

UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

**Guaratinguetá
2020**

THIAGO AVERALDO BIMESTRE

MODELAGEM TEÓRICA E EXPERIMENTAL DE UM REATOR DE CAVITAÇÃO
HIDRODINÂMICA COM TUBO DE VENTURI PARA PRÉ-TRATAMENTO DE
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, para obtenção do título de
Doutor em Engenharia Mecânica na área
de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna

Co-orientadora: Profa. Dra. Eliana Vieira Canettieri

Guaratinguetá

2020

B611m	Bimestre, Thiago Averaldo Modelagem teórica e experimental de um reator de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi para pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar / Thiago Averaldo Bimestre – Guaratinguetá, 2020 120 f. : il. Bibliografia: f. 109-120 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020. Orientador: Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna Coorientadora: Profª Drª Eliana Vieira Canettieri 1. Cavitação. 2. Bagaço de cana. 3. Biomassa. I. Título. CDU 620.91(043)
-------	--



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

THIAGO AVERALDO BIMESTRE

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. Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA
Orientador / UNESP/FEG

Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JÚNIOR
UNESP/FEG

Prof. Dr. TEÓFILO MIGUEL DE SOUZA
UNESP/FEG

Prof. Dr. RITA DE CÁSSIA LACERDA
BRAMBILLA RODRIGUES
EEL/USP

Prof. Dr. SILGIA APARECIDA DA COSTA
USP/EACH

Março de 2020

DADOS CURRICULARES

THIAGO AVERALDO BIMESTRE

NASCIMENTO	12.12.1986 – GUARATINGUETÁ/ SP
FILIAÇÃO	Paulo Sérgio Barbosa Bimestre Maria Bernadete Novaes Averaldo Bimestre
2007/2012	Curso de Graduação em Engenharia Mecânica pela Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2013/2015	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2013/2016	Curso de Graduação em Pedagogia pela Faculdade Paulista São José, São Paulo.
2016/2020	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, pela graça da vida, pela presença real e constante, por se revelar nos mistérios do universo e na beleza da criação, fruto de diversos graus de ordem e harmonia;

A Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá-UNESP, lugar onde se encontra boa parte da minha história.

A todos os professores, em especial ao meu orientador *Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna* e a minha co-orientadora *Profa. Dra. Eliana Vieira Canettieri*, pelo terreno que prepararam e pelas sementes que lançaram, proporcionando transformação na mente e no coração;

Ao amigo *Prof. Dr. Jorge Luiz Rosa*, técnico do DEMAR-USP pela cordial ajuda na análise por microscopia eletrônica de varredura;

A aluna de iniciação científica *Gabriela Bonifácio* pela colaboração fundamental nas análises no laboratório de caracterização de biomassas da FEG e ao aluno *José Antônio Mantovani Júnior* pelo auxílio nas simulações computacionais;

A todos os colegas do Departamento de Energia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, de modo especial aos técnicos *Antônio Augusto M. Rizzato*, *Rodolfo dos Santos*, e ao professor e amigo *Fernando Henrique Mayworm de Araújo* pela colaboração na fabricação do reator;

Aos meus pais, *Paulo Sérgio* e *Maria Bernadete*, minha irmã *Thatiana*, meus avós *João* e *Terezinha*, minha família, base primeira de minha formação, onde em nosso convívio aprendi a respeitar, partilhar, ter compromisso, disciplina e administrar conflitos;

A minha esposa *Livian* e a minha filha *Manuela*, minha gratidão por todo o amor, cuidado e apoio no cumprimento de mais esta etapa de minha formação;

Ao amigo *Prof. Dr. César Augusto Botura*, pelo ombro amigo nas horas difíceis e pela colaboração junto ao IAE/AMR;

“Tu me alegras, Senhor, com os teus feitos;
as obras das tuas mãos levam-me a cantar
de alegria. Como são grandes as tuas obras,
Senhor, como são profundos os teus
propósitos.”

Salmo 92:4-5

“Tenho a impressão de ter sido apenas uma
criança a brincar na praia e a encontrar, de vez
em quando, uma pedrinha ou pequenina
concha mais linda, enquanto o imenso oceano
da verdade, inexplorado, se estendia na minha
frente”

Isaac Newton

RESUMO

A agroindústria nacional brasileira dispõe de uma grande variedade de unidades agrícolas que geram elevada quantidade de resíduos como o bagaço de cana-de-açúcar. Mesmo diante da crescente utilização desse material, o excedente ainda é da ordem de milhões de toneladas, causando problemas de estocagem e poluição ambiental. Devido a sua estrutura complexa e sua recalcitrância, a etapa de pré-tratamento representa o desafio mais crítico para a viabilização da utilização do bagaço de cana-de-açúcar dentro do contexto de uma biorrefinaria. O pré-tratamento busca facilitar o acesso aos componentes estruturais da biomassa, permitindo sua utilização na cadeia produtiva. Existem diferentes métodos de pré-tratamento como os físicos, químicos e biológicos ou uma combinação de todos esses, de modo que a geração de resíduos ambientalmente perigosos e/ou altos insumos energéticos é o gargalo. Neste sentido, rotas tecnológicas alternativas vem sendo estudadas e a cavitação hidrodinâmica desponta-se como uma promissora rota para o pré-tratamento de biomassa liberando grandes magnitudes de energia e induzindo a transformações físicas e químicas, favorecendo o rompimento da matriz carboidrato-lignina. Neste contexto, este trabalho empregou a cavitação hidrodinâmica para potencializar o pré-tratamento alcalino do bagaço de cana-de-açúcar. Para isto, projetou-se um reator de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi utilizando como base uma abordagem computacional para a dinâmica dos fluidos. A modelagem matemática do escoamento turbulento com a ocorrência de cavitação foi resolvida utilizando o código comercial CFD *Ansys Fluent* (v18.1) pacote acadêmico, de modo a avaliar a influência da razão de pressão, do comprimento e diâmetro da garganta e o início, crescimento e colapso das cavidades de vapor. A partir dos resultados numéricos o reator de cavitação equipado com tubo de Venturi em acrílico foi construído com diâmetro de garganta de 1,5mm e comprimento de garganta de 5,0 mm. O sistema utilizou bomba de duplo diafragma regulada para vazão de $6,10 \cdot 10^{-5}$ m³/s, com pressão de saída de 300kPa. O pré-tratamento alcalino assistido por cavitação hidrodinâmica foi realizado nas seguintes condições: concentração de NaOH (1-5% m/v), razão sólido-líquido (1-5% m/v) e tempo de reação (20-60 min) para a remoção de lignina. A metodologia de superfície de resposta permitiu determinar as condições ótimas do pré-tratamento para a máxima remoção de lignina que foi de 4,95% de NaOH, relação sólido-líquido 1,14% durante 55,96 min, o que resultou em uma remoção máxima de 56,01% de lignina. Por meio da análise morfológica, pode-se verificar as alterações nas fibras do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com sulcos mais porosos, indicando a efetividade e potência do pré-tratamento. A energia dissipada por quilograma de bagaço foi determinada em 4,14 MJ e a energia dissipada por volume de líquido, na zona de recuperação de pressão foi determinada em $32,5 \cdot 10^2$ kW/m³. Estes resultados demonstram que a cavitação hidrodinâmica pode ser uma ferramenta de pré-tratamento eficiente, fácil, rentável e promissora.

PALAVRAS-CHAVE: Cavitação hidrodinâmica. Pré-tratamento. Bagaço de cana-de-açúcar. Tubo de Venturi. CFD

ABSTRACT

The Brazilian national agroindustry has a large variety of agricultural units that generate high amounts of waste such as sugarcane bagasse. Even with the increasing use of this material, the surplus is still in the order of millions of tons, causing problems of stocking and environmental pollution. Due to its complex structure and recalcitrance, the pretreatment stage represents the most critical challenge for the feasibility of using sugarcane bagasse within the context of biorefinery. Pretreatment seeks to facilitate access to the structural components of biomass, allowing its use in the production chain. There are different pretreatment methods such as physical, chemical, physicochemical and biological or a combination of all of these, so that the generation of environmentally hazardous waste and / or high energy inputs is the bottleneck. In this sense, alternative technological routes have been studied and hydrodynamic cavitation emerges as a promising route for biomass pretreatment releasing large energy magnitudes and inducing physical and chemical transformations, favoring the rupture of the carbohydrate-lignin matrix. In this context, this thesis employed hydrodynamic cavitation as a physical means to improve the alkaline pre-treatment of sugarcane bagasse. The hydrodynamic cavitation reactor with Venturi tube was modeled by a computational approach to fluid dynamics, in order to evaluate the influence of the pressure ratio, the length and diameter of the throat and the beginning, growth and collapse of the vapor cavities. The continuous flow cavitation reactor equipped with acrylic venturi was constructed with a diameter and throat length of 1.5 mm and 5.0 mm, respectively. The system used a double diaphragm pump regulated for a flow rate of $6.10 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{s}$, with an outlet pressure of 3 bar. The alkaline pre-treatment by hydrodynamic cavitation was performed to evaluate the influence of NaOH concentration (1-5%), solid-liquid ratio (1-5%) and reaction time (20-60 min) in the removal of lignin. Response surface methodology allowed us to determine optimal pretreatment conditions for maximum lignin removal. The optimum condition was 4.95% NaOH, 1.14% solid-liquid ratio for 55.96 min, which resulted in a maximum removal of 56.01% lignin. Through the morphological analysis, it is possible to verify the alterations in the fibers of the pre-treated sugarcane bagasse with more porous grooves, indicating the effectiveness and potency of the pre-treatment. The energy dissipated by biomass was determined at 4,14 MJ/kg of bagasse and the energy dissipated by volume of liquid in the pressure recovery zone was determined at $32,5 \cdot 10^2 \text{ kW/m}^3$. These results demonstrate that hydrodynamic cavitation can be an efficient, easy, cost effective and promising pretreatment tool.

KEYWORDS: Hydrodynamic cavitation. Pre-treatment. Sugarcane bagasse. Venturi tube. CFD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Bibliometria: Número de publicações em função do ano para diferentes palavras chave (a) “ <i>hydrodynamic cavitation</i> ” e “ <i>hydrodynamic cavitation AND pretreatment</i> ” e (b) “ <i>hydrodynamic cavitation AND Venturi tube</i> ” e “ <i>hydrodynamic cavitation AND sugarcane bagasse</i> ”.....	19
Figura 2 – Oferta interna de energia de 636,4 TWh no Brasil em 2019.....	23
Figura 3 – Estrutura molecular da celulose.....	26
Figura 4 – Composição estrutural da hemicelulose.....	27
Figura 5 – Composição estrutural das unidades precursoras da lignina.....	28
Figura 6 – Morfologia da cana-de-açúcar.....	29
Figura 7 – Diagrama esquemático do objetivo do pré-tratamento de biomassa lignocelulósica....	31
Figura 8 – Tempos de sacarificação por enzimas do sabugo de milho <i>in natura</i> e após pré-tratamentos via cavitação hidrodinâmica e ultrassônica.....	37
Figura 9 – Reator de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi.....	39
Figura 10 – Esquema de um tubo de Venturi para cavitação hidrodinâmica – (D - diâmetro de entrada, d – diâmetro da garganta, l – comprimento da garganta, $\emptyset$ – ângulo da seção divergente).....	40
Figura 11 – Distribuição de pressão em um tubo de Venturi em função do comprimento – (Q é a vazão do sistema, o ponto (1) é a entrada do tubo, o ponto (2) é a garganta e o ponto (3) é a descarga, e P_v é a pressão de vapor do líquido na temperatura do sistema).....	42
Figura 12 – Curva de caracterização de um tubo de Venturi de cavitação.....	43
Figura 13 – (a) Distribuição de pressão em uma placa de orifício em função do comprimento – (P_1 é a pressão na entrada da placa, P_2 é a pressão de descarga e P_v é a pressão de vapor do líquido na temperatura do sistema e (b) perfil do escoamento ao passar por uma placa de orifício.....	43
Figura 14 – Região de cavitação em tubo de Venturi para diferentes valores de pressão a jusante (pressão a montante fixa em 20bar).....	46
Figura 15 – Curvas características de tubos de Venturi com diferentes diâmetros de garganta....	47
Figura 16 – Modelagem matemática do escoamento turbulento: vistas da grade e condições de contorno.....	57
Figura 17 – Modelagem matemática: perfis de velocidade e turbulência com densidade de malha variável indicada pelo diagrama de energia cinética turbulenta.....	57

Figura 18 – Reator de cavitação hidrodinâmica experimental.....	59
Figura 19 – Usinagem do tubo de Venturi em fresa vertical com fixação do tarugo e resfriamento.....	60
Figura 20 – Fluxograma do processo de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar.....	62
Figura 21 – Contorno de fração de vapor para diferentes pressões de entrada no tubo de Venturi...	73
Figura 22 – Gráfico de perfis de velocidade (A) e pressão (B) para diferentes condições de pressão na entrada do tubo de Venturi.....	74
Figura 23 – Contorno de fração de vapor para diferentes comprimentos de garganta do tubo de Venturi.....	76
Figura 24 – Gráficos plotando velocidade por x/D em (A) e pressão absoluta por x/D em (B) para diferentes comprimentos de garganta do tubo de Venturi.....	77
Figura 25 – Contorno da fração de vapor para diferentes diâmetros de garganta do tubo de Venturi.....	78
Figura 26 – Gráficos plotando velocidade por x/D em (A) e pressão absoluta por x/D em (B) para diferentes diâmetros da garganta do tubo de Venturi.....	79
Figura 27 – Contorno da fração de vapor gerada no tubo de Venturi devido a cavitação hidrodinâmica através da solução temporal.....	81
Figura 28 – Vista esquemática da geometria do tubo de Venturi.....	82
Figura 29 – Tubo de Venturi fabricado em acrílico.....	83
Figura 30 – Campos de velocidade, pressão e fração de vapor da geometria do tubo de Venturi fabricado.....	84
Figura 31– Contornos transversais de fração de vapor no tubo de Venturi fabricado.....	85
Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura (a) Bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> ampliação 1500x; (b) bagaço <i>in natura</i> ampliação 10000x; (c) bagaço pré-tratado nas condições otimizadas ampliação 1500x e (d) bagaço pré-tratado em condições otimizadas 10000x.....	90
Figura 33 – Distribuição dos resíduos da análise estatística para validação do modelo.....	94
Figura 34 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos da análise estatística.....	94
Figura 35 – (a) Superfície de resposta para remoção de lignina em função da concentração de NaOH (X1) e do tempo (X3) e (b) curvas de contorno em função de X1 e X3 com $X2=3(0)$	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Bibliometria: Publicações realizadas na base de dados SCOPUS desde 1990 até 10/01/2020.....	18
Tabela 2 – Composição estrutural de materiais lignocelulósicos.....	25
Tabela 3 – Principais vantagens e desvantagens dos métodos mais comuns de pré-tratamento.....	32
Tabela 4 – Fatores e níveis do planejamento experimental.....	63
Tabela 5 – Matriz estatística com os ensaios experimentais.....	64
Tabela 6 – Resultados numéricos para variações na pressão de entrada do tubo de Venturi.....	72
Tabela 7 – Dimensões das geometrias avaliadas na simulação numérica para o estudo da influência do comprimento da garganta do tubo de Venturi no fenômeno de cavitação hidrodinâmica.....	75
Tabela 8 – Resultados numéricos da influência do comprimento da garganta do tubo de Venturi no fenômeno da cavitação hidrodinâmica.....	75
Tabela 9 – Resultados numéricos do estudo da variação do diâmetro do tubo de Venturi.....	78
Tabela 10 – Resultados numéricos do cálculo transiente.....	80
Tabela 11 – Dimensões do tubo de Venturi fabricado e utilizado no reator de cavitação hidrodinâmica.....	83
Tabela 12 – Composição química do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	85
Tabela 13 – Comparação da composição química de diferentes amostras de bagaço de cana-de-açúcar.....	86
Tabela 14 – Teores de celulose, hemicelulose e lignina após pré-tratamento de cada amostra.....	87
Tabela 15 – Valores utilizados e codificados das variáveis independentes concentração de NaOH (X1), razão sólido-líquido (X2), tempo (X3) e resposta em remoção de lignina (Y1).....	91
Tabela 16 – Coeficientes de regressão em termos dos fatores codificados.....	92
Tabela 17 – Análise de Variância (ANOVA) modelo 2FI para remoção de lignina do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com NaOH assistido por cavitação hidrodinâmica.....	93
Tabela 18 – Faixa de resíduos da análise estatística.....	95
Tabela 19 – Condições operacionais do ensaio para validação do modelo.....	96
Tabela 20 – Resultado predito x resultado experimental.....	97
Tabela 21 – Resultado experimental – máxima remoção de lignina, mínima concentração de álcali, máxima carga de sólido e menor tempo de reação.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFEXP	Expansão da fibra em amônia
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de Variância
APG II	<i>Angiosperm Phylogeny Group II</i>
BCA	Bagaço de cana-de-açúcar
CEPEA	Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
DEN	Departamento de Energia – FEG/UNESP
DNS	<i>Direct Numerical Simulation</i>
DEMAR	Departamento de engenharia de Materiais – EEL/USP
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FVM	Método do Volume Finito
HD	Cavitação Hidrodinâmica
HMF	5-Hidroximetilfurfural
IEA	Agência Internacional de Energia
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPCC	Painel Intergovernamental sobre mudanças climáticas
LES	<i>Large Eddy Simulation</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
NTC	<i>Negative Temperature Coefficient</i>
PIB	Produto Interno Bruto
PMMA	Polimetilmetacrilato
RANS	<i>Reynolds Averaged Navier-Stokes</i>
RSM	Metodologia de Superfície de Resposta
US	Ultrassom

LISTA DE SÍMBOLOS

Notação	Descrição
Q	Vazão volumétrica [m ³ /s]
G_k	Geração de energia cinética turbulenta [W]
S	Termo fonte definido pelo usuário
α	Fração de volume de vapor
ν_m	Viscosidade cinemática [m ² /s]
V_m	Velocidade média [m/s]
ρ_m	Massa específica da mistura [kg/m ³]
δ_k	Número de Prandtl [adm.]
∇	Operador Gradiente
μ_m	Viscosidade absoluta [Pa.s]
ν_T	Viscosidade cinemática turbulenta [m ² /s]
δ_{ij}	Delta de Kronecker
S_{ij}	Tensor médio de taxa de deformação
k	Energia cinética turbulenta [J]
ε	Taxa de dissipação de turbulência
y_M	Dilatação na turbulência compressível
ρ_V	Massa específica do vapor [kg/m ³]
R	Transferência de massa da bolha de vapor
R_b	Raio da bolha
P_b	Pressão de superfície da bolha
P_v	Pressão de vapor [Pa]
σ_c	Número de cavitação [adm.]
$P_{r,crit.}$	Pressão crítica [Pa]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 RELEVÂNCIA CIENTÍFICA DA PESQUISA E CONTEMPORANEIDADE.....	18
2 OBJETIVOS.....	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 PERSPECTIVAS ENERGÉTICAS PARA O BRASIL	22
3.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	24
3.2.1 Celulose.....	25
3.2.2 Hemicelulose.....	26
3.2.3 Lignina.....	27
3.2.4 Extrativos.....	28
3.3 CANA-DE-AÇÚCAR E A UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO COMO FONTE ENERGÉTICA.....	28
3.4 PRÉ-TRATAMENTO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	30
3.4.1 Pré-tratamento alcalino.....	33
3.4.2 Cavitação hidrodinâmica: uma alternativa ao pré-tratamento.....	35
3.5 REATORES DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA.....	38
3.5.1 Reatores de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi.....	40
3.5.2 Parâmetros influenciadores em reatores de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi.....	44
3.6 MODELAGEM MATEMÁTICA DE REATORES DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA.....	49
3.6.1 Modelos de mistura e turbulência.....	50
3.6.2 Modelo de cavitação.....	53
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
4.1 MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA: AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E FÍSICOS NO FENÔMENO DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA EM TUBO DE VENTURI.....	56
4.2 CONSTRUÇÃO DO REATOR DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA COM TUBO DE VENTURI PARA PRÉ-TRATAMENTO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	58
4.3 AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA TIPO TUBO DE VENTURI.....	61
4.3.1 Matéria-prima: obtenção e preparo do bagaço de cana-de-açúcar.....	61
4.3.2 Pré-tratamento alcalino do BCA em reator de cavitação hidrodinâmica com tubo Venturi.....	61
4.3.3 Planejamento do experimento com metodologia de superfície de resposta (RSM).....	63

4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	64
4.4.1 Análise composicional do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> e após pré-tratamento.....	64
4.4.1.1 Determinação do teor de umidade do bagaço de cana-de-açúcar.....	65
4.4.1.2 Determinação dos extrativos do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	65
4.4.1.3 Determinação do teor de cinzas.....	66
4.4.1.4 Determinação de carboidratos estruturais e lignina no BCA.....	67
4.4.2 Determinação dos açúcares e ácido acético.....	68
4.5 ANÁLISE DA MORFOLOGIA DO BAGAÇO COM MEV.....	70
5 PARÂMETRO ENERGÉTICO: CÁLCULO DO CONSUMO DE ENERGIA NO PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO DE BCA ASSISTIDO POR CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA EM REATOR TIPO TUBO DE VENTURI.....	70
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
6.1 ANÁLISE COMPUTACIONAL FLUIDODINÂMICA: VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E FÍSICOS NA CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA EM TUBO DE VENTURI.....	72
6.1.1 Influência da pressão de entrada na mecânica das cavidades de vapor.....	72
6.1.2 Influência do comprimento da garganta na cavitação hidrodinâmica em tubos de Venturi.....	74
6.1.3 Influência do diâmetro da garganta na cavitação hidrodinâmica em tubos de Venturi.....	77
6.1.4 Início, crescimento e colapso das cavidades de vapor.....	79
6.1.5 Seleção dos parâmetros operacionais e análise do tubo de Venturi fabricado.....	82
6.2 AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO DE BCA ASSISTIDO POR CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA EM TUBO DE VENTURI.....	85
6.2.1 Análise composicional do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	85
6.2.2 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar via cavitação hidrodinâmica com NaOH.....	86
6.2.3 Análise morfológica do bagaço de cana-de-açúcar por microscopia eletrônica de varredura.....	89
6.2.4 Análise da superfície de resposta (RSM) para o pré-tratamento alcalino assistido por cavitação hidrodinâmica em diferentes concentrações, razão sólido-líquido e tempo reacional.....	91
6.2.5 Validação experimental.....	96
6.3 CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO VIA CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA EM TUBO DE VENTURI.....	98
7 CONCLUSÕES.....	100
8 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....	103
REFERÊNCIAS	104

1 INTRODUÇÃO

Com o rápido desenvolvimento de nossa sociedade e o aumento exponencial da demanda por combustíveis e produtos químicos, fica evidente a necessidade urgente de se estabelecer novas técnicas e de se utilizar novos materiais para substituir os produtos a base de combustíveis fósseis, que além de não-renováveis também impactam negativamente o meio ambiente.

A busca por novas fontes energéticas renováveis tem provocado extensas pesquisas para o desenvolvimento de rotas biotecnológicas que permitam a utilização de biomassas residuais de composição lignocelulósica para se produzir novos produtos como biocombustíveis (bioetanol, biometanol, biometano, biohidrogênio e biodiesel), biomateriais (biocompósitos, biofibras, biofilme, biogel, painéis de fibras, compósitos madeira-plástico) e produtos químicos (ácido levulínico, 5-hidroximetilfurfural, etileno, ácido acrílico, etileno glicol) (MAHMOOD *et al.*, 2019).

Entre muitas rotas sustentáveis de produção, a biomassa lignocelulósica é o biopolímero natural mais abundante e que tem emissão zero de carbono, tornando-se uma matéria-prima promissora (SARSAIYA *et al.*, 2019).

Os setores da agroindústria brasileira geram centenas de toneladas de resíduos lignocelulósicos a cada ano e que por vezes não são totalmente utilizados ou ainda estão em fase de estudos, tais como: casca e palha de arroz, coco verde, algodão, milho (sabugo e palhas), cana-de-açúcar (bagaço e palha), entre outras (SILVA *et al.*, 2020).

De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2019 (MME, 2019) a cana-de-açúcar e seus derivados apresentam-se como a segunda maior fonte energética do Brasil, em tonelada equivalente de petróleo (TEP), ficando à frente da hidroeletricidade e atrás apenas do petróleo. Abundante no país, o bagaço de cana-de-açúcar constitui-se um dos mais importantes subprodutos da indústria sucroalcooleira, sendo considerado estratégico para a segurança energética nacional (CONAB, 2018).

O bagaço de cana-de-açúcar é composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, servindo como fonte de açúcares solúveis que através de processos químicos, enzimáticos e fermentativos podem fornecer biocombustíveis e uma variedade de bioprodutos, fornecendo uma plataforma para biorrefinarias (KLEINGESINDS, 2017).

Entretanto, o bagaço de cana-de-açúcar possui estruturas complexas que não proporcionam o seu uso direto e, portanto, a desconstrução da matriz lignocelulósica complexa altamente recalcitrante apresenta-se como o principal desafio a ser superado, através de uma etapa de pré-tratamento da biomassa (MAHMOOD *et al.*, 2019).

Os métodos de pré-tratamento são classificados como físicos, químicos, físico-químicos, biológicos e combinados (HALDER *et al.*, 2019). Além disso, algumas novas tecnologias industriais vêm despontando como candidatas promissoras para soluções sustentáveis de pré-tratamento para utilização de biomassa lignocelulósica em uma aplicação de biorrefinaria em larga escala, como radiações não ionizantes e ionizantes, campo elétrico pulsado, técnicas de ultrassom e a cavitação hidrodinâmica (HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018).

A cavitação hidrodinâmica é um fenômeno sequencial de vaporização, geração e implosão de microscópicas bolhas de vapor, liberando grandes magnitudes de energia ao longo de uma pequena extensão. A cavitação hidrodinâmica pode ser produzida pela rotação mecânica de um rotor em um líquido ou em um escoamento através de uma constrição, como placas de orifício e tubos de Venturi. Ao passar pela constrição a pressão absoluta local cai abaixo da pressão de vapor do líquido na temperatura do escoamento, formando bolhas de vapor que implodirão na zona de recuperação de pressão a jusante da constrição (SHRIKANT; KHAMBETE, 2017). O colapso ou implosão destas bolhas de vapor geram altas temperaturas e pressões, as quais induzem a clivagem de moléculas de água para produzir radicais livres que favorecem a desconstrução da matriz carboidrato-lignina da biomassa (BADVE *et al.*, 2014).

Recentemente, muitas pesquisas vêm sendo realizadas em centros de pesquisa e universidades no Brasil e no mundo sobre a utilização da cavitação hidrodinâmica como pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, como se observa nos estudos de Kim *et al.* (2015), Nakashima *et al.* (2016), Madison *et al.*, (2017), Sun *et al.*, (2018), Thanekar e Gogate (2019) e Ren *et al.* (2020).

Neste contexto, esta tese teve como desafio desenvolver um reator de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi para pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar, a partir de resultados de uma investigação numérica conduzida através de uma modelagem matemática do escoamento turbulento com cavitação, onde avaliou-se a influência do comprimento e diâmetro da garganta do tubo de Venturi, da pressão de entrada do sistema além da mecânica de origem, crescimento e implosão das cavidades de vapor.

O pré-tratamento alcalino assistido por cavitação hidrodinâmica em tubo de Venturi foi realizado objetivando-se a máxima remoção de lignina. Três variáveis independentes, concentração de NaOH, razão sólido-líquido e tempo de reação foram estudadas utilizando-se da análise de superfície de resposta para desenhar os ensaios.

Espera-se com este trabalho contribuir para o desenvolvimento de novos processos de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, introduzindo a cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi, como uma alternativa eficaz, fácil e energeticamente eficiente.

1.1 RELEVÂNCIA CIENTÍFICA DA PESQUISA E CONTEMPORANEIDADE

A análise dos dados bibliométricos foram realizadas na base de dados SCOPUS (2020) com o uso de diversas palavras chave, delimitadas ao título, resumo e palavras chave de artigos publicados em revistas e periódicos científicos. A Tabela 1 indica o número total de publicações realizadas desde 1990 até a data de realização desta pesquisa em 10/01/2020.

Tabela 1 – Bibliometria: Publicações realizadas na base de dados SCOPUS desde 1990 até 10/01/2020.

