da reação enzimática e da fermentação microbiana.

Com base nos resultados apresentados, fica clara a importância da inclusão de um tratamento alcalino para eliminação da lignina remanescente após pré-tratamento, pois apenas a auto-hidrólise não é capaz de deslignificar os cavacos. A Figura 28 apresenta uma comparação da composição entre os cavacos e os cavacos pré-tratados.



Fonte: Autoria Própria.

Como citado anteriormente, a massa de cavacos antes do pré-tratamento era de 400 g a.s e logo após era de 347,8 g a.s., portanto as composições estão representadas com base nos valores de massa antes e após o processo de pré-tratamento, respectivamente.

O objetivo de um pré-tratamento de auto-hidrólise é remover as hemiceluloses da madeira sem causar muitos danos à celulose. Pela Figura 28, é possível avaliar que o teor de xilose foi menor após o pré-tratamento, entretanto, a redução foi abaixo do esperado. Em virtude dos resultados observados é possível verificar que o procedimento descrito nessa pesquisa carece de mais estudos para sua otimização, pois a remoção de xilose dos cavacos foi baixa comparada com a literatura.

O hidrolisado resultante do processo de pré-tratamento foi tratado de acordo com o Método Klason (ANEXO A) e submetido à análise CLAE para determinação da concentração de furfural, obtendo-se o valor de 2,7 mg/L. A partir da Equação 5 foi calculada a massa de furfural em 250 mL e a partir da Equação 6 foi calculada a massa total de furfural a partir de 400 g a.s. de cavacos, considerando a média de 1500 g de licor produzido. A fim de comparar com os dados da literatura, também foi calculada a massa de furfural considerando 1 tonelada de madeira. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Massa de furfural.

Massa de furfural	
Massa de furfural em 250 mL	0,68 mg
Massa de furfural em 400 g a.s. de cavacos	10,2 g
Massa de furfural em 1 tonelada de madeira	25,5 kg

Fonte: Autoria Própria.

O furfural é considerado um produto de alto valor agregado e nessa pesquisa foi estimada uma massa de 25,5 kg de furfural para 1 tonelada de madeira. Segundo Sigma-Aldrich (2019) seu valor é US\$ 112/kg, o que renderia, no processo dessa pesquisa, um total de US\$ 2.856,00 por tonelada de madeira utilizada.

Sendo assim, a produção de furfural a partir do pré-tratamento se caracteriza como uma excelente opção, pois agrega valor ao processo de produção de etanol. Além disso, o furfural é fonte de álcool furfurílico, que do ponto de vista comercial, é um produto químico intermediário muito importante, sendo utilizado na produção de resinas furânicas que são muito utilizadas na indústria de fundição. Nesse contexto, a presente pesquisa também pode servir para a produção desse álcool, pois de acordo com Sigma-Aldrich (2019) seu preço é de US\$ 103/kg.

A partir do exposto, fica clara a importância da otimização da etapa de pré-tratamento a fim de melhorar seu rendimento de extração de hemiceluloses, para então, agregar valor aos subprodutos produzidos, pois segundo Yang (2014), a expectativa é de que o etanol possa substituir os combustíveis fósseis e de que o furfural se torne o intermediário principal na síntese de diversos produtos da indústria.

5.2.3 Polpação soda

Nesse estudo foi realizada uma polpação soda objetivando a remoção da lignina para a produção de etanol. Ao fim da polpação foi encontrado pH de $13,3 \pm 0,1021$ e residual de $4,1 \pm 0,1155\text{g/L}$ de NaOH. A polpa resultante foi submetida às análises de rendimento depurado, viscosidade, kappa e holocelulose, cujos resultados podem ser observados na Tabela 9. Não houve rejeito nos cozimentos.

Tabela 9 - Resultados da polpação soda.

Parâmetros de qualidade	Média
Rendimento depurado (%)	49,0
Viscosidade (cP)	43,8
Kappa	22,7
Holocelulose (%)	98,9

Fonte: Autoria Própria.

A partir da Tabela 9 pode-se verificar que o rendimento depurado da polpa soda foi de 49,0%, rendimento que está de acordo com D'Almeida (1988), que afirma que o rendimento de polpas advindas da polpação soda fica em torno de 40-50%. Marcondes (2019) observou em seus estudos, rendimentos de 43,2% que foram obtidos a partir de cozimento soda utilizando 23% de álcali ativo (AA), mesma carga alcalina utilizada nesse estudo.

Guigou et al. (2019) observaram rendimentos de polpação em torno de 47 a 50% para polpa soda. Almeida e Gomide (2012) conduziram diversas polpações utilizando aditivos que auxiliam o cozimento, todavia, a polpa soda utilizada como referência, possuía 49,5% de rendimento, resultado semelhante ao observado na Tabela 9.

Conforme observado, o rendimento da polpação soda obtido nesse estudo está de acordo com os relatos de diversos autores.

A viscosidade é uma medida indireta do grau de polimerização da celulose, onde menores viscosidades indicam maior degradação da polpa, por isso, torna-se importante a sua correlação com a produção de etanol. Guigou *et al.* (2019) verificaram que polpas soda apresentam

menores viscosidades e são melhores para produção de etanol devido a maior degradação da estrutura da celulose.

Silva Júnior (1997) encontrou valores de 47,0 cP de viscosidade para polpa não branqueada com kappa 18. Mazumder *et al.* (2000) estudaram o efeito do álcali em diversos processos de polpação e alcançaram viscosidade de 51,5 cP utilizando 17% de AA. Nesta pesquisa foram encontrados valores menores aos descritos por Mazumder *et al.* (2000), que pode ser justificado pela maior carga alcalina utilizada no processo. Dence e Reeve (1996) explicam que a viscosidade é frequentemente utilizada como parâmetro para monitorar a degradação da polpa celulósica durante seu processo de produção. Está diretamente relacionada com a carga alcalina, onde maiores cargas alcalinas produzem polpas com menores viscosidades.

Um parâmetro muito importante para definir a qualidade da polpa é o número kappa, que é definido por D'Almeida (1988) como um índice que traduz o grau de deslignificação da polpa. De maneira geral, quanto menor o kappa, melhor é a eficiência do processo de polpação. Como relatado anteriormente, o conteúdo de lignina é prejudicial para o processo de produção de etanol, sendo assim, é de grande importância a análise do número kappa após a polpação.

Almeida e Gomide (2012) relataram número kappa de 18,1 para polpa soda obtida a partir de um processo utilizando 24% de AA, resultado melhor do que o observado na Tabela 9, entretanto, é válido salientar que os autores utilizaram maior carga alcalina no processo.

Em estudos, Gomide (1979) encontrou número kappa de 24,2 utilizando *Eucalyptus urophylla* em uma polpação soda com 20% de AA. Comparando com o valor encontrado nessa pesquisa, percebe-se que o menor kappa é decorrente da maior carga alcalina utilizada. Já Jerônimo, Foelkel e Frizzo (2000) encontraram número kappa de 15,3 em uma polpa proveniente de um processo soda utilizando 21% de AA e 0,1% de antraquinona, resultado muito inferior ao encontrado na Tabela 9, mas que pode ser explicado pelo uso da antraquinona pelos autores.

A holocelulose é um termo para designar toda a fração de carboidratos presentes na polpa. Como o objetivo de uma polpação é a remoção da lignina, espera-se que o produto resultante desse processo contenha alto teor de carboidratos. É sabido que o conteúdo de lignina na polpa é prejudicial para a produção de etanol, portanto, a análise de holocelulose possibilita monitorar os carboidratos da polpa após cozimento.

Na Tabela 9 pode-se observar que o teor de holocelulose encontrado nessa pesquisa foi de 98,9%. Resultados de trabalhos conduzidos por Caraschi *et al.* (2007) demonstraram que

polpas obtidas a partir de polpação soda com 20% de AA podem alcançar teores de holocelulose de até 99,4%, valores similares aos observados na Tabela 9.

A polpa soda resultante também foi submetida à algumas análises para determinar sua composição. A massa total após polpação foi de 170,4 g. O teor de lignina foi determinado pelo Método Klason (ANEXO A), e após esse procedimento, a solução resultante foi submetida à análise CLAE para determinação dos carboidratos. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição da polpa soda.

	Repetição			Média (%)	Desvio padrão
	1	2	3		
Glicose (%)	87,5	86,4	87,6	87,2	0,6658
Xilose (%)	2,9	2,9	3,0	2,9	0,0577
Lignina (%)	2,0	1,9	1,7	1,9	0,1528

Fonte: Autoria Própria.

Analizando as Tabelas 7 e 10 é possível avaliar que o teor de glicose antes do processo de polpação representava 48,5% e logo após o tratamento alcalino, passou a representar 87,2% da polpa, indicando que a glicose foi preservada no processo e o objetivo de remoção de lignina foi alcançado. A polpa resultante é composta, basicamente de celulose, xilana e lignina. A glicose encontrada na Tabela 10 corresponde ao teor de celulose, e a xilose corresponde ao teor de xilana. Pode-se observar que a Tabela 10 apresenta os resultados após auto-hidrólise e polpação soda, que são efetuados para remoção de xilose e lignina, respectivamente, o que resulta em alta concentração de glicose. Estudos conduzidos por Cebreiros, Ferrari e Lareo (2018) revelaram que após a adição de um pré-tratamento alcalino, a massa resultante do processo diminui devido a remoção de lignina e hemiceluloses, o que faz com que a concentração de glicose seja maior. Os autores observaram teor de glicose de 44% antes do pré-tratamento alcalino e 59% logo após o procedimento.

Já o teor de xilose representava 10,5% dos cavacos pré-tratados e após polpação soda, representava 2,9% da polpa. Tratamentos alcalinos, como a polpação, são utilizados para remoção da lignina dos cavacos, entretanto, não são totalmente seletivos para lignina, sendo capazes de solubilizar outros componentes lignocelulósicos, como as hemiceluloses.

Os resultados encontrados nesse estudo estão de acordo com os relatos de Guigou *et al.* (2019), que afirmam que a incorporação de um tratamento alcalino logo após auto-hidrólise resulta em um decréscimo no teor de hemiceluloses. Gomide e Gomes (2015) também

argumentam que comparada a celulose, as hemiceluloses possuem cadeia menor e por consequência são facilmente retiradas da polpa durante a polpação.

De acordo com os resultados obtidos nas Tabelas 7 e 10, é possível verificar que o teor de lignina antes do processo de polpação soda era de 31,4% em 347,8 g de cavacos, e após o processo alcalino o conteúdo de lignina passou a representar 1,9% em aproximadamente 170,4 g de polpa, o que corresponde a uma eficiência de 97% na remoção de lignina.

Os resultados encontrados nesse estudo estão de acordo com as observações feitas por Guigou *et al.* (2019), que alcançaram 99% de eficiência na remoção de lignina durante diferentes pré-tratamentos alcalinos utilizando madeira de eucalipto, e observaram que a polpação soda apresentou melhores rendimentos para a produção de álcool.

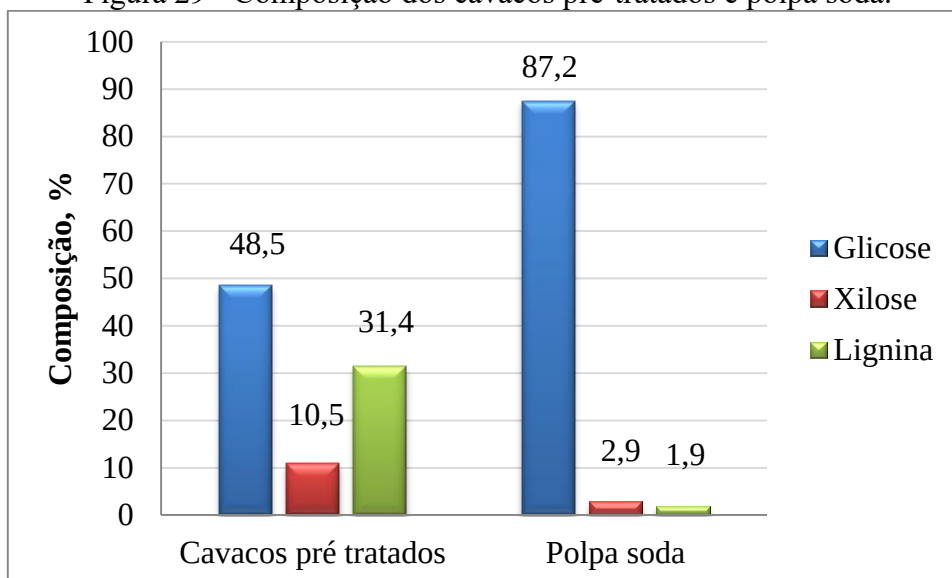
Normalmente, o licor negro resultante do processo de polpação é evaporado para concentração de sólidos e queimado na caldeira de recuperação gerando energia para toda a fábrica de celulose. Entretanto, como observado por Mendes *et al.*, (2021), a lignina gerada no licor da polpação soda não possui sulfetos, o que a caracteriza como uma lignina de alta pureza, que pode ser utilizada para agregar valor ao processo. Parte da lignina pode ser queimada para geração de energia e parte pode ser utilizada em diversos nichos de mercado.

Para a polpação soda foram utilizados 347,8 g de cavacos pré-tratados. Considerando que a quantidade de lignina nos cavacos pré-tratados era de 109,2 g e a remoção de lignina foi de 97% durante o tratamento alcalino, obteve-se aproximadamente 105,9 g de lignina solubilizada no licor, que pode ser projetado para 30,45 g de lignina em 100 g de cavacos e 304,5 kg de lignina para 1 tonelada de madeira. De acordo com Sigma-Aldrich (2019), o valor de 1 kg de lignina de alta pureza custa US\$ 513,00 rendendo US\$ 156.208,50 por tonelada de madeira, utilizando esse processo.