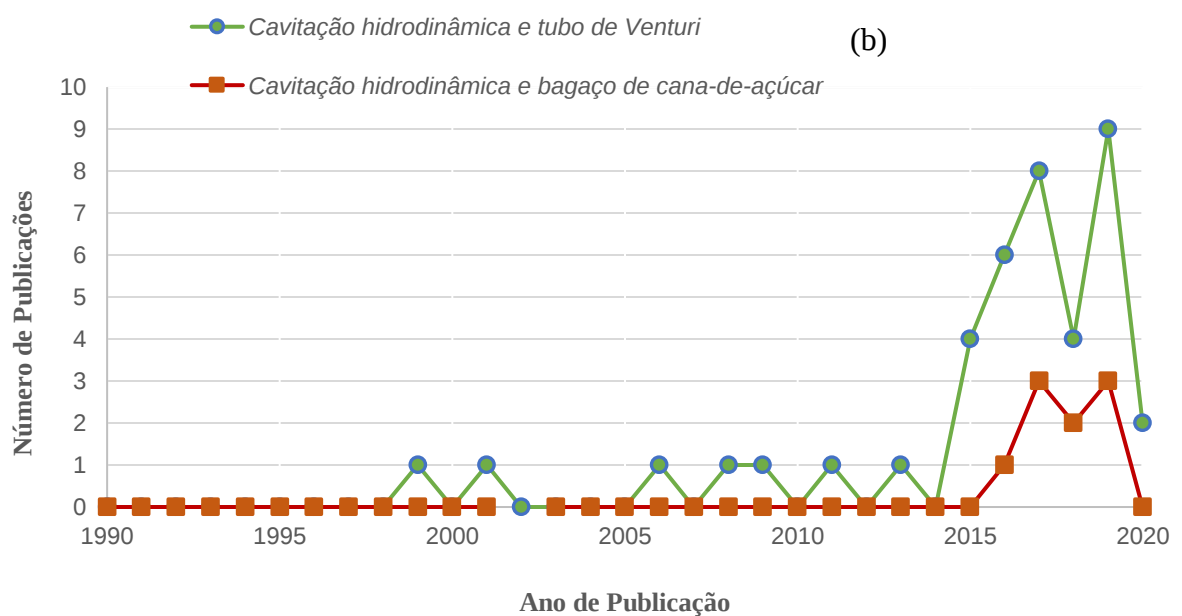
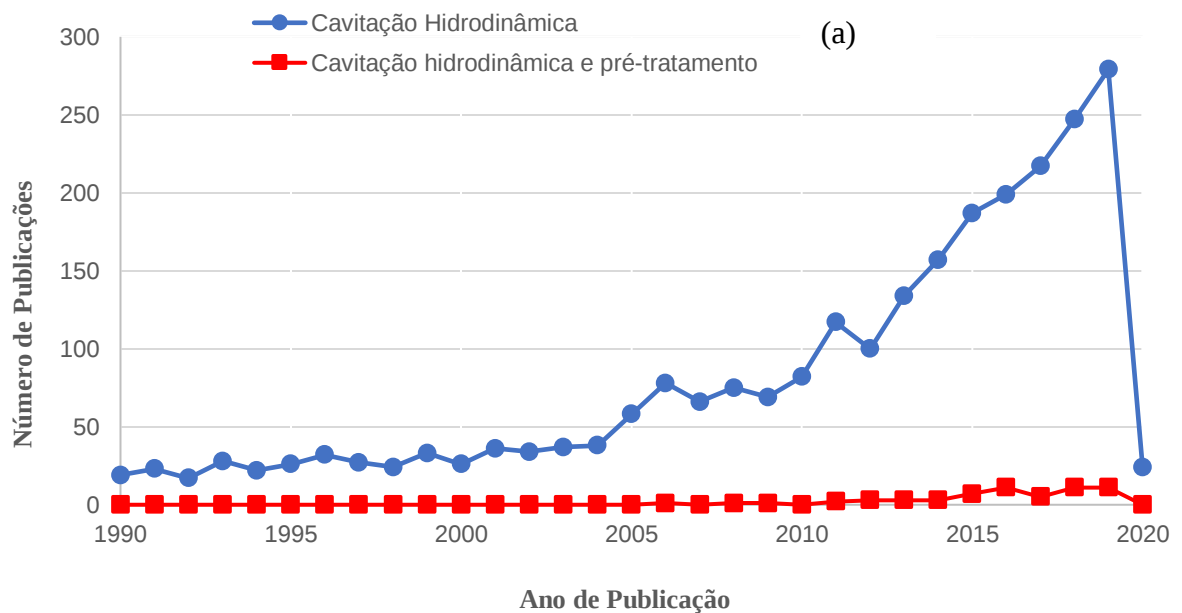
Palavras Chave	Publicações
Pré-tratamento	182.310
Bagaço de cana-de-açúcar	5544
Pré-tratamento alcalino	5281
Cavitação hidrodinâmica	2511
Pré-tratamento e hidróxido de sódio	1907
Pré-tratamento e bagaço de cana-de-açúcar	864
Cavitação hidrodinâmica e pré-tratamento	59
Cavitação hidrodinâmica e tubo de Venturi	40
Cavitação hidrodinâmica e biomassa lignocelulósica	16
Cavitação hidrodinâmica e hidróxido de sódio	14
Pré-tratamento alcalino e cavitação hidrodinâmica	9
Cavitação hidrodinâmica e bagaço de cana-de-açúcar	9
Pré-tratamento e tubo de Venturi	5
Tubo de Venturi e bagaço de cana-de-açúcar	0

Fonte: Scopus (2020).

A Figura 1.(a) ilustra o número de publicações em função do ano, quando se emprega as palavras chaves “cavitação hidrodinâmica” e “cavitação hidrodinâmica e pré-tratamento”, e a

Figura 1.(b) quando se emprega as palavras chave “cavitação hidrodinâmica e tubo de Venturi” e “cavitação hidrodinâmica e bagaço de cana-de-açúcar”.

Figura 1 – Bibliometria: Número de publicações em função do ano para diferentes palavras chave (a) “cavitação hidrodinâmica” e “cavitação hidrodinâmica e pré-tratamento” e (b) “cavitação hidrodinâmica e tubo de Venturi” e “cavitação hidrodinâmica e bagaço de cana-de-açúcar”.



Fonte: Scopus (2020).

Analizando os dados da literatura e a partir dos dados apresentados pela Figura 1.(a) e 1.(b) pode-se observar um aumento significativo na quantidade de material publicado em relação a cavitação hidrodinâmica, com especial destaque a partir de 2012, quando a incidência de publicações com a palavra chave “cavitação hidrodinâmica” aumenta de forma significativa. Contudo há relativamente poucos trabalhos sobre cavitação hidrodinâmica aplicada como pré-tratamento de biomassa. Percebe-se tal fato devido ao número relativamente pequeno para a pesquisa com as palavras chave “cavitação hidrodinâmica e pré-tratamento”, em relação ao uso da palavra chave “cavitação hidrodinâmica”, para os mesmos parâmetros de pesquisa. Outra questão relevante é o fato de a maior parte dos artigos referentes as palavras chave pesquisadas serem datados a partir de 2016. Isto mostra que o uso da cavitação hidrodinâmica como pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar, neste campo do conhecimento, é relativamente recente.

A cavitação hidrodinâmica para pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar ou de material lignocelulósico também é pouco explorada, sendo 9 artigos encontrados para a pesquisa “cavitação hidrodinâmica e bagaço de cana-de-açúcar” e 16 encontrados para as palavras chave “cavitação hidrodinâmica e biomassa lignocelulósica” até o momento da pesquisa.

O pré-tratamento com hidróxido de sódio assistido por cavitação hidrodinâmica também é pouco estudado. Para as pesquisas utilizando como palavras chave “cavitação hidrodinâmica e hidróxido de sódio” e “pré-tratamento alcalino e cavitação hidrodinâmica” foram encontrados apenas 14 e 9 artigos respectivamente.

Nesta tese, 85,83% das referências utilizadas são de artigos científicos publicados em periódicos indexados e 42% das referências foram publicadas entre os anos de 2017-2020.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um reator de cavitação hidrodinâmica utilizando tubo Venturi para o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, otimizando o uso de recursos em busca do melhor aproveitamento da biomassa e da energia nela contida.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Conduzir a modelagem matemática e a simulação numérica do escoamento turbulento para avaliar a influência de parâmetros geométricos e físicos no fenômeno da cavitação hidrodinâmica em tubo de Venturi;
- Construir um reator de cavitação hidrodinâmica tipo tubo de Venturi com as dimensões geométricas selecionadas a partir da investigação numérica para integrar um sistema de pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar;
- Avaliar o pré-tratamento alcalino do bagaço de cana-de-açúcar em reator de cavitação hidrodinâmica tipo tubo de Venturi visando a otimização de remoção de lignina;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PERSPECTIVAS ENERGÉTICAS PARA O BRASIL

Nas últimas décadas, o consumo mundial de energia continua a crescer, especialmente nos países em desenvolvimento. Atualmente, a maior parte da energia utilizada para as atividades diárias não é renovável e possui reservas limitadas; ou seja, ela é produzida a partir de combustíveis fósseis. Em 2018, os combustíveis fósseis representavam mais de 86,5% de toda demanda energética mundial (FERREIRA *et al.*, 2018).

Neste contexto, a mitigação dos impactos ambientais decorrentes dos gases emitidos pela queima dos combustíveis fósseis é um desafio global (IPCC, 2007) que motiva a comunidade internacional a introduzir novas estratégias visando limitar o aumento da temperatura global (GONZÁLEZ-GARCÍA; BACENETTI, 2019).

Uma alternativa de mitigação interessante é a utilização de fontes de energias renováveis, a bioenergia, dentre as quais a biomassa é uma das formas mais importantes, principalmente devido à sua abundância e baixo custo (IGNACIO; SANTOS; DUARTE, 2019).

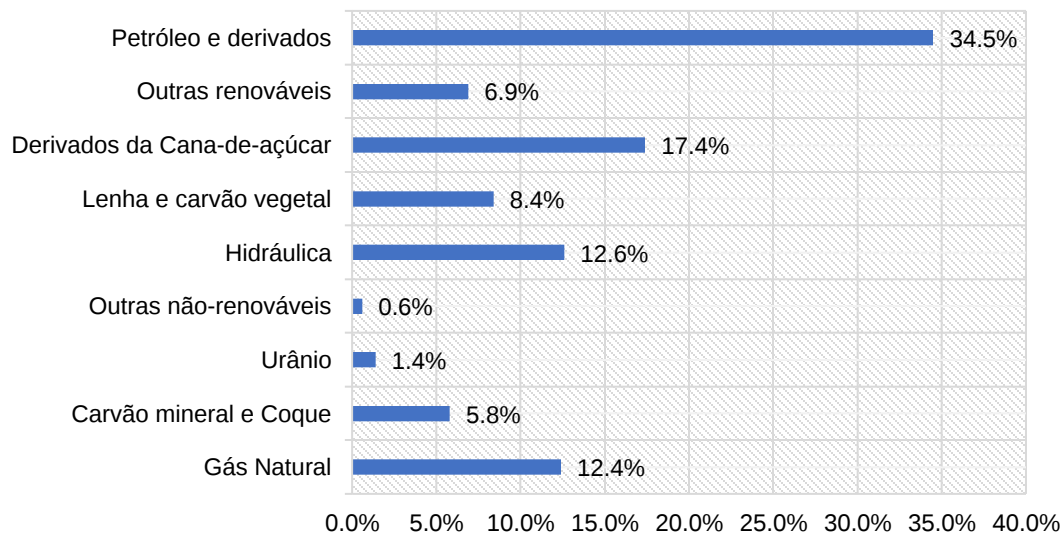
Biomassa é qualquer recurso renovável derivado de material orgânico de origem animal ou vegetal, existente na natureza ou gerado pelo homem e / ou animais, como resíduos de atividades agrícolas e industriais e resíduos urbanos que podem ser usados como fontes alternativas de energia. A biomassa tem uma particularidade em relação a outras fontes: o resultado do processo de conversão pode gerar combustíveis gasosos, sólidos ou líquidos, sendo considerado uma vantagem em relação a outras fontes de energia, uma vez que fornece certa flexibilidade de adaptação tecnológica de acordo com a necessidade (FERREIRA *et al.*, 2018).

Para a IEA - *International Energy Agency* (2017), a energia proveniente da biomassa contribui com aproximadamente 10% do suprimento global de energia, e dois terços dessa bioenergia são gerados nos países em desenvolvimento.

No caso do Brasil, segundo o Balanço Energético Nacional 2019 (MME, 2019) publicado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), a matriz energética brasileira é composta por 54,8% de fontes não renováveis. As fontes renováveis tiveram uma participação de 45,2% na oferta interna de energia, dos quais 17,4% foram derivados da biomassa da cana-de-açúcar, 12,6% de geração

hidráulica, 8,4% da lenha e carvão vegetal, 1,4% eólica, 0,1% solar e 5,3% de outras fontes renováveis. A Figura 2 representa a oferta interna de energia de 636,4 TWh no Brasil em 2019.

Figura 2 - Oferta interna de energia de 636,4 TWh no Brasil em 2019.



Fonte: Ministério de Minas e energia (2019).

Como pode-se observar, a cana-de-açúcar possui elevada representatividade na matriz energética brasileira. Por ser constituída por açúcares diretamente fermentescíveis, ela é utilizada para a produção primária de açúcar e etanol.

A agroindústria nacional opera numa conjuntura positiva e sustentável. De acordo com dados da Companhia Nacional de Abastecimento CONAB (2018), a produção de cana-de-açúcar para a safra 2018/2019 foi de 615,84 milhões de toneladas, com área colhida de 8,63 milhões de hectares. A produção de grãos para a mesma safra foi de 237,3 milhões de toneladas e área plantada de 62,5 milhões de hectares, o que representa crescimento de 1,2% em relação a safra anterior de 2017/2018.

Nesse cenário, com toneladas de produtos agrícolas sendo produzidos, toneladas de refugos serão descartados, incluindo casca, palha, bagaço, sabugo, entre outros. E mesmo diante da crescente utilização desse material, o excedente ainda é da ordem de milhões de toneladas, o que torna urgente o desenvolvimento de processos viáveis para a sua melhor utilização (PEREIRA, 2018).

3.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A biomassa lignocelulósica é caracterizada principalmente pela presença de dois polissacarídeos, a celulose e a hemicelulose, além de um polímero aromático denominado lignina e outros componentes que são encontrados em quantidades menores, como as cinzas e os extrativos (KOUAIE *et al.*, 2019).

Kim, Lee e Kim (2016) classificam a biomassa lignocelulósica em quatro grupos principais com base em sua fonte: (1) biomassa lenhosa, (2) resíduos agrícolas (palha de arroz / trigo / cevada, palha de milho, palha e bagaço de cana-de-açúcar), (3) culturas energéticas (capim, gramíneas altas) e (4) resíduos celulósicos (resíduos sólidos municipais, resíduos de fábricas de papel e celulose e resíduos de madeira). Em relação à taxonomia, essas fontes são simplesmente classificadas como espécies de árvores de madeira dura ou de madeira mole ou espécies de gramíneas.

A maioria dos materiais lignocelulósicos são subprodutos de atividades agrícolas e resíduos industriais, muitas vezes utilizados de maneira pouco rentável, queimados ou simplesmente descartados, e apresentam grande potencial para a produção de produtos de base biológica como biocombustíveis e produtos químicos, alternativas desejáveis aos combustíveis e produtos químicos derivados do petróleo.

Para Bhowmick, Sarmah e Sen (2018) os produtos de base biológica são a espinha dorsal do conceito de biorrefinaria, definida como o processamento sustentável da biomassa lignocelulósica em vários produtos de base biológica com valor agregado máximo. A partir da biomassa lignocelulósica uma variedade de produtos (glicose, frutose, sorbitol, ácido levunílico, ácido láctico) e combustíveis (etanol, hidrogênio, metano) podem ser produzidos, além de que pode ser convertida em material sólido carbonáceo, como o biocarvão/*biochar* ou carvão ativado.

Os materiais lignocelulósicos são considerados o recurso orgânico mais abundante na terra, com uma produção anual global de cerca de 181,5 bilhões de toneladas (PAUL; DUTTA, 2018).

A composição química dos materiais lignocelulósicos varia bastante devido a fatores genéticos e influências ambientais, e é um fator crucial que afeta diretamente a produção biotecnológica de combustíveis e produtos químicos, durante o processo de conversão (BALAT, 2011).

A Tabela 2 apresenta a composição estrutural de algumas fontes importantes de materiais lignocelulósicos.

Tabela 2 – Composição estrutural de materiais lignocelulósicos

Material Lignocelulósico	Composição (% base seca)			Referências
	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	
Bagaço de Cana-de-açúcar	42,19	27,60	21,56	Rocha <i>et al.</i> (2015)
Palha de Cana-de-açúcar	33,50	27,10	25,80	Costa <i>et al.</i> (2013)
Sabugo de Milho	45	35	15	Chandra, Takeuchi e Hasegawa (2012)
Palha de Milho	37,50	22,40	17,60	Li <i>et al.</i> (2014)
Palha de arroz	32	24	13-18	Karthikeyan e Visvanathan (2012)

Fonte: Próprio autor.

3.2.1 Celulose

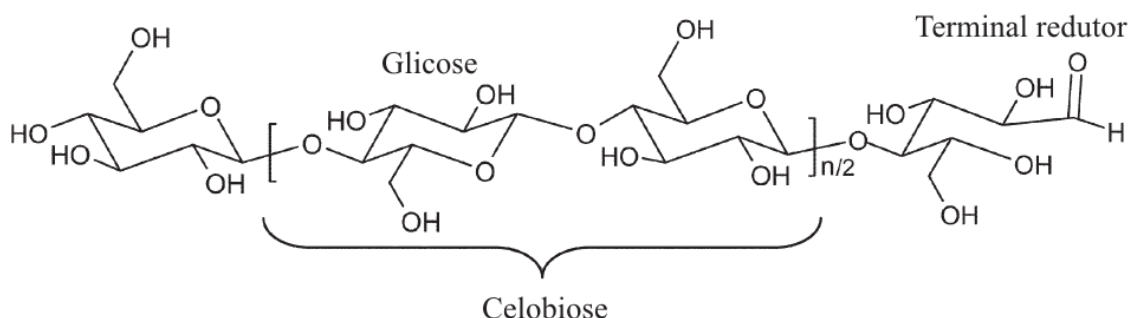
A celulose ((C₆H₁₀O₅)_n) é um dos principais componentes da parede celular da biomassa vegetal, sendo considerada a fonte mais abundante de compostos orgânicos disponíveis. Representa até 60% do peso seco total de compostos orgânicos, e no caso do bagaço de cana-de-açúcar pode representar até 47% (KOUPAIE *et al.*, 2019).

É um polissacarídeo linear com unidades repetitivas, denominadas de celobiose (dissacarídeo D-glicose) unidas por ligações do tipo β-(1→4). Através de grupos hidroxila OH livres das moléculas de celulose, ocorrem fortes ligações de hidrogênio intramolecular ou intermolecular. A ligação intramolecular ocorre entre grupos hidroxila da mesma molécula, conferindo-lhe certa rigidez. A ligação intermolecular ocorre por sua vez entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes responsável pela formação das fibrilas, estruturas ordenadas e que são responsáveis pela formação das fibras de celulose (SHARMA *et al.*, 2019).

As moléculas de celulose são pouco reativas e extremamente sólidas, com elevado grau de cristalinidade e polimerização possuindo regiões cristalinas e amorfas, de modo que para a solubilização da celulose, é necessário a degradação das estruturas fibrilares quebrando as ligações intermoleculares e obtendo como produto a glicose. A celulose é lentamente atacada por ácido e é insolúvel em álcali (KLEINGESINDS, 2017).

A Figura 3 ilustra a estrutura molecular da celulose, formada por moléculas de glicose.

Figura 3 – Estrutura molecular da Celulose



Fonte: Vieira (2018).

Como a glicose é facilmente assimilada por diversos micro-organismos, há elevado interesse industrial na hidrólise desses polímeros, aumentando sua competitividade em vários setores, como o de biocombustíveis e bioprodutos.

3.2.2 Hemicelulose

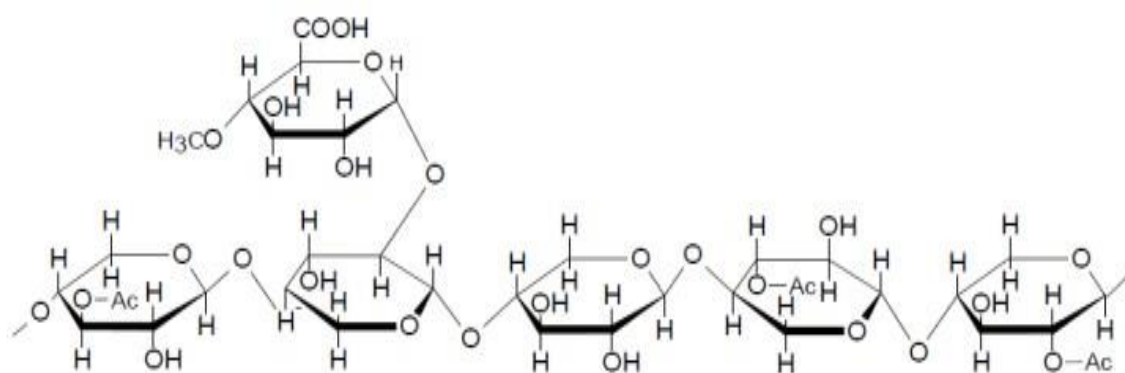
A hemicelulose $((C_5H_8O_4)_n)$ é um polímero heterogêneo aleatório e ramificado, formado por diferentes polissacarídeos (polioses), incluindo pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glucose, galactose e manose) e ácidos urônicos. A natureza ramificada da hemicelulose permite formar fortes ligações com a celulose (ligações de hidrogênio) e a lignina (ligações covalentes) que aumentam a rigidez geral do material lignocelulósico (KOUAIE *et al.*, 2019).

A hemicelulose possui diferentes unidades de açúcares ligadas entre si, não forma um arranjo fibroso como a celulose e possui apenas regiões amorfas. A hemicelulose tem baixo grau de polimerização, é rapidamente atacada por ácido e é solúvel em álcali (VIEIRA, 2018).

A estrutura da hemicelulose pode variar dependendo do tipo de fibra lignocelulósica, como por exemplo o bagaço de cana-de-açúcar e o algodão. Podemos encontrar na natureza diferentes tipos de hemicelulose, que serão constituídas por diferentes polímeros, como por exemplo xiloglicanas, xilanas e mananas, das quais a xilana é a mais abundante. As xilanas podem ser classificadas em homoxilanas, arabinoxilanas, glucuronoxilanas e arabinoglucuronoxilanas, sendo

que esta última é a principal componente de resíduos agrícolas como o bagaço de cana-de-açúcar (BANERJEE *et al.*, 2019). A Figura 4 ilustra a composição estrutural da hemicelulose.

Figura 4 – Composição estrutural da hemicelulose



Fonte: Milessi (2017).

3.2.3 Lignina

A lignina é o composto orgânico mais abundante após a celulose, ocorrendo apenas em plantas vascularizadas como a cana-de-açúcar, não ocorrendo em algas com exceção da alga vermelha *Calliarthron cheilosporioides* (RENAULT; WERCK-REICHHART; WENG, 2019).

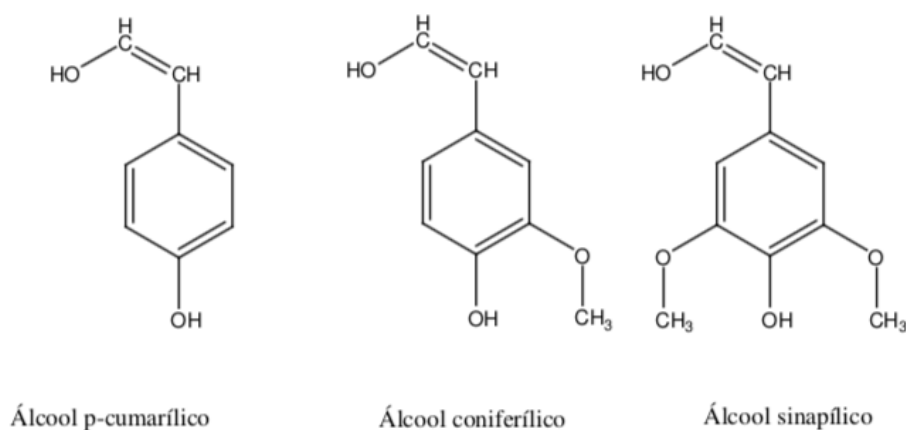
É um composto complexo e grande, feito de unidades de fenilpropano ligadas em uma estrutura tridimensional. Os principais monômeros da lignina são o álcool cumarílico (p-hidroxifenílico), o álcool coniferílico e o álcool sinapílico. A lignina atua como um “cimento” que une celulose e hemicelulose para formar a estrutura tridimensional rígida da parede celular da planta (KOUAIE *et al.*, 2019).

Tais características fazem da lignina o componente mais resistente da biomassa lignocelulósica para a degradação biológica e química (ZHENG *et al.*, 2014). Quanto maior o teor de lignina na biomassa, maior a sua resistência a degradação.

Os estudos de Li *et al.* (2018) mostram os efeitos inibitórios da lignina na hidrólise enzimática por diferentes mecanismos e concluem que por propiciar recalcitrância a biomassa formando uma barreira física ao redor das fibras celulósicas, a separação ou remoção da matriz de lignina no pré-tratamento representa uma etapa imprescindível na rota de conversão da biomassa.

A Figura 5 ilustra as unidades aromáticas presentes na molécula de lignina.

Figura 5 – Composição estrutural das unidades precursoras da lignina.



Fonte: Kleingesinds (2017).

3.2.4 Extrativos

Além da celulose, hemicelulose e da lignina, os materiais lignocelulósicos são constituídos em menores proporções por extrativos, como os compostos fenólicos, amidos, ácidos graxos, proteínas, resinas, óleos essenciais, pigmentos e cinzas inorgânicas. Essas substâncias constituem uma barreira cerosa na planta sendo relevantes ao seu metabolismo, entretanto impedem a penetração de líquidos e de enzimas, apresentando efeitos inibitórios no processo de conversão da biomassa. (KLEINGESINDS, 2017).

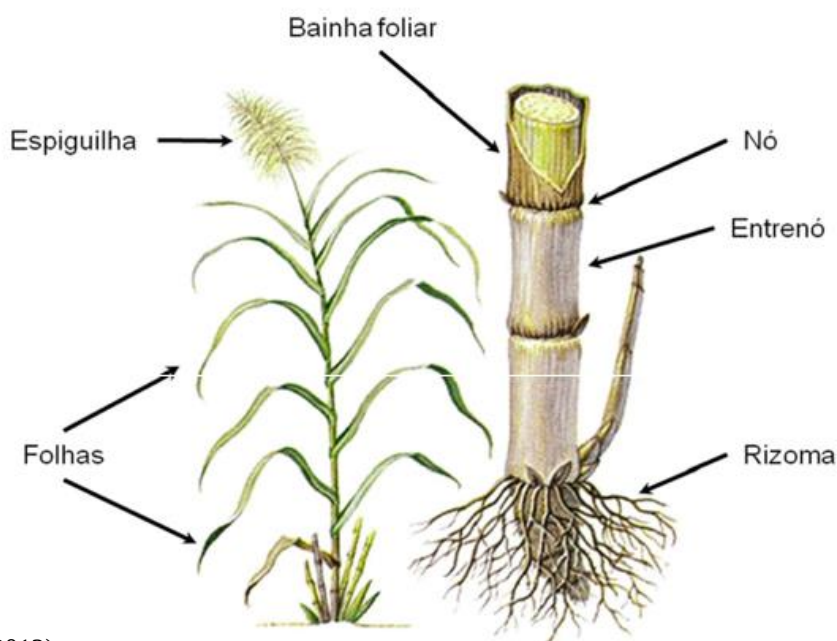
3.3 CANA-DE-AÇÚCAR E A UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO COMO FONTE ENERGÉTICA

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) é uma planta herbácea de grande porte, angiosperma, pertencente à classe das monocotiledôneas, família *Poaceae* e gênero *Saccharum* (APG II, 2003). Pertence a mesma família do milho, do trigo, do arroz e da aveia, de extrema relevância econômica, devido sua utilização na alimentação humana e animal, além da produção de bebidas e fármacos (PHILIPPINI, 2012).

A cana-de-açúcar apresenta rizoma ou raízes fibrosas (sistema radicular fasciculada) que tem a função de absorver os nutrientes do solo para servir de alimento para a planta. O seu caule é

do tipo colmo, se desenvolve em touceiras com cerca de 3 metros de altura e possui nós e entrenós visíveis com casca lisa e cerosa. Os colmos são espessos e repletos de suco açucarado. As folhas chegam até 1,5 metros de comprimento, cerca de 6 centímetros de largura e com disposição dística, nascem dos nós do caule, possuem a bainha que envolve os entrenós e têm uma nervura central distinta, saliente na parte inferior. Sua reprodução é realizada por uma estrutura básica chamada espiguiha (espícula), um tipo de inflorescência, como ilustra a Figura 6 (JOLY, 2002).

Figura 6 – Morfologia da cana-de-açúcar



Fonte: Philippini (2012).

O Brasil tem uma longa tradição de cultivo de cana-de-açúcar. Trazida do sudeste asiático, foi introduzida no Brasil pelos portugueses em 1530, sendo então considerado o maior fornecedor mundial de açúcar. Atualmente, a cana-de-açúcar é o terceiro maior cultivo brasileiro (13,5% do total em área plantada), atrás apenas da soja e do milho (IBGE, 2017). Estima-se que a cadeia produtiva da cana-de-açúcar tenha gerado, somente no primeiro semestre de 2017, um produto de R\$ 156 bilhões, mais de 1/5 do Produto Interno Bruto - PIB do agronegócio brasileiro, naquele período (CEPEA, 2017).

As variedades de cana-de-açúcar atualmente cultivadas no Brasil compreendem plantas geneticamente híbridas, obtidas por meio de cruzamento genético. O trabalho de melhoramento genético visa obter espécies resistentes a doenças, bem como com grande capacidade de concentração de sacarose (CARVALHO; FURTADO, 2013).

O cultivo da cana-de-açúcar é semiperene, permanecendo no solo por mais de uma colheita. É altamente vantajoso do ponto de vista econômico, devido a alta produtividade, ao uso eficiente de insumos agrícolas como água, fertilizantes e pesticidas, e além disso pode ser localmente processada em diversos produtos de valor agregado, como o açúcar, o melado, o etanol e energia, todos passíveis de armazenamento e transporte (MOORE; PATERSON; TEW, 2014). Devido aos seus atributos e potencialidade, Cabral (2014) designou a de cana-de-açúcar como uma “usina biológica de energia”. Entretanto, a cana-de-açúcar é muito sensível às condições geomorfológicas e edafoclimáticas locais, demandando formas particulares de manejo, que se não observadas, podem alterar a produtividade (SILVA *et al.*, 2018).

Dentre os resíduos ou subprodutos resultantes do processamento da cana-de-açúcar, destaca-se o bagaço: um resíduo fibroso obtido após o esmagamento da cana-de-açúcar e extração de seu suco, que pode ser utilizado como fonte de biomassa renovável na produção de açúcares solúveis, que através de processos físico-químicos, enzimáticos e fermentativos pode fornecer combustíveis líquidos como o etanol biocombustível (UMAGILIYAGE *et al.*, 2015) e uma variedade de produtos químicos como ácido láctico (MARTINS *et al.*, 2014), ácido cítrico (YADEGARY, 2013), xilitol (ANTUNES *et al.*, 2018) e biohidrogênio (LAI *et al.*, 2014).

Em geral, para cada tonelada de cana colhida, é produzido 280 kg de bagaço com 50% de umidade, além de 234 kg de palha (ASSAD, 2017). Estima-se que no Brasil em 2019 haverá um acúmulo de 86 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar (CONAB, 2018), constituindo-se um dos mais importantes subprodutos da indústria sucroalcooleira, sendo empregado na produção de vapor e energia elétrica (cogeração), garantindo a autossuficiência das usinas nos períodos de entressafra.

As quantidades remanescentes de bagaço podem ainda ser utilizadas em muitos processos industriais como por exemplo na produção de materiais compósitos, como aditivo na fabricação de concreto e blocos a partir das cinzas, produção de cerâmica e produtos refratários (CABRAL *et al.*, 2018; GUNA *et al.*, 2019; ZAREEI; AMERI; BAHRAMI, 2018).

3.4 PRÉ-TRATAMENTO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

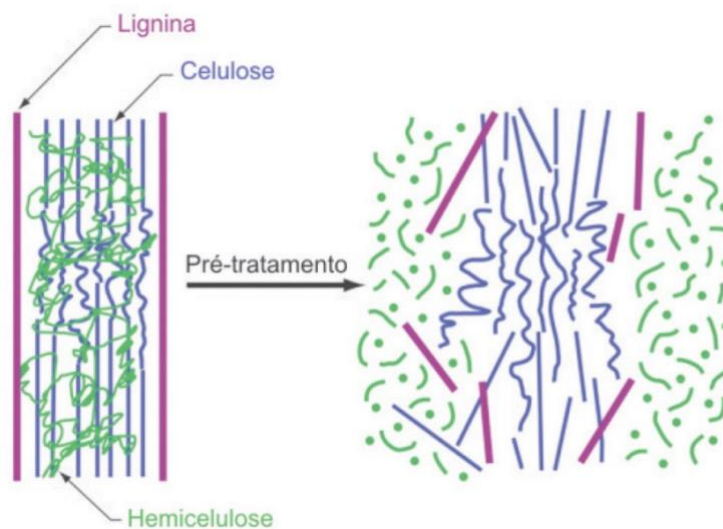
A etapa de pré-tratamento da biomassa tem como objetivo principal facilitar o acesso das enzimas a celulose, quebrando a estrutura formada pela lignina. Uma etapa de pré-tratamento efetivo modifica o tamanho, a estrutura e a composição química das partículas de biomassa, além

de que deve limitar a produção de inibidores e reduzir custos de produção e demandas de energia (KUMARI; SINGH, 2018; BHOWMICK; SARMAH; SEN, 2018).

Segundo Ponnusamy *et al.* (2019), em geral, a sacarificação da biomassa lignocelulósica sem pré-tratamento pode produzir menos de 20% de açúcares agregados, no entanto, após o pré-tratamento, o rendimento pode subir para até 90%.

Devido à complexidade e variabilidade das proporções das estruturas químicas da biomassa, o método e as condições ideais de pré-tratamento dependem dos tipos de biomassa presentes. Várias propriedades estruturais e composicionais foram estudadas como tendo impacto na biodegradabilidade da biomassa lignocelulósica, incluindo cristalinidade da celulose, área de superfície acessível, grau de polimerização da celulose, presença de lignina e hemicelulose e grau de acetilação da hemicelulose (ZHENG *et al.*, 2014). A Figura 7 ilustra através de um diagrama esquemático o objetivo do processo de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.

Figura 7 – Diagrama esquemático do objetivo do pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Kumari e Singh (2018).

Os processos de pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos podem ser classificados como físicos, químicos, físico-químicos, biológicos ou uma combinação de todos esses, o que dependerá do grau de separação requerido e do fim proposto (PONNUSAMY *et al.*, 2019). Para cada método de pré-tratamento, diferentes produtos e rendimentos podem ser obtidos, cada qual com suas vantagens e desvantagens que estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais vantagens e desvantagens dos métodos mais comuns de pré-tratamento.

Método de Pré-Tratamento	Efeitos	Vantagens	Desvantagens	Referências
Moagem Mecânica	Redução do tamanho da partícula e cristalinidade do material	Controle do tamanho final da partícula, facilidade no manuseio	Elevado consumo de energia.	Devendra <i>et al.</i> (2015)
Ácido	Fracionamento da Hemicelulose e da Lignina	Possibilidade de utilização de ácidos diluídos.	Elevado custo de manutenção dos equipamentos devido a corrosão, elevado consumo de energia e degradação de açúcares.	Jonsson; Martin (2016)
Alcalino	Remoção de Lignina e Hemicelulose	Utilização de produtos não corrosivos, possibilidade de reutilização dos reagentes, consumo de energia moderado.	Em condições amenas de temperatura e pressão, o tempo do processo pode ser longo, além da elevada concentração de álcali.	Zhang <i>et al.</i> (2016)
Explosão a Vapor	Redução do tamanho das partículas	Baixo investimento, baixo impacto ambiental, consumo de energia moderado.	Pouco eficaz para madeira macia.	Pielhop <i>et al.</i> (2016)
Água Quente	Remoção da Lignina solúvel e Hemicelulose	Não necessita de químicos, pH controlado.	Elevado consumo de água e energia	Zhuang <i>et al.</i> (2016)
Líquido Iônico	Redução da cristalinidade da celulose e remoção parcial de lignina e hemicelulose	Condições de reação de baixa pressão do vapor. Condições de reação são brandas.	Alto custo, complexidade de síntese e purificação. Formação de inibidores.	Yoo <i>et al.</i> (2017)
AFEx	Remoção de Lignina	Alta eficiência e seletividade para reação com lignina	Custo elevado da amônia, preocupações com o meio ambiente, pouco eficaz para madeira macia.	Bajpai (2016)
Biológico	Degradação de Lignina e Hemicelulose	Ambientalmente amigável. Degradação seletiva da lignina e hemicelulose.	Tempo de pré-tratamento muito longo (algumas semanas)	Sun <i>et al.</i> (2016)

Fonte: Próprio Autor

Existem vários métodos de pré-tratamento físico, tais como moagem, trituração, congelamento e irradiação de micro-ondas. Estes métodos reduzem o tamanho das partículas e aumentam a área superficial dos materiais lignocelulósicos, entretanto esses métodos não são eficazes isoladamente e são usados em combinação com outros (KUMARI; SINGH, 2018).

Dentre os processos de pré-tratamentos químicos destacam-se os ácidos (HCl, H₂SO₄, HNO₃), os álcalis (NaOH, KOH, Ca(OH)₂), solventes orgânicos (benzeno, ciclohexano, metanol), ozônio (O₃) e líquidos iônicos. Os pré-tratamentos ácidos e alcalinos são os mais extensivamente utilizados devido a propiciarem alta solubilização da celulose e hemicelulose e remoção de lignina.

Os pré-tratamentos físico-químicos podem ser do tipo ultrassom (US), expansão da fibra em amônia (AFEx), auto hidrólise ou explosão a vapor, água quente líquida (LHW) e oxidação úmida (WO). Os métodos biológicos mais utilizados são: fúngico, microbiano e enzimático (MACHADO; FERRAZ, 2017).

Hassan, Williams e Jaiswal (2018) ressaltam que a geração de resíduos ambientalmente perigosos e/ou altos insumos energéticos é o gargalo dos processos de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica e existe uma necessidade urgente de soluções tecnológicas verdes para este desafio.

3.4.1 Pré-tratamento alcalino

Dentre as várias opções de pré-tratamento já mencionadas, o pré-tratamento alcalino se destaca a frente dos demais porque possui algumas características favoráveis. Os métodos alcalinos utilizam principalmente produtos químicos não corrosivos, como amônia (aquosa, líquida e gasosa), hidróxido de sódio (soda), carbonato de sódio e hidróxido de cálcio (cal), eliminando custos do processo com materiais especiais para lidar com a corrosão e condições severas de reação. É importante observar também que é possível recuperar e reutilizar os reagentes químicos utilizados em alguns métodos de pré-tratamento alcalino (KIM; LEE; KIM, 2016).

Os reagentes alcalinos interagem primariamente com a lignina, o que garante a esta forma de pré-tratamento excelente eficácia na deslignificação da biomassa (remoção da lignina). Ocorre também a remoção de sílica (componente das cinzas insolúvel em ácido), remoção parcial de hemiceluloses (incluindo os grupos acetilícos e ácidos urônicos) e um inchamento da celulose, resultando em aumento substancial da área de superfície da fibra, mudança na porosidade e cristalinidade (CARVALHO; QUEIROZ; COLODETTE, 2016). Embora o pré-tratamento alcalino

possa remover elevada fração de lignina, a lignina residual e as hemiceluloses no substrato pré-tratado ainda podem impedir a hidrólise enzimática (LIU *et al.*, 2016).

Para Zhang *et al.* (2016) os pré-tratamentos alcalinos mostram menos degradação de açúcares e formação de derivados de furano do que pré-tratamentos ácidos.

Hilares *et al.* (2018) observam baixa severidade das condições de tratamento alcalino, entretanto, salienta que quando conduzido em condições mais amenas, o tempo de processo pode ser longo e a alta concentração química do álcali torna-se inevitável.

Kim, Lee e Kim (2016) relataram que o pré-tratamento alcalino é muito mais eficaz para espécies de gramíneas herbáceas como o bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho do que para madeiras, devido a menor energia de ativação necessária na deslignificação (50,2-54,2 kJ/mol).

O produto químico mais utilizado para pré-tratamentos alcalinos é o hidróxido de sódio (NaOH), que tem um longo histórico de pesquisas desde os anos 1900 visando aumentar a digestibilidade da celulose pelos animais ruminantes. Durante a reação de pré-tratamento o hidróxido de sódio é dissociado em íon hidróxido (OH⁻) e íon sódio (Na⁺) e, à medida que a concentração do íon hidróxido aumenta, a velocidade da reação de hidrólise aumenta proporcionalmente (KIM; LEE; KIM, 2016).

Dentre os diferentes métodos de pré-tratamento, o pré-tratamento alcalino tem a vantagem de ser simples, com operação conveniente de alta eficiência, que induz as reações de dilatação e remoção de lignina, ácidos urônicos e acetil dos polissacarídeos, tornando os substratos mais suscetíveis à reação enzimática (ZHANG *et al.*, 2016)

A melhora na digestibilidade da biomassa depende da remoção de lignina e partes de hemicelulose, a redução do conteúdo de acetila e a ruptura da matriz de lignina-carboidrato. A fim de alcançar uma hidrólise eficiente, a utilização dos benefícios sinérgicos dos métodos combinados pode ser uma nova abordagem de pré-tratamento integrada (PONNUSAMY *et al.*, 2019)

Dessa forma, o processo de pré-tratamento alcalino pode ser potencializado com o uso simultâneo de forças mecânicas, como o ultrassom (WANG *et al.*, 2017), as micro-ondas (JIN *et al.*, 2016) e a cavitação hidrodinâmica, com elevada eficiência energética e escala de processo (HILARES *et al.*, 2018).

3.4.2 Cavitação hidrodinâmica: uma alternativa ao pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para a produção de bioprodutos

Os processos de produção de biocombustíveis e/ou bioprodutos exigem que as operações sejam realizadas de maneira mais eficiente do ponto de vista do consumo energético, do tempo de processamento e produção, da qualidade do material produzido e através de processos ambientalmente amigáveis. Neste sentido, rotas tecnológicas alternativas vem sendo constantemente estudadas, e a cavitação hidrodinâmica desponta-se como uma promissora rota para o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.

Os primeiros estudos que relatam o uso da cavitação hidrodinâmica no pré-tratamento de biomassa foram conduzidos por Kim *et al.* (2015), utilizando o junco para a produção de etanol. Desde então, novos estudos têm sido conduzidos utilizando sabugo de milho para uso geral em biorrefinarias (NAKASHIMA *et al.*, 2016), bagaço de cana para produção do etanol (MADISON *et al.*, 2017) e palha de trigo para produção do biogás (PATIL *et al.*, 2016).

A cavitação hidrodinâmica é definida como a geração, o crescimento subsequente e o colapso de cavidades de vapor (microbolhas), formadas quando a pressão absoluta de um escoamento se iguala ou cai abaixo da pressão de vapor do líquido à temperatura do escoamento. A variação de pressão é causada por constrições como tubos de Venturi, placas de orifício e válvulas de estrangulamento. Ao passar pela constrição ocorre a diminuição da pressão do escoamento, que cai abaixo da pressão de vapor do líquido, formando as cavidades de vapor que após a constrição colapsam devido a recuperação de pressão e um fluxo mais lento. Esse colapso é forte o suficiente para liberar grandes magnitudes de energia em um espaço muito pequeno, resultando em densidades de energia extremamente altas (SHRIKANT; KHAMBETE, 2017).

A implosão das cavidades de vapor pode gerar localmente altas temperaturas, da ordem de 5.000 a 10.000K e pressões de 1.000 a 2.000 atm (KIM *et al.*, 2015), o que induz a transformações físicas e químicas, produzindo radicais oxidativos fortes como o radical hidroxila (OH $\cdot$), devido a decomposição das moléculas de água, favorecendo o rompimento da matriz carboidrato-lignina (BADVE *et al.*, 2014).

Nakashima *et al.* (2016) e Hilaes *et al.* (2017a) afirmam também que o violento colapso das microbolhas provocam vigorosa turbulência e ondas de choque, que são responsáveis pela pirólise/decomposição molecular das moléculas orgânicas presas no interior ou na vizinhança das

cavidades de vapor, contribuindo para a desintegração estrutural e aumento da porosidade da biomassa, tornando-a mais suscetível a hidrólise enzimática.

Em relação a dinâmica das bolhas de vapor, Madison *et al.* (2017) descrevem que há duas características principais: o tamanho máximo da bolha e a distância percorrida por ela antes do colapso, ou seja, a sua vida útil. O tamanho máximo da bolha define a intensidade da cavitação. As bolhas crescem a baixa pressão ou altas temperaturas, sendo que bolhas maiores implodem com maior intensidade e podem causar maiores efeitos em uma substância do que bolhas menores.

A cavitação hidrodinâmica pode ser também produzida pela rotação mecânica de um objeto através de um líquido (PATIL *et al.*, 2016), ocorrendo também na entrada de bombas centrífugas e na saída dos rotores de turbinas hidráulicas. Embora seja um fenômeno indesejado na área de máquinas hidráulicas, a cavitação hidrodinâmica vem sendo aplicada no tratamento de água e efluentes, limpeza industrial e em processos biotecnológicos (THANEKAR; GOGATE, 2019).

Para Balachandran *et al.* (2015) a cavitação pode ser classificada em estável ou transiente, baseado no grau de intensidade em que ocorre, como por exemplo a magnitude da razão de pressão ou temperatura. Na cavitação transiente as bolhas de gás colapsam violentamente, liberando quantidades significativas de energia. No caso da cavitação estável ou não-inercial a bolha de gás cresce pouco e a intensidade de energia é insuficiente para causar o colapso total. Esta forma de cavitação provoca efeitos significativamente mais leves do que a cavitação transiente.

Baseado nos modos de geração, Thanekar e Gogate (2019) classificaram a cavitação em quatro tipos: acústica, hidrodinâmica, óptica e de partícula. Entretanto, estes autores concluíram que apenas a cavitação acústica e a hidrodinâmica foram consideradas eficientes na produção de mudanças físico-químicas desejadas em processos de pré-tratamento.

A cavitação acústica ou ultrassônica é obtida propagando-se um sinal de ultrassom (20-100 kHz) de alta amplitude em um líquido, com aplicações em áreas de diagnóstico e terapêuticas (HILARES *et al.*, 2017c).

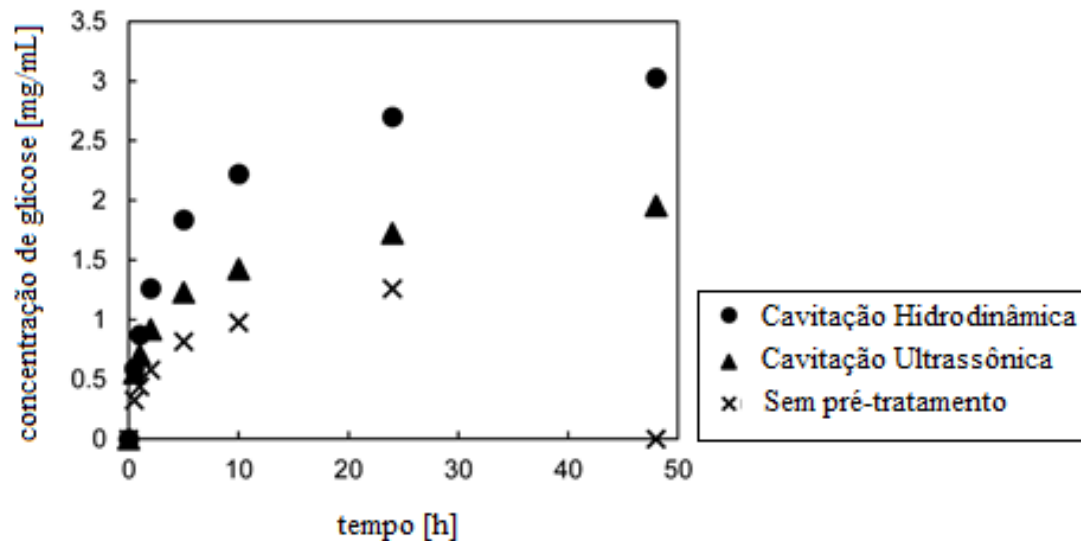
A cavitação hidrodinâmica tem-se mostrado mais eficiente do que a cavitação ultrassônica em muitas aplicações.

Nakashima *et al.* (2016) e Ren *et al.* (2020) avaliaram a eficácia de cada método para o pré-tratamento do sabugo de milho e de proteína de soja respectivamente. Estes autores concluíram que ambos os métodos são efetivos para a remoção de lignina, entretanto a cavitação hidrodinâmica

possui menor consumo de energia além de uma eficiência de pré-tratamento 20 vezes maior, garantindo elevada digestibilidade da biomassa.

A Figura 8 ilustra os tempos de sacarificação por enzimas do sabugo de milho *in natura* e após pré-tratamento via cavitação hidrodinâmica e cavitação ultrassônica (NAKASHIMA *et al.* 2016).

Figura 8 – Tempos de sacarificação por enzimas do sabugo de milho *in natura* e após pré-tratamentos via cavitação hidrodinâmica e ultrassônica.



Fonte: Adaptado de Nakashima *et al.* (2016).

Ji *et al.* (2006) estudaram o processo de produção do biodiesel a partir do óleo de soja, comparando os processos de cavitação hidrodinâmica, acústica e de agitação convencional. Estes autores concluíram que a cavitação ultrassônica possui o menor tempo de reação para a total conversão em biodiesel (10 minutos), entretanto, a cavitação hidrodinâmica apresentou menor consumo de energia, com 183 Wh/kg contra 250 Wh/kg da cavitação acústica e 500 Wh/kg da agitação convencional.

Ambulgekar, Samant e Pandit (2005) estudaram a oxidação do tolueno com permanganato de potássio aquoso, por meio de métodos de cavitação hidrodinâmica e acústica. Estes autores concluíram que a cavitação hidrodinâmica foi a melhor condição do estudo, com rendimento

cavitacional na ordem de $2,70 \cdot 10^{-5}$ mol/kJ contra $0,46 \cdot 10^{-5}$ mol/kJ da cavitação acústica, ou seja, produziu-se mais com a mesma quantidade de energia gasta.

Como pode-se observar, a cavitação hidrodinâmica tem a capacidade de oxidar substâncias orgânicas aliada ao baixo custo de operação quando comparada a outros processos de pré-tratamento. Além disso é de fácil operação, pode ser aplicada em maior escala, menos poluente com nenhum subproduto formado e pode ser utilizada em conjunto com outras formas de pré-tratamento, como os meios reacionais ácidos e alcalinos para melhorar a eficiência do processo. Segundo Thanekar e Gogate (2019) a eficácia da cavitação hidrodinâmica também pode ser aumentada usando-se aditivos de intensificação do processo, como o peróxido de hidrogênio e o ozônio.

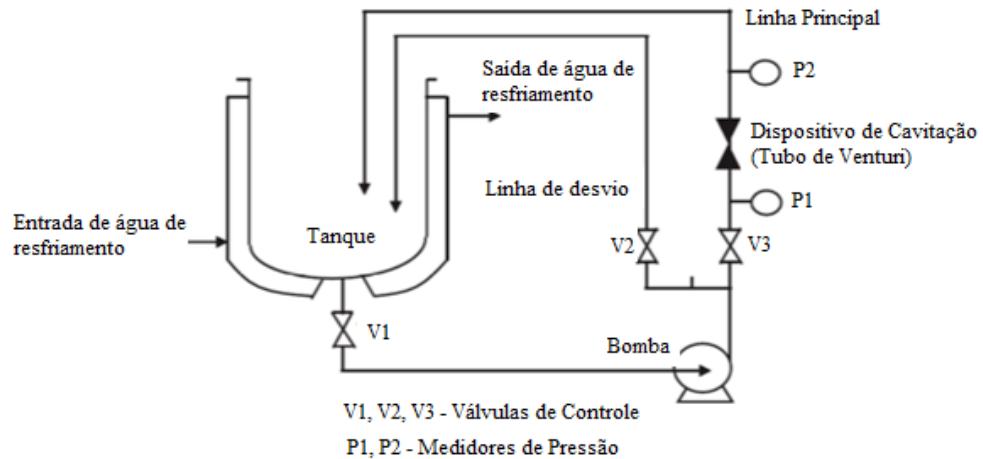
3.5 REATORES DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

O reator de cavitação hidrodinâmica é um circuito fechado, onde uma bomba retira a mistura reacional do reservatório, recalcando-a para o mesmo reservatório. Os reatores de cavitação hidrodinâmica geralmente são divididos em duas categorias: Os reatores não-rotacionais, como os de placa de orifício e tubos de Venturi, e os reatores rotacionais onde a cavitação é gerada em uma região varrida por impulsores de alta velocidade (SUN *et al.*, 2018).

Nos reatores não-rotacionais adapta-se um tubo de Venturi (NAKASHIMA *et al.*, 2016) ou uma placa de orifício (HILARES *et al.*, 2017b) na linha de recalque, com o objetivo de provocar a queda de pressão na linha, que cairá abaixo da pressão de vapor do líquido a dada temperatura, ocasionando o fenômeno da cavitação. Não há na literatura indício do posicionamento ideal do Venturi ou placa de orifício na linha de recalque. A pressão de entrada e de saída totalmente recuperada são medidas através de manômetros ou transdutores de pressão. A linha principal deve também possuir válvulas de controle, a fim de se ajustar a descarga da bomba (LEE; OH; HAN, 2019).

A Figura 9 ilustra uma representação de um reator de cavitação hidrodinâmica não-rotacional, utilizando tubo de Venturi.

Figura 9 – Reator de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi.



Fonte: Adaptado de Lee, Oh e Han (2019).

Sun *et al.* (2018) demonstram que os reatores não rotacionais tem configurações experimentais simples que podem produzir o fenômeno da cavitação, entretanto, afirmam também que esses reatores possuem limitações físicas inerentes que afetam a intensidade da cavitação e a eficiência térmica do processo, elevando o tempo de processamento para dezenas de minutos, o que pode torná-lo impraticável para uso em aplicações industriais de larga escala.

É importante ressaltar que a eficiência de um reator depende das características hidrodinâmicas do meio, ou seja, das propriedades de transporte da mistura, da transferência de calor e massa do sistema e da cinética-química do meio reacional (BADVE *et al.*, 2015).

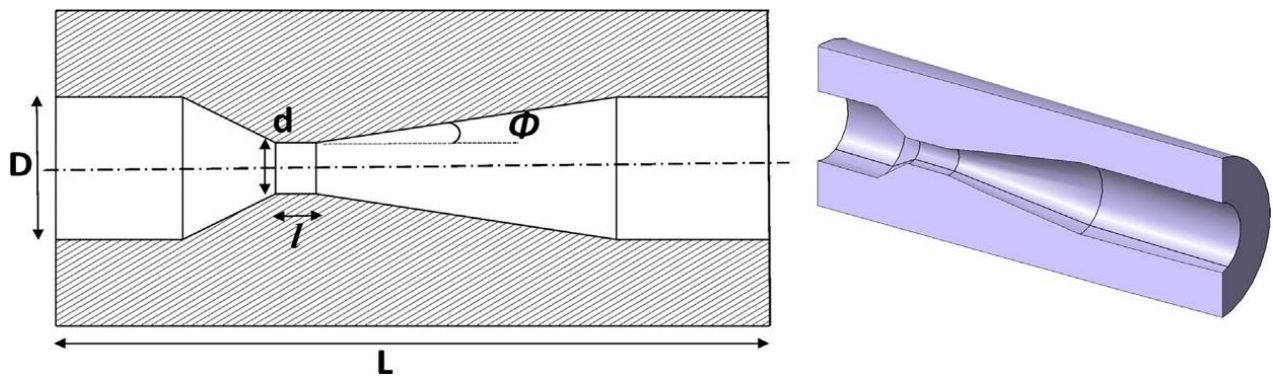
Por este motivo, muitas pesquisas envolvendo reatores de cavitação hidrodinâmica não-rotacionais utilizando tubos de Venturi e placas de orifício tem sido conduzidas para as mais diversas aplicações (LEE; OH; HAN, 2019; SIMPSON; RANADE, 2018, HILARES, 2017b; NAKASHIMA *et al.*, 2016).