Por fim, os resultados dessa pesquisa demonstram que a carga alcalina utilizada no processo foi suficiente para remover grande parte da lignina da polpa, e que a polpação soda possibilita agregar valor ao processo de produção de etanol a partir da geração da lignina livre de sulfeto.

A Figura 29 apresenta uma comparação entre a composição dos cavacos pré-tratados e da polpa soda.

Figura 29 - Composição dos cavacos pré-tratados e polpa soda.



Fonte: Autoria Própria.

Pela Figura 29 é possível avaliar que o maior teor de glicose foi encontrado na polpa soda. Resultado que era esperado, visto que os processos de pré-tratamento e polpação soda removeram parte das hemiceluloses e lignina respectivamente. A polpação química é baseada no princípio de que a lignina pode ser degradada utilizando reagentes químicos apropriados que permitam a separação das fibras sem destruir totalmente a celulose ou a forma das fibras, entretanto esse processo não é completamente seletivo para a remoção da lignina e durante o processo, grande parte das hemiceluloses e pequena parte da celulose é dissolvida. A polpa obtida após o processo alcalino é composta majoritariamente por celulose, com baixo teor de xilana e lignina, indicando que o processo foi eficiente, conforme Figura 29.

Kim, Lee e Kim (2015) concluíram que altos teores de lignina da polpa inibem a fermentação da glicose, resultando em decréscimo no rendimento de produção de etanol. Altos teores de xilose também são prejudiciais para a produção de etanol, visto que o *Saccharomyces cerevisiae* não fermenta pentoses. Romaní *et al.* (2016) ressaltam a importância da seleção de pré-tratamentos adequados que permitam um fracionamento eficaz da biomassa para utilização eficiente de seus componentes na produção de etanol.

Em suma, ao observar a Figura 29, pode-se notar que o objetivo principal da polpação soda foi atingido e que os teores de xilose e lignina foram reduzidos após a aliança entre auto-hidrólise e polpação soda.

5.2.4 Hidrólise Ácida – Polpa soda

A conversão da celulose em glicose é uma etapa fundamental para a produção de etanol. Optou-se pela hidrólise ácida, pois apresenta inúmeras vantagens sobre a hidrólise enzimática, como por exemplo, menor custo de reagente. A hidrólise ácida foi realizada em duas etapas, uma concentrada e uma diluída, em diferentes tempos de reação visando a fragmentação da celulose em glicose (Figura 20). Após procedimento foram geradas duas fases, uma sólida, denominada resíduo e uma líquida denominada hidrolisado, que foi neutralizada com NaOH até pH 4,6. Após, o hidrolisado foi submetido à análise CLAE para quantificação de seus componentes. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Composição do hidrolisado (Polpa soda).

	Hidrólise ácida			
	1:00/3:00	1:00/5:00	2:00/3:00	2:00/5:00
Glicose (g/L)	12,61 a*	13,33 ab	13,70 b	16,74 c
Xilose (g/L)	1,14 ab	0,67 a	1,37 ab	1,77 b
HMF (mg/L)	3,73 a	11,63 b	7,46 c	18,68 d
Furfural (mg/L)	-	12,91 a	4,67 b	9,17 c

Fonte: Autoria Própria.

* Médias seguidas por mesmas letras não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey a 5% de significância.

Com base na Tabela 11, maiores concentrações de glicose foram observadas nos maiores tempos de reação. O aumento do tempo de hidrólise ácida concentrada de 1 hora para 2 horas possibilitou uma maior conversão de celulose em glicose, conforme teste Tukey aplicado em 5% de significância. Os resultados encontrados estão de acordo com os relatos de Yoon, Han e Shin (2014), que explicam que a maior conversão de celulose em glicose se deve ao fato de que a celulose é composta por regiões cristalinas e amorfas, sendo que a penetração do ácido em regiões cristalinas só é possível em condições mais agressivas, como o maior tempo de reação. Os autores observaram que durante a fase de ácido concentrado, ocorre maior fragmentação da celulose em glicose do que na fase de ácido diluído.

Para a concentração de glicose com aumento do tempo da hidrólise ácida diluída, o teste Tukey não acusou diferença significativa entre as amostras de 1:00/3:00 e 1:00/5:00, indicando que o aumento do tempo não representou ganho na hidrólise ácida. Já em relação as amostras de 2:00/3:00 e 2:00/5:00, o teste Tukey acusou diferença significativa. Pela Tabela 11 verifica-se que foi encontrada uma maior concentração de glicose para a amostra de 2:00/5:00 indicando que o maior tempo na hidrólise ácida diluída favoreceu a fragmentação da celulose em glicose, que se reflete em um maior rendimento do processo.

Estudos conduzidos por Yoon, Han e Shin (2014) demonstraram que durante a fase de hidrólise ácida diluída, ainda há conversão de celulose em glicose, porém em menor quantidade, fato que pode ser confirmado analisando a Tabela 11. Os autores ainda salientam que os monômeros de glicose são instáveis em altas temperaturas e maiores tempos.

Em estudos, Domínguez *et al.* (2017) encontram uma concentração de 27,5 g/L de glicose a partir de 100 g de *Paulownia tomentosa*, utilizando hidrólise enzimática. Em contrapartida, Dong *et al.* (2018) estudaram o efeito de um processo simultâneo de sacarificação e fermentação da glicose em etanol utilizando 500 g de cavacos pré-tratados de Pinheiro Monterey, e observaram uma concentração de 50 g/L de glicose ao final da sacarificação. Por sua vez, Romaní *et al.* (2016) utilizaram 100 g de *Eucalyptus globulus* e alcançaram 45 g/L de glicose após pré-tratamento de glycerol-organosolv seguido de hidrólise enzimática. Já Bondancia *et al.* (2017) utilizaram 170 g de polpa de eucalipto branqueada e alcançaram concentrações de glicose de 45 a 125 g/L com hidrólise enzimática. Valores muito superiores aos encontrados nessa pesquisa, o que indica que o processo necessita de otimizações.

Observa-se na Tabela 11 que após a hidrólise ácida ainda há concentração de xilose no hidrolisado, indicando que o processo de pré-tratamento não foi eficiente na eliminação das hemiceluloses. Esperava-se que o teor de xilose no hidrolisado fosse mínimo, visto que essa hemicelulose deveria ser removida na etapa do pré-tratamento.

No hidrolisado também foram observados furfural e HMF, que são formados a partir da decomposição de xilose e glicose em meio ácido, respectivamente, e de acordo com Yamakawa *et al.* (2022) mesmo em baixas concentrações, prejudicam a fermentação da glicose. Yoon, Han e Shin (2014) estudaram o processo de hidrólise ácida concentrada e diluída utilizando ácido sulfúrico 72%; assim como no presente estudo; e observaram que praticamente toda celulose foi convertida em glicose, entretanto, a glicose não era estável em meio ácido e degradava para ácido levulínico e ácido fórmico via HMF. No presente estudo foi observado maiores concentrações de inibidores de fermentação com o aumento do tempo da hidrólise ácida concentrada; de acordo com o teste Tukey a um nível de 5% de significância; indicando que a glicose formada nessa etapa se degradou em HMF. Esse resultado está em conformidade com os estudos de Yoon, Han e Shin (2014) que observaram maiores teores de inibidores nos maiores tempos de hidrólise ácida concentrada.

O aumento do tempo da segunda etapa de hidrólise ácida também ocasionou maior formação de furfural e HMF, resultados que estão de acordo com os relatos de Yoon, Han e Shin (2014) que observaram que durante a fase de ácido diluído há uma pequena conversão da celulose em glicose e há maior formação de inibidores de fermentação. Os mesmos autores

ressaltam que o HMF é um inibidor derivado da glicose, e que pode gerar ácido levulínico e ácido fórmico. Na fase diluída, a maior parte da celulose se encontra clivada, portanto, a glicose se degrada em inibidores.

De acordo com Gurgel *et al.* (2012), fermentações realizadas na presença de furfural, HMF e ácido acético apresentam decréscimo no rendimento. Analisando a Tabela 11 é possível verificar que tais inibidores foram formados na hidrólise ácida. A alta presença de furfural indica que o processo de pré-tratamento não foi eficiente na remoção de hemiceluloses, visto que permaneceram no processo. Já a alta presença de HMF no maior tempo de hidrólise ácida diluída pode ser explicada pela degradação da glicose em maiores tempos de reação. Para Guigou *et al.* (2019), a remoção do conteúdo de xilose afeta diretamente a produção de etanol, pois essa hemicelulose é responsável pela formação de inibidores de fermentação.

O resíduo gerado após o procedimento de hidrólise ácida foi analisado pelo Método Klason (ANEXO A) para determinação do teor de lignina. Através da análise CLAE, o teor de glicose foi determinado, e utilizando a Equação 8 foi calculado o rendimento de hidrólise, que é a razão entre glicose obtida pela hidrólise ácida e a quantidade que teoricamente seria obtida pela quantidade de glicose da polpa soda, sem perdas no processo. A Tabela 12 apresenta os valores de rendimento para os processos de hidrólise ácida em cada tempo de reação utilizado, bem como a quantidade de lignina encontrada no resíduo.

Tabela 12 - Rendimento da hidrólise ácida (Polpa soda).

	Hidrólise ácida			
	1:00/3:00	1:00/5:00	2:00/3:00	2:00/5:00
Rendimento de hidrólise (%)	29,28	30,47	31,31	38,26
Lignina no resíduo (%)	0,23	0,11	0,24	0,32

Fonte: Autoria Própria.

De acordo com a Tabela 12, foi observado melhores rendimentos de hidrólise nos maiores tempos de reação, o que pode ser confirmado pelo teor de glicose na polpa, disponível na Tabela 11. Os maiores tempos de hidrólise ácida na amostra de 2:00/5:00 possibilitaram melhor conversão da celulose em unidades de glicose, comparado com as demais amostras. Entretanto, mesmo o maior valor de rendimento foi abaixo do esperado. Possíveis explicações para esse fato são de que a quantidade de ácido utilizado não foi suficiente, os tempos utilizados não foram adequados ou a temperatura foi inferior ao necessário para uma boa conversão de glicose, visto que ao final do processo foi gerada uma grande quantidade de resíduo composto basicamente por carboidratos.

Jesus *et al.* (2017) realizaram hidrólise enzimática em resíduos de podas de videira e alcançaram altos rendimentos de hidrólise, que variaram de 73% à 99% de acordo com a enzima utilizada. Bondancia *et al.* (2017) também estudaram a hidrólise enzimática em polpa de celulose de eucalipto e verificaram conversões de celulose de 35 a 96% após a hidrólise. Por sua vez, Silva-Fernandes *et al.* (2015) utilizaram resíduos de eucalipto para fracionamento e recuperação máxima de açúcar com hidrólise enzimática e alcançaram um rendimento de 57,3% na conversão da celulose em glicose. Resultados que foram superiores aos observados nessa pesquisa, que pode ser explicado pelo fato da utilização de hidrólise ácida, bem como a presença de inibidores. Ogata (2013) afirma que o rendimento máximo de hidrólise ácida da celulose está entre 50% e 60% em condições ideais. Mesmo a hidrólise ácida realizada no tempo de 2:00/5:00 apresenta rendimento inferior ao descrito por Ogata (2013), o que indica que esse processo pode ser melhorado.

Analisando a Tabela 12 verifica-se que em maiores tempos de hidrólise ácida, maior é o teor de lignina no resíduo, o que pode ser explicado pelos maiores teores de glicose nos hidrolisados, como mostra a Tabela 11. O maior teor de lignina no resíduo foi observado na hidrólise ácida de 2:00/5:00 que corresponde a hidrólise com o maior teor de glicose, indicando maior conversão de celulose em glicose. A análise da lignina Klason presente no resíduo mostrou que grande parte pode ser formada por compostos que não foram convertidos em glicose, como a celulose e hemiceluloses, ou até mesmo o sulfato proveniente do ácido sulfúrico utilizado no processo. A Figura 30 apresenta o resíduo gerado em uma das amostras.

Figura 30 - Resíduo após secagem.



Fonte: Autoria Própria.

Durante a hidrólise ácida, o ácido sulfúrico reage com a celulose, e além de produzir glicose, produz resíduos de glicose desidratada que formam um resíduo negro. O resíduo é constituído de glicose e sulfato proveniente da reação do ácido sulfúrico com a celulose (DENCE; REEVE, 1996). Esse resíduo corresponde a perda de rendimento de transformação de celulose em glicose.

O baixo teor de lignina no resíduo gerado e o baixo rendimento de hidrólise confirmam a necessidade de um estudo aprofundado sobre essa etapa visando maiores rendimentos de processo. Gurgel (2010) afirma que a cinética da reação ácida pode ser influenciada tanto pelo meio ácido aplicado no processo quanto pelas características da celulose. O mesmo autor argumenta que as variáveis a serem consideradas quanto ao meio hidrolisante são: tipo de ácido, concentração do ácido, temperatura e pressão. Já em relação a celulose, alguns fatores importantes são: regiões amorfas e cristalinas e acessibilidade da celulose.

De uma maneira geral, altos rendimentos de hidrólise da celulose não são simplesmente alcançados pela remoção de lignina e hemiceluloses da matéria-prima lignocelulósica. A grande dificuldade durante esse processo é a presença de regiões amorfas e cristalinas, sendo a região amorfa rapidamente hidrolisada à glicose enquanto que a parte cristalina é convertida em monômeros lentamente, sendo assim, é necessário um processo que rompa a celulose nas duas regiões (NEUREITER *et al.*, 2002).