A elevada gama de geometrias, misturas reacionais e condições de operação encontradas na literatura dificultam, de uma maneira geral, a obtenção de dados conclusivos sobre o projeto de reatores de cavitação hidrodinâmica (SIMPSON; RANADE, 2018).

3.5.1 Reatores de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi

O tubo de Venturi é constituído por três partes sequenciais: uma seção convergente (bocal), uma seção de garganta curta e reta e uma seção divergente (difusor). A Figura 10 ilustra o esquema de um tubo de Venturi e suas seções (ASHRAFIZADEH; GHASSEMI, 2015).

Figura 10 – Esquema de um tubo de Venturi para cavitação hidrodinâmica – (D - diâmetro de entrada, d – diâmetro da garganta, l – comprimento da garganta, ϕ – ângulo da seção divergente).



Fonte: Adaptado de Ashrafizadeh e Ghassemi (2015).

O tubo de Venturi pode apresentar seções circulares ou poligonais, dependendo da aplicação. Tem sido historicamente utilizado para medição e controle de vazão em escoamentos, e mais recentemente utilizado em sistemas de purificação de gases (BAL; REDDY; MEIKAP, 2019), injetores gás-sólido (JENSEN *et al.*, 2018), bombeamento hidráulico a jato (JI *et al.*, 2015) e em reatores de cavitação hidrodinâmica (SIMPSON; RANADE, 2018).

Quando um líquido passa pela seção convergente, de acordo com a lei de Bernoulli, sua velocidade aumenta. Como resultado, a pressão diminui simultaneamente até atingir a pressão de vapor do líquido. Neste momento a cavitação começa a ocorrer na garganta do tubo de Venturi e uma mistura de vapor e líquido se forma como um fluxo borbulhante nesta região. A lei de Bernoulli é apresentada na equação (1) (ASHRAFIZADEH; GHASSEMI, 2015):

$$\frac{v_u^2}{2g} + \frac{P_u}{\rho_l g} + h = \frac{v_{th}^2}{2g} + \frac{P_{th}}{\rho_l g} + h \quad (1)$$

Em que: v_u – velocidade a montante [m/s];

v_{th} – velocidade na garganta [m/s];

P_u – Pressão a montante [Pa];

P_{th} – Pressão na garganta [Pa];

ρ_l – Massa específica [kg/m³];

h – Elevação do Venturi acima de um plano horizontal de referência [m];

g – Aceleração da gravidade [m/s²].

A extensão da cavitação ocorrendo em um sistema é explicada em termos do número de cavitação σ_c , derivado do teorema de Bernoulli e expresso pela equação (2) (SHRIKANT; KHAMBE, 2017):

$$\sigma_c = \frac{P_2 - P_v}{0,5\rho v^2} \quad (2)$$

Em que: σ_c é o número de cavitação [adimensional];

P_2 - é a pressão a jusante do tubo de Venturi em [Pa];

P_v - é a pressão de vapor da água em [Pa],

ρ - é a massa específica do líquido [kg/m³];

v - é a velocidade na garganta onde a cavitação ocorre em [m/s].

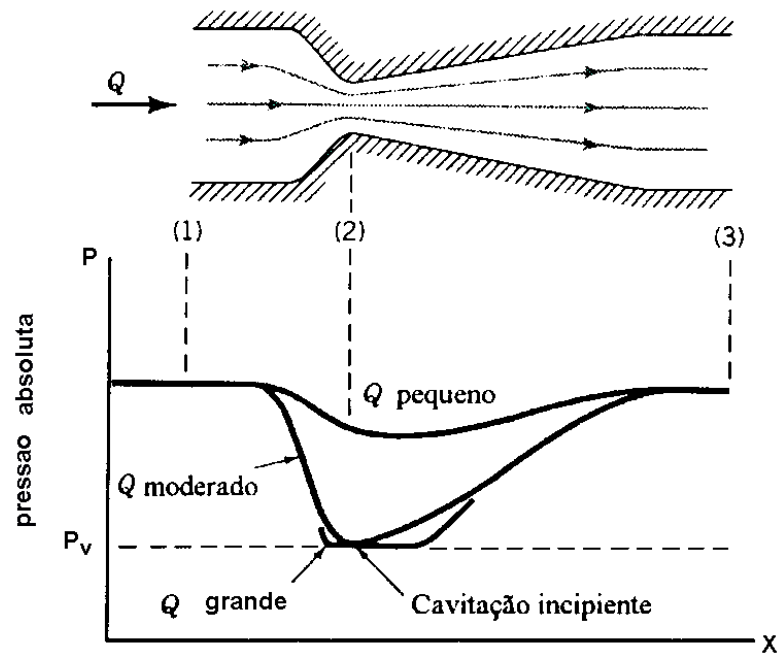
Números de cavitação menores ou iguais a 1 indicam a ocorrência do fenômeno, ou seja, que a pressão a jusante caiu até a pressão de vapor da água (ASHRAFIZADEH; GHASSEMI, 2015).

A Figura 11 ilustra um tubo de Venturi e a distribuição de pressão em função de seu comprimento. Nota-se que a pressão mínima é na garganta e é neste ponto que o fenômeno da cavitação tem início.

Os tubos de Venturi possuem dois modos de operação: o modo bloqueado e o modo totalmente líquido. No primeiro ocorre a cavitação na garganta e a taxa de fluxo mássico torna-se constante e independente da pressão a jusante. Ao mesmo tempo, a cavitação causa a formação de um fluxo bifásico na garganta e na seção divergente. Isso ocorre quando a pressão a jusante é menor que cerca de 80% da pressão a montante (ASHRAFIZADEH; GHASSEMI, 2015). Quando a pressão a jusante assume um valor crítico, nenhuma cavitação ocorrerá e esta é a situação em que

o modo totalmente líquido é iniciado e a vazão torna-se uma função da queda de pressão através do tubo de Venturi.

Figura 11 – Distribuição de pressão em um tubo de Venturi em função do comprimento – (Q – é a vazão do sistema, o ponto (1) é a entrada do tubo, o ponto (2) é a garganta e o ponto (3) é a descarga, e P_v é a pressão de vapor do líquido na temperatura do sistema.

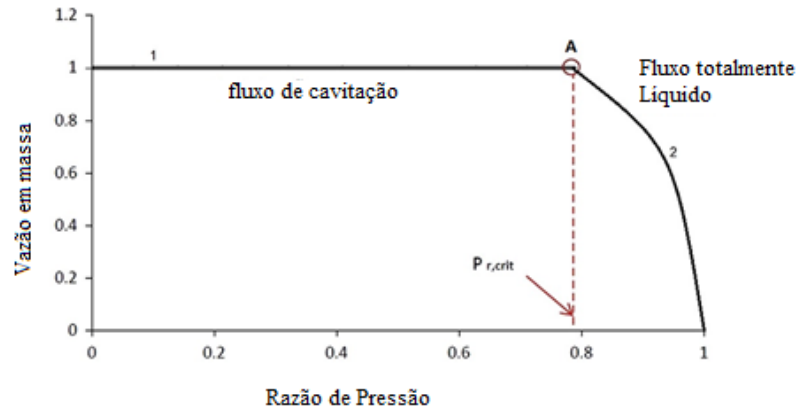


Fonte: Adaptado de Fox, Pritchard e McDonald (2014).

A operação de um tubo de Venturi para cavitação é determinada por uma curva característica, ilustrada esquematicamente na Figura 12. A zona 1 ilustra o modo bloqueado e a zona 2 o modo de operação totalmente líquido. O ponto A corresponde a relação de pressão crítica ($P_{r,crit}$) onde o ponto de reinserção alcança a garganta e a cavitação não ocorre mais. Ao diminuir a relação de pressão para um valor abaixo do crítico, o tubo de Venturi retorna ao modo bloqueado.

Os tubos Venturi e as placas de orifício são os dispositivos mais utilizados em processos de cavitação hidrodinâmica, com estruturas geométricas similares, porém diferentes. Os dois dispositivos têm atraído o interesse dos pesquisadores e o seu potencial em várias aplicações tem sido estudados recentemente (KIM *et al.*, 2015).

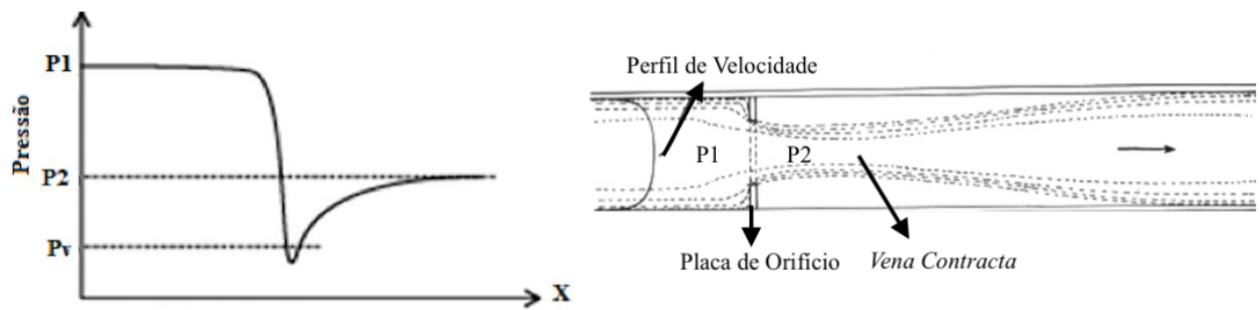
Figura 12 – Curva de caracterização de um tubo de Venturi de cavitação



Fonte: Niedzwiedzka e Sobieski (2016).

As placas de orifício são instrumentos simples, robustos, de fácil construção e custo relativamente baixo quando comparada com os tubos de Venturi. As placas de orifício podem ser do tipo orifício concêntrico para escoamento monofásico, orifício excêntrico para fluidos com sólidos em suspensão e vapor saturado e orifício segmentado para fluidos com sólidos em suspensão (FOX; PRITCHARD; MCDONALD, 2014). A Figura 13.(a) ilustra a distribuição de pressão ao longo do comprimento em uma placa de orifício e a Figura 13.(b) ilustra o perfil do escoamento com a formação da *vena contracta*.

Figura 13 – (a) Distribuição de pressão em uma placa de orifício em função do comprimento – (P_1 é a pressão na entrada da placa, P_2 é a pressão de descarga e P_v é a pressão de vapor do líquido na temperatura do sistema e (b) perfil do escoamento ao passar por uma placa de orifício.



Fonte: Burzio *et al.* (2020).

Em reatores que utilizam a placa de orifício o escoamento segue através de uma ou mais constrições (WU *et al.*, 2013), de modo que, com a redução da área do escoamento a velocidade aumenta repentinamente, levando a pressões muito baixas e inferiores a pressão de vapor do líquido, resultando no fenômeno da cavitação. Ao passar pelo orifício ocorre uma reconfiguração do fluxo, formando o que se chama de *vena contracta*.

Segundo Li *et al.* (2019) os tubos Venturi superam as placas de orifício em aplicações de desinfecção com excelentes desempenhos nos aglomerados de bactérias, gerando uma cavitação mais densa com um maior número de bolhas de vapor formadas. Além disso, as vazões em tubos de Venturi são maiores que em placas de orifício para a mesma entrada de energia, levando a uma maior capacidade de tratamento e maior eficiência energética, apesar do custo mais elevado de fabricação.

Para Kuldeep e Saharan (2016) a pressão se recupera suavemente em tubos de Venturi devido ao ângulo de divergência, deixando as cavidades de vapor com tempo suficiente para crescer até o tamanho máximo, aumentando a intensidade do colapso e o rendimento da cavitação, o que não ocorre em placas de orifício.

Para Simpson e Ranade (2018) a intensidade cavitacional em tubos de Venturi depende do colapso da cavidade de vapor formada, que é controlado pelas condições de operação do processo como número de cavitação e pressão de entrada, sua geometria - ângulos de divergência/convergência, diâmetro e comprimento da garganta.

3.5.2 Parâmetros influenciadores em reatores de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi

Na concepção e projeto de um reator de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi é imprescindível a identificação de parâmetros vitais do processo e a compreensão da influência desses parâmetros nos mecanismos físicos e químicos envolvidos (GOGATE e PATIL, 2015).

Para Shrikant e Khambete (2017) os principais parâmetros influenciadores em um reator de cavitação hidrodinâmica podem ser classificados em três grupos: (a) características estruturais do reator, em especial a geometria do Venturi; (b) características do meio líquido: viscosidade, massa específica, calor específico, etc.; (c) características do processo tecnológico: tempo, temperatura, pressão, etc.

Ulas (2006) projetou uma configuração experimental para verificar o desempenho de tubos de Venturi em taxas de fluxo especificadas. Ele testou os tubos de Venturi em diferentes pressões a montante, mas a influência das pressões a jusante não foi estudada.

Ghassemi e Fasih (2011) estudaram o desempenho de tubos de Venturi sob diferentes pressões a montante e a jusante, bem como pressões a jusante variáveis no tempo. Seus resultados mostraram que, para razões de pressão a jusante / a montante inferiores a 0,8, a vazão mássica é constante e independente da pressão a jusante.

Ashrafizadeh e Ghassemi (2015) conduziram experimentos de cavitação em tubos de Venturi com diferentes valores de pressão a jusante fixando a pressão a montante em 20bar. Através de seus resultados pode-se verificar que diminuindo a pressão a jusante a região de cavitação torna-se maior.

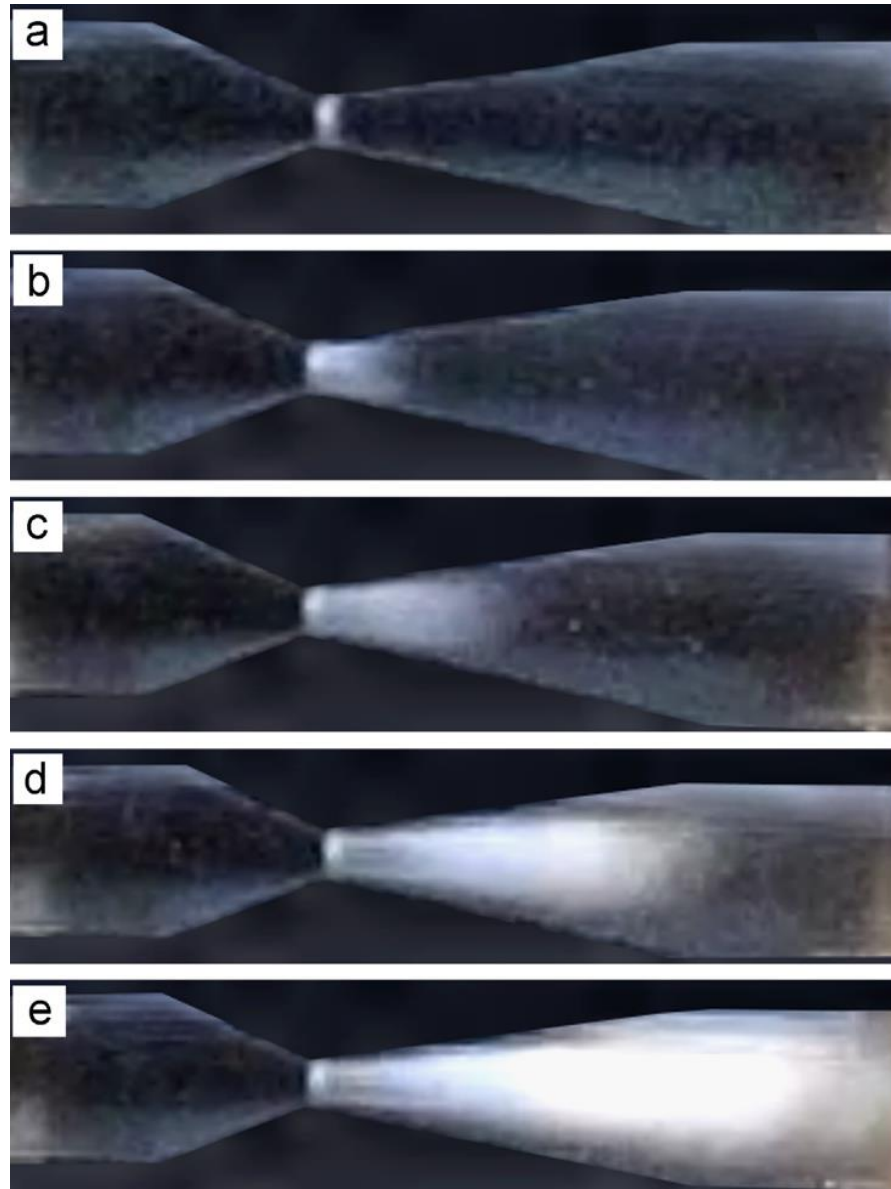
A Figura 14 ilustra a região de cavitação para diferentes valores de pressão a jusante fixando-se a pressão a montante em 20 bar. Na Figura 14.(a) pode-se observar o início da cavitação e a Figura 14.(e) representa a situação em que a válvula a jusante está completamente aberta, isto é, a pressão a jusante é ambiente (ASHRAFIZADEH; GHASSEMI, 2015).

A pressão de entrada é também um parâmetro importante, pois as cavidades de vapor desenvolvidas dependem dela. Um aumento na pressão de entrada tende a reduzir o número de cavitação devido ao aumento na velocidade e na vazão de líquido, intensificando o fenômeno da cavitação (SHARMA *et al.*, 2008).

Gogate e Patil (2015) estudaram os efeitos da pressão de entrada em reatores de cavitação e concluíram que o número de cavitação decresceu de 0,76 para 0,29 com o aumento da pressão de entrada de 1 bar para 5 bar, confirmando o aumento na intensidade da cavitação hidrodinâmica. Entretanto, afirmam que pressões muito elevadas na entrada podem ocasionar o fenômeno da supercavitação, que é a formação de uma nuvem de cavidades de vapor, cujo colapso é amortecido significativamente, levando a uma diminuição da efetividade cavitacional. De modo geral, sugerem valores de pressão de entrada na faixa de 4 a 6 bar para configurações com tubo de Venturi e placas de orifício.

Hilares *et al.* (2017d) concluem que a pressão de entrada regulada em 3 bar foi suficiente para tornar efetiva a cavitação em reatores para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos como o bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 14 – Região de cavitação em tubo de Venturi para diferentes valores de pressão a jusante (pressão a montante fixa em 20bar).



a) $P_{\text{jusante}} = 14 \text{ bar}$. b) 13 bar. c) 10 bar. d) 5 bar. e) 1 bar = P_{ambiente}

Fonte: Ashrafizadeh e Ghassemi (2015).

Merouani *et al.* (2016) estudaram os efeitos da temperatura no fenômeno da cavitação para remoção de corantes orgânicos da água. Sabe-se que a pressão de vapor do fluido depende da sua

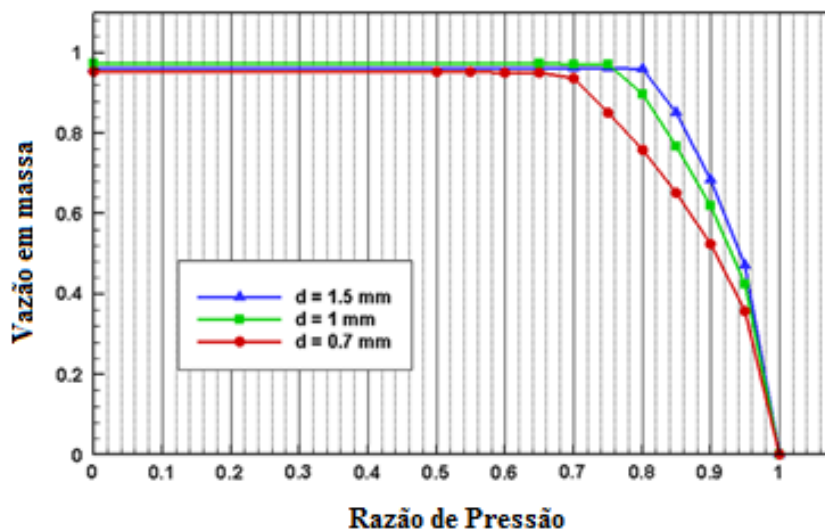
temperatura e aumenta exponencialmente com ela. Dessa forma, um aumento na temperatura do fluido ocasionará um aumento proporcional na velocidade da reação, diminuindo os efeitos da cavitação em temperaturas muito elevadas. Estes autores concluíram que a cavitação tem mais efeito na faixa de 35°C a 55°C.

A garganta é a parte chave de um tubo de Venturi para a cavitação hidrodinâmica. O seu diâmetro tem efeito direto no fluxo mássico e na razão de pressão crítica.

Ashrafizadeh e Ghassemi (2015) mostram que com a diminuição do diâmetro da garganta de tubos de Venturi a relação de pressão crítica ($P_{r,crit}$) também diminui, o que indica que menor diâmetro implica em modo de operação bloqueado menor. A Figura 15 ilustra curvas características de tubos de Venturi com diferentes diâmetros de garganta onde pode-se observar a consequente diminuição da relação de pressão crítica com a diminuição do diâmetro da garganta.

Nakashima *et.al* (2016) investigaram o efeito do diâmetro da garganta de tubos de Venturi na eficácia da cavitação hidrodinâmica como pré-tratamento de biomassa. Utilizaram dois tubos de Venturi com diâmetros de garganta distintos (1,4mm e 1,8mm). Os resultados para a formação de glicose mostraram que a maior digestibilidade da biomassa foi obtida no tubo de Venturi com menor diâmetro de garganta, pois uma garganta mais estreita provocaria um maior gradiente de pressão e cavitação mais forte, resultando em maior eficácia do pré-tratamento em comparação com a garganta mais larga.

Figura 15 – Curvas características de tubos de Venturi com diferentes diâmetros de garganta.



Fonte: Ashrafizadeh e Ghassemi (2015).

O comprimento da garganta é outro parâmetro geométrico cuja influência na curva característica deve ser considerada. Um aumento no comprimento da garganta, faz com que a razão de pressão crítica diminua, tornando o modo bloqueado mais limitado. Isto se explica pelo fato de que um aumento no comprimento da garganta causa maior perda de carga por atrito viscoso do fluido com a parede do tubo e maiores perdas significam menores valores de $P_{r,crit}$. Para Simpson e Ranade (2018) a razão entre o comprimento e o diâmetro da garganta (l/d) é um parâmetro que tem um papel importante no controle do crescimento de cavidades de vapor e nas condições finais de colapso das mesmas, concluindo que o aumento da razão l/d retarda a recuperação de pressão no tubo de Venturi.

O ângulo de divergência do Venturi é um importante parâmetro geométrico que afeta as características de operação. Em reatores de cavitação do tipo Venturi, a taxa de recuperação de pressão é controlada pelo ângulo de divergência. Esse ângulo deve variar de 5° a 15° para um tubo de Venturi não cavitante para evitar a separação da camada limite nas paredes e de $5,5^\circ$ a $7,5^\circ$ para um tubo de Venturi aplicado a cavitação hidrodinâmica onde a taxa de recuperação de pressão deve ser favorável (KULDEEP, SAHARAN; 2016).

Um aumento no ângulo de divergência faz com que $P_{r,crit}$ diminua, tornando o modo bloqueado mais estreito, fenômeno não desejado em operações de cavitação. A razão para essa observação é a perda hidráulica causada pela expansão gradual ocorrendo na seção difusora do tubo de Venturi. Ao aumentar o ângulo de divergência, a situação torna-se semelhante a uma expansão repentina e as perdas hidráulicas aumentam. A expansão induz uma perda devido à separação do fluxo nas paredes e um fluxo secundário turbulento na seção divergente do tubo de Venturi (ASHRAFIZADEH; GHASSEMI, 2015).

Os ângulos de convergência e divergência para reatores com tubos de Venturi foram estudados e determinados, respectivamente em 15° e 7° , para se obter a menor perda de pressão, seguindo a literatura (ULAS, 2016).

Como se observa são muitos os fatores que afetam o projeto e desempenho de reatores de cavitação. Devido a complexidade do escoamento e a instrumentação necessária para a caracterização experimental do fluxo, aliada as complexas geometrias e baixas escalas de tempo, a dinâmica dos fluidos computacional pode ser uma importante ferramenta no projeto de reatores de cavitação.

3.6 MODELAGEM MATEMÁTICA DE REATORES DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

De maneira geral, a dinâmica da cavitação possui eventos que abrangem um amplo espectro de escalas temporais e espaciais, tornando a modelagem matemática uma tarefa complexa.

Uma poderosa ferramenta na avaliação de sistemas fluidodinâmicos é a técnica CFD (*Computational Fluid Dynamics*), uma abordagem computacional para a dinâmica dos fluidos (DHANDE; PANDE, 2018).

Uma abordagem que poderia resolver todas as escalas de espaço e tempo da turbulência e a evolução das cavidades de vapor é a simulação numérica direta (DNS – *Direct Numerical Simulation*) em que as equações que permitem determinar os campos de velocidade e pressão num escoamento, denominadas equações de Navier-Stokes, são resolvidas sem a utilização de modelagem a partir de métodos numéricos robustos, com malhas refinadas e passos de tempo reduzidos, ou seja, com severas restrições de resolução espaço-tempo. Por esta razão, o método DNS acarreta um alto custo computacional limitando a técnica ao estudo de volumes de líquidos e quantidades de bolhas relativamente pequenas. Alguns estudos sobre cavitação hidrodinâmica, no entanto, têm adotado tal técnica como se observa em Tryggvason *et al.* (2010) e Znidarcic *et al.* (2015).

Outra estratégia numérica para a modelagem de turbulência é o modelo LES (*Large Eddy Simulation*), que resolve a turbulência em função do tamanho das escalas turbulentas, calculando as grandes escalas e modelando as menores. Este método utiliza uma operação de filtragem espacial das grandezas do escoamento, separando os vórtices maiores dos menores, além de uma malha bastante refinada, exigindo um esforço computacional elevado. A inclusão do LES em *softwares* comerciais de CFD é recente, e por isso a gama de experiências de validação do modelo ainda é limitada (ABDEL-RAHEEM *et al.*, 2015); (PENDAR; ROOHI, 2018); (WANG *et al.*, 2019).

A alternativa numérica para a modelagem de turbulência mais conveniente para solucionar esse problema é utilizar modelos de turbulência baseado no conceito de RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*), que são considerados mais práticos e usuais. O objetivo do modelo RANS é obter um conjunto de médias das equações de Navier-Stokes e da continuidade ao invés de campos instantâneos. Isso reduz drasticamente as despesas computacionais quando comparada aos métodos DNS e LES. A abordagem RANS é muito utilizada pela indústria e na maioria dos *softwares* comerciais de CFD, sendo considerada a base de modelagem de engenharia nas últimas três décadas (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

Charrière e Gonçalves (2017) estudaram as cavidades de vapor desenvolvidas ao longo de um tubo de Venturi através de simulações numéricas. Os cálculos foram realizados utilizando um código RANS e os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais como velocidade de fluxo, taxa de formação de cavidades de vapor e frequências de implosão.

Brinkhorst, von Lavante e Wendt (2017) realizaram investigações numéricas e experimentais da cavitação em tubos de Venturi. Os cálculos foram realizados com o código RANS para escoamento bifásico, turbulento, incompressível, instável e cavitante. Através dos experimentos observaram um novo fenômeno, que denominaram de extensão súbita das cavidades de vapor, que se estendem constantemente desde o início da garganta até 1/3 de seu comprimento.

Kozák *et al.* (2018) investigaram numericamente e experimentalmente a influência de um turbilhonamento induzido no escoamento a partir de um gerador de redemoinhos montado a montante do tubo de Venturi. Utilizaram a técnica CFD para estudar o campo de velocidade a jusante do gerador, conseguindo uma visão adicional dos campos de cavitação complementares aos registros de vídeos de alta velocidade e outros dados experimentais.

Li *et al.* (2019) investigaram numericamente e experimentalmente os efeitos da geometria de tubos Venturi na cavitação e no consumo de energia. Medidas sistemáticas de pressão, velocidade e geração de bolhas foram conduzidas para vários projetos de tubos de Venturi. Os cálculos da modelagem foram realizados utilizando um código RANS. Concluíram que o ângulo de divergência e o diâmetro da garganta são os parâmetros fundamentais para a cavitação e o consumo de energia.