5.2.5 Fermentação – Polpa soda

Uma vez obtidos os açúcares pela quebra da celulose durante a hidrólise, segue-se a etapa de fermentação, exatamente como no processo convencional. Todas as amostras foram fermentadas utilizando *Saccharomyces cerevisiae*. A reação ocorreu em banho-maria com temperatura de 30°C por 24 horas. A Tabela 13 apresenta a composição do filtrado após a fermentação.

Tabela 13 - Composição do filtrado (Polpa soda).

	Fermentação			
	1:00/3:00	1:00/5:00	2:00/3:00	2:00/5:00
Glicose (g/L)	0,04 a*	0,03 a	0,02 a	-
Xilose (g/L)	0,52 a	0,51a	0,58 a	0,08 b
Ácido acético(g/L)	0,25 ab	0,35 a	0,21 b	0,19 b
Etanol (g/L)	3,89 a	3,12 b	5,10 c	5,24 d

Fonte: Autoria Própria.

* Médias seguidas por mesmas letras não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey a 5% de significância.

Analisando a Tabela 13 é possível verificar todas as amostras, com exceção da amostra com tempo de hidrólise de 2:00/5:00, apresentaram glicose na composição do filtrado, o que poderia indicar a falta de eficácia desse tratamento, entretanto, de acordo com análise estatística, os resultados de todas as amostras não diferem estatisticamente entre si.

Também foi observada a presença de xilose no filtrado para todas as amostras estudadas, o que confirma que o pré-tratamento não foi eficiente na remoção das hemiceluloses, sugerindo sua degradação em ácido acético. A menor concentração desse inibidor foi observada na amostra em que foi realizada a hidrólise ácida de 2:00/5:00, e que de acordo com o teste Tukey, foi a única amostra que mostrou diferença estatística das demais. Além disso, essa mesma amostra apresentou maior concentração de etanol, que será discutido adiante.

De acordo com a Tabela 13, todas as amostras apresentaram ácido acético no filtrado, que é um inibidor gerado a partir das hemiceluloses. É bem elucidado na literatura que dependendo dos processos de pré-tratamento e hidrólise, os filtrados resultantes podem apresentar substâncias inibidoras de fermentação, como ácido acético, furfural e HMF (YAMAKAWA *et al.*, 2022).

Carioca Almeida e Seidl (2010), ressaltam que para evitar a influência negativa do ácido acético, é necessário remover as hemiceluloses em um processo de pré-tratamento, evitando assim, a formação de inibidores de fermentação.

Segundo teste Tukey à 5% de significância, a concentração de etanol obtida por cada amostra difere estatisticamente, sendo a amostra proveniente da hidrólise de 2:00/5:00, a amostra com maior concentração de etanol, com 5,24 g/L, que foram obtidos a partir de 16,74 g/L de glicose, conforme Tabelas 11 e 13.

Bondancia *et al.* (2017) utilizaram 170 g de polpa de eucalipto branqueada e alcançaram 125 g/L de glicose a partir de hidrólise de enzimática, o que gerou 62,1 g/L de etanol. No presente trabalho foi utilizada 50 g de polpa não branqueada de eucalipto que produziram 16,74 g/L de glicose a partir da hidrólise ácida, resultando em 5,24 g/L de etanol. Para fins de comparação, pode-se projetar a produção dos autores Bondancia *et al.* (2017) para 50 g de polpa, assim, seria encontrada uma produção de 18,26 g/L de etanol, resultado que é superior aos valores encontrados na presente pesquisa, conforme Tabela 13.

Lan *et al.* (2013) partiram de 2 kg de Pinho Lodgepole e encontraram concentrações de etanol superiores a 40 g/L utilizando pré-tratamento sulfito seguido de sacarificação enzimática e fermentação. Na presente pesquisa foram utilizadas 50 g de polpa para hidrólise, o que representa aproximadamente 118 g de cavacos. Convertendo a produção dos autores Lan *et al.*

(2013) para 118 g, foi encontrado um valor de 2,36 g/L de etanol, valor que é inferior aos valores encontradas nessa pesquisa, como pode ser verificado na Tabela 13. Entretanto, os autores citados não utilizaram nenhum tratamento alcalino para remoção da lignina. Sabe-se que a lignina é um dos compostos que podem diminuir a eficiência de fermentação de glicose, reduzindo a geração de etanol.

Guigou *et al.* (2019) verificaram a combinação de auto-hidrólise com refino e com pré-tratamentos alcalinos e encontraram uma concentração de 9 g/L de etanol somente com auto-hidrólise e 14 g/L de etanol com o acréscimo do refino no processo. Os autores também relataram que a combinação entre auto-hidrólise e pré-tratamentos alcalinos (soda ou kraft) permitiram uma melhora significativa no desempenho do processo, e a concentração de etanol encontrada foi de 58 g/L para polpação soda.

Domínguez *et al.* (2017) estudaram a produção de etanol e recuperação de hemiceluloses durante a auto-hidrólise seguida pela sacarificação simultânea com fermentação e alcançaram 27,5 g/L de concentração de etanol a partir de 100 g de *Paulownia tomentosa*, porém não consideraram um resultado competitivo. Os autores afirmam que para alcançar um processo com boa relação custo-benefício é necessário atingir uma concentração de etanol superior a 40 g/L. Resultados parecidos foram observado por Romaní *et al.* (2016), que estudaram a ação de pré-sacarificação e sacarificação simultânea com fermentação e encontraram concentração de 23 g/L de etanol partindo de 100 g de *Eucalyptus globulus*, que não foi considerada competitiva para alcançar um processo viável economicamente.

Ao analisar a literatura exposta, é possível verificar que a concentração de etanol obtida em todas as amostras foi inferior aos resultados reportados por diversos autores. Fica clara a necessidade de otimizar os processos para obtenção de melhores resultados, e também combinar o processo de obtenção de etanol com a produção de subprodutos valiosos como o furfural e a lignina livre de sulfeto, para agregar valor ao processo e torná-lo economicamente viável.

Mesmo com a presença de furfural e HMF, verifica-se que a maior concentração de etanol foi observada na amostra com os maiores tempos de hidrólise, resultado que era esperado visto que essa amostra apresentou maior teor de glicose após a hidrólise ácida, conforme Tabela 11. Também verifica-se na Tabela 12 que a hidrólise ácida de 2:00/5:00 apresentou maior rendimento, o que indica melhor conversão de celulose em glicose comparada às outras amostras.

As amostras de 1:00/3:00 e 1:00/5:00 passaram pelo processo de hidrólise de 1 hora em ácido concentrado. Percebe-se pela Tabela 13 que essas amostras apresentaram as menores concentrações de etanol e maiores concentrações de ácido acético, indicando que o tratamento

de ácido concentrado em 1 hora foi inferior ao tratamento de ácido concentrado de 2 horas. Portanto, pode-se afirmar que o tempo de hidrólise ácida concentrada de 1 hora não foi suficiente para a fragmentação da celulose.

Ainda analisando as Tabela 12 e 13, o tratamento de ácido concentrado de 2 horas apresentou melhores resultados de rendimento de hidrólise, concentração de etanol e menor presença de ácido acético. Pode-se inferir que o tempo de hidrólise em ácido concentrado é mais significativo do que o tempo de hidrólise em ácido diluído. Yoon, Han e Shin (2014) realizaram a hidrólise ácida em duas etapas, sendo a primeira uma hidrólise ácida concentrada e a segunda, uma hidrólise diluída. Os autores constataram que a hidrólise ácida concentrada é a responsável pela maior fragmentação da celulose, sendo a hidrólise diluída, uma etapa em que ocorre a degradação de parte glicose e sua conversão em ácido levulínico e ácido fórmico via HMF.

O cálculo do rendimento global foi realizado de acordo com a Equação 12, considerando o volume de etanol produzido após a fermentação e o volume de etanol teórico a partir do teor de glicose presente nos cavacos considerando que o processo não teria perdas. A partir dos resultados da concentração de etanol nas amostras, foi calculado o volume de etanol em 100 g de cavacos que foram extrapolados para 1 tonelada a fim de comparar os resultados com a literatura.

A Tabela 14 apresenta o rendimento de fermentação, o rendimento global do processo, volume de etanol produzido para 100 g de cavacos e o volume de etanol produzido por tonelada de madeira.

Tabela 14 – Rendimentos (Polpa soda).

	Tempos de hidrólise			
	1:00/3:00	1:00/5:00	2:00/3:00	2:00/5:00
Rendimento global (%)	12,04	9,66	15,81	16,22
Rendimento de fermentação (%)	56,34	43,41	69,03	58,05
Volume de etanol produzido para 100g de cavacos (mL)	3,78	3,03	4,96	5,09
Volume de etanol produzido por tonelada de madeira (L)	37,83	30,33	49,59	50,95

Fonte: Autoria Própria.

De acordo com a Tabela 14 o melhor rendimento global foi alcançado na amostra com tempo de hidrólise de 2:00/5:00. Os resultados sugerem que o aumento do tempo de hidrólise na fase de ácido concentrado possibilita maior conversão de celulose em glicose, que se reflete em maiores rendimentos globais. Cebreiros Ferrari e Lareo (2018) encontraram rendimento global de 10,6% para *Eucalyptus grandis* após auto-hidrólise, pré-tratamento alcalino e

hidrólise enzimática, similar aos resultados encontrados no presente estudo. Guigou *et al.* (2019) observaram rendimento global de 61% utilizando pré-tratamento de auto-hidrólise seguida de polpação soda ou kraft e hidrólise enzimática, resultados que são superiores aos observados na Tabela 14.

O melhor rendimento de fermentação foi observado na amostra com tempo de hidrólise de 2:00/3:00. Embora a amostra de 2:00/5:00 tenha se destacado no rendimento global, o rendimento de fermentação foi de 58,05%. Uma possível explicação para esse resultado é a presença de furfural e HMF como pode ser verificado na Tabela 11. A amostra proveniente do processo de hidrólise de 1:00/5:00 apresentou menor rendimento global e rendimento de fermentação. Recorrendo as Tabelas 11 e 13 é possível verificar que essa amostra apresentou os maiores índices de furfural e ácido acético, que podem ter prejudicado o processo fermentativo. Dong *et al.* (2018) atribuíram a baixa conversão de glicose em etanol aos inibidores encontrados nas amostras. Os autores consideram o furfural como o principal inibidor de fermentação. A partir dos resultados apresentados na Tabela 14 pode-se inferir que o aumento do tempo de hidrólise ácida diluída acarretou maior formação de inibidores que prejudicaram a fermentação, assim como verificado por Yoon, Han e Shin (2014).

Verifica-se na Tabela 14 que o maior volume de etanol por tonelada de madeira foi observada na amostra de 2:00/5:00 de hidrólise ácida, que foi a amostra destaque, pois apresentou os melhores resultados nos parâmetros analisados, com exceção do rendimento de fermentação. A amostra apresentou 50,95 L de etanol para 1 tonelada de madeira, resultados que foram inferiores aos descritos por Guigou *et al.* (2019) que alcançaram 250 L por tonelada de serragem de eucalipto, e Lan *et al.* (2013) que produziram 287 L de etanol com baixíssimo teor de inibidores de fermentação.

Por fim, a baixa produção de etanol por tonelada de madeira pode ser explicada pelos baixos rendimentos encontrados nas etapas de produção de etanol, bem como a presença de inibidores de fermentação.

5.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA POLPAÇÃO KRAFT - PARTE 2

5.3.1 Polpação kraft

O processo de polpação kraft foi inserido nesse trabalho com o objetivo de analisar a produção de etanol a partir de uma polpa kraft simulando condições industriais para a produção de papel. A polpa resultante apresentou pH de $13,4 \pm 0,0511$ e residual de $7,1 \pm 0,1732$ g/L de NaOH, sendo submetida às análises de rendimento depurado, viscosidade, kappa e

holocelulose. Não houve rejeito nos cozimentos. Os resultados da polpação kraft estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados da polpação kraft.

Parâmetros de qualidade	Média
Rendimento depurado (%)	52,5
Viscosidade (cP)	50,2
Kappa	16,0
Holocelulose (%)	99,4

Fonte: Autoria Própria.

É sabido que processos alcalinos de polpação, resultam em alguma degradação dos carboidratos (JARDIM *et al.*, 2022). O rendimento da polpação é um fator de grande interesse econômico na produção de etanol, tendo em vista que quanto maior o rendimento, menores são as perdas do processo.

O rendimento médio da polpação kraft com 21% de álcali ativo como NaOH foi de 52,5%. Os resultados encontrados nesse estudo estão de acordo com Favaro (2015), que encontrou um rendimento depurado de 55% para polpa kraft de *Eucalyptus urograndis* com kappa 15. Rodrigues *et al.* (2022) reportaram rendimento de 51,5% para polpa kraft de *Eucalyptus urograndis*, resultado similar a Jardim *et al.* (2022), que encontraram rendimento depurado de 52,0 % para a polpa kraft de eucalipto com 20% de AA. A partir dos resultados apresentados é possível avaliar que o rendimento encontrado na Tabela 15 está de acordo com os relatos de vários autores. Também foi possível verificar que o álcali ativo de 21% se mostrou eficiente, pois não foram observados resíduos no processo de polpação.

Ao comparar os resultados da Tabela 9 com a Tabela 15 podemos analisar que o rendimento depurado para a polpa kraft foi maior do que para a polpa soda. Esse resultado era esperado, visto que o cozimento kraft utiliza sulfeto no licor de cozimento, que segundo D’Almeida (1988) aumenta a seletividade da polpação, produzindo polpas com maior preservação de carboidratos.