A partir da necessidade de se investigar diferentes condições de operação e “*design*” de reatores de cavitação com tubos de Venturi, a estratégia RANS deve ser utilizada com o modelo de turbulência apropriado, devido o interesse no fluxo médio, agilidade nos cálculos e restrições computacionais inferiores se comparadas as outras abordagens (SIMPSON; RANADE, 2018).

3.6.1 Modelos de mistura e turbulência

Simpson e Ranade (2018) utilizam o modelo de mistura Euleriano, chamado também de pseudo-homogêneo no qual o meio de trabalho é tratado como um único fluido composto de uma mistura homogênea de duas fases, com relações matemáticas apropriadas a descrição da

transferência de massa. A equação (3) (SIMPSON; RANADE, 2018), é a equação de continuidade para o modelo de mistura, e é descrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_m + \nabla \times (\rho_m \vec{v}) = 0 \quad (3)$$

Onde: $\vec{v}$ é a velocidade média, ρ_m é a densidade da mistura e ∇ é o operador gradiente.

A correspondente equação de momento para a mistura ignorando velocidades de desvio, componente gravitacional e força corporal, é dada pela equação (4) (SIMPSON; RANADE, 2018) descrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m \vec{v}) + \nabla \times (\rho_m \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla \times [\mu_m (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T)] \quad (4)$$

Onde: μ_m é a viscosidade absoluta da mistura.

Em fluxos turbulentos o campo de propriedades se torna uma função aleatória do espaço e do tempo e na abordagem RANS aplica-se a decomposição da média de Reynolds nas equações governantes, decompondo propriedades instantâneas do fluxo em uma média, como para o campo de velocidade. Dessa forma os termos de velocidade das equações (3) e (4) são substituídos pela soma de seus valores médios e a flutuação instantânea em torno da média, por exemplo, $u = \bar{u} + u'$, e um conjunto média é obtido. Ao realizar esse procedimento são introduzidos termos nas equações que representam os efeitos da turbulência, gerando um sistema aberto onde o número de equações é diferente do número de variáveis. O termo adicional vem da média do termo de convecção que representa o efeito de transporte, sendo conhecido como estresses de Reynolds e tem a forma geral $-\partial(\overline{u'_i u'_j}) / \partial x_j$, é simétrico e tem seis componentes para casos tridimensionais (HELAL *et al.*, 2018).

Para fechamento do sistema de equações o termo introduzido a partir do procedimento da decomposição das propriedades instantâneas do fluxo requer um modelo matemático adicional. Um método comum na abordagem RANS emprega a hipótese de Boussinesq (1877) que relaciona os estresses de Reynolds com os gradientes de velocidade média como indica a equação (5) (SIMPSON; RANADE, 2018):

$$-u'_i u'_j = 2\theta_T S_{ij} - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \quad (5)$$

Onde: ν_T é a viscosidade cinemática turbulenta, S_{ij} é o tensor médio de taxa de deformação, k é energia cinética turbulenta e δ_{ij} é o delta de Kronecker.

A equação (5) introduz o conceito da viscosidade turbulenta, uma grandeza escalar isotrópica modelada através das equações de transporte adicionais para energia cinética turbulenta (k) e taxa de dissipação de turbulência (ε) ou taxa de dissipação específica (ω). A viscosidade turbulenta é uma função do escoamento, ao contrário da viscosidade molecular que é uma propriedade do fluido.

Existem diversos modelos de turbulência cada um formulado de modo a resolver certos fenômenos físicos. A escolha de um modelo de turbulência é de importância crucial para a modelagem, de forma particular devido à presença de cavitação, pois o campo de fluxo possui gradientes de densidade, separação e reconexão, formação de jatos e camadas cisalhantes além de gradientes de pressão adversos (SIMPSON; RANADE, 2018).

O modelo de turbulência realizável k - ε , desenvolvido por Shih *et al.* (1995), lida com mecanismos que influenciam a energia cinética turbulenta. É um modelo de duas equações, o que significa que ele resolve duas equações diferenciais parciais adicionais para k , e ε para especificar o estresse de Reynolds. O modelo realizável k - ε é empregado em diversas simulações pois é relativamente fácil e foi relatado adequado para simular vários fluxos turbulentos (HELAL *et al.*, 2018), além de ser um modelo adequado para fluxos bifásicos de alta velocidade incorporando separação e circulação (ASHRAFIZADEH; GHASSEMI, 2015).

No modelo realizável k - ε as equações de transporte para energia cinética turbulenta, k , e taxa de dissipação, ε , são dadas pelas equações (6) e (7) (KULDEEP, SAHARAN; 2016) respectivamente:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho k u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_k \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \varepsilon u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \rho C_1 S_\varepsilon - \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\nu \varepsilon}} + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} C_{3\varepsilon} G_b + S_\varepsilon \quad (7)$$

Onde: $C_1 = [0.43, \eta/(\eta + 5)]$, $\eta = S(k/\varepsilon)$, $S = \sqrt{2S_{ij}S_{ij}}$, G_k representa a geração de energia cinética turbulenta devido gradientes de velocidade média. O termo G_b representa a energia cinética turbulenta devido à flutuabilidade, Y_M representa a contribuição da dilatação na turbulência compressível para a taxa de dissipação global. C_2 e $C_{1\varepsilon}$ são constantes, σ_k e σ_ε são os números de Prandtl para k e ε , respectivamente. S_k e S_ε são termos fonte definidos pelo usuário.

3.6.2 Modelo de Cavitação

Para modelagem do fenômeno de cavitação diversos modelos foram propostos para descrever o processo, a maioria dos modelos se baseia na equação de Rayleigh-Plesset. Dentre os modelos mais conhecidos e aplicados em diversos códigos computacionais destacam-se os modelos propostos por Schnerr e Sauer (2001), Singhal *et al.* (2002) e Zwart *et al.* (2004).

O modelo aplicado neste trabalho é o modelo desenvolvido por Schnerr e Sauer (2001), o qual foi validado para uma ampla gama de casos de fluxo e é altamente indicado devido sua robustez numérica e rápida convergência. A transferência de massa líquido-vapor, ou seja, evaporação e condensação, é governada pela equação (8) (SCHNERR, SAUER; 2001):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha\rho_v) + \nabla \cdot (\alpha\rho_v \vec{V}) = R_e - R_c \quad (8)$$

Onde: α é fração de volume de vapor, ρ_v massa específica do vapor, $\vec{V}$ velocidade da fase de vapor e R_e, R_c são termos fonte de transferência de massa, ligados ao crescimento e colapso das bolhas de vapor, respectivamente.

A equação da dinâmica da bolha de vapor pode ser derivada da equação de Rayleigh-Plesset generalizada, negligenciando os termos de segunda ordem e a força de tensão superficial. A equação simplificada é descrita pela equação (9) (SCHNERR, SAUER; 2001):

$$\frac{D\mathfrak{R}_B}{Dt} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{P_b - P}{\rho_l}} \quad (9)$$

Onde: $\mathfrak{R}_B$ é o raio da bolha, P_b é pressão de superfície da bolha, P é a pressão do campo distante e ρ_l é a massa específica do líquido.

A equação (9) fornece uma abordagem física para introduzir os efeitos da dinâmica de bolhas no modelo de cavitação. Schnerr e Sauer (2001) derivam uma expressão exata para a

transferência de massa de líquido para vapor. A equação da fração de volume de vapor tem a forma geral apresentada pela equação (10) (SCHNERR, SAUER; 2001):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha \rho_v) + \nabla \cdot (\alpha \rho_v \vec{V}) = \frac{\rho_v \rho_l}{\rho} \frac{D\alpha}{Dt} \quad (10)$$

O termo fonte de massa líquida é dado pela equação (11) (SCHNERR, SAUER; 2001):

$$R = \frac{\rho_v \rho_l}{\rho} \frac{d\alpha}{dt} \quad (11)$$

Para conectar a fração de volume de vapor ao número de bolhas por volume de líquido (n_b) é usada a equação (12) (SCHNERR, SAUER; 2001):

$$\alpha = \frac{n_b \cdot \frac{4}{3} \pi \mathfrak{R}_B^3}{1 + n_b \cdot \frac{4}{3} \pi \mathfrak{R}_B^3} \quad (12)$$

Seguindo uma abordagem semelhante ao modelo de cavitação de Singhal *et al.* (2002), derivaram as seguintes equações (13) e (14) (SCHNERR, SAUER; 2001) a seguir:

$$R = \frac{\rho_v \rho_l}{\rho} \alpha (1 - \alpha) \frac{3}{\mathfrak{R}_B} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{P_v - P}{\rho_l}} \quad (13)$$

$$\mathfrak{R}_B = \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \frac{3}{4\pi} \frac{1}{n_b} \right)^{1/3} \quad (14)$$

Onde: R é a taxa de transferência de massa, $\mathfrak{R}_B$ é o raio da bolha e P_v é a pressão de vapor de saturação.

A taxa de transferência de massa do modelo Schnerr e Sauer (2001) é proporcional a $\alpha_v(1 - \alpha_v)$. Além disso, a função $f(\alpha_v, \rho_v, \rho_l) = \frac{\rho_v \rho_l}{\rho} \cdot \alpha(1 - \alpha)$ tem propriedade interessante que se aproxima do zero quando $\alpha = 0$ e quando $\alpha = 1$ atinge o máximo valor .

Também neste modelo, o único parâmetro que deve ser determinado é o número de bolhas por volume de líquido, se assumida que nenhuma bolha é criada ou destruída, a densidade do número de bolhas seria constante. As condições iniciais para a fração em volume do sítio de nucleação de bolhas e o raio da bolha são, portanto, suficientes para especificar a densidade do

número de bolhas (n_b) da equação (12) e depois a transição de fase pela equação (14). A forma final do modelo é dada pelas equações (15) e (16) (SCHNERR, SAUER; 2001):

Quando $P_v \geq P$,

$$R_e = \frac{\rho_v \rho_l}{\rho} \alpha (1 - \alpha) \frac{3}{\Re_B} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{P_v - P}{\rho_l}} \quad (15)$$

Quando $P_v \leq P$,

$$R_c = \frac{\rho_v \rho_l}{\rho} \alpha (1 - \alpha) \frac{3}{\Re_B} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{P - P_v}{\rho_l}} \quad (16)$$

Para o modelo de Schnerr-Sauer (2001) a influência da turbulência na pressão limiar pode opcionalmente ser incluída. A pressão limiar é calculada a partir da equação (17) abaixo

$$P_v = P_{sat} + \frac{1}{2} (coeff) \rho_l k_l \quad (17)$$

Onde: ρ_l e k_l são a densidade da fase líquida e energia cinética turbulenta respectivamente. A recomendação do valor de coeff é 0.39 (SCHNERR, SAUER; 2001).

Uma das vantagens do modelo adotado em relação aos outros modelos existentes é que o único parâmetro que deve ser determinado é o número de bolhas esféricas por volume de líquido.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA: AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E FÍSICOS NO FENÔMENO DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA EM TUBO DE VENTURI

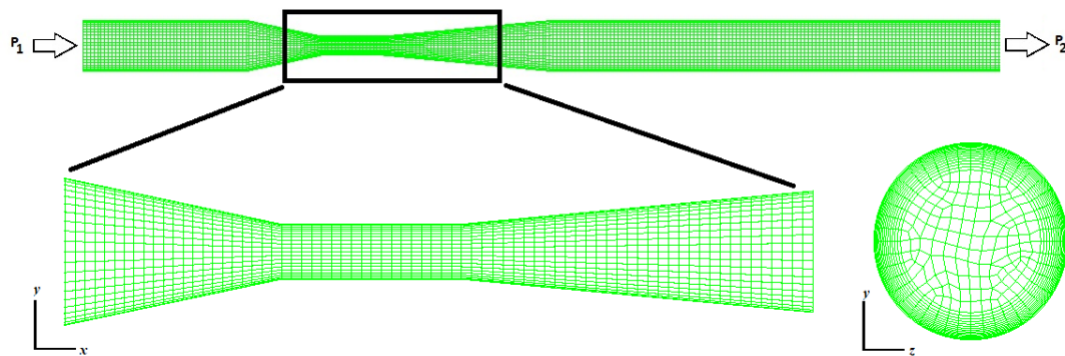
A modelagem matemática do escoamento turbulento com a ocorrência de cavitação hidrodinâmica foi resolvida usando código comercial CFD Ansys FLUENT® (v18.1) pacote acadêmico, o qual emprega o método do volume finito (*Finite Volume Method* - FVM) para discretização do domínio, de modo a avaliar os efeitos dos parâmetros geométricos e operacionais em dispositivos de cavitação com tubos de Venturi. Neste trabalho, estudou-se a influência do diâmetro e do comprimento da garganta, a influência pressão de entrada além da mecânica de início, crescimento e colapso das cavidades de vapor, para então proceder a construção do reator e prosseguir com os ensaios experimentais.

Inicialmente foram realizadas simulações em estado estável com fluxo monofásico de modo a verificar a independência de grade. A partir da grade selecionada o fluxo turbulento, incompressível, multifásico e isotérmico, foi resolvido em um domínio computacional tridimensional em estado estável e transiente. O algoritmo *Coupled* foi utilizado para acoplamento pressão velocidade, de modo que o sistema de equações de momento e pressão baseado na equação da continuidade fosse resolvido simultaneamente. Para resolver as equações de pressão o esquema PRESTO! foi aplicado. Para as equações de momento, turbulência e fração de volume de vapor foi adotado esquema *Quick* que permite calcular um valor de ordem superior de uma variável convectiva-difusiva em uma face e é recomendado quando malhas quadrilaterais estruturadas são empregadas.

Para este estudo, três densidades de grade foram testadas avaliando os perfis de velocidade e turbulência. A Figura 16 ilustra um corte transversal bidimensional na grade, além de uma ampliação na região da garganta, para facilitar a compreensão. O domínio computacional observado na Figura 16 possui um comprimento de 80 mm, maior que o da geometria avaliada, de modo que a condição de saída numérica não afete a condição na saída do Venturi, avaliada em $x = 40$ mm, possibilitando a investigação da influência da razão de pressão.

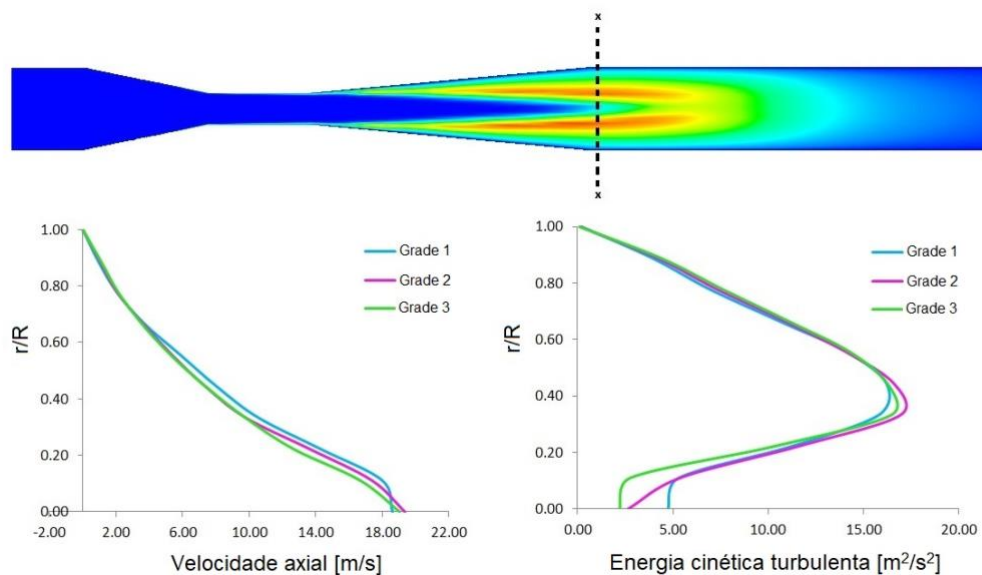
A pressão indicada na entrada (P_1) foi fixada e estudada em 200kPa, 300kPa e 400kPa, enquanto a pressão na saída (P_2) foi fixada como pressão atmosférica (101,325 kPa). A condição de não deslizamento foi imposta nas paredes do tubo e quantidades de turbulência foram especificadas como intensidade e diâmetro hidráulico.

Figura 16 – Modelagem matemática do escoamento turbulento: vistas da grade e condições de contorno.



Fonte: Próprio autor.

Figura 17 – Perfis de velocidade e turbulência previstos com densidade de malha variável a dada localidade indicada pelo diagrama de energia cinética turbulenta.



Fonte: Próprio autor.

Os perfis de velocidade e turbulência em relação à razão (r/R) raio de entrada do tubo pelo raio a dada localidade variando a densidade da grade são vistos na Figura 17 e indicam uma diferença insignificante entre os tamanhos de grade de 115.000 a 445.000 células, sendo selecionada a grade 1 com 115.000 células na qual o primeiro ponto de grade na região da garganta foi colocado a uma distância ortogonal a parede de 2.10^{-6} m configurando um valor de $y^+ < 1$ de modo a resolver finos gradientes. Observa-se que a convergência é assumida quando os resíduos de erros normalizados são reduzidos a um fator de 10^{-6} .

O modelo de turbulência realizável $k-\varepsilon$ foi selecionado para fechamento das equações governantes decompostas pela técnica RANS. O modelo foi desenvolvido e validado por Shih *et al.* (1995), além de Kim *et al.* (1997), tendo sido empregado no estudo numérico de cavitação hidrodinâmica por Ashrafizadeh e Ghassemi (2015), Zhang *et al.* (2015), Brinkhorst, von Lavante e Wendt (2017) e Kozák *et al.* (2018), demonstrando resultados satisfatórios para fluxos com cavitação.

4.2 CONSTRUÇÃO DO REATOR DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA COM TUBO DE VENTURI PARA PRÉ-TRATAMENTO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O reator de cavitação hidrodinâmica foi construído utilizando um tanque de retenção de 800 mL fabricado em vidro. A bomba utilizada foi do tipo duplo diafragma (DUPLEX II AC - D3635E7011A) da FLOJET, com pressão máxima de utilização de 6,89 bar (até 100 PSI) e vazão máxima de 6,05 litros/minuto. A tubulação utilizada foi de 3/8" fabricada em Polipropileno, com 4 cotovelos 90°, 2 adaptadores "tês" e 2 válvulas controladoras de vazão, todas fabricadas em polipropileno-poliacetil e do tipo engate rápido da marca DMfit®, amplamente utilizadas em sistemas de tratamento de água, alimentos, bebidas e sistemas pneumáticos.

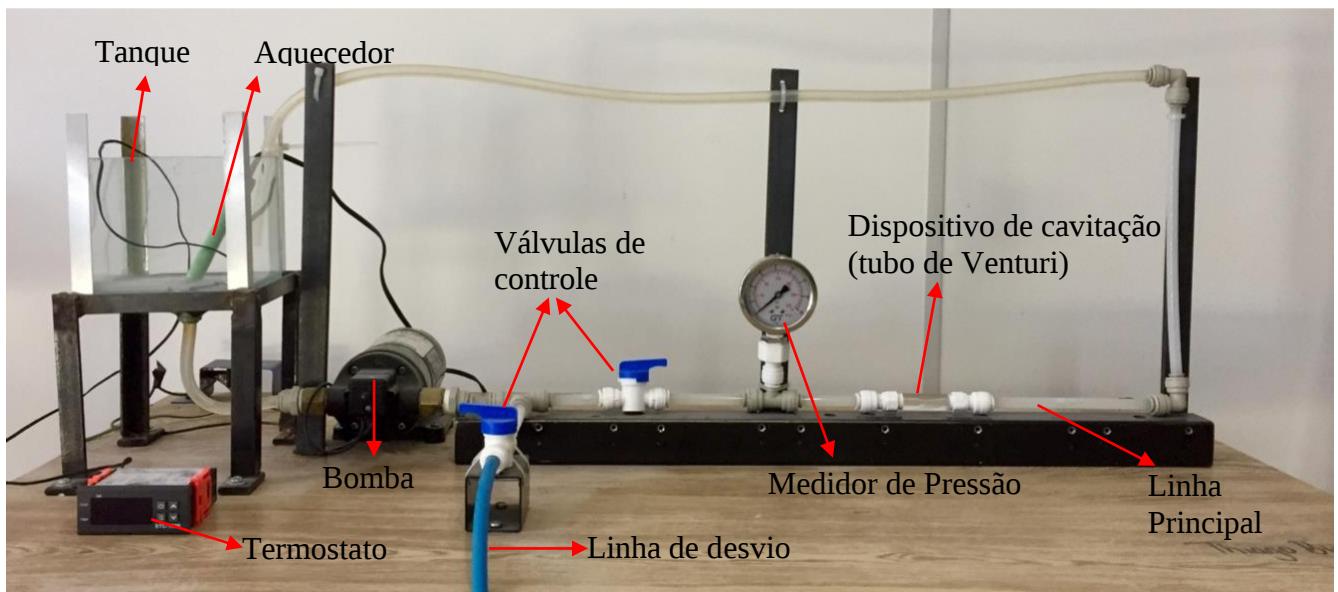
Para determinação da pressão a montante (P1) foi utilizado um manômetro tipo *Bourdon* em "C" 0 a 16 bar, com caixa de 63mm em aço inox preenchido com óleo de silicone para amortecer picos de pressão, choques e vibrações, além de assegurar a legibilidade da pressão a ser medida.

O sistema de controle de temperatura foi montado utilizando um termostato STC-1000 modelo MH1210W, utilizando sensor do tipo NTC com faixa temperatura de controle de -50°C a 90°C, resolução de 0,1 °C e precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$. O sistema possui dupla função de resfriamento e

aquecimento e alarme automático, além de display LCD grande e claro. Para o aquecimento da mistura foi utilizado um aquecedor de aquário de 40W adaptado ao termostato.

A Figura 18 ilustra o reator de cavitação hidrodinâmica, com o reservatório, bomba, tubos e conexões, além do tubo de Venturi e o sistema de controle de temperatura.

Figura 18 – Reator de cavitação hidrodinâmica experimental.



Fonte: Próprio autor.

O tubo de Venturi foi fabricado em tarugos de 15mm de diâmetro em polimetilmetacrilato (PMMA) mais conhecido como acrílico. Esse material foi escolhido devido sua capacidade elevada de transmissão de luz (transparência), com índice de refração de 1,49, facilitando o acesso ótico à dinâmica da cavitação.

Para usinagem e confecção do tubo de Venturi, foi executado inicialmente em um torno mecânico o furo passante no tarugo de acrílico utilizando uma broca de 1,5mm. Em seguida, em uma fresadora vertical foi montado um suporte, fabricado especificamente para fixação da peça na base, como ilustra a Figura 19.

As ferramentas de usinagem foram confeccionadas em aço rápido de acordo com as medidas dos ângulos de divergência e convergência do tubo de Venturi.

O resfriamento da peça foi feito utilizando água gelada, pois verificou-se que garantia melhor acabamento superficial no tubo de Venturi, diminuindo as perdas de carga e favorecendo a visualização (transparência). Observou-se também que a baixa velocidade de usinagem contribuiu com o acabamento superficial. Abriu-se rosca externa NPT 3/8” através de um torno CNC em cada peça para a devida conexão na tubulação.

Foram usinados 15 tubos de Venturi idênticos utilizados nas análises experimentais. A necessidade de se usinar várias peças deu-se devido ao desgaste por fricção causado no Venturi em função dos sólidos em suspensão na mistura (bagaço em hidróxido de sódio) e do fenômeno da cavitação. Dessa forma, cada análise foi realizada com um tubo Venturi novo, sem possíveis influências da superfície escoriada nos resultados experimentais.

Figura 19- Usinagem do tubo de Venturi em fresa vertical com fixação do tarugo e resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

Toda a construção do reator de cavitação e todo processo de usinagem foi executado na oficina mecânica do departamento de energia da faculdade de engenharia de Guaratinguetá-UNESP.

4.3 AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA TIPO TUBO DE VENTURI

4.3.1 Matéria-prima: Obtenção e preparo do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar proveniente de uma mesma safra foi doado pela Usina Pederneiras - Grupo Zambianco açúcar e álcool, situada em Tietê – SP. O material (10 kg) seco foi moído em moinho de bolas e peneirado em peneiras padrão série Tyler, montadas em um agitador de peneiras, para adequar e padronizar o tamanho do material em valores menores que 0,250 mm (60 *mesh*) para o pré-tratamento. A redução no tamanho da partícula para o pré-tratamento de biomassa foi para aumentar a área superficial da partícula em contato com os reagentes.

4.3.2 Pré-tratamento alcalino do BCA em reator de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi

O pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar em meio alcalino foi realizado no laboratório multiusuário do departamento de energia (DEN) da faculdade de engenharia de Guaratinguetá-UNESP. O procedimento foi realizado com variações da concentração de NaOH, da razão sólido-líquido e do tempo de reação a fim de se determinar a condição operacional mais favorável a deslignificação da biomassa e a solubilização da hemicelulose, de acordo com o proposto por Kim *et al.* (2015).

O hidróxido de sódio (NaOH) foi escolhido como meio reacional de acordo com o proposto por Zhang *et al.* (2016).

A temperatura de trabalho foi mantida em 65°C, escolhida a partir da faixa pré-determinada para o tratamento em meio alcalino proposto por Carvalho; Queiroz e Colodette (2016).

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, de modo a garantir maior confiabilidade dos resultados obtidos. O fluxograma de trabalho para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e pré-tratado sob diferentes condições estudadas está ilustrado na Figura 20.

Em um balão volumétrico, 300ml de hidróxido de sódio foi preparado de acordo com a concentração estudada. Em seguida, o bagaço de cana-de-açúcar seco e peneirado, respeitando-se a razão sólido-líquido (1%, 3% e 5% m/v) pré-determinada, foi adicionado ao balão e agitado por

um minuto. Adicionou-se a mistura ao reator de cavitação hidrodinâmica que foi acionado por tempo previamente determinado para cada amostra.

Ao final do tempo de corrida da amostra, o bagaço foi lavado até pH 7. A fração sólida resultante foi submetida a secagem em estufa a 105°C, para remover a umidade.

O bagaço seco pré-tratado foi moído em moedor de grãos Philco 160 W – 220V e armazenado para posterior caracterização química. Para todas as amostras, foi determinado o rendimento mássico do processo (expresso em relação a fração sólida), utilizando-se a equação (18):

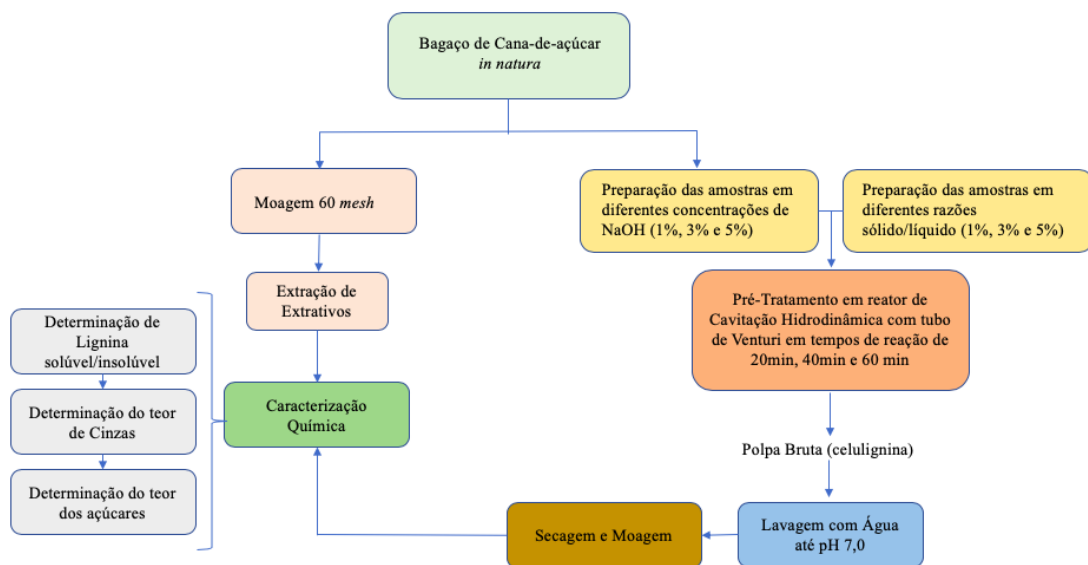
$$R = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \cdot 100 \quad (18)$$

Onde: $m_{inicial}$ = massa inicial seca de bagaço *in natura* (g);

m_{final} = massa final seca de bagaço pré-tratado (g);

R – Rendimento mássico da etapa.