A viscosidade é uma propriedade que está relacionada ao grau de polimerização da celulose após a polpação (D’ALMEIDA, 1988), sendo muito importante na produção de etanol, pois é um indicativo da preservação dos carboidratos. Já o número kappa é descrito por Jerônimo, Foelkel e Frizzo (2000) como um fator fundamental para determinação do grau de deslignificação da polpa. Assim, quanto menor o kappa, maior a eficiência do processo de polpação.

Nesse estudo, a polpa kraft resultante apresentou viscosidade de 50,2 cP e kappa 16. Esses valores são próximos aos encontrados por Morais *et al.* (2017) que observaram viscosidade de 50,4 cP para polpas kraft com kappa 15,9, e superiores aos descritos por Gouveia *et al.* (2009), que alcançaram viscosidades de 26 a 41 cP para polpas kraft com números kappas entre 15,2 e 17,5. Por fim, nota-se que esses dois parâmetros se encontram em conformidade com a literatura.

Quanto ao teor de holocelulose, verifica-se que está de acordo com os resultados observados por Caraschi *et al.* (2007) que encontraram teor de holocelulose de 98,9% para polpa kraft de eucalipto.

A polpa kraft resultante foi submetida à algumas análises para determinar sua composição. A massa total após polpação foi de 210 g a.s. O teor de lignina foi determinado pelo Método Klason (ANEXO A), e o teor de glicose e xilose foi determinado pela análise CLAE. A Tabela 16 a seguir apresenta os resultados obtidos.

Tabela 16 – Composição da polpa kraft.

	Repetição			Média (%)	Desvio padrão
	1	2	3		
Glicose (%)	83,3	82,5	82,1	82,6	0,6110
Xilose (%)	9,5	10,9	10,6	10,3	0,7371
Lignina (%)	0,6	0,5	0,5	0,5	0,0577

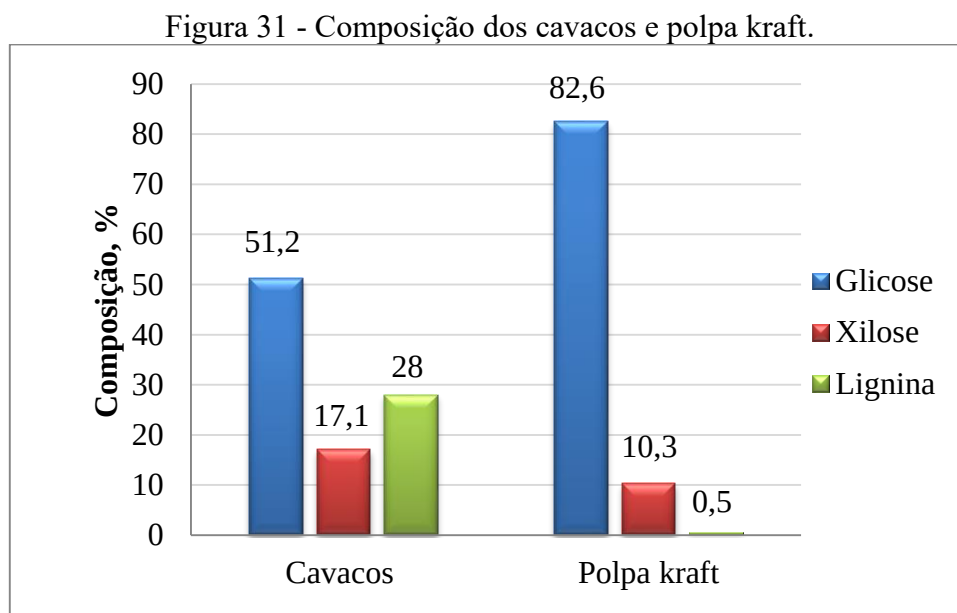
Fonte: Autoria Própria.

Favaro (2015), estudando diversas variáveis do cozimento kraft em *Eucalyptus urograndis* encontrou uma composição de 82,2% de glicose, 14,2% de xilose e 0,65% de lignina para polpas com kappa 15, resultados muito semelhante aos observados na Tabela 16. Já Maranesi (2010) encontrou teores de glicose e xilose de 83,5% e 12,3% respectivamente, para polpa kraft de *Eucalyptus grandis* com kappa 18, resultados que são superiores aos apresentados na Tabela 16, mas que podem ser explicados pelo menor kappa encontrado no presente estudo.

Comparando as Tabelas 10 e 16 podemos analisar que o teor de xilose para a polpa kraft foi maior do que da polpa soda. A diferença de concentração entre as duas polpas era esperada, tendo em vista que nessa etapa do trabalho não foi realizado o pré-tratamento. Como dito anteriormente, o objetivo do pré-tratamento é remover hemiceluloses dos cavacos, porém, optou-se por não utilizar o pré-tratamento para a obtenção de uma polpa kraft simulando condições industriais. Também verifica-se que a polpa kraft apresentou composição de glicose inferior a polpa soda, que pode ser explicado pelo fato da polpa kraft apresentar maior teor de xilose.

Em relação ao conteúdo de lignina, nota-se que foi menor para a polpa kraft, o que está de acordo com as observações de Rydholm (1965) que afirma que polpas advindas da polpação kraft apresentam melhor rendimento, deslignificação, branqueabilidade e resistência mecânica. Guigou et al. (2019) observou maior deslignificação na polpa kraft comparada a polpa soda, assim como no presente estudo, que pode ser verificado ao analisar as Tabelas 10 e 16. Jardim *et al.* (2022) analisou o conteúdo de lignina após polpação kraft e encontrou teor de 1,1% para polpa de eucalipto obtida em um cozimento kraft com 16% de álcali ativo à 160°C por 90 minutos, resultado superior ao observado na Tabela 16, mas que pode ser explicado pela menor carga alcalina utilizada pelos autores.

Apresenta-se na Figura 31 uma comparação entre a composição dos cavacos e da polpa kraft obtida após o cozimento.



Fonte: Autoria Própria.

Como a polpação kraft é projetada para promover a remoção de lignina e reter carboidratos, a lignina é mais afetada nesse processo, ainda assim, ocorre alguma remoção de polissacarídeos. Jardim *et al.* (2022) argumentam que durante a polpação kraft, as hemiceluloses são facilmente hidrolisadas e dissolvidas no licor negro devido ao menor peso molecular e estrutura química mais acessível, portanto, ao observar a Figura 31 verifica-se menor teor de xilose após a polpação. Nesse estudo foi encontrada uma remoção de 68,4% no conteúdo de xilose da polpa kraft, resultado de acordo com os relatos de Jardim *et al.* (2022) e que se mostra importante para o processo de produção de etanol, visto que a partir da xilose são formados inibidores de fermentação (YOON; HAN; SHIN, 2014).

A composição inicial de lignina no cavaco era de 28% em uma massa de 400 g a.s. conforme Tabela 5, e após o cozimento kraft, foi encontrada uma concentração de 0,5% de lignina em uma massa de 210 g a.s de polpa, o que representa 99% de remoção desse componente durante o processo de polpação kraft. Resultados iguais aos descritos por Guigou *et al.* (2019) e Favaro (2015) que alcançaram 99% de remoção do conteúdo de lignina em polpação kraft.

De acordo com os resultados apresentados a polpação kraft se mostrou mais seletiva pois apresentou maior remoção de lignina. Dessa maneira, pode-se afirmar que a polpação kraft se mostrou muito eficiente na remoção de lignina e a composição da polpa se encontra de acordo com a literatura. Mendieta *et al.* (2021) reforçam a necessidade de tratamentos alcalinos eficientes na remoção de lignina para a produção de etanol, pois altos teores de lignina afetam negativamente a hidrólise da celulose.

5.3.2 Hidrólise ácida – Polpa kraft

Para essa etapa foi realizada uma hidrólise ácida concentrada de 2 horas e uma hidrólise ácida diluída de 5 horas, que foram os melhores tempos obtidos para a polpa soda conforme Tabela 13. O hidrolisado teve seu pH ajustado para 4,6. Após, foi submetido a análise CLAE para verificação de sua composição. Os resultados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Composição do hidrolisado (Polpa kraft).

	Repetição			Média	Desvio padrão
	1	2	3		
Glicose (g/L)	10,48	8,29	8,22	8,99	1,2850
Xilose (g/L)	3,82	2,75	2,96	3,17	0,5669
HMF (mg/L)	72,79	51,27	55,95	60,00	11,3181
Furfural (mg/L)	56,75	61,36	60,64	59,58	2,4800

Fonte: Autoria Própria.

Ao analisar as Tabelas 11 e 17 é possível verificar que a concentração de glicose presente no hidrolisado da polpa kraft foi menor que a concentração observada no hidrolisado da polpa soda. Os resultados estão de acordo com o esperado, pois nessa etapa do trabalho não foi utilizado um pré-tratamento antes da polpação. Segundo Lira *et al.* (2013) a auto-hidrólise se torna eficiente devido ao rompimento das ligações do complexo lignina – carboidratos, clivando as ligações dos polissacarídeos e melhorando significativamente a acessibilidade da celulose.

Além disso, nessa etapa do estudo foi realizada a polpação kraft. Foi relatado por alguns autores que a acessibilidade da celulose é maior para polpas soda comparada a polpas kraft (GUIGOU *et al.*, 2019).

Segundo Rydholm (1965), a celulose e as hemiceluloses são instáveis em soluções alcalinas, e durante o cozimento alcalino ocorre a fragmentação das ligações glicosídicas, resultando na formação de compostos solúveis de baixo peso molecular.

Uma das características principais da polpação kraft é a utilização do sulfeto no licor de cozimento. Sua utilização possibilita maior preservação dos carboidratos comparado ao processo soda, o que somado ao fato da não utilização do pré-tratamento no processo, ocasionou decréscimo na concentração de glicose do hidrolisado da polpa kraft. Uma possível explicação seria a formação de dímeros ou trímeros que não são detectados pela análise CLAE ou ainda a formação de HMF que será discutida adiante.

De acordo com os resultados apresentados, é possível verificar que a junção entre pré-tratamento e polpação soda se mostra mais eficiente para o processo de produção de etanol do que a polpação kraft, uma vez que devido a maior agressividade do processo, foram observados maiores teores de glicose no hidrolisado da polpa soda.

Analisando as Tabelas 11 e 17, observa-se que a concentração de xilose para o hidrolisado da polpa kraft foi maior do que a concentração de xilose do hidrolisado da polpa soda, que pode ser explicado pelo fato de que não foi realizado um pré-tratamento de auto-hidrólise nos cavacos utilizados. Em estudos, Kim Lee e Kim (2015) observaram que a utilização de pré-tratamentos ácidos possibilita a fragmentação das hemiceluloses em seus monômeros constituintes, facilitando sua eliminação do processo. Chen e colaboradores (2022) confirmam que a auto-hidrólise possibilita remoção significativa de hemiceluloses, melhorando a acessibilidade da celulose. Pode-se afirmar, portanto, que a não utilização da auto-hidrólise junto da polpação kraft acarretou numa maior concentração de xilose no hidrolisado da polpa kraft.

Ainda analisando as Tabelas 11 e 17, verifica-se que a concentração de furfural foi maior para o hidrolisado advindo da polpação kraft, o que pode ser explicado pelo maior teor de xilose encontrado no hidrolisado dessa polpa. Segundo Gurgel e colaboradores (2012) os produtos resultantes da degradação das hemiceluloses e celulose, durante a reação de hidrólise ácida são o furfural e o HMF, que são formados a partir da degradação da xilose e glicose respectivamente. Os mesmos autores encontraram concentrações de furfural menores de 1 g/L para hidrolisados com 0,07% de H_2SO_4 à 190°C e afirmam que mesmo em quantidades pequenas, o furfural causa prejuízos para o processo fermentativo. Romaní *et al.* (2010) confirmam que a utilização de auto-hidrólise em temperaturas inferiores à 220°C possibilita

menor formação de produtos de degradação dos açúcares como ácido acético, furfural, HMF e ácidos fenólicos, fato que pode ser confirmado analisando as Tabelas 11 e 17, onde fica claro que para o hidrolisado advindo da polpa kraft (sem auto-hidrólise) foram observados maiores teores de inibidores.

Como pode ser verificado nas Tabelas 11 e 17, a concentração de HMF foi maior para o hidrolisado advindo da polpa kraft mesmo com menor teor de glicose. Uma possível explicação para esse fato é a grande quantidade de celulose de baixo peso molecular encontrado na polpa kraft devido a ausência da auto-hidrólise. Durante a auto-hidrólise, ocorre a remoção das hemiceluloses e também de celuloses de baixo peso molecular, cujo tamanho pequeno da molécula favorece a formação de HMF (LONGUE JÚNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015). Nessa etapa do estudo optou-se por não utilizar a auto-hidrólise para avaliar a produção de etanol proveniente de uma polpa kraft simulando as condições industriais, portanto, devido a esse fato, foi encontrado uma grande diferença no teor de inibidores de fermentação da glicose.

Utilizando a Equação 8 foi calculado o rendimento de hidrólise, que é a razão entre a glicose obtida na hidrólise ácida através da análise CLAE e a concentração de glicose na polpa kraft. A Tabela 18 apresenta os resultados.

Tabela 18 - Rendimento da hidrólise ácida (Polpa kraft).					
	Repetição			Média	Desvio padrão
	1	2	3		
Rendimento de hidrólise (%)	20,07	25,37	19,90	21,68	3,1101

Fonte: Autoria Própria.

Comparando as Tabelas 11 e 18 é possível observar que o rendimento de hidrólise da polpa kraft foi inferior ao da polpa soda. Resultado que era esperado, tendo em vista que os cavacos utilizadas na polpação kraft não foram pré-tratados com auto-hidrólise. Roviero *et al.* (2016) salienta que a produção de etanol celulósico depende da combinação entre pré-tratamento e hidrólise, que pode ser ácida ou enzimática, onde após esses procedimentos, as hexoses obtidas podem ser fermentadas à etanol.

A partir dos resultados pode se inferir que a ausência da auto-hidrólise e o uso da polpação kraft ocasionaram decréscimo no rendimento de hidrólise ácida, pois segundo Cebreiros, Ferrari e Lareo (2018), a utilização de pré-tratamentos melhora a acessibilidade da celulose durante a etapa de hidrólise. Domínguez e colaboradores (2017) estudaram o pré-tratamento de auto-

hidrólise e também observaram que a remoção de hemiceluloses dos cavacos foi eficiente para a maior acessibilidade da celulose resultante.

Paralelo a isso, a polpação kraft apresenta maior seletividade na deslignificação comparada a polpa soda, resultando em uma polpa menos degradada, o que pode ser afirmado pela maior viscosidade apresentada na Tabela 15. Assim, confirma-se a necessidade de um estudo mais aprofundado acerca da hidrólise ácida em polpas kraft para obtenção de melhores resultados, pois segundo Gurgel e colaboradores (2012) a cinética da reação ácida e o curso geral da degradação podem ser influenciados tanto pelo meio ácido aplicado quanto pelas características da celulose.

5.3.3 Fermentação – Polpa kraft

Após o processo de hidrólise ácida, as amostras foram fermentadas utilizando *Saccharomyces cerevisiae*. A reação ocorreu em banho-maria com temperatura de 30°C por 24 horas. A Tabela 19 apresenta a composição do filtrado após a fermentação.

Tabela 19 - Composição do filtrado (Polpa kraft).

	Repetição			Média	Desvio padrão
	1	2	3		
Glicose (g/L)	0,02	0,05	0,01	0,03	0,0208
Xilose (g/L)	1,22	1,69	1,28	1,40	0,2558
Ácido acético (g/L)	0,42	0,41	0,50	0,44	0,0493
Etanol (g/L)	1,31	1,48	0,87	1,22	0,3148

Fonte: Autoria Própria.

Verifica-se que a concentração de xilose observada no filtrado da polpação kraft é maior do que a concentração do processo soda. Uma possível explicação para esse resultado é a ausência do pré-tratamento. A literatura descreve diversas vantagens na utilização da auto-hidrólise para a produção de etanol como, por exemplo, o aumento da porosidade do material e a melhora significativa da eficiência da etapa posterior (hidrólise). Chirat, Lachenal e Sanglard (2015), submeteram cavacos de *Eucalyptus globulus* ao processo de auto-hidrólise antes do cozimento e observaram decréscimo no conteúdo de xilanas nos cavacos resultantes. Resultados semelhantes aos encontrados por Guigou *et al.* (2019) que também utilizaram auto-hidrólise para remoção de hemiceluloses e alcançaram 75% de remoção antes da polpação.

Analisando as concentrações de ácido acético das Tabelas 13 e 19 é possível avaliar o efeito negativo da retirada do pré-tratamento no processo de produção de etanol. A polpa

advinda da polpação kraft apresentou maiores teores de ácido acético. Segundo Romaní *et al.* (2016) o processo de pré-tratamento deve ser realizado com a mínima formação possível de produtos de degradação dos açúcares como ácido acético, furfural, HMF e ácidos fenólicos que agem como inibidores de fermentação, sendo o ácido acético vindo da desacetilação das hemiceluloses. Fato que pode ser comprovado analisando os teores de xilose de ambas as polpas. Nota-se que o filtrado da polpa kraft apresentou maiores concentrações de xilose e ácido acético do que o filtrado da polpa soda.

A concentração de etanol encontrada na polpa kraft foi inferior a encontrada na polpa soda, como pode ser verificado comparando as Tabelas 13 e 19. De acordo com a literatura, a auto-hidrólise usada antes da polpação influencia diretamente a estrutura do material e a produção de etanol (RUIZ *et al.*, 2013). Longue Junior e Colodette (2011) estudaram o impacto da auto-hidrólise na polpação kraft e observaram que após o cozimento kraft com cavacos pré-hidrolisados, a polpa apresentou teor de pentosanas 88% menor do que a polpa kraft advinda dos cavacos sem pré-tratamento, o que favorece a produção de etanol. Paralelo a isso, verifica-se nas Tabelas 13 e 19, que o filtrado da polpa kraft apresentou maiores concentrações de inibidores de fermentação, o que explica os valores mais baixos de etanol para a polpa kraft.

A média para a produção de etanol a partir da polpa kraft foi de 1,22 g/L de etanol a partir de 8,99 g/L de glicose, conforme Tabelas 17 e 19.

Sassner, Galbe e Zacchi (2006) obtiveram 32 g/L de concentração de etanol com 400 g de cavacos de uma espécie nativa *Salix sp* utilizando sacarificação e fermentação simultânea. Nesse estudo, foram utilizadas 50 g de polpa kraft para hidrólise ácida, que representa 95,23 g de cavacos. Convertendo os valores dos autores Sassner, Galbe e Zacchi (2006), foi verificada uma produção de 7,6 g/L de etanol, valor que é superior aos valores encontrados na Tabela 19.

Gomes *et al.* (2021) utilizaram 100 g de resíduo de *Eucalyptus globulus* e obtiveram 38 g/L de etanol utilizando pré-sacarificação e sacarificação e fermentação simultânea. Já Dong *et al.* (2018) encontraram 13,4 g/L de etanol a partir de 50 g/L de glicose utilizando sacarificação e fermentação simultânea.

Em estudos, Mendieta e colaboradores (2021) utilizaram um mix de serragem para a produção de etanol e utilizaram uma polpação soda como pré-tratamento alcalino, seguido de sacarificação e fermentação simultânea. Ao fim do processo encontraram 5,7 g/L de etanol que não consideraram um valor competitivo. Os autores atribuíram a baixa produção aos altos teores de inibidores de fermentação.

Ziaei-Rad e colaboradores (2021) propuseram um novo método para a produção de etanol celulósico utilizando pré-tratamento de líquido iônico de baixo custo seguido de hidrólise

enzimática e fermentação. Os autores alcançaram 43,1 g/L de etanol e consideraram que o processo desenvolvido apresenta viabilidade econômica em processos industriais.

Analisando o exposto é possível verificar que os resultados foram inferiores aos descritos na literatura. Possíveis explicações são: ausência da auto-hidrólise para remoção das hemiceluloses, utilização da polpação kraft, condições utilizadas na hidrólise ácida, inibidores de fermentação e fatores externos à fermentação, como a oxigenação do processo assim como observado por Camargo *et al.* (2022).

Zhuang *et al* (2016) salientam que o pré-tratamento de auto-hidrólise é um pré requisito essencial para aumentar a eficiência de conversão de etanol a partir de polissacarídeos lignocelulósicos. Além disso, os mesmos autores afirmam que o processo de obtenção de etanol deve ser realizado em conjunto com obtenção de produtos de alto valor agregado.

Portanto, a inclusão da auto-hidrólise, a otimização do processo e a valorização de co-produtos são fundamentais para que o procedimento seja viável economicamente, visto que a concentração de etanol encontrada foi muito baixa comparada à literatura.

Utilizando 400 g a.s. de cavacos, foram produzidos 210 g de polpa kraft. Durante o processo de hidrólise ácida, utilizou-se 50 g a.s. de polpa que representavam 95,23 g de cavacos. Considerando que 51,2% do cavaco inicial era glicose, foi possível calcular o volume máximo teórico de etanol utilizando a Equação 4. Conhecido esse valor, foi calculado o rendimento global do processo utilizando a Equação 12. Também foi calculado o rendimento de fermentação utilizando a Equação 11, com base no rendimento da etapa anterior (hidrólise ácida). A partir dos resultados da concentração de etanol em 100 g de cavacos, foi possível projetar os resultados em toneladas para melhor comparação com os volumes utilizados nas indústrias.

A Tabela 20 apresenta o rendimento de fermentação, rendimento global do processo, volume de etanol produzido para 100 g de cavacos e o volume de etanol produzido por tonelada de madeira.

Tabela 20 - Rendimentos (Polpa kraft).

	Repetição			Média
Rendimento global (%)	4,97	5,63	3,30	4,63
Rendimento de fermentação (%)	23,10	33,14	19,56	25,14
Volume de etanol produzido para 100g de cavacos (mL)	1,56	1,77	1,04	1,46
Volume de etanol produzido por tonelada de madeira (L)	15,64	17,74	10,39	14,59

Fonte: Autoria Própria.

Foi encontrado um rendimento global médio de 4,63% considerando a quantidade de etanol produzido a partir da polpa kraft em relação a quantidade máxima estequiométrica que seria gerada a partir dos cavacos iniciais utilizados no processo, resultado inferior ao rendimento global da polpa soda apresentado na Tabela 14. Os resultados encontrados também foram inferiores aos descritos por Cebreiros, Ferrari e Lareo (2018) que alcançaram 10,6% de rendimento global utilizando hidrólise enzimática e cavacos pré-tratados de *Eucalyptus grandis* e Guigou *et al.* (2019) que encontraram rendimento global de 42% utilizando auto-hidrólise seguida refino e hidrólise enzimática. Nesse contexto, pode-se inferir que o processo de produção de etanol a partir de uma polpa kraft apresentou rendimento muito baixo comparado aos procedimentos descritos na literatura.

A média do rendimento de fermentação para a polpa kraft foi inferior aos resultados obtidos para a polpa soda, o que pode ser explicado pela menor concentração de glicose no hidrolisado somado ao alto teor de inibidores de fermentação, como pode ser verificado nas Tabelas 17 e 19. Os resultados foram inferiores aos descritos por Lan *et al.* (2013), que alcançaram 78,4% de rendimento de fermentação utilizando pré-tratamento sulfito seguido de sacarificação enzimática e fermentação e Guigou *et al.* (2019) que obtiveram rendimento de fermentação de 81-85% utilizando pré-tratamento de auto-hidrólise seguido de polpação soda ou kraft e hidrólise enzimática.

Verifica-se nas Tabelas 14 e 20 que o volume de etanol produzido por tonelada de madeira para a polpa kraft foi inferior ao volume de etanol da polpa soda. Os resultados sugerem que a ausência do pré-tratamento junto ao processo kraft acarretaram decréscimo na produção de etanol.

Os resultados foram inferiores aos observado por Milanez *et al.* (2012) e Pratto *et al.* (2019), que alcançaram uma produção de etanol de 80-90 L utilizando caldo de cana-de-açúcar, Camargo *et al.* (2022), que obteve 103,7 L de etanol por tonelada de cavacos de *Eucalyptus urograndis* e Nwakaire, Ezeoha e Ugwuishiwu (2013) que produziram 60 L de etanol por tonelada a partir de serragem de uma espécie não identificada coletada de uma serraria.

Pode-se inferir que os baixos rendimentos de hidrólise e fermentação somados a presença de inibidores de fermentação ocasionaram decréscimo na produção de etanol. A utilização de cozimento kraft também não se mostrou eficiente para o processo, pois devido a sua alta seletividade, preservou os carboidratos da polpa. É sabido que para a produção de etanol é necessário que os carboidratos estejam mais degradados para facilitar a hidrólise da celulose.

6 CONCLUSÃO

A partir da análise bibliométrica foi possível concluir que são poucos os estudos relacionados a produção de etanol a partir da madeira, porém todos os autores salientam que a madeira é um excelente recurso para produção de etanol, mas que para o processo ser viável economicamente deve ser aliado a produção de produtos de alto valor agregado. Além disso, a maior parte dos autores utilizaram hidrólise enzimática, que é um processo caro e complexo. Somente um autor trabalhou com hidrólise ácida.

Para a primeira parte do trabalho, os resultados apresentados demonstram que o pré-tratamento de auto-hidrólise removeu 46,6% de xilose, sendo esse valor menor do que o esperado. Assim sendo, essa etapa pode ser melhorada a fim de alcançar maior remoção de hemiceluloses. A análise do licor de pré-tratamento demonstrou que a produção de furfural é uma opção vantajosa, pois agrega valor ao processo.

O cozimento soda apresentou remoção de lignina de 97% e se mostrou eficiente para o processo de produção de etanol, pois a lignina gerada é livre de sulfeto, o que a caracteriza como subproduto valioso.

A análise estatística demonstrou que o aumento do tempo de hidrólise concentrada de 1 hora para 2 horas possibilitou melhor conversão da celulose em glicose. Entretanto, maiores tempos de reação na hidrólise diluída acarretaram em maiores teores de furfural e HMF. Foi observado xilose em todas as amostras após hidrólise ácida, o que demonstra que as condições utilizadas no pré-tratamento não foram eficazes.

O aumento do tempo de hidrólise ácida tanto na fase concentrada como diluída melhorou o rendimento global do processo, entretanto, os valores ainda estão abaixo dos valores descritos na literatura.

Acredita-se que os rendimentos de fermentação foram afetados pela presença de inibidores de fermentação e que estes foram formados devido a baixa eficiência do pré-tratamento. Por fim, as concentrações de etanol obtidas foram inferiores aos resultados observados na literatura devido ao baixo desempenho do pré-tratamento e hidrólise ácida.

Para a segunda etapa do trabalho, a polpação kraft se mostrou muito eficiente e alcançou 99% de remoção da lignina.

A hidrólise ácida da polpa kraft apresentou rendimentos inferiores aos esperados e também apresentou grande concentração de inibidores de fermentação, que foram gerados pela ausência do pré-tratamento no processo.