Figura 20 - Fluxograma do processo de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar.



4.3.3 Planejamento do experimento com metodologia de superfície de resposta (RSM)

A metodologia de superfície de resposta (RSM) foi utilizada neste trabalho para otimizar o pré-tratamento alcalino assistido por cavitação hidrodinâmica, visando a máxima deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar. Três variáveis independentes, concentração de NaOH (X1), razão sólido / líquido (X2) e tempo de reação (X3), foram estudadas. As faixas de condições de pré-tratamento foram estabelecidas da seguinte forma: concentrações de NaOH 1%, 3% e 5%, proporção sólido / líquido de 1%, 3% e 5% e tempos de reação de 20min, 40min e 60 minutos, respectivamente.

Um total de 15 ensaios experimentais em triplicata das três variáveis foram desenhados usando a metodologia de superfície de resposta pelo modelo estatístico Box-Behnken (BOX E BEHNKEN, 1960) utilizando o software DESIGN-EXPERT 11 (*free version*), para projetar e randomizar as corridas.

O modelo estatístico de Box-Behnken (1960) foi escolhido em primeiro lugar por empregar apenas 3 níveis para cada fator (baixo, médio e alto). Em segundo lugar, os planejamentos Box-Behnken (1960) não têm pontos de vértices, sendo assim, preferido ao invés de planejamentos de composição central, pois quando há restrições físicas ou econômicas, eles impedem a utilização de pontos de vértices, ou seja, quando todos os níveis dos fatores estão em um extremo. Este planejamento foi baseado em experimentos com blocos incompletos balanceados. Nele fixa-se uma das variáveis no nível zero e um fatorial 2² é executado com as demais variáveis (e assim sucessivamente para cada fator).

Os fatores e níveis das variáveis independentes avaliadas no planejamento experimental deste estudo são indicados na Tabela 4.

Tabela 4 – Fatores e níveis do planejamento experimental.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração de NaOH (%m/v) X ₁	1	3	5
Razão Sólido-Líquido S/L (%m/v) X ₂	1	3	5
Tempo de reação (min) X ₃	20	40	60

A matriz completa com os ensaios experimentais das três variáveis avaliadas utilizando o modelo de Box-Behnken (1960) está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Matriz estatística com os ensaios experimentais.

	VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS		
	NaOH (%)	Razão S/L (%)	Tempo (min)
AMOSTRA 1	1(-1)	1(-1)	40(0)
AMOSTRA 2	5(+1)	1(-1)	40(0)
AMOSTRA 3	1(-1)	5(+1)	40(0)
AMOSTRA 4	5(+1)	5(+1)	40(0)
AMOSTRA 5	1(-1)	3(0)	20(-1)
AMOSTRA 6	5(+1)	3(0)	20(-1)
AMOSTRA 7	1(-1)	3(0)	60(+1)
AMOSTRA 8	5(+1)	3(0)	60(+1)
AMOSTRA 9	3(0)	1(-1)	20(-1)
AMOSTRA 10	3(0)	5(+1)	20(-1)
AMOSTRA 11	3(0)	1(-1)	60(+1)
AMOSTRA 12	3(0)	5(+1)	60(+1)
AMOSTRA 13	3(0)	3(0)	40(0)
AMOSTRA 14	3(0)	3(0)	40(0)
AMOSTRA 15	3(0)	3(0)	40(0)

Fonte: Próprio autor.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a adequação do modelo para a resposta do experimento.

4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.4.1 Análise composicional do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e após pré-tratamento

Todo bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado no reator de cavitação hidrodinâmica em meio alcalino de hidróxido de sódio bem como o bagaço *in natura* foram analisados quanto aos teores de umidade, cinzas, celulose, hemicelulose e lignina de acordo com a metodologia proposta pelo Laboratório Nacional de Energias Renováveis dos EUA, denominado NREL - *National Renewable Energy Laboratory* (2009) no documento denominado “Procedimentos padrões para análise

composicional de Biomassa” (*Standard Procedures for Biomass Compositional Analysis*) desenvolvida por Sluiter *et al.* (2008) e validada por Kim *et al.* (2015).

As análises foram conduzidas no laboratório de caracterização de biomassas do departamento de energia da faculdade de Engenharia de Guaratinguetá-UNESP.

4.4.1.1 Determinação do teor de umidade do bagaço de cana-de-açúcar

Pesou-se os cadinhos previamente secos em uma estufa a 105 °C durante quatro horas e os mesmos foram inseridos em um dessecador até peso constante. Amostras de 2 g de bagaço de cana-de-açúcar foram pesadas nesses cadinhos, e levadas à estufa a 105°C por 1 hora para secagem até peso constante com variação de $\pm 0,001$ g. Após este período, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas no dessecador e pesadas novamente. Para a determinação do teor de umidade utilizou-se a equação (19) (NREL, 2009):

$$\%Teor\ de\ Umidade = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \cdot 100 \quad (19)$$

Onde: m_1 – massa do cadinho vazio seco (g);

m_2 – massa da amostra de bagaço úmido mais a massa do cadinho (g)

m_3 – massa da amostra de bagaço seco mais a massa do cadinho (g).

4.4.1.2 Determinação dos extrativos do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*

Inicialmente foram pesados 3g de bagaço previamente moído e seco, com umidade igual ou inferior a 10%, e dispostos em cartuchos de extração. Os cartuchos são pequenos envelopes feitos com papel filtro e grampeados com grampos de metal. Esses cartuchos foram devidamente identificados a lápis e dispostos no interior de extratores Soxhlet. No balão do extrator, de 1000ml, foi adicionado 600ml de álcool etílico 99% juntamente com pérolas de vidro. O balão foi então acondicionado em uma manta de aquecimento ajustada para 70°C. Após a primeira sifonação contou-se 24 horas de extração e a manta de aquecimento foi desligada. Após o resfriamento do sistema, os envelopes foram retirados cuidadosamente e dispostos para secar a temperatura ambiente.

A quantificação dos extrativos foi calculada de acordo com a equação (20) e (21) (NREL, 2009):

$$Peso\ Seco = \frac{(m_{cartucho+amostra} - m_{cartucho}) \cdot (\%SólidosTotais)}{100} \quad (20)$$

$$\%Extrativos = \frac{m_{balão+pérolas+extrativos} - m_{balão+pérolas}}{Peso\ Seco\ da\ amostra} \cdot 100 \quad (21)$$

Onde: $m_{cartucho+amostra}$ = massa do cartucho de extração mais massa da amostra de bagaço (g);

$m_{cartucho}$ = massa do cartucho de extração vazio (g);

$m_{balão+pérolas+extrativos}$ = massa do balão volumétrico mais pérolas de vidro e extrativos (g);

$m_{balão+pérolas}$ = massa do balão volumétrico mais pérolas de vidro (g)

$\%Sólidos\ totais = 100 - \%Teor\ de\ Umidade$

4.4.1.3 Determinação do teor de cinzas

Inicialmente os cadinhos de porcelana foram previamente identificados e calcinados em mufla a uma temperatura de 575°C por 4 horas e resfriados em um dessecador por uma hora e em seguida foram pesados. Foram utilizados 2g (peso seco) de bagaço de cana-de-açúcar para cada amostra. Foi utilizada uma mufla microprocessada Quimis Q318S com programação de rampas de temperatura e patamares, programada da seguinte maneira: Partindo da temperatura ambiente, a temperatura foi elevada para 105°C e mantida nesse patamar por 12 minutos. Em seguida, elevou-se a temperatura para 250°C a 10°C/minuto, permanecendo nesse patamar por 30 minutos. A temperatura foi elevada a 575°C a 20°C/minuto, permanecendo nesse patamar por 180 minutos. Por fim, o sistema de aquecimento da mufla foi desligado e a temperatura começou a decrescer até atingir 105°C e permaneceu neste patamar até a remoção das amostras, que foram resfriadas em dessecador e então pesadas. A percentagem de cinzas foi determinada pela equação (22) (NREL,2009):

$$\%Cinzas = \frac{m_{cadinho+cinzas} - m_{cadinho}}{m_{amostra}} \cdot 100 \quad (22)$$

Onde: $m_{cadinho+cinzas}$ = massa do cadinho mais cinzas após a incineração da amostra [g];

$m_{cadinho}$ = massa do cadinho após calcinação [g];

$m_{amostra}$ = massa da amostra (peso seco) [g].

4.4.1.4 Determinação de carboidratos estruturais e lignina no BCA

Este processo envolve duas etapas: a hidrólise ácida concentrada e a hidrólise ácida diluída. Inicialmente, em tubos de ensaio, 0,3 g de cada amostra pré-tratada e seca (umidade inferior a 10%) foi pesada, em triplicata. O volume de 3ml de ácido sulfúrico 72% (v/v) previamente preparado foi adicionado aos tubos de ensaio e colocados em um banho termostático a 30°C por 60 minutos. A cada intervalo de 5 minutos as amostras foram homogeneizadas utilizando-se bastões de vidro. Após o tempo determinado a reação foi interrompida com a adição de 84 mL de água destilada. O hidrolisado resultante foi transferido quantitativamente para frascos Erlenmeyers de 125 mL. Para a hidrólise completa dos oligômeros restantes, os Erlenmeyers foram vedados com papel alumínio e incubados em autoclave por 60 minutos a uma pressão de 1,05 bar e 121°C.

Após a descompressão da autoclave a mistura reacional foi filtrada em cadinhos de vidro Gooch com placa porosa número 3 previamente secos em estufa por 4 horas a 105°C e tarados. Os sólidos coletados foram utilizados na determinação de lignina insolúvel e cinzas e o hidrolisado filtrado foi armazenado em frascos plásticos para determinação de lignina solúvel e carboidratos.

Determinação de lignina insolúvel

A fração sólida retida na placa porosa do Gooch, proveniente da etapa de hidrólise ácida para a caracterização química, foi lavada abundantemente com água destilada até pH próximo de 7,0, de maneira a remover resíduos de ácido e seca em estufa a 105°C até massa constante. A percentagem de lignina insolúvel foi calculada através da equação (23) (NREL, 2009), em relação a massa de bagaço de cana-de-açúcar seco (peso seco), descontando-se a massa de cinzas presente na lignina.

$$\%Lignina\ insolúvel = \left(\frac{m_{Gooch+filtro+amostra\ seca} - m_{Gooch+filtro} - m_{Cinzas}}{m_{amostra}} \right) \cdot 100 \quad (23)$$

Onde: $m_{Gooch+filtro+amostra\ seca}$ = massa do cadinho gooch+filtro+amostra seca [g];

$m_{Gooch+filtro}$ = massa do cadinho gooch+filtro [g];

m_{Cinzas} = massa de cinzas na lignina [g];

m_{amostra} = massa da amostra (peso seco) [g].

Determinação de lignina solúvel

Do hidrolisado filtrado proveniente da hidrólise ácida, retirou-se uma alíquota de 1 ml transferindo-a para um balão volumétrico de 5 ml completado na altura do menisco com água destilada, com fator de diluição determinado para faixa de absorbância de 0,2 a 1,0. A absorbância da amostra foi medida em espectrofotômetro de UV-visível (SHIMADZU UV-1280) utilizando cubeta de quartzo e comprimento de onda de 240 nm. A calibração do zero ou linha de base do equipamento foi realizada utilizando uma cubeta de quartzo com água destilada, ajustando o equipamento para uso antes da leitura da amostra, garantindo um comprimento de onda estável de longa duração. A determinação da percentagem de lignina solúvel foi calculada através da equação (24) (NREL, 2009):

$$\%Lignina\ Solúvel = \frac{UV_{abs} \cdot V_{filtrado} \cdot Diluição}{\epsilon \cdot m_{amostra} \cdot Caminho\ ótico} \cdot 100 \quad (24)$$

Onde: UV_{abs} = média das absorbâncias em UV-visível para a amostra no comprimento de onda adequado – valor adotado para o bagaço de cana 240 [nm];

$V_{filtrado}$ = Volume filtrado de 87 [mL] (3 mL de H_2SO_4 + 84 mL de H_2O);

Diluição = (Volume da alíquota da amostra + Volume do solvente) / Volume amostra = 5;

ϵ = Absortividade da biomassa no comprimento de onda específico = 25 [L/g.cm];

$m_{amostra}$ = massa da amostra (peso seco) [g];

Caminho ótico = 1 [cm].

4.4.2 Determinação dos açúcares e ácido acético

Inicialmente todas as amostras do filtrado da hidrólise foram devidamente diluídas e filtradas em filtro Sep-Pak C18 (Millipore) para remoção de compostos fenólicos presentes.

A determinação dos açúcares presentes nas amostras (glicose, xilose, arabinose e celobiose) e também de ácido acético foi realizada utilizando-se cromatografia líquida de alta performance

(HPLC) com o cromatógrafo Shimadzu LC-20 AT (Kyoto, Japão) com um detector de índice de refração RID-10A, equipado com coluna BIO-RAD (Hercules, CA) Aminex HPX-87H (300x7,8 mm), mantida a 45°C, utilizando como fase móvel (eluente) H₂SO₄ 0,005 M, filtrado a vácuo em membrana de éster de celulose (0,45µm de poro e 47mm de diâmetro) (Millipore) e simultaneamente desgaseificado em banho de ultrassom por 30 minutos. O fluxo de eluente foi de 0,6 mL.min⁻¹ e o volume da amostra injetada igual a 20 µL.

Para a quantificação dos compostos descritos foram realizadas previamente curvas de calibração feita a partir dos padrões dos açúcares e ácidos orgânicos como glicose, xilose, arabinose, celobiose e ácido acético. Os cromatogramas das amostras foram então comparados com os padrões dos açúcares e ácidos orgânicos analisados.

Para a determinação da percentagem de celulose e hemicelulose presente nas amostras foram utilizadas as equações (25) e (26) (NREL, 2009) respectivamente:

$$\%Celulose = \%Celobiose.0,95 + \%Glicose.0,9 + \%HMF.1,29 + \%AF.3,09 \quad (25)$$

$$\%Hemicelulose = \%Xil.0,88 + \%Arab.0,88 + \%Furf.1,38 + \%A.Acético.0,72 \quad (26)$$

Onde: %Celobiose = percentagem de celobiose na amostra;
 % Glicose = percentagem de glicose na amostra;
 %HMF = percentagem de 5-hidroximetilfurfural na amostra;
 %AF = percentagem de ácido fórmico na amostra;
 %Xil. = percentagem de xilose na amostra;
 %Arab. = percentagem de arabinose na amostra;
 %Furf. = percentagem de furfural na amostra;
 %A. Acético = percentagem de ácido acético na amostra.

Observação – as porcentagens de 5-hidroximetilfurfural, ácido fórmico e furfural não foram mensuradas neste trabalho.

4.5 ANÁLISE DA MORFOLOGIA DO BCA COM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

As fibras do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e modificadas após o pré-tratamento alcalino com cavitação hidrodinâmica foram submetidas a análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Inicialmente as amostras foram fixadas em um porta amostra de alumínio com o auxílio de uma fita condutora de carbono e metalizadas com ouro (10nm) em equipamento de revestimento de amostras BAL-TEC MED20 disponível no departamento de engenharia de materiais (DEMAR) da escola de engenharia de Lorena (EEL), uma das unidades de ensino e pesquisa da Universidade de São Paulo (USP). As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO 435 VPi, disponível na divisão de materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) em São José dos Campos. O objetivo desta análise é a observação das eventuais modificações superficiais e estruturais do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e pré-tratado.

5 PARÂMETRO ENERGÉTICO: CÁLCULO DO CONSUMO DE ENERGIA NO PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO DE BCA ASSISTIDO POR C.H. EM REATOR TIPO TUBO DE VENTURI

O consumo de energia pelo reator de cavitação hidrodinâmica foi determinado baseado no trabalho de Patil e Pandit (2007) de acordo com a equação (27):

$$EC = \frac{(P_{IN} \cdot Q \cdot t)}{m_{biomassa}} \quad (27)$$

Onde: EC = energia consumida por biomassa [J/kg];

P_{in} = Pressão de entrada [Pa];

Q = vazão volumétrica [m³/s];

t = tempo [s];

$m_{biomassa}$ = massa de biomassa processada [kg].

Considerando que o volume cavitacional é o volume de líquido na zona de recuperação de pressão e assumindo seu comprimento equivalente a 8 vezes o diâmetros do tubo, calcula-se o volume cavitacional e a energia dissipada por unidade de volume de líquido de acordo com as equações (28) e (29) (Adaptado de: PATIL; PANDIT, 2007):

$$VC = \frac{\pi \cdot 8 \cdot D_g^2}{3} \cdot (D_T^2 + D_T^2 \cdot D_g + D_g^2) \quad (28)$$

$$EDV = \frac{P_{IN} \cdot Q}{VC} \quad (29)$$

Onde: VC = Volume cavitacional [m³];

D_g = diâmetro da garganta [m];

D_T = diâmetro do tubo [m];

EDV = energia dissipada por unidade de volume do líquido [W/m³];

P_{in} = Pressão de entrada [Pa];

Q = Vazão volumétrica [m³/s].

A partir dos resultados obtidos de energia consumida, pode-se comparar sistemas de pré-tratamento de biomassa quanto a eficiência energética, além de prever o consumo energético de sistemas e reatores em outras escalas de fabricação.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ANÁLISE COMPUTACIONAL FLUIDODINÂMICA: VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E FÍSICOS NA CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA EM TUBO DE VENTURI

6.1.1 Influência da pressão de entrada na mecânica das cavidades de vapor

Foram estudadas diferentes pressões de operação na entrada do Venturi, parâmetro que influencia diretamente no comportamento das cavidades de vapor. Todas as simulações abordadas nessa seção foram realizadas a dada condição de pressão na entrada (P_1) variando-se em 200 kPa, 300kPa e 400 kPa. A pressão na saída do domínio computacional foi fixada em 1 atm. O comprimento e o diâmetro da garganta do Venturi foram fixados, respectivamente, em 5,0 mm e 1,5 mm. Os resultados numéricos da variação da pressão de entrada, bem como o número de cavitação e a velocidade do escoamento, determinada em ($x/D = 7,0$) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados numéricos para variações na pressão de entrada do tubo de Venturi (*velocidade em $x/D=7,0$).

Caso	P_1 (kPa)	P_2 (kPa)	Número de Cavitação σ_c	Razão de Pressão P_2/P_1	Velocidade* [m/s]
A	200	100,577	0,994	0,507	17,33
B	300	71,998	0,308	0,239	24,66
C	400	89,859	0,284	0,224	28,64

Fonte: Próprio autor.

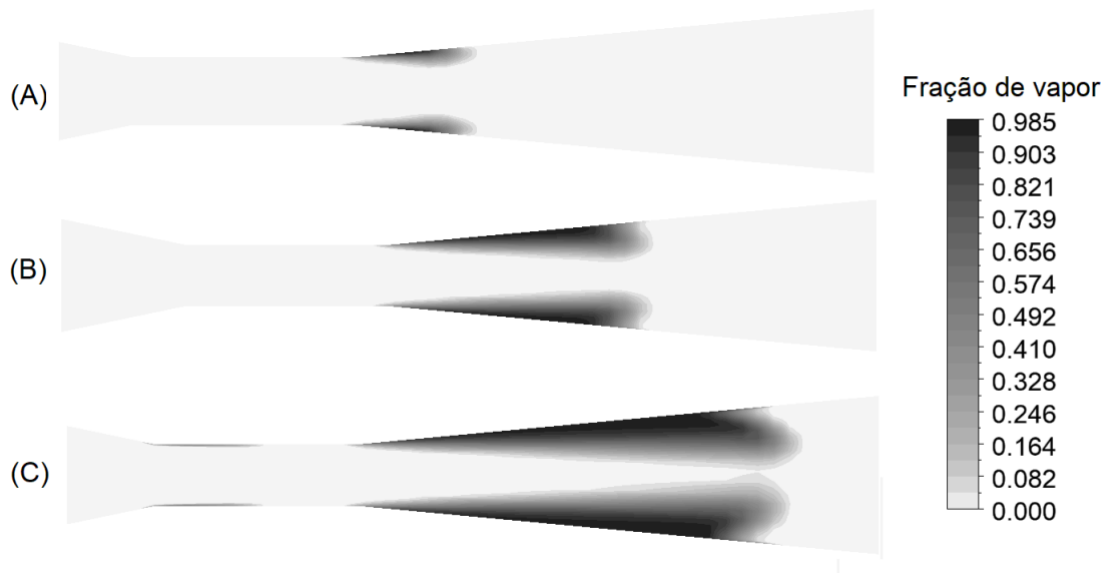
Pode-se observar que para os casos avaliados a razão de pressão é inferior a 0.8 (razão de pressão crítica), indicando uma taxa de fluxo de massa constante e configurando a presença de cavitação no modo de operação denominado “bloqueado”.

Para se visualizar os contornos de fração de vapor para diferentes pressões de entrada entre 200 kPa (caso A), 300kPa (caso B) e 400 kPa (caso C) pode-se observar a Figura 21.

Os contornos de fração de vapor da Figura 21 confirmam os resultados numéricos observados na Tabela 6. É notável que para os casos (B) e (C) onde a razão de pressão é inferior a 0.25, a cavidade de vapor possui um tamanho muito maior que no caso onde a razão de pressão é de 0.50. O caso (A) apresentou o maior número de cavitação e a menor cavidade de vapor formada, configurando um fenômeno de menor intensidade quando comparado aos casos (B) e (C).

Apesar de o caso (B) apresentar valores de razão de pressão e número de cavitação próximos ao do caso (C) é possível observar uma significativa diferença entre os contornos de fração de vapor. Nota-se que no caso (C) há duas cavidades formadas, uma pequena cavidade na entrada da garganta, e outra maior no início do difusor enquanto no caso (B) há formação de apenas uma cavidade na saída do difusor.

Figura 21 – Contorno de fração de vapor para diferentes pressões de entrada no tubo de Venturi.



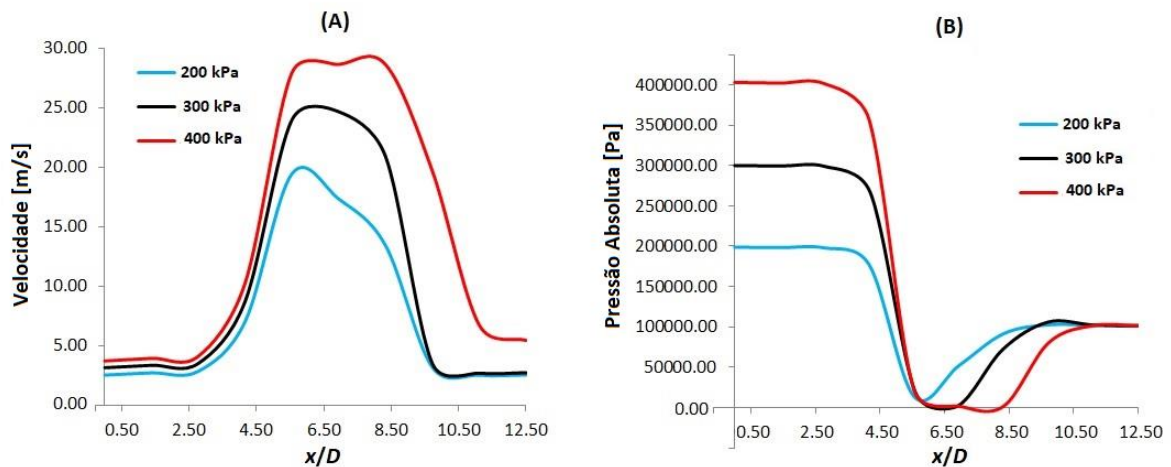
Fonte: Próprio autor.

A Figura 22.(a) ilustra o perfil de velocidade ao longo da distância x/D e a Figura 22.(b) apresenta o perfil da pressão ao longo da linha central do tubo de Venturi na distância adimensional x/D .

Pode-se verificar uma significativa diferença entre os picos de velocidades variando de 17 m/s a 200kPa e 28 m/s a 400kPa de pressão de entrada. Nota-se também que os picos de velocidade

ocorreram próximos a $x/D = 7,0$ e a partir desse valor a velocidade começou a decair e a pressão começou a se recuperar.

Figura 22 – Gráfico de perfis de velocidade (A) e pressão (B) para diferentes condições de pressão na entrada no tubo de Venturi.



Fonte: Próprio autor.

6.1.2 Influência do comprimento da garganta na cavitação hidrodinâmica em tubos de Venturi

De modo a avaliar a influência do comprimento da garganta no fenômeno da cavitação foram realizadas simulações para diferentes comprimentos de garganta (1.5 mm, 3.0 mm e 5.0 mm) mantendo-se fixo o valor do diâmetro da garganta em 1,5 mm e a pressão de entrada em 300kPa.

Os três casos foram avaliados sob as mesmas condições de contorno e malha, adotando-se o mesmo procedimento de solução numérica e computando-se o fluxo médio em estado estável. As dimensões das geometrias testadas para verificação da influência do comprimento da garganta na cavitação são resumidas na Tabela 7.

Tabela 7 – Dimensões das geometrias avaliadas na simulação numérica para o estudo da influência do comprimento da garganta do tubo de Venturi no fenômeno de cavitação hidrodinâmica.

	CASO A	CASO B	CASO C
<i>D</i> (mm)	4,0	4,0	4,0
<i>d</i> (mm)	1,5	1,5	1,5
<i>l</i> (mm)	1,5	3,0	5,0
<i>l/d</i>	1,0	2,0	3,33
<i>L</i> (mm)	40,0	40,0	40,0
α (°)	9,16	10,12	12,0
θ (°)	4,67	5,0	6,0

Fonte: Próprio autor.

Os resultados numéricos como número de cavitação, razão de pressão e velocidade estão indicados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados numéricos da influência do comprimento da garganta do tubo de Venturi no fenômeno da cavitação hidrodinâmica (*velocidade em $x/D=7,0$).

CASO	<i>l</i> (mm)	P ₁ (kPa)	P ₂ (kPa)	Número de Cavitação σ_c	Razão de Pressão P ₂ /P ₁	Velocidade* [m/s]
A	1,500	300,000	78,437	0,346	0,261	24,670
B	3,000	300,000	73,903	0,319	0,246	24,710
C	5,000	300,000	71,998	0,308	0,239	24,520

Fonte: Próprio autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 8 pode-se observar que para os três comprimentos de garganta do tubo de Venturi a razão de pressão é inferior a 0.8 (razão de pressão crítica) configurando cavitação em modo “bloqueado”. Nota-se também que aumentando-se o comprimento da garganta há uma queda na razão de pressão e no número de cavitação.

A Figura 23 ilustra os contornos de fração de vapor para os três comprimentos de garganta investigados neste estudo.

O contorno de fração de vapor para o caso do comprimento da garganta igual a 1,5 mm (Caso A) revela que logo na entrada da garganta a cavidade de vapor se forma e à medida que se

avança através da garganta a cavidade de vapor começa a se alargar. Para o caso (B), com comprimento de garganta igual a 3,0 mm pode-se verificar a formação das cavidades de vapor pouco antes da entrada da garganta, próximo a extremidade final da zona convergente, estendendo-se até pouco mais da metade da garganta, onde termina.

É possível se visualizar uma segunda cavidade de vapor formada no início da zona divergente, que se estende através da mesma. Esta configuração apresentou a maior cavidade de vapor formada.

A configuração (C) com maior comprimento de garganta (5 mm) apresentou cavidades de vapor com início na zona divergente, boa simetria axial e maior proximidade com a linha de centro do reator.

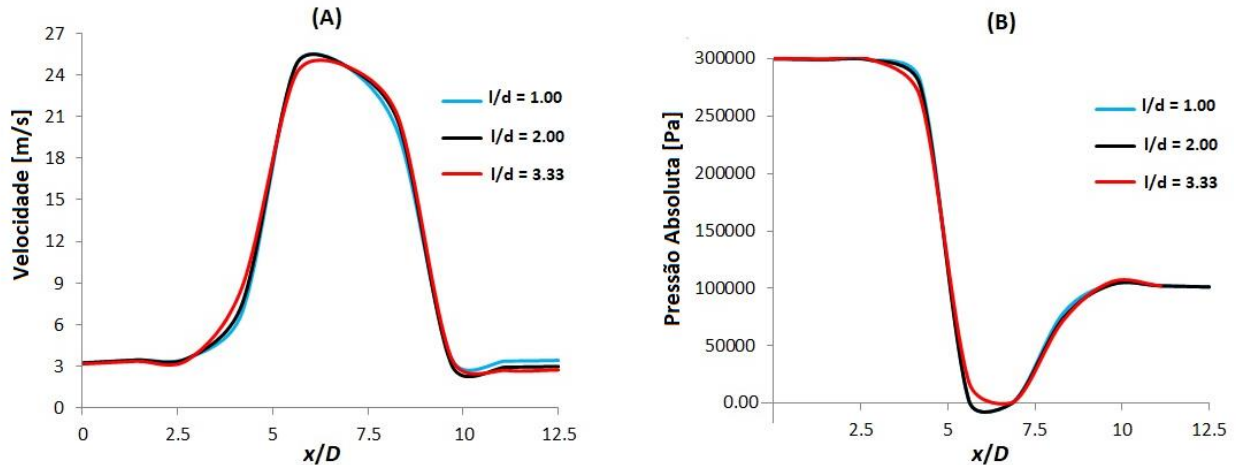
A Figura 24 exibe os gráficos plotando pressão absoluta e velocidade pela distância adimensional x/D ao longo da linha de centro do tubo de Venturi.

Pode-se perceber uma sutil diferença entre os perfis para diferentes comprimentos de garganta, e nota-se que o caso B apresentou a maior velocidade (24,71m/s) entre os casos avaliados.

Figura 23 – Contorno de fração de vapor para diferentes comprimentos de garganta do tubo de Venturi.



Figura 24 - Gráficos plotando velocidade por x/D em (A) e pressão absoluta por x/D em (B) para diferentes comprimentos de garganta do tubo de Venturi.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados encontrados neste estudo concordam com os resultados apresentados nos trabalhos de Ashrafizadeh e Ghassemi (2015) e Kuldeep e Saharan (2016) de que um aumento no comprimento da garganta leva a uma diminuição na razão de pressão, justificada pelo aumento das perdas por atrito.

Entretanto, pode-se concluir que pelo fato de que no modo de operação com cavitação o líquido não está em contato com a parede da garganta em totalidade uma vez que há presença das cavidades de vapor, induz-se a uma diminuição significativa das perdas por atrito, quando comparada a um escoamento sem o fenômeno da cavitação.

O estudo de Simpson e Ranade (2018) também corrobora com os resultados aqui apresentados. O efeito de retardar a recuperação de pressão após o Venturi está ligado ao aumento da relação l/d uma vez que a região de baixa pressão é mantida através do comprimento da garganta como se observa na Figura 24(b).

6.1.3 Influência do diâmetro da garganta na cavitação hidrodinâmica em tubos de Venturi

De modo a avaliar a influência da variação do diâmetro da garganta no fenômeno da cavitação hidrodinâmica em tubos de Venturi foram estudados dois casos com diferentes diâmetros

de garganta (1.5 mm e 2.0 mm) com condições de entrada fixas em 300 kPa e comprimento da garganta fixo em 5.0 mm. Os resultados numéricos obtidos são observados na Tabela 9.

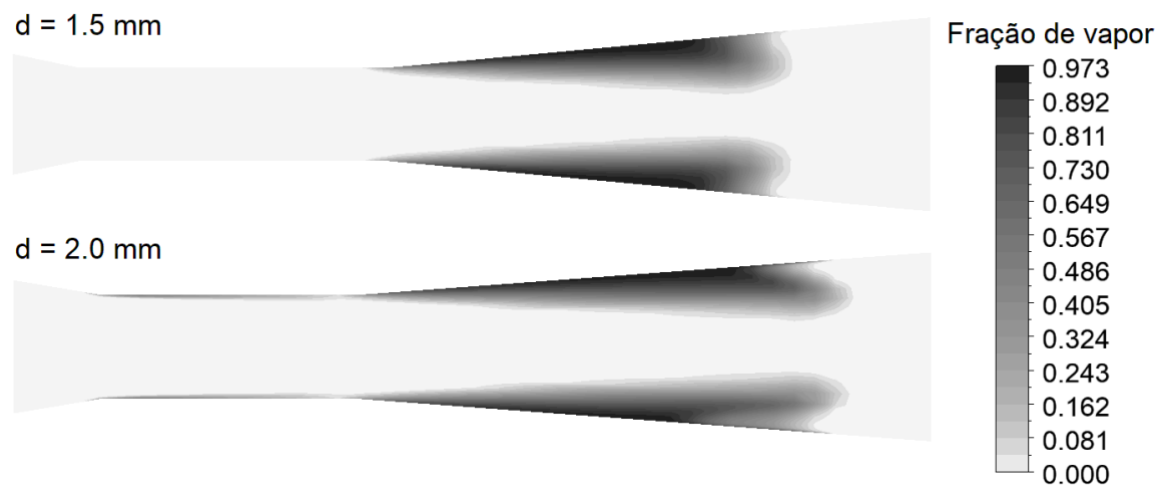
Tabela 9 – Resultados numéricos do estudo da variação do diâmetro do tubo de Venturi.

CASO	Diâmetro da Garganta (mm)	P ₁ (kPa)	P ₂ (kPa)	Número de Cavitação σ_c	Razão de Pressão P ₂ /P ₁	Velocidade (m/s)
A	1,500	300,000	71,998	0,308	0,239	24,850
B	2,000	300,000	80,442	0,358	0,268	24,800

Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar o aumento do número de cavitação e também na razão de pressão com o incremento do diâmetro da garganta, fato justificado pela diminuição significativa das perdas hidráulicas na seção. A Figura 25 ilustra o contorno de fração de vapor para os casos A e B.

Figura 25 – Contorno da fração de vapor para diferentes diâmetros de garganta do tubo de Venturi.



Fonte: Próprio autor.

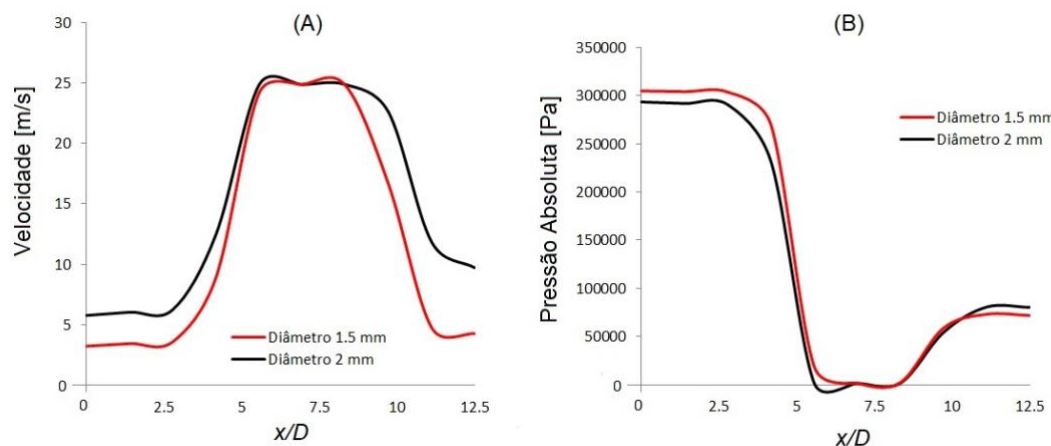
Nota-se que a cavidade de vapor formada no caso (B) é maior, com dupla formação, sendo uma no interior da garganta e outra no início do difusor se estendendo por ele. Apesar da formação

de maiores cavidades, a intensidade da cavitação é menor, justificada pelo maior número de cavitação ($\sigma_c = 0,358$).

É importante ainda observar que alterando-se o diâmetro da garganta altera-se consequentemente os ângulos de convergência (α) e divergência (θ) do Venturi. Para o caso com diâmetro de 1.5 mm os ângulos são, respectivamente, iguais a $\alpha = 12^\circ$ e $\theta = 6^\circ$. Para o caso com diâmetro de 2 mm os ângulos são, respectivamente, iguais a $\alpha = 9.4^\circ$ e $\theta = 4.2^\circ$.

A Figura 26.(A) ilustra os gráficos de velocidade e a Figura 26.(B) ilustra o perfil da pressão absoluta ao longo da distância adimensional x/D . É notável que para a mesma condição de entrada fixa em 300 kPa, os gráficos exibem uma diferença nos valores computados logo em $x/D = 0$ para a velocidade e pressão. É possível notar que para o caso (B) com diâmetro de 2 mm, o valor máximo de velocidade ocorreu próximo a $x/D \approx 6$, decaindo logo em seguida. O caso (A), com diâmetro de 1.5 mm, apresentou velocidade máxima próximo a $x/D \approx 8$.

Figura 26 - Gráficos plotando velocidade por x/D em (A) e pressão absoluta por x/D em (B) para diferentes diâmetros da garganta do tubo de Venturi.



Fonte: Próprio autor.

6.1.4 Início, crescimento e colapso das cavidades de vapor

De modo a investigar a formação, crescimento e colapso das cavidades de vapor no dispositivo de cavitação a técnica de simulação transiente URANS (*Unsteady Reynolds Averaged Navier Stokes*) foi aplicada. Nesta técnica é aplicado um pré-

multiplicador arbitrário para limitar a viscosidade turbulenta, entretanto são necessários dados experimentais para “sintonizar” o modelo de turbulência ao problema devido ao fator de correção ser dependente da geometria (SIMPSON; RANADE, 2018).

Brinkhorst, von Lavante e Wendt (2017) também avaliaram o escoamento turbulento com cavitação em estado transiente em um tubo de Venturi e não utilizaram o pré-multiplicador arbitrário citado por Simpson e Ranade (2018). Neste trabalho, em vista da falta de dados experimentais detalhados sobre os campos de fluxo, decidiu-se também investigar o escoamento instável sem aplicação dos pré-multiplicadores.

As simulações em estado instável foram realizadas com a mesma grade adotada nos cálculos em estado estável. O número de *Courant* (indica o fluxo numérico advectivo adimensionalizado pelas malhas espacial e temporal), tamanho e número dos passos de tempo foram ajustados de modo a se garantir uma resolução temporal satisfatória para capturar o início, crescimento e colapso da cavidade de vapor. O tamanho dos passos de tempo necessários para se obter convergência nos cálculos URANS foi configurado em 10^{-4} s. A simulação em estado estável com fluxo sem cavitação foi utilizada como dado inicial para os cálculos transientes.

A Tabela 10 resume os resultados numéricos obtidos através do cálculo transiente ao longo do tempo onde os valores para número de cavitação variaram de 0,163 até 0,956.

Tabela 10 – Resultados numéricos do cálculo transiente

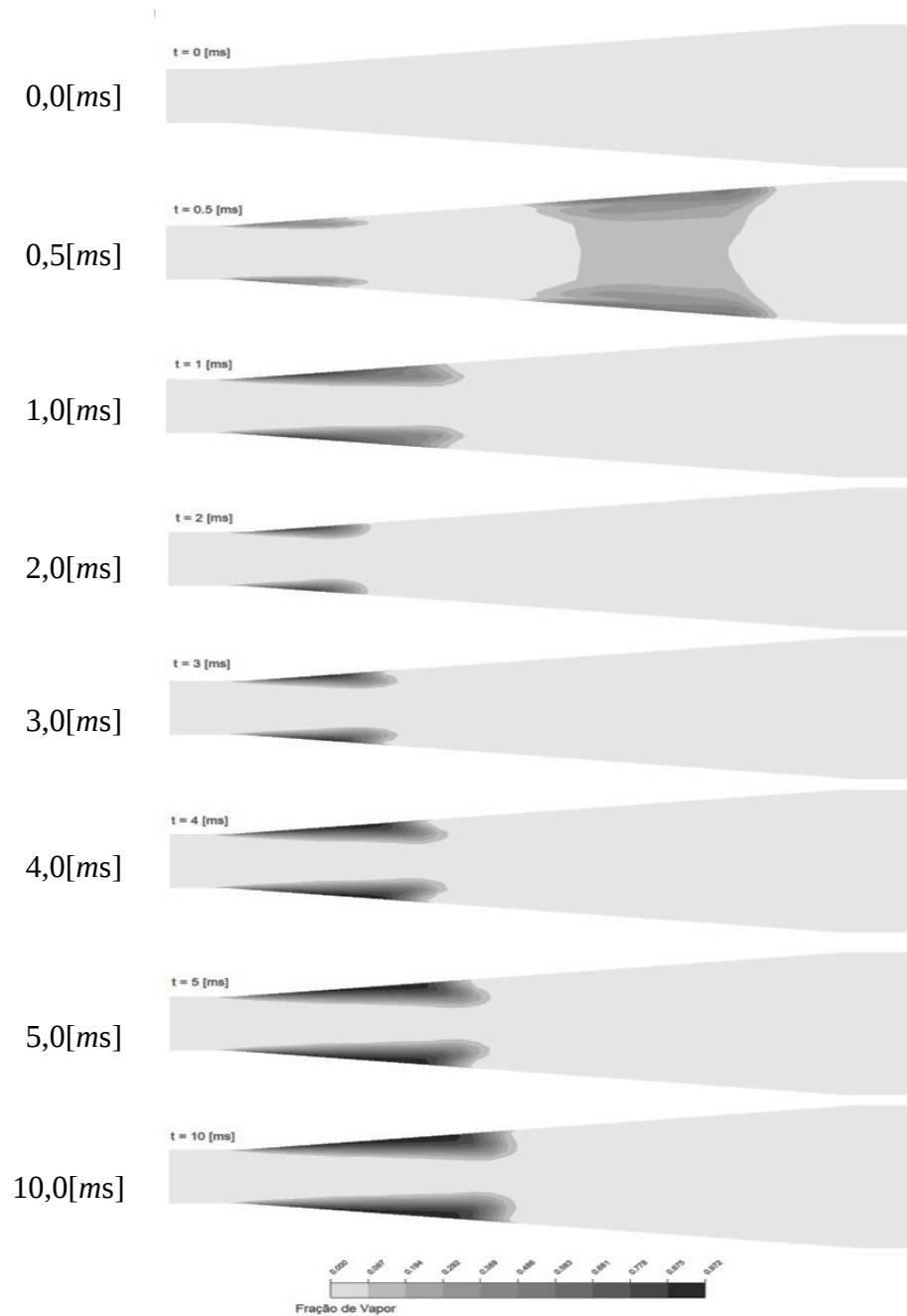
P₁ (kPa)	P₂ (kPa)	Número de Cavitação σ_c	Razão de Pressão P₂/P₁	Tempo [ms]
300	300,000	-	1	0
300	43,577	0,163	0,145	0,5
300	147,534	0,956	0,491	1
300	117,865	0,637	0,392	2
300	106,333	0,540	0,354	3
300	95,214	0,456	0,317	5
300	100,687	0,496	0,335	9
300	83,235	0,375	0,290	18

Fonte: Próprio autor.

Os resultados da simulação dependente do tempo podem ser visualizados através da Figura 27, que ilustra a evolução das cavidades de vapor ao longo do tempo. O escoamento se inicia em $t = 0$ [ms], sem a presença de cavidade de vapor constituindo um escoamento monofásico onde a

razão de pressão é igual a 1. No instante seguinte calculado, $t = 0,5 [ms]$, é possível notar o início da cavidade de vapor onde a razão de pressão é inferior a 1. À medida que a solução avança no tempo a cavidade retrai e a partir de $t = 2 [ms]$ e começa a aumentar, chegando ao tamanho máximo em $t = 18 [ms]$.

Figura 27 – Contorno da fração de vapor gerada no tubo de Venturi devido a cavitação hidrodinâmica através da solução temporal.



Fonte: Próprio autor.

6.1.5 Seleção dos parâmetros operacionais e análise do tubo de Venturi fabricado

Para a fabricação do Venturi e determinação dos parâmetros operacionais do reator de cavitação hidrodinâmica, foram fundamentais os dados obtidos pela simulação numérica.

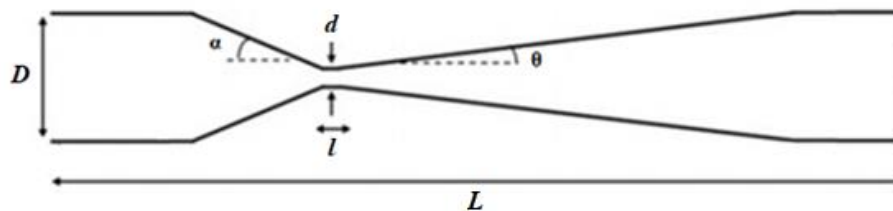
A pressão de entrada adotada no experimento foi de 300kPa, valor suficiente para provocar a cavitação efetiva como observado nos resultados numéricos e evitar a ocorrência da supercavitação, fenômeno associado ao uso de elevadas pressões de entrada como consequente redução na eficiência da cavitação. O valor foi adotado também em função das limitações técnicas da bomba de duplo diafragma disponível para utilização no reator. Trabalhos recentes também utilizaram valor semelhante de pressão de entrada em seus reatores, como se observa em Rautjadhav *et al.* (2016) e Barik e Gogate (2016).

Os valores de comprimento e diâmetro da garganta foram selecionados em 5,0 mm e 1,5 mm, respectivamente, pois apresentaram os menores números de cavitação. O pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar tem mostrado elevada eficiência para baixos números de cavitação. Embora um baixo número de cavitação esteja associado a supercavitação, o valor utilizado neste trabalho ($\sigma_c = 0,308$) foi ainda maior que o número crítico para a ocorrência de supercavitação ($\sigma_c = 0,026$) (YAN; THORPE, 1990).

A partir dos parâmetros operacionais e geométricos determinados, foram fabricados os 15 dispositivos tubo de Venturi idênticos para utilização na etapa de pré-tratamento.

A geometria e a configuração do tubo de Venturi fabricado estão apresentadas respectivamente na Figura 28 e Tabela 11.

Figura 28 – Vista esquemática da geometria do tubo de Venturi.



Fonte: Próprio autor.

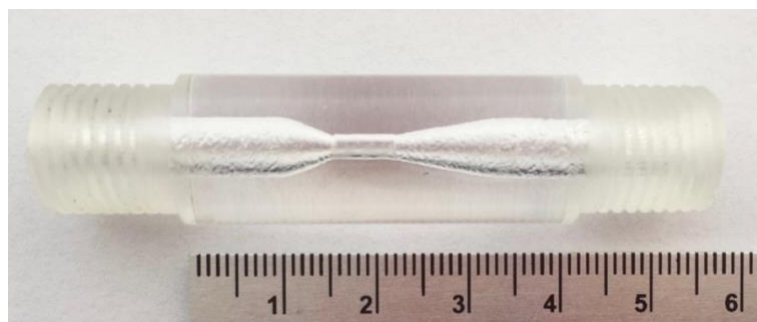
Tabela 11 – Dimensões do tubo de Venturi fabricado e utilizado no reator de cavitação hidrodinâmica.

	Venturi
D (mm)	4,00
d (mm)	1,50
l (mm)	5,00
l/d	3,33
L (mm)	40,00
α (°)	12,00
θ (°)	6,00

Fonte: Próprio autor.

A Figura 29 ilustra o tubo de Venturi fabricado em acrílico, com a rosca para adequada montagem no reator. Os campos de velocidade, pressão e fração de vapor foram computados para a geometria selecionada, obtendo-se o fluxo médio devido à abordagem RANS. As imagens utilizam um diagrama de cores para demonstrar o gradiente de uma determinada grandeza, partindo do menor valor na cor azul até o maior valor na cor vermelha. É possível observar, a coloração azul escuro próxima a parede ao longo de todo domínio de fluido, denotando velocidade zero respeitando a condição de não deslizamento imposta nas paredes do tubo de Venturi.

Figura 29 – Tubo de Venturi fabricado em acrílico.

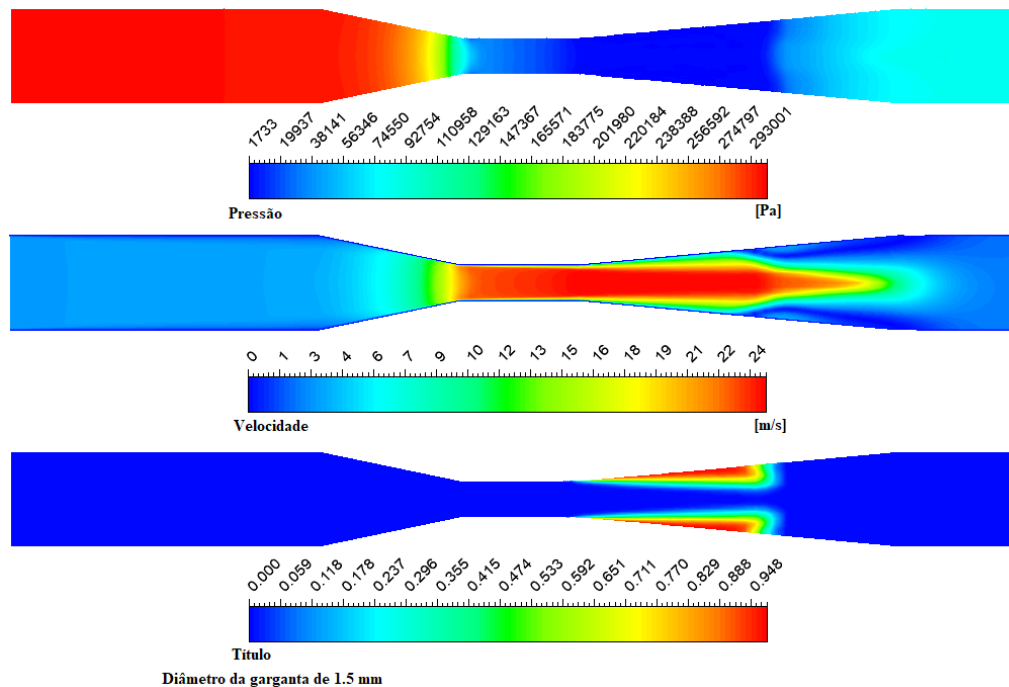


Fonte: Próprio autor.

A Figura 30 ilustra os campos de pressão, velocidade e fração de vapor para condição de pressão na entrada de 300 kPa, obtidos através da simulação numérica para geometria selecionada. Através do diagrama de pressão é possível observar a distribuição de pressão ao longo do volume hidráulico do tubo de Venturi. Nota-se que a pressão começa a decair à medida que se avança sobre

a zona convergente, atingindo valores inferiores ao da pressão de vapor do fluido ao final da garganta e início da zona divergente, observação confirmada pelo diagrama de fração de vapor, onde é possível se visualizar as cavidade de vapor formadas nessa região.

Figura 30 – Campos de velocidade, pressão e fração de vapor da geometria do tubo de Venturi fabricado.

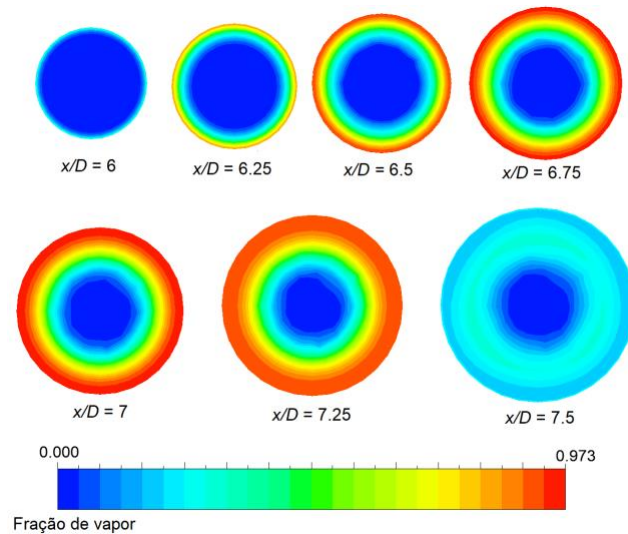


Fonte: Próprio autor.

O diagrama de velocidade ilustra o comportamento do campo de velocidade ao longo do volume hidráulico do tubo de Venturi. Nota-se que a constrição mecânica acelera o fluxo, que atinge altas velocidades, comparadas a de entrada, atingindo valores máximos no final da garganta até pouco mais da metade da zona divergente. Pode-se observar que o fluxo toma a forma de um jato nessa região, e é rodeado pelas cavidades de vapor formadas.

A Figura 31 ilustra os contornos transversais de fração de vapor em diferentes localidades partindo de $x/D = 6,25$, onde se inicia a formação das cavidades de vapor, até $x/D = 7,25$ próximo de onde ocorre o colapso. Ao se comparar as visualizações de fluxo no experimento com os dados numéricos obtidos por simulação, nota-se concordância de resultados na região do tubo de Venturi onde ocorre a cavitação.

Figura 31 – Contornos transversais de fração de vapor no tubo de Venturi fabricado.



Fonte: Próprio autor.

6.2 AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO DE BCA ASSISTIDO POR CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA EM TUBO DE VENTURI

6.2.1 Análise Composicional do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*

Os resultados da hidrólise dos polissacarídeos e da composição em geral do bagaço de cana-de-açúcar são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Composição química do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*

Composição	Bagaço de Cana (<i>In Natura</i>)
	(%)
Celulose	40,63 ± 0,61
Hemicelulose	28,57 ± 0,95
Lignina Total	21,07 ± 0,68
Extrativos	6,63 ± 0,03
Cinzas	2,24 ± 0,29
TOTAL	99,14 ± 0,75

Fonte: Próprio autor.

Os compostos presentes no bagaço de cana em maior quantidade foram: a celulose, a hemicelulose e a lignina, e em menores quantidades encontraram-se extrativos e cinzas.

A quantidade de lignina reportada envolve a lignina solúvel e insolúvel. A insolúvel é definida como um resíduo que não se solubilizou em ácido e que permaneceu na fração sólida da biomassa (retida no papel filtro). A lignina solúvel representa a porção que sofreu degradação durante a hidrólise ácida e, desta forma, permaneceu no líquido do filtrado hidrolisado.

O baixo teor de cinzas no bagaço de cana representa uma vantagem para sua utilização em processos de bioconversão quando comparado a outros resíduos como palha de arroz e de trigo, que apresentam teor de cinzas de 17,5% e 11% respectivamente (KLEINGESINDS, 2017).

Os resultados para a composição química do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* obtidos estão em concordância com a literatura especializada, conforme se observa na Tabela 13.

Tabela 13 – Comparação da composição química de diferentes amostras de bagaço de cana-de - açúcar

Componentes	Composição Mássica (%)			
	Presente Estudo	Nakanishi <i>et al.</i> (2018)	Rocha <i>et al.</i> (2015)	Nasirpour e Mousavi (2018)
Celulose	40,63	42,60	40,05	42,30
Hemicelulose	28,57	26,20	27,38	22,70
Lignina	21,07	22,50	22,80	26,55
Cinzas	2,24	4,30	1,69	4,20
Extrativos	6,63	5,30	7,64	4,25

Fonte: Próprio autor.

6.2.2 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar via cavitação hidrodinâmica com NaOH

A composição química do BCA encontrada foi corrigida pelo rendimento em massa de cada pré-tratamento, também denominado fator de solubilização ou recuperação de sólido.

A Tabela 14 apresenta os resultados da caracterização de cada amostra após o pré-tratamento quanto aos teores de celulose, hemicelulose e lignina já corrigidos pelos rendimentos.