A fermentação do processo foi prejudicada pela alta concentração de inibidores de fermentação, que ocasionaram decréscimo no rendimento global e baixa produção de etanol comparada ao processo utilizando auto-hidrólise e polpação soda.

De forma geral os rendimentos do processo foram baixos, o que indica a necessidade de um estudo aprofundado em cada uma das etapas de produção de etanol visando melhores resultados. A partir dos resultados obtidos, é possível sugerir alguns tópicos para estudos futuros, como o efeito do tempo e temperatura no pré-tratamento, análise de novas combinações de tempos entre a hidrólise ácida concentrada e diluída, efeito da temperatura durante a hidrólise ácida e produção de etanol a partir de polpa kraft ou soda branqueada.

REFERÊNCIAS

- ALIO, M. A. *et al.* Microwave-assisted organosolv pretreatment of a sawmill mixed feedstock for bioethanol production in a wood biorefinery. **Bioresource technology**, Essex, v. 276, p. 170-176, 2019. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez87.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0960852418317498?via%3Dihub>. Acesso em: 22 abr. 2022
- ALIO, M. A. *et al.* Modeling and simulation of a sawdust mixture-based integrated biorefinery plant producing bioethanol. **Bioresource technology**, v. 325, p.124650, 2021. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez87.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0960852420319246?via%3Dihub>. Acesso em: 20 abr. 2022.
- ALMEIDA, D. P.; GOMIDE, J. J. Estudo do efeito de antraquinona e de surfactante na polpação soda. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL , 45., 2012, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: ABTCP, 2012. Disponível em: eucalyptus.com.br/artigos/outros/2012_Polpacao_soda_antraquinona.pdf. Acesso em: 27 jun. 2021.
- ALVES, I. C. N. *et al.* Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose kraft. **Ciência florestal**, Santa Maria, v. 21, n.1, p. 167-174, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cflo/a/jG65jGYMz6VDYKzfgmsRDrM/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 15 jun. 2019.
- ALVIM, J.C. *et al.* Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **Journal of bioenergy and food science**, Macapá, v.1, n.3, p. 61-77, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cflo/a/jG65jGYMz6VDYKzfgmsRDrM/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 25 ago. 2020.
- AMARAL, F. S. **Influência do conjunto pH, temperatura e concentração de sulfito na fermentação alcoólica de mostos de sacarose**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Pesquisa e desenvolvimento de processos químicos) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15135/1/flavia.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2020.
- BAÊTA, B. E. L. **Aproveitamento energético a partir da digestão anaeróbia de hidrolisado hemicelulósico gerado pelo pré-tratamento por auto-hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar considerando o contexto da biorrefinaria**. 2016. Dissertação (Doutorado em Engenharia Ambiental – Tecnologia ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016. Disponível em: https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/7124/1/TESE_AproveitamentoEnerg%c3%a9ticoPartir.pdf. Acesso em 23 jul. 2020.
- BARAKAT, A., DE VRIES, H., ROUAU, X. Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulosic biorefineries: a review. **Bioresource technology**, Essex, v. 134, p. 362-373, 2013. Disponível em: <https://www->

sciencedirect.ez87.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0960852413002010?via%3Dihub. Acesso: 19 jul. 2020.

BARANA, D. *et al.* Biorefinery process for simultaneous recovery of lignin, hemicelluloses, cellulose nanocrystals and silica from rice husk and *Arundo donax*. **Industrial crops and products**, Oxford, v.86, p. 31-39, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669016301753>. Acesso em 30 ago. 2021.

BASTOS, V. D. **Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias**. Rio de Janeiro: BNDES, 2007. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2527>. Acesso em: 12 set. 2019.

BELGACEM, M. N.; BLAYO, A.; GANDINI, A. Organosolv lignin as a filler in inks, varnishes and paints. **Industrial crops and products**, Oxford, v.18, n. 2, p. 145-153, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669003000426>. Acesso em: 15 set. 2019.

BNDES; CGEE . **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES. Disponível em: <http://www.bioetanoldecana.org/pt/download/bioetanol.pdf>. Acesso em: 14 nov. de 2020.

BONDANCIA, T. J. *et al.* A new approach to obtain cellulose nanocrystals and ethanol from eucalyptus cellulose pulp via the biochemical pathway. **Biotechnology progress**, New York, v. 33, n. 4, p. 1085-1095, 2017. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28440054/>. Acesso em: 21 ago. 2019.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates. **Green chemistry**, Cambridge, v. 12, n. 4, p. 539–554, 2010. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/gc/b922014c/unauth>. Acesso em: 12 abri. 2019.

BRAGATTO, J. **Avaliação do potencial da casca de Eucalyptus para a produção de bioetanol**. 2010. Tese (Doutorado em Fisiologia e Bioquímica de Plantas) - Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2010. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11144/tde-13122010-104913/publico/Juliano_Bragatto.pdf. Acesso em: 20 nov. 2020.

CALVO-FLORES, F.G., DOBADO, J.A. Lignin as renewable raw material. **ChemSusChem**, Weinheim, v.3, n. 11, p. 1227-1235, 2010. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/cssc.201000157>. Acesso em: 14 abr. 2021.

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, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais [...]**. Belo Horizonte: Sif, 2007. Disponível em: https://www.eucalyptus.com.br/icep03/02_Caraschi_Rosa_Santiago_Ventorim.pdf. Acesso em: 21 nov. 2019.

CARDOSO, A. L. **Biorrefinaria: investigação de processos físico-químico, fermentativo e termico para o aproveitamento da serragem de eucalipto**. 2009. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009. Disponível em:

<https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/4183/CARDOSO%2C%20ANDRE%20DE%20LIMA.pdf?sequence=1>. Acesso em: 09 abr. 2020.

CARDOSO, M. G. **Produção de aguardente de cana**. 3ed. Lavras: UFLA, 2006. 340 p.

CARIOCA, J. O.; ALMEIDA, M. F. L.; SEIDL, P. R. **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 438 p. Disponível em:

<https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/LivroQuimicaVerde9560.pdf/f6fa468d-8725-46d6-bc90-6c185835e4bf?version=1.3>. Acesso em: 25 jun. 2020.

CARVALHEIRO, F. *et al.* Métodos de fracionamento de biomassa para as biorrefinarias. **Boletim de biotecnologia**, Portugal, v. 2, n. 3, p. 7-10, 2013. Disponível em:

https://repositorio.lneg.pt/bitstream/10400.9/2450/1/BoletimBiotecnologia_N%c2%ba3_7-10.pdf. Acesso em: 04 abr. 2021.

CEBREIROS, F., FERRARI, M. D., LAREO, C. Combined autohydrolysis and alkali pretreatments for cellulose enzymatic hydrolysis of Eucalyptus grandis wood. **Biomass conversion and biorefinery**, Hamburg, v. 8, n. 1, p. 33-42, 2018. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-016-0236-4>. Acesso em: 30 set. 2020.

CHEN, W. *et al.* Liquid hot water as sustainable biomass pretreatment technique for bioenergy production: A review. **Bioresource technology**, Essex, v. 344, p. 126207, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852421015492>. Acesso em: 15 nov. 2022.

CHERUBINI, F. *et al.* Energy and greenhouse gas-based LCA of biofuels and bioenergy systems: key issues, ranges and recommendations. **Resources, conservation and recycling**, Amsterdam, v. 53, n.8, p.434-447, 2009. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921344909000500>. Acesso em: 26 set. 2020.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D.; SANGLARD, M. Extraction of xylans from hardwood chips prior to kraft cooking. **Process biochemistry**, Barking, v. 47, p. 381-385, 2012. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359511312000074>. Acesso em: 28 set. 2020.

CRUZ FILHO, I. J. **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, Recife, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/17763?mode=full>. Acesso em: 19 ago. 2019.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação do papel**. 2. ed. São Paulo: SENAI-IPT, 1988. 964 p.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy conversion and management**, Oxford, v. 49, n. 8, p. 2106-2116, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890408000770>. Acesso em: 12 abr. 2020.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996. 800p.

DOMÍNGUEZ, E. *et al.* Evaluation of strategies for second generation bioethanol production from fastgrowing biomass within a biorefinery scheme. **Applied energy**, London, v. 187, p. 777-789, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261916317457>. Acesso em: 20 abr. 2020.

DONG, C. *et al.* Temperature profiling to maximize energy yield with reduced water input in a lignocellulosic ethanol biorefinery. **Applied energy**, London, v. 214, p. 63-72, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261918300734>. Acesso em: 20 abr. 2020.

FAVARO, J. S. C. **Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/132735/000855548.pdf?sequence=1>. Acesso em: 14 abr. 2019.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Gruyeter, 1983. 613 p. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=x1B4uITKnt0C&oi=fnd&pg=PA1&dq=Wood:+chemistry,+ultrastructure,+reactions&ots=eedX0cVvX_&sig=Ls5d31hBUWNe5-6D5QRZrmNSolw#v=onepage&q=Wood%3A%20chemistry%2C%20ultrastructure%2C%20reactions&f=false. Acesso em: 29 out. 2020.

FERNANDES, S; GASPAR, A. Pré-extração de hemiceluloses da madeira - auto hidrólises modificadas e influência de tratamentos biológicos nas aparas de Eucalyptus globulus na performance da auto-hidrólise. **Sociedade portuguesa de biotecnologia**, Braga, v. 3, n. 2, p.15-16, 2013. Disponível em: https://www.spbt.pt/downloads/bulletins/Boletim_2-3.pdf#page=17. Acesso em: 12 jan. 2021.

FRAGA, D. G., SILVA JUNIOR, F. G., GONÇALEZ, J. C. Avaliação da polpação soda de Pinus taeda com adição de antraquinona. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EM CELULOSA Y PAPEL, 2., 2002, Lisboa. **Anais [...]**. Lisboa: CIADICYP, 2002. Disponível em: https://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/13_francides%20ciadicyp%202002.pdf . Acesso em: 14 jun. 2019.

FURLANI, J. M. S. **Influência de compostos fenólicos na fermentação de glicose à etanol por Saccharomyces cerevisiae PE -2 e Saccharomyces cerevisiae de panificação e identificação de seus produtos de bioconversão**. 2014. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. Disponível em:

https://teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-07112014-161324/publico/BIT14005_R.pdf. Acesso em: 13 jul. 2020.

GALAVARNA, R.; PASTRE, J. C. Produção de 5-(Hidroximetil) furfural a partir de biomassa: desafios sintéticos e aplicações como bloco de construção na produção de polímeros e combustíveis líquidos. **Revista virtual de química**, Niterói, v.9, n. 1, p. 248-273, 2017. Disponível em: <https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v9n1a17.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2020.

GASOL, C.M. *et al.* Economic assessment and comparison of acácia crop with anual traditional crops in Southern Europe. **Energy policy**, Guildford, v. 38, p. 592-597, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301421509007381>. Acesso em: 29 nov. 2020.

GAURAV, N. *et al.* Utilization of bioresources for sustainable biofuels: a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, Belfast, v. 73, p. 205-214, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032117300801>. Acesso em: 27 set. 2019.

GÍRIO, F.M., *et al.* Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource technology**, Essex, v.101, p. 4775-4800, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852410001744>. Acesso em: 14 out. 2020.

GOMES, D. G. *et al.* Co-production of biofuels and value-added compounds from industrial Eucalyptus globulus bark residues using hydrothermal treatment. **Fuel**, London, v. 285, p. 119265, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236120322614>. Acesso em: 12 jan. 2022.

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

GOMIDE, J. L.; GOMES, F. J. B. Seção II: Produção e composição das polpas não branqueadas. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015, cap.1, p. 59-115.

GONZÁLEZ-GARCÍA, S., *et al.* Present and future environmental impact of popular cultivation in the po valley (Italy) under diferente crop management systems. **Journal of cleaner production**, United Kingdom, v. 26, p. 56-66, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/229319095_Present_and_future_environmental_impact_of_poplar_cultivation_in_the_Po_Valley_Italy_under_different_management_systems. Acesso em: 13 mar. 2021.

GRANBIO. **Sobre nós**. São Paulo: Granbio, [2020]. Disponível em: <https://www.granbio.com.br/quem-somos/sobre-a-granbio/>. Acesso em: 25 de junho de 2020.

GRASEL, F. *et al.* Produção de etanol de segunda geração a partir de capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) e bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Revista virtual de química**, Niterói, v. 9, n. 1, p.1-11, 2016. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/1716>. Acesso em: 18 jun. 2020.

GUIGOU, M. *et al.* Combined pre treatments of eucalyptus saw dust for etanol production within a biorefinery approach. **Biomass conversion and biorefinery**, Hamburg, v. 9, n. 2, p. 293-304, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-018-0353-3>. Acesso em: 04 jan. 2020.

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências e Área de Concentração em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-25032011-081629/publico/LeandroViniciusAlvesGurgelR.pdf>. Acesso em: 03 jul. 2020.

GURGEL, L.V. A. *et al.* Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis (ELA) of sugarcane bagasse cellulose: effects of degree of polymerization, crystallinity and crystallitesize on thermal decomposition. **Industrial crops and products**, Oxford, v. 36, n. 1, p. 560-571, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669011004365>. Acesso em: 12 ago. 2019.

GRAND VIEW RESEARCH: **Furfural market analysis by application (furfuryl alcohol, solvent) and segment for ecaststo 2020**. Relatório 2020. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/furfural-market>. Acesso em: 08 jul. 2020.

HAHN HÄGERDAL, B. ; OLSSON, L. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for etanol fermentation. **Enzyme and microbial technology**. Guildford, v. 18, p. 312-331. 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0141022995001573>. Acesso em: 20 nov. 2021.

IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório 2020**. Brasília: IBÁ, [2020]. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2021.

JARDIM, J. M. *et al.* The effect of the kraft pulping process, wood species, and pH on lignin recovery from black liquor. **Fibers**, Basel, v. 10, n. 2, p. 16, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-6439/10/2/16>. Acesso em: 15 dez. 2022.

JERÔNIMO, L. H., FOELKEL, C. E., FRIZZO, S. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciência florestal**, Santa Maria, v. 10, n. 2, p. 31-37, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cflo/a/mkHmtymJyM7T4BNjspXX6cJ/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 23 jul. 2019.

JESUS, M. S. *et al.* Integral valorization of vine pruning residue by sequential autohydrolysis stages. **Journal of cleaner production**, United Kingdom, v. 168, p. 74-86, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617319364>. Acesso em: 13 abr. 2020.

KARAPAJU, P.; *et al.* Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in biorefinery concept. **Bioresource technology**, Essex, v.100, p. 2562-2568. 2009. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19135361/>. Acesso em: 02 ago. 2021.

KASMIQUI, O. EL; CEULEMANS, R. Financial analysis of the cultivation of short rotation woody crops for bioenergy in Belgium: barrier and opportunities. **Bioenergy research**, New York, v. 6 n. 1, p. 336-350, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/257772463_Financial_Analysis_of_the_Cultivation_of_Short_Rotation_Woody_Crops_for_Bioenergy_in_Belgium_Barriers_and_Opportunities. Acesso em: 05 jan. 2022.

KIM, J.S.; LEE, Y.Y.; KIM, T.H. A review on alkaline pre treatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex v.199, p.42-48. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852415011918>. Acesso em: 24 ago. 2019.

LAN, T. Q. *et al.* High titer ethanol production from SPORL-pretreated lodge pole pine by simultaneous enzymatic saccharification and combined fermentation. **Bioresource technology**, Essex v. 127, p. 291-297, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852412014733>. Acesso em: 14 mar. 2020.

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

LIU, D. CHEN, E. Y. Integrated catalytic process for biomass conversion and upgrading to C12 furoin and alkane fuel. **ACS catalysis**, Washington, v. 4, n. 5, p. 1302-1310, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/278396518_Integrated_Catalytic_Process_for_Biomass_Conversion_and_Upgrading_to_C_12_Furoin_and_Alkane_Fuel. Acesso em: 23 jul. 2020.

LONGUE JÚNIOR, D. **Biorrefinaria da madeira de eucalipto associada à indústria de celulose e papel**. 2013. Dissertação (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/591/1/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2019.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise. **Ciência florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 541-550. 2011. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/25182/1/artigo.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2019.

MAITY, S. K. Opportunities, recente trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. **Renewable and sustainable energy reviews**, Belfast, v. 43, p.1427-1445, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032114010399>. Acesso em: 23 out. 2019.

MARCONDES, C. J., **Biorrefinaria para produção de furfural, lignina e etanol através da polpação soda com pré-hidrólise da madeira de eucalipto urograndis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia mecânica - Área de materiais lignicelulósicos) – Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, 2019. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/181840/marcondes_cj_me_guara.pdf?sequence=7. Acesso em: 23 abr. 2021.

MARISCAL, R. et al. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemical sandfuels. **Energy environmental science**, United kingdom v. 9, n. 4, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ee/c5ee02666k>. Acesso em: 25 nov. 2021.

MARQUES, A. R. **Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose kraft de Eucalyptus urophylla de origem híbrida**. 1979. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1979. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/10963/1/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2021.

MAZUMDER, B. B. *et al.* Combination treatment of kenaf bast fiber for high viscosity pulp. **The japan wood research society**, Tokyo, n.46, p. 364-370. 2000. Disponível em: <https://jwoodscience.springeropen.com/articles/10.1007/BF00776397>. Acesso em: 25 set. 2019.

MENDES, C. *et al.* Biorefining of pinus pinaster stump wood for ethanol production and lignin recovery. **Chemical engineering & technology**, Weinheim, v. 44, n. 6, p. 1043-1050, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.202000447>. Acesso em: 22 mar. 2022.

MENDIETA, C. *et al.* Enzymatic hydrolysis and fermentation strategies for the biorefining of pine sawdust. **Bioresources**, North Carolina, v. 16, n. 4, 2021. Disponível em: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/enzymatic-hydrolysis-and-fermentation-strategies-for-the-biorefining-of-pine-sawdust/>. Acesso em: 21 fev. 2022.

MORAIS, P. H. D. *et al.* Influência da idade de corte de clones de Eucalyptus grandis e híbridos de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla na composição química da madeira e polpação kraft. **Ciência florestal**, Santa Maria, v. 27, p. 237-248, 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cflo/a/4XPz4LnXpjn7VjcfcZfFDGJ/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 26 abr. 2019.

MORGANTE, C.M.; BONTURI, N.; MIRANDA, E.A. Extração da fração hemicelulósica de cavacos de madeira visando sua aplicação em biorrefinarias. *In: Congresso Brasileiro de Engenharia química em iniciação científica*, 6., 2015, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Cobec, 2015.

MUSSATO, S. *et al.* Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. **Biotechnology advances**, New York, v. 28, p. 817–830, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975010000947>. Acesso em: 24 mar. 2020.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review. **Bioresource technology**, Essex, v. 93, n. 1, p. 1-10, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852403002827>. Acesso em: 23 out. 2019.

NEUREITER, M. *et al.* Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied biochemistry and biotechnology**, Clifton, v. 98, p. 49-58, 2002. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1385/ABAB:98-100:1-9:49>. Acesso em: 27 jul. 2019.

OGATA, B.H. **Caracterização das frações celulose, hemiceluloses e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-13112013-143039/pt-br.php>. Acesso em: 11 fev. 2019.

OLIVEIRA, E.B. *et al.* **O Eucalipto e a Embrapa: quatro décadas de pesquisa e desenvolvimento**, Brasília: Embrapa Florestal, [2021]. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1131510/o-eucalipto-e-a-embrapa-quatro-decadas-de-pesquisa-e-desenvolvimento>. Acesso em: 15 abr. 2020.

PITARELO, A. P. **Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor**. 2013. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/32102/R%20-%20T%20-%20ANA%20PAULA%20PITARELO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 03 fev. 2021.

QURESHI, N. *et al.* Genetically engineered Escherichia coli FBR. **Biotechnology progress**, New York, v. 28, n. 5, p. 1167-1178, 2012. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22736594/>. Acesso em: 17 nov. 2019.

RABELO, S.C. *et al.* Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource technology**, Essex, v.102, p.7887-7895, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411007887>. Acesso em: 12 ago. 2020.

RAÍZEN. **Sobre nós**. São Paulo: Raízen, [2010]. Disponível em: <https://www.raizen.com.br/sobre-a-raizen>. Acesso em: 25 jun. 2020.

RIBEIRO, P. R. *et al.* Furfural – da biomassa ao laboratório de química orgânica. **Química nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1046-1051, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Vj7j8XxCNmvjXPt9sSjzcVj/abstract/?lang=en>. Acesso em: 07 dez. 2021.

ROCHA, J. D. **Biorrefinarias integrarão novas rotas para aproveitamento integral da biomassa florestal**. Brasília: Embrapa agroenergia, [2009]. Disponível em: <https://revistacultivar.com.br/noticias/artigo-biorrefinarias-integracao-novas-rotas-para-aproveitamento-integral-da-biomassa-florestal>. Acesso em: 25 jun. 2020.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p.1242-1254, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/N8VRCFzyBvJ74TmDfyVCYfG/?lang=pt>. Acesso em: 04 dez. 2019.

RODRIGUES, B. P. et al. Chemical and kraft pulping properties of young eucalypt trees affected by physiological disorders. **Forests**, Basel, v. 13, n. 4, p. 504, 2022. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/359454596_Chemical_and_Kraft_Pulping_Properties_of_Young_Eucalypt_Trees_Affected_by_Physiological_Disorders. Acesso em: 23 nov. 2019.

ROMANÍ, A. *et al.* Bioethanol production from hydrothermally pretreated Eucalyptus globulus wood. **Bioresource technology**, Essex, v. 101, n. 22, p. 8706-8712, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852410010941>. Acesso em: 12 fev. 2021.

ROMANÍ, A. *et al.* Valorization of eucalyptus wood by glycerol-organosolv pretreatment with in the biorefinery concept: an integrated and intensified approach. **Renewable sustainable energy**, Belfast, v. 95, p. 1-9, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148116302907>. Acesso em: 24 nov. 2020.

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 sustainable energy**, Belfast, v. 21, p. 35-51, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S136403211200683>. Acesso em: 21 maio 2020.

RUIZ, H.A. *et al.* O pré- tratamento hidrotérmico no conceito das biorrefinarias. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS, 20., 2015, Fortaleza. **Anais [...]**. Fortaleza: Sinaferm, 2015. Disponível em: https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/38515/1/document_26507_1.pdf. Acesso em: 14 maio 2019.

RUIZ-DUENAS FJ, MARTINEZ AT. Microbial degradation of lignin: how a bulky recalcitrant polymer is efficiently recycled in nature and how we can take advantage of this. **Microbial biotechnology**, New Jersey, v. 2, p. 164-177, 2009. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21261911/>. Acesso em: 15 jun. 2020.

RUNGE, C. F; SENAUER, B. **A bolha do etanol**. São Paulo: Folha de São Paulo, [2007]. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/folha/mundo/ult94u106159.shtml>. Acesso em: 12 ago. 2020.

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

SAAD, M. B. W. **Avaliação técnica preliminar da produção de etanol via hidrólise enzimática do bagaço da cana**. 2010. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2010. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-04102012-113629/pt-br.php>. Acesso em: 22 out. 2020.

SACIA, E. R. *et al.* Biomass conversion to diesel via the etherification of furanyl alcohols catalyzed by amberlyst-15. **Journal of catalysis**, New York, v. 313, p. 70-79, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021951714000517>. Acesso em: 23 abr. 2019.

SANTOS, E. L. **Hidrólise e degradação química da celulose empregando catalisadores magnéticos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010. Disponível em: https://www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/1099/1/Dissertacao_EduardoLimadosSantos_2010.pdf. Acesso em: 13 maio 2021.

SANTOS, F. A. *et al.* Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química nova**, Rio Largo, v. 35, n. 5, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/39pFr9k5VPS9hqhs4yTjdbr/#:~:text=O%20aproveitamento%20da%20palha%20dever%C3%A1,utiliza%C3%A7%C3%A3o%20dessa%20biomassa%20desperd%C3%ADcio%20energ%C3%A9tico>. Acesso em: 24 set. 2021.

SANTOS, G. R. **Quarenta anos de etanol em larga escala no Brasil: desafios, crises e perspectivas** / organizador. Brasília: Ipea, [2016]. Disponível em: <https://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/6035>. Acesso em: 15 ago. 2020.

SASSNER P.; GALBE, M.; ZACCHI G., Bioethanol production based on simultaneous saccharification and fermentation of steam-pretreated Salix at high dry-matter content. **Enzyme and microbial technology**, Guildford, v. 39, p 756–762, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141022905005491>. Acesso em: 12 jul. 2020.

SCHENCK, A. *et al.* Ethanol from nordic wood raw material by simplified alkaline soda cooking pre-treatment. **Applied energy**, London, v. 102, p. 229-240, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261912007076>. Acesso em: 16 jul. 2019.

SILVA, F., V. Panorama e perspectivas do etanol celulósico. **Revista liberato**, Nova Hamburgo, v. 13, n. 20, p. 01- 134, 2012. Disponível em: <http://www.revista.liberato.com.br/index.php/revista/article/view/6/4>. Acesso em: 10 nov. 2019.

SGROI, F. *et al.* Economic assessment of eucalyptus (spp.) for biomass production as alternative crop in southern Italy. **Renewable and sustainable energy reviews**, Belfast, v. 44, p. 614-619, 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032115000428>. Acesso em: 23 jul. 2021.

SIGMA-ALDRICH. **Lignin**: alkali, [2019]. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/471003?lang=pt®ion=BR>. Acesso em: 20 jul. 2020.

SILVA-FERNANDES, T. *et al.* Biorefining strategy for maximal monosaccharide recovery from three diferente feedstocks: eucalyptus residues, wheat straw and olive tree pruning. **Bioresource technology**, Essex, v. 183, p. 203-212, 2015. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25742752/>. Acesso em: 23 set. 2020.

SILVA JUNIOR, F. G. D., **Polpação kraft do eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997. Disponível em: https://www.eucalyptus.com.br/artigos/1997_Polpazao+Kraft+Antraquinona+Sequestrante.pdf. Acesso em: 29 abr. 2020.

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co., 2006. 1316 p. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527619887>. Acesso em: 29 jul. 2019.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry**: fundamentals and applications. 2. ed. San Diego: Elsevier, 1993. 289 p.

SOUZA, A. C. **Utilização de celulases de leveduras para produção de bioetanol de segunda geração**. 2011. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011. Disponível em: http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/1539/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Utiliza%C3%A7%C3%A3o%20de%20celulases%20de%20leveduras%20para%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20bioetanol%20de%20segunda%20gera%C3%A7%C3%A3o.pdf. Acesso em 18 out. 2020.

SOUZA, C.S. **Avaliação da produção de etanol em temperaturas elevadas por uma linhagem de S. cerevisiae**. 2009. Dissertação (Doutorado em Biotecnologia) – Instituto Butantan, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <https://silo.tips/download/avaliaao-da-producao-de-etanol-em-temperaturas-elevadas-por-uma-linhagem-de-s-cer>. Acesso em: 25 nov. 2019.

SOUZA, D. T.; SCHULTZ, E. L.; DAMASO, M. C. T. Potencial da Indústria de papel e celulose no contexto de biorrefinaria. **Agroenergia em revista**, Brasília, v. 4, p. 58 - 63, 2015. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/agroenergia/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1048420/potencial-da-industria-de-papel-e-celulose-no-contexto-de-biorrefinaria>. Acesso em: 20 out. 2019.

SREE, N. K. *et al.* Isolation of thermotolerant, osmotolerant, flocculating *Saccharomyces cerevisiae* for etanol production. **Bioresource technology**, Essex, v. 72, p. 43-46, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852499900974>. Acesso em: 15 abr. 2019.

TATONI, W. M. **Avaliação de projetos de investimento em cogeração de energia utilizando bagaço de cana-de-açúcar em biorrefinarias a partir do uso da teoria das opções reais**. 2012. Tese (Doutorado em Agroenergia) - Escola de Economia de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz” São Paulo, 2012. Disponível em: <https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/9852/Tese%20-%20Walter%20Milan%20Tatoni%20-%20vfentregue%20-%2012-06-2012.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 15 abr. 2019.

TEIXEIRA, V. *et al.* Influência do conjunto pH, temperatura e concentração de sulfito na fermentação alcoólica de mostos de sacarose. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA AGROPECUÁRIA, AGRÍCOLA E AMBIENTAL, 8., 2016, Jaboticabal. **Anais[...]**. Jaboticabal: Simb, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15135>. Acesso em: 24 out. 2020.

TUTUS, A. *et al.* Pulp and paper production from spruce wood with kraft and modified kraft methods. **African journal of biotechnology**, Abraka, v. 9, n.11, p. 1648-1654, 2010. Disponível em: <https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/78352>. Acesso em: 13 set. 2019.

UIHLEIN, A., SCHEBEK, L. Environmental impacts of a lignocellulose feedstock biorefinery system: an assessment. **Biomass and bioenergy**, Oxford, v. 33 n. 5, p. 793-802, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953408002572>. Acesso em: 23 ago. 2021.

VAZ JÚNIOR, S. **Biorrefinarias: cenários e perspectivas**. Brasília: Embrapa, 2011. 180 p. Disponível em: <http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br/handle/123456789/10778#preview>. Acesso em: 14 jul. 2019.

VAZQUEZ, S. E. *et al.* Evaluation of bioethanol production from Eucalyptus wood with *Saccharomyces cerevisiae* and SACS-10. **Revista árvore**, Viçosa, v. 41 n. 4, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rarv/a/TC79rrXszSTzMMnzQc7hv5N/?lang=en>. Acesso em: 15 jul. 2020.

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, 2001. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2523/1/A%20BS%2033%20Perspectivas%20do%20setor%20de%20biomassa%20de%20madeira%20para%20a%20gera%20c3%a7%20c3%a3o%20de%20energia_P.pdf. Acesso em: 20 jul. 2020.

WANG, Y., LIU, S. Pre treatment technologies for biological and chemical conversion of woody biomass. **TAPPI journal**, Atlanta, v.11, p. 9-16, 2012. Disponível em: <https://suny-esf-researchportal.esploro.exlibrisgroup.com/esploro/outputs/journalArticle/Pretreatment-technologies-for-biological-and-chemical/99892778004826>. Acesso em: 17 jul. 2020.

WOOD, T. M.; SADDLER, J. N. Increasing the availability of cellulose in biomass materials. **Methods in enzymology**, Sidney, v. 160, p. 3-11, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0076687988601017>. Acesso em: 27 ago. 2019.

YAMAKAWA, C. K. *et al.* Valorization of *Pinus taeda* hemicellulosic hydrolysate for the production of value-added compounds in an ethanol biorefinery. **Fuel**, London, v. 318, p. 123489, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236122003544>. Acesso em: 28 jul. 2020.

YANG, G. **Future energy, environment, and materials**. EUA: Wit Press, 2014. 908 p.

YOON, S.Y.; HAN, S-H.; SHIN, S.J. The effect of hemicelluloses and ligninon acid hydrolysis of cellulose. **Energy**, Springfield, v. 77, p. 19-24, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544214001261>. Acesso em: 20 jul. 2020.

ZHANG, Y. H. P.; MICHAEL, E. H.; JONATHAN, R. M. Outlook for celulase improvement: screening and selection strategies. **Biotechnology advances**, New York, v.24, p. 452- 481, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975006000413>. Acesso em: 19 ago. 2019.

ZHANG, X. *et al.* High consistency enzymatic hydrolysis of hardwood substrates. **Bioresource technology**, Essex, v. 100, n. 23, p. 5890-5897, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852409007652>. Acesso em: 15 jul. 2020.

ZHAO, X. *et al.* Production of pulp, etanol and lignina from sugarcane bagasse by alkali-paracetic acid delignification. **Biomass and bioenergy**, Oxford, v.35, p. 2874-2882, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953411001772>. Acesso em: 16 jun. 2020.

ZHENG, Y., PAN, Z. ZHANG, R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic etanol production. **International journal of agricultural and biological engineering**, Beijing, v. 2, n. 3, p. 51-68, 2009. Disponível em: <https://www.ijabe.org/index.php/ijabe/article/view/168/83>. Acesso em: 18 set. 2019.

ZOHAR, Y. *et al.* Eucalyptus plantations in Israel: an assessment of economic and environmental viability. **New forests**, Dordrecht, v. 36 n. 2, p. 135-157, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11056-008-9089-4>. Acesso em: 15 abr. 2019.

ANEXO A

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

Pesar 300mg (base seca) de serragem, em seguida transferir para um tubo de ensaio de 60mm de comprimento e 15mm de diâmetro. Adicionar, por meio de pipeta, 3 ml de ácido sulfúrico 72% (resfriado a 10°C) e manter os tubos de ensaio à $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$ em um banho de vapor termostatzado por 1 hora, misturando, frequentemente, com bastonete de vidro (130mm x 4mm). Após o término da reação, diluir a mistura com 84 ml de água deionizada e transferir para um frasco de penicilina de vidro sinterizado com 100 ml de capacidade. Fechar o frasco hermeticamente, com tampa de borracha e lacre de alumínio. Levar os frascos para uma panela de pressão e mantê-los sob fervura durante 1 hora. Para uma panela de pressão de 6 litros adicionar aproximadamente 2,8 litros de água, e 10 a 12 amostras. Filtrar a mistura, ainda quente, em cadinho de vidro sinterizado, previamente preparado com uma camada de amianto (2 a 3mm) e tarado. Lavar a lignina retida no cadinho com água deionizada, até completa remoção do ácido. Secar em estufa, a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, até peso constante. O teor de lignina insolúvel foi determinado pela relação entre a massa de lignina e a massa inicial de madeira livre de extrativos ou polpa, expresso em porcentagem.

APÊNDICE A – CONDIÇÕES DAS ANÁLISES

Tabela A1- Condições de análise para a determinação dos teores de açúcares.

Açúcares	
Coluna	HPX87H
Fluxo	0,6 mL/min
Temperatura	60 °C
Temperatura máxima	65 °C
Fase móvel	H ₂ SO ₄ 0,005 mol/L
Detector	RID
Pressão máxima	105 Kgf/cm ²

Fonte: Autoria Própria.

Tabela A2- Condições de análise para a determinação dos teores de furfural.

Furfural	
Coluna	C18 Thermo
Fluxo	0,8 mL/min
Temperatura	30 °C
Temperatura máxima	90 °C
Fase móvel	(A) Água (1,1% ácido acético); 11% (B) Acetonitrila
Detector	PDA 276 nm
Pressão máxima	105 Kgf/cm ²

Fonte: Autoria Própria.

APÊNDICE B - DADOS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Autor	Título	Ano	Periódico	Matéria-prima	Processos	Rendimentos	Conclusões
Alio, M.A., Tugui, O.-C., Vial, C. e Pons, A.	Microwave-assisted Organosolv pretreatment of a sawmill mixed feedstock for bioethanol production in a wood biorefinery	2019	Bioresource Technology	Quatro espécies de madeira macia (fir, spruce, Scots pine, e Douglas fir)	Pré-tratamento Organosolv	-	Aumento da formação de inibidores de fermentação com o aumento da severidade de pré tratamentos ácidos.
Alio, M. A., Marcati, A., Pons, A., e Vial, C	Modeling and simulation of a sawdust mixture-based integrated biorefinery plant producing bioethanol.	2021	Bioresource Technology	Resíduos de serraria	Pré-tratamento Organosolv, hidrólise enzimática, fermentação e destilação	-	Recuperação da lignina livre de sulfeto
Cebreiros, F., Ferrari, M.D. e Lareo, C.	Combined autohydrolysis and alkali pretreatments for cellulose enzymatic hydrolysis of <i>Eucalyptus grandis</i> wood	2018	Biomass Conversion and Biorefinery	<i>Eucalyptus grandis</i>	Auto-hidrólise, pré-tratamento alcalino e hidrólise enzimática	Conversão de da celulose em glicose: Auto-hidrólise: 22% Auto-hidrólise com pré tratamento alcalino: 43%	Pré-tratamento alcalino melhora o rendimento da conversão de celulose em glicose
Del Rio, P., Domínguez, V. D., Domínguez, E., Gullón, P., Gullón, B., Garrote, G., & Romaní, A.	Comparative study of biorefinery processes for the valorization of fast-growing <i>Paulownia</i> wood	2020	Bioresource Technology	<i>Paulownia tomentosa</i>	Auto-hidrólise e Organosolv	64 g/L de etanol para a combinação entre os dois pré tratamentos	Auto- hidrólise removeu 85% das hemiceluloses da madeira.
Domínguez, E., Romaní, A., Domingues, L. and Garrote, G.	Evaluation of strategies for second generation bioethanol production from fast growing biomass <i>Paulownia</i> within a biorefinery scheme	2017	Applied Energy	<i>Paulownia tomentosa</i>	Auto-hidrólise, hidrólise enzimática sacarificação e fermentação: simultânea e separada (SSF e SHF).	25,5 a 27,5 g / L de etanol para sacarificação e fermentação simultânea	Autores afirmam que concentrações de etanol inferiores a 40g/L não se mostram competitivas financeiramente
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	2017	Applied Energy	Lascas de madeira de pinheiro Monterey	Pré-hidrólise, pré-tratamento com sulfito, sacarificação e fermentação simultânea (SSF)	13,4 g / L de etanol	Temperaturas acima de 35°C na fermentação prejudicam a produção de etanol
Gomes, D. G., Michelin, M., Romaní, A., Domingues, L., & Teixeira, J. A.	Co-production of biofuels and value-added compounds from industrial <i>Eucalyptus globulus</i> bark residues using hydrothermal treatment	2021	Fuel	<i>Eucalyptus globulus</i>	Tratamento hidrotérmico, sacarificação e fermentação simultâneas (SSF), pré-sacarificação e sacarificação e fermentação simultâneas (PSSF)	38 g/L de etanol	A estratégia do PSSF foi mais adequada para a produção de etanol.
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	<i>Eucalyptus grandis</i>	Auto-hidrólise, Refino, polpação kraft ou polpação soda, pré sacarificação e fermentação simultânea (SSF)	250 L de etanol por tonelada de madeira para SSF	Polpação soda apresentou melhores rendimentos de produção 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, hidrólise enzimática, sacarificação e fermentação separados	13,1 kg de etanol com o uso de auto-hidrólise em duas etapas	Recuperação da lignina
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 pinheiro Lodgepole	Pré-tratamento de sulfeto, refino, sacarificação enzimática	285 L de etanol por tonelada de madeira com	Controle de inibidores de fermentação
Mendes, C., Moreira, R., Portugal, A., & Graça VS Carvalho, M.	Biorefining of Pinus pinaster Stump Wood for Ethanol Production and Lignin Recovery	2021	Chemical Engineering & Technology	Tocos de <i>Pinus pinaster</i>	Organosolv, polpação soda, sacarificação e fermentação simultâneas (SSF)	-	Polpação soda apresentou maior teor de celulose e lignina com alto grau de pureza
Mendieta, C. M., Felissia, F. E., Arismendy, A. M., Kruiyensk, J., & Area, M. C.	Enzymatic Hydrolysis and Fermentation Strategies for the Biorefining of Pine Sawdust	2021	Bioresources	Polpa soda de Pinus	Hidrólise e fermentação separadas e sacarificação e fermentação simultânea	5,7 g/L de etanol após processo SSF	Redução do conteúdo de lignina melhorou acessibilidade da celulose
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	<i>Eucalyptus globulus</i>	Pré-tratamento organosolv, pré-sacarificação e sacarificação e fermentação simultânea (PSSF)	23 g/L de etanol a partir do processo PSSF	Concentração baixa de etanol não sendo considerada competitiva
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, palha de trigo e poda de oliveira	Auto-hidrólise, hidrólise enzimática	Rendimento global de recuperação de glicose de 57%	Maior geração de furfura e HMF com o aumento da temperatura da hidrólise enzimática
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 Avicel	Hidrólise ácida	-	Glicose estável a 100 °C, porém parte foi convertida em ácido fórmico e ácido levulínico via 5-HMF a 120 °C
Yamakawa, C. K., D'Imperio, I., Bonfiglio, F., & Mussatto, S. I	Valorization of Pinus taeda hemicellulosic hydrolysate for the production of value-added compounds in an ethanol biorefinery.	2022	Fuel	<i>Pinus taeda</i>	Auto-hidrólise	-	Aumento do rendimento do processo com a inclusão da auto-hidrólise