Tabela 14 – Teores de Celulose, hemicelulose e lignina após o pré-tratamento de cada amostra

	Variáveis experimentais				Composição do Sólido após o pré-tratamento (%)			Remoção de Componentes (%)	
	Concentração NaOH (%)	Razão S/L (%)	Tempo (min)	Recuperação de Sólidos (%)	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Hemicelulose	Lignina
1	1 (-1)	1 (-1)	40 (0)	66,07	51,55	24,53	21,97	43,27	31,11
2	5 (+1)	1 (-1)	40 (0)	64,31	54,02	14,35	17,16	65,32	47,64
3	1 (-1)	5 (+1)	40 (0)	69,85	46,67	24,36	22,16	40,44	26,55
4	5 (+1)	5 (+1)	40 (0)	66,36	55,49	24,13	17,30	43,96	45,52
5	1 (-1)	3 (0)	20 (-1)	65,41	45,98	27,11	24,06	37,93	25,30
6	5 (+1)	3 (0)	20 (-1)	69,97	49,46	20,44	20,77	49,94	31,03
7	1 (-1)	3 (0)	60 (+1)	66,06	49,86	19,97	20,89	53,82	34,49
8	5 (+1)	3 (0)	60 (+1)	64,67	60,03	14,35	14,29	67,52	56,14
9	3 (0)	1 (-1)	20 (-1)	64,08	45,27	21,16	21,34	52,54	35,09
10	3 (0)	5 (+1)	20 (-1)	71,45	51,06	25,73	20,84	35,65	29,32
11	3 (0)	1 (-1)	60 (+1)	65,45	58,68	14,21	15,74	67,45	51,10
12	3 (0)	5 (+1)	60 (+1)	67,28	49,37	19,61	17,54	53,82	43,98
13	3 (0)	3 (0)	40 (0)	68,03	46,56	19,88	18,91	52,67	38,94
14	3 (0)	3 (0)	40 (0)	67,56	55,14	17,17	19,18	59,40	38,49
15	3 (0)	3 (0)	40 (0)	66,77	57,45	23,93	19,63	44,07	37,78

Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar que o pré-tratamento alcalino com hidróxido de sódio potencializado com a cavitação hidrodinâmica afetou a composição dos sólidos como indicado na Tabela 14. A recuperação de sólido ou rendimento variou de 64,08% a 71,45% principalmente devido aos diferentes graus de remoção de lignina e hemicelulose, típicos do pré-tratamento alcalino. A maior deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar de 56,14% foi observada na amostra 8 (5% NaOH, razão sólido-líquido 3% e 60 min) com um aumento correspondente no conteúdo de celulose de 60,03%.

Observa-se que após cada pré-tratamento ocorreram perdas ou solubilização de componentes do bagaço de cana. Para que um pré-tratamento seja eficaz ele deve remover/solubilizar a lignina e a hemicelulose, sem causar perdas significativas de celulose.

Pode-se confirmar que o uso da cavitação hidrodinâmica combinada ao pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de sódio obteve êxito na remoção de lignina e hemicelulose. Constatou-se que em altas concentrações de álcali a celulignina resultante apresentou

menor teor de lignina e consequentemente um maior teor de celulose. Contudo, a variação no teor de celulose entre a condição mais branda (1% m/v de NaOH) e a condição mais severa (5% m/v NaOH) foi inferior a 15%, com a média do teor de celulose em 51,77% e desvio padrão de 4,8% para todas as amostras.

É possível afirmar também que o pré-tratamento removeu os grupos acetil, justificando dessa forma a elevada deslignificação da biomassa.

Kim *et al.* (2015) compararam os resultados da cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi com a cavitação ultrassônica para pré-tratamento de junco, ambas em meio alcalino com hidróxido de sódio em concentração de 3%, 1:10 razão sólido líquido, 40 minutos de tempo de reação e temperatura de 70°C. Obtiveram 42,3% de deslignificação da biomassa no pré-tratamento via cavitação hidrodinâmica contra 24,5 % no pré-tratamento via cavitação ultrassônica. Verificaram também que as amostras pré-tratadas via cavitação hidrodinâmica apresentaram rápida velocidade de hidrólise e elevada digestibilidade na ordem de 85%, contra 73,3% da amostra pré-tratada via cavitação ultrassônica e 16% da amostra sem o pré-tratamento.

Hilares *et al.* (2016) avaliaram o pré-tratamento alcalino via cavitação hidrodinâmica com placa de orifício para o bagaço de cana-de-açúcar, variando a razão sólido-líquido (3%-10%), tempo de reação (15-45 min) e a concentração de álcali (0,1-0,3M). A máxima deslignificação obtida foi de 54,6% (6,5%; 0,5 M e 45min) e digestibilidade máxima para a mesma amostra de 91%. Esta remoção de lignina foi bastante comparável com os resultados obtidos neste estudo.

Ainda, a partir dos resultados apresentados neste trabalho é possível notar os benefícios da sinergia de um pré-tratamento combinado (meio alcalino + cavitação hidrodinâmica). Carvalho, Queiroz e Colodette (2016) obtiveram 22% de remoção de lignina e 37% de remoção de hemicelulose para o bagaço de cana-de-açúcar quando submetido apenas ao tratamento alcalino, com concentração de 5% m/v de NaOH por 90 min até temperatura máxima de 175°C, resultado significativamente menor que o obtido neste estudo, com deslignificação de 56,14% e remoção de hemicelulose de 65,32% para a mesma concentração, com tempo e temperaturas iguais a 60 min e 65°C respectivamente.

Hilares *et al.* (2017a) verificaram que o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar apenas em meio alcalino (0,48M de NaOH, razão sólido-líquido de 4,24% e 44,48min a 70°C) mostrou baixa eficiência (40,3% de remoção de lignina) em comparação com o pré-tratamento assistido por ultrassom (59,6%) ou com cavitação hidrodinâmica (60,4%). Estes resultados foram confirmados

pela suscetibilidade ao ataque enzimático, que apresentou eficiência de 17,2% para o bagaço não tratado, 67,6% para tratamento alcalino apenas, 86,5% para tratamento alcalino assistido por ultrassom e 97,2% para tratamento alcalino assistido por cavitação hidrodinâmica.

Maryana *et al.* (2014) também estudaram o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de sódio apenas, obtendo deslignificação máxima de 40,6% e remoção de hemicelulose de 25,50% nas condições de 1M de concentração, razão sólido-líquido 1:12, 1 bar de pressão de entrada, 100°C e 15 minutos de cozimento. Os resultados, como se observa, são inferiores aos encontrados neste estudo.

Velmurugan e Muthukumar (2012) compararam a deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar em uma série de pré-tratamentos. Para o tratamento apenas com hidróxido de sódio a temperatura ambiente (concentração 2,5% (%m/v), razão sólido-líquido 1:20 e tempo de 50min), obtiveram redução de apenas 2,5% de lignina. Para o tratamento com hidróxido de sódio em autoclave a 121° e 1 atm, a redução de lignina foi de 46,50%. Para o tratamento ultrassônico a deslignificação obtida foi de 7,30% e para o tratamento combinado ultrassom e hidróxido de sódio (tamanho da partícula igual a 0,91mm, concentração 2,5% (%m/v), razão sólido-líquido 1:20, tempo de 50min a 50°C), obtiveram deslignificação de 82,32%. As taxas de hidrólise obtidas confirmam a eficácia de pré-tratamento, sendo igual a 28,90% para o bagaço in natura, 30,50% para o tratamento com NaOH a temperatura ambiente, 31,20% para cavitação ultrassônica, 72% para tratamento com NaOH em autoclave e 92,11% para o tratamento combinado de NaOH e cavitação ultrassônica.

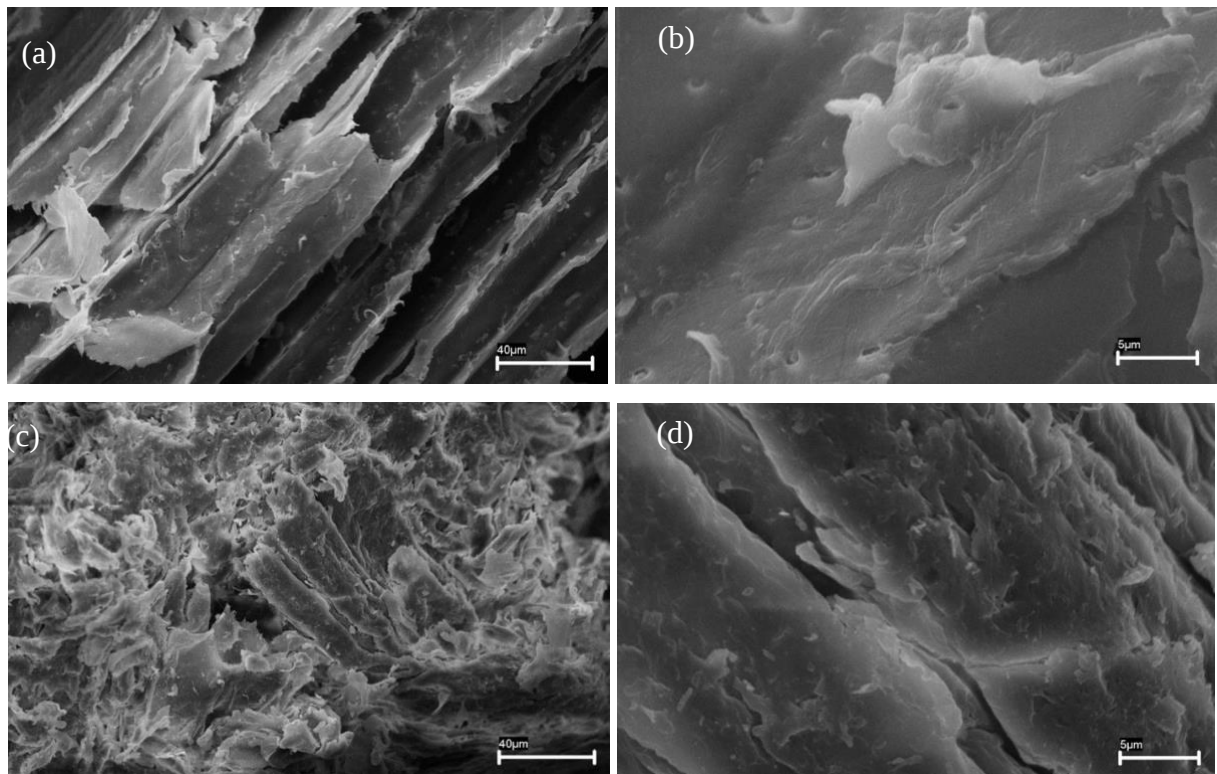
A cavitação hidrodinâmica certamente é um meio eficaz para auxiliar o rompimento das fibras do bagaço de cana-de-açúcar, produzindo alterações estruturais importantes na biomassa em virtude de seus efeitos mecânicos, além de contribuir na remoção de lignina e hemicelulose, elevando a eficiência de hidrólise.

6.2.3 Análise Morfológica do bagaço de cana-de-açúcar por microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas da superfície do bagaço de cana-de-açúcar revelaram duas características morfológicas principais: a estrutura da fibra, em formato de bastonetes e a medula, de forma mais arredondada. Pode-se observar a partir das Figuras 32.(a) e 32.(b) a morfologia do

bagaço *in natura*, com uma estrutura ordenada, uniforme e lisa, seguindo uma estrutura compacta e suave. As imagens do bagaço pré-tratado foram realizadas utilizando as condições ótimas de pré-tratamento, determinadas a partir do modelo de interação entre dois fatores para a máxima deslignificação na faixa das variáveis estudadas (4,95% de NaOH, 1,14% razão sólido-líquido e 55,96 minutos). Pode-se verificar a partir das Figuras 32.(c) e 32.(d) que a amostra sujeita ao pré-tratamento alcalino com cavitação apresentou aspereza característica, devido a remoção de lignina e em alguns pontos até perfuração, indicando a potência e a efetividade da cavitação hidrodinâmica. Nota-se ainda que as fibras estão com sulcos relativamente mais porosos, fato provavelmente associado a remoção parcial de hemicelulose e lignina.

Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura (a) Bagaço de cana-de-açúcar *in natura* ampliação 1500x; (b) bagaço *in natura* ampliação 10000x; (c) bagaço pré-tratado nas condições otimizadas ampliação 1500x e (d) bagaço pré-tratado em condições otimizadas 10000x.



Fonte: Próprio autor.

6.2.4 Análise da superfície de resposta (RSM) para o pré-tratamento alcalino assistido por cavitação hidrodinâmica em diferentes concentrações, razão sólido-líquido e tempo reacional

Os experimentos foram conduzidos no reator de cavitação hidrodinâmica em meio alcalino com hidróxido de sódio para o conjunto de parâmetros de entrada sob as 15 condições dadas pelo projeto Box-Behnken (1960). A remoção de lignina foi determinada durante a execução dos experimentos e os valores foram registrados. A Tabela 15 apresenta os valores reais e codificados das variáveis independentes: concentração de NaOH (X1), razão sólido/líquido (X2) e tempo (min), e a resposta em remoção de lignina Y1.

As variáveis independentes no estudo X1, X2 e X3, responsáveis pela maior variação no processo e seus níveis foram determinados baseados no estudo de Kim *et al.* (2015) e Hilares *et al.* (2017a), levando-se em consideração gastos desnecessários aos processo.

Tabela 15 – Valores utilizados e codificados das variáveis independentes concentração de NaOH (X1), razão sólido-líquido (X2) e tempo (X3) e resposta em remoção de lignina (Y1).

EXECUÇÃO	VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS			RESPOSTA
	NaOH (%) X1	Razão S/L (%) X2	Tempo (min) X3	Remoção de Lignina (%) Y1
AMOSTRA 1	1(-1)	1(-1)	40(0)	31,11
AMOSTRA 2	5(+1)	1(-1)	40(0)	47,64
AMOSTRA 3	1(-1)	5(+1)	40(0)	26,55
AMOSTRA 4	5(+1)	5(+1)	40(0)	45,52
AMOSTRA 5	1(-1)	3(0)	20(-1)	25,30
AMOSTRA 6	5(+1)	3(0)	20(-1)	31,03
AMOSTRA 7	1(-1)	3(0)	60(+1)	34,49
AMOSTRA 8	5(+1)	3(0)	60(+1)	56,14
AMOSTRA 9	3(0)	1(-1)	20(-1)	35,09
AMOSTRA 10	3(0)	5(+1)	20(-1)	29,32
AMOSTRA 11	3(0)	1(-1)	60(+1)	51,10
AMOSTRA 12	3(0)	5(+1)	60(+1)	43,98
AMOSTRA 13	3(0)	3(0)	40(0)	38,94
AMOSTRA 14	3(0)	3(0)	40(0)	38,49
AMOSTRA 15	3(0)	3(0)	40(0)	37,78

Fonte: Próprio autor.

A variável de resposta remoção de lignina Y1 foi ajustada pelo modelo de interação de dois fatores (2FI), e os coeficientes de regressão são apresentados na Tabela 16, e foram calculados com os resultados dos experimentos realizados de acordo com a Tabela 15. Pode-se observar que os termos lineares (X1 e X3) juntamente com a interação X1X3 foram estatisticamente significativos ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). As interações que não foram estatisticamente significativas no nível de 95% de confiança foram retiradas da composição do modelo.

Tabela 16 – Coeficientes de regressão em termos dos fatores codificados.

Fatores	Coeficientes Estimados	Erro Padrão	p-valor	Estimativas por Intervalo (95%)	
				Limite Superior	Limite Inferior
Média	38,17	0,5492	<0,0001	36,9	39,43
X1	7,86	0,752	<0,0001	6,13	9,59
X2	-2,45	0,752	0,0117	-4,18	-0,7121
X3	8,12	0,752	<0,0001	6,39	9,86
X1X2	0,61	1,06	0,582	-1,84	3,06
X1X3	3,98	1,06	0,0057	1,53	6,43
X2X3	-0,3375	1,06	0,7591	-2,79	2,12

Fonte: Próprio autor.

A validade dos modelos foi verificada pela análise de variância (ANOVA), que consiste em uma análise com mais propriedade do efeito das variáveis de entrada sobre a resposta remoção de lignina, apresentada na Tabela 17. A medida de correlação utilizada para se estimar o modelo foi o coeficiente de determinação (R^2). Quanto maior a proximidade de R^2 da unidade, melhor a correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados.

Na Tabela 17 também se encontra a análise de variância de ajuste do modelo. O resíduo total foi desmembrado em falta de ajuste (*lack of fit*) e erro puro, devido a realização de repetições no ponto central, avaliando de maneira quantitativa o modelo.

A resposta remoção de lignina que foi ajustada pelo modelo de interação de dois fatores (2FI) apresentou coeficiente de determinação $R^2 = 0,9674$ e a significância de cada coeficiente na remoção de lignina foi avaliada pelo p -valor (menor que 0,01) e maior F-valor (74,24), todos indicando elevada significância estatística do modelo. Neste modelo, apenas os termos significativos (p -valor<0,05) foram considerados.

Tabela 17– Análise de Variância (ANOVA) modelo de interação de dois fatores 2FI.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F-valor	p-valor	
Modelo	1133,11	4	283,28	74,27	< 0,0001	significativo
X1 - NaOH	494,24	1	494,24	129,59	< 0,0001	
X2 - S/L	47,87	1	47,87	12,55	0,0053	
X3 - Tempo	527,64	1	527,64	138,35	< 0,0001	
X1X3	63,36	1	63,36	16,61	0,0022	
Residual	38,14	10	3,81			
Falta de Ajuste	37,45	8	4,68	13,69	0,0698	Não-significativo
Erro Puro	0,6841	2	0,342			
Total (corr)	1171,25	14				
R²	0,9674	Desvio Padrão	1,95			
R² Ajustado	0,9544	Média	38,17			
R² Predito	0,8955	Coef. De Variação ♀	5,12			
Adequação Precisão	283,476					

Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar também que o valor de R² predito estão em razoável concordância com o valor de R² ajustado. A precisão adequada de 28,3476 indica a relação sinal ruído (S-N) é maior que 4,0, indicando que o modelo pode ser usado efetivamente.

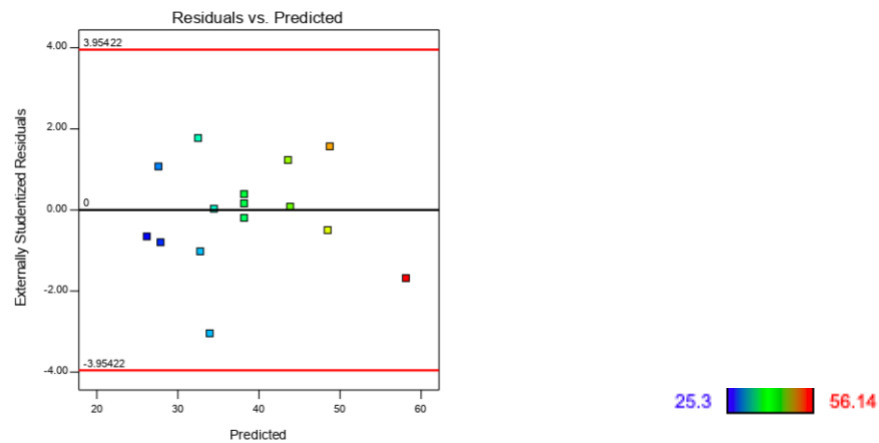
A equação (30) descreve a remoção de lignina prevista pelo modelo em função das variáveis codificadas, no modelo reparametrizado, que contém apenas os termos estatisticamente significativos.

$$Y1 = 25,74221 - 0,050X1 - 1,22313X2 + 0,107563X3 + 0,0995X1X3 \quad (30)$$

Onde: Y1 = remoção de lignina (%);
X1 = concentração de NaOH (%);
X2 = razão sólido-líquido (%);
X3 = tempo (min).

Outra ferramenta que valida o modelo proposto é o gráfico de dispersão dos resíduos. Um modelo bom possui valores aleatórios, não tendenciosos e bem dispersos (acima e abaixo de zero). A distribuição aleatória dos resíduos valida o modelo, pois os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero, sem nenhuma observação muito discrepante, mostrando que os mesmos são independentes dos valores preditos, como se pode observar na Figura 33.

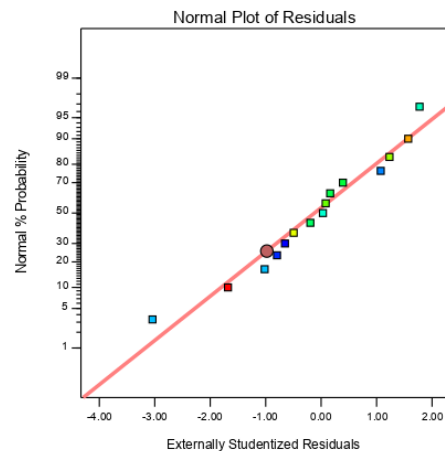
Figura 33 – Distribuição dos resíduos da análise estatística para validação do modelo



Fonte: Próprio autor.

A Figura 34 apresenta o gráfico de probabilidade normal dos resíduos, nota-se que os pontos se encontram localizados próximos e ao longo de uma reta, o que indica que os componentes de erro do modelo proposto seguem uma distribuição normal para a resposta remoção de lignina.

Figura 34 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos da análise estatística.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 18 apresenta os resíduos do modelo e pode-se verificar que são relativamente baixos, variando na faixa entre -2,89 a 2,60.

Tabela 18 – Faixa de resíduos da análise estatística.

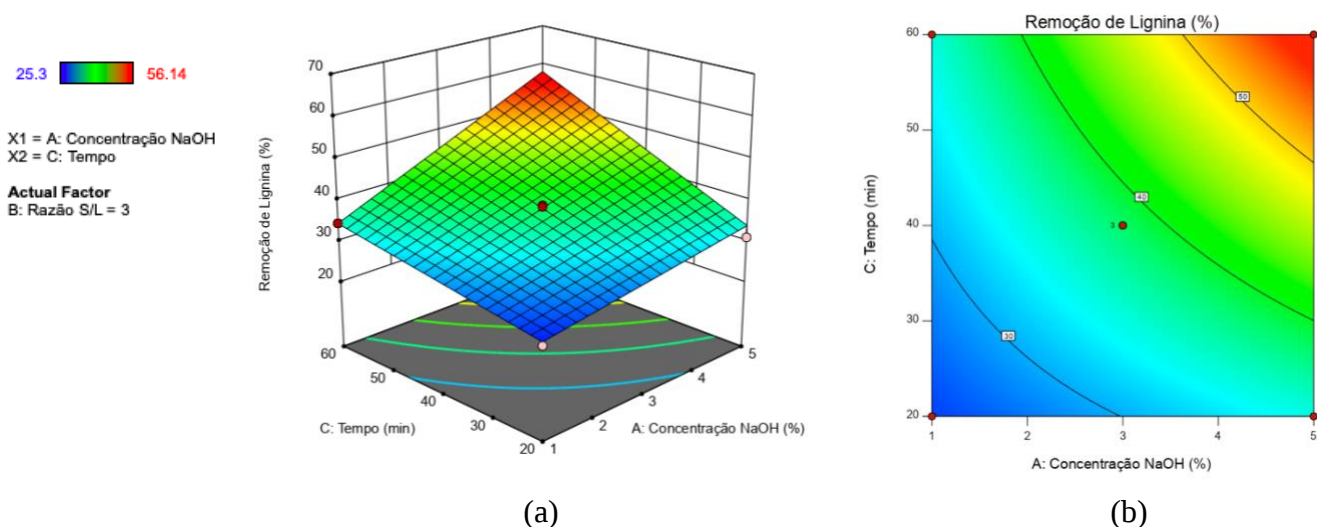
Amostra	Valor Observado	Valor Predito	Resíduo
1	38.94	38.17	0.7747
2	37.78	38.17	-0,3853
3	43.98	43.84	0,1397
4	34.49	34.45	0,0434
5	45.52	43.58	1,9400
6	31.11	32.75	-1,6400
7	29.32	27.60	1,7200
8	31.03	33.92	-2,8900
9	38.49	38.17	0,3247
10	25.30	26.16	-0,8641
11	35.09	32.49	2,6000
12	47.64	48.47	-0,8316
13	56.14	58.13	-1,9900
14	26.55	27.86	-1,3100
15	51.10	48.73	2,3700

Fonte: Próprio autor.

Devido a existência de efeitos de interação significativos (X_1X_3), os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente. As Figuras 35.(a) e 35.(b) ilustram a superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção de lignina (Y_1) em função da concentração de NaOH (X_1) e do tempo reacional (X_3), mantendo $X_2=3\%$ (0).

Para obter-se um ponto ótimo em relação à resposta Y_1 , mantém-se o valor de X_1 e X_2 no nível máximo (+1). Ou seja, os fatores de entrada concentração de hidróxido de sódio e tempo de reação podem ser executados em 5% e 60 minutos respectivamente, e a relação de massa de biomassa por volume de solvente em 3%, para se obter em torno de 56,14% na resposta.

Figura 35 – (a) Superfície de Resposta para remoção de lignina em função da Concentração de NaOH (X1) e do tempo (X3) e (b) Curvas de Contorno em função de X1 e X3 com X2=3(0).



Fonte: Próprio autor.

6.2.5 Validação Experimental

A partir da análise de superfície de resposta e curvas de contorno, determinou-se as condições do pré-tratamento em meio alcalino com cavitação hidrodinâmica em que se obtém a máxima remoção de lignina, ou seja, além da verificação através da análise de variância (ANOVA), o modelo foi validado por meio de um experimento, em triplicata, com novos conjuntos de parâmetros e a resposta foi medida e comparada com os valores previstos. O detalhe das condições operacionais utilizadas no ensaio experimental para a validação do modelo é apresentado na Tabela 19.

Tabela 19 – Condições operacionais do ensaio para validação do modelo.

Variável	Valor Codificado	Condição Experimental
Concentração de NaOH (X1)	+0,99	4,95%
Razão S/L (X2)	+0,23	1,14%
Tempo (X3)	+0,93	55,9 min

Fonte: Próprio autor.

O resultado predito pelo modelo e observado no ensaio de validação experimental são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Resultado predito e experimental

Variável de Resposta	Resultado Predito	Resultado Experimental
Remoção de Lignina (%)	57,70%	56,01%

Fonte: Próprio autor.

Nota-se boa concordância entre o resultado predito pelo modelo com o resultado experimental obtido no ensaio de validação. Pode-se considerar que o resultado é satisfatório, o que significa que o modelo pode representar matematicamente a remoção de lignina com um coeficiente de determinação de 96,74%.

Nas condições experimentais do ensaio de validação foi obtido um percentual de celulose igual a 58,46%, de hemicelulose igual a 14,34% e de lignina igual a 14,03%, com rendimento mássico (recuperação de sólidos) igual a 66,06%.

Baseado na viabilidade econômica do processo determinou-se também a partir do modelo a condição ótima do experimento, levando-se em conta os seguintes critérios: máxima remoção de lignina com a menor concentração de álcali, maior carregamento de sólidos e menor tempo de reação. Os resultados obtidos com estas restrições são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Máxima remoção de lignina, mínima concentração de álcali, máximo carregamento de sólido e menor tempo de reação.

Variáveis	Condição Experimental Sugerida
Concentração de NaOH m/v (%)	2,72%
Razão S/L (%)	5,00%
Tempo (min)	37,67min
Resposta	Resultado
Remoção de Lignina (%)	33,74%

Fonte: Próprio autor.

A remoção de lignina e mudanças na estrutura do bagaço de cana-de-açúcar podem, portanto, ser atribuídas tanto ao efeito de cavitação hidrodinâmica quanto ao efeito do tratamento alcalino. Um estudo semelhante do pré-tratamento de cana com cavitação hidrodinâmica mostrou que uma remoção máxima de lignina de 53% poderia ser alcançada em uma condição de 5% m/v de NaOH, 5% m/v de relação sólido / líquido e 40 min de operação (KIM; LEE; KIM, 2016).

Esses resultados podem, provavelmente, ser explicados pela maior solubilidade alcalina das ligninas de biomassas gramíneas, como o bagaço de cana-de-açúcar, devido a algumas características estruturais dessas ligninas. O bagaço de cana-de-açúcar contém lignina guaiacil (G), lignina syringil (S) e lignina p-hidroxifenil (H) (BRANDT *et al.*, 2013). A lignina G, no bagaço de cana-de-açúcar apresenta maior quantidade de grupos hidroxilas fenólicas livres, o que também ajuda a melhorar a solubilidade da lignina em soluções alcalinas (SIBOUT *et al.*, 2016).

Além disso, os resíduos de ácido hidroxicinâmico (ácido p-cumárico e ácido ferúlico), presentes em quantidades substanciais na lignina do bagaço de cana-de-açúcar, estabelecem uma ligação cruzada através de ligação éster com a hemiceluloses. Em condições alcalinas, o éster ferular é hidrolisado. Como resultado, a solubilidade da lignina do bagaço de cana-de-açúcar aumenta devido a um declínio na ligação cruzada entre lignina e arabinosilanos (GRABBER *et al.*, 2004).

Por fim, conclui-se que a interação entre o pré-tratamento alcalino com hidróxido de sódio e a cavitação hidrodinâmica, avaliado pela interação entre os fatores concentração de álcali, razão sólido-líquido e tempo de reação, mostraram sinergia para o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, resultando em uma biomassa com menor teor de lignina e hemicelulose.

6.3 CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO VIA CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA EM TUBO DE VENTURI

Admitindo-se 15g de biomassa processada, na situação de carga máxima do reator, pressão de entrada de 300kPa, vazão volumétrica igual a $6,13 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ e o tempo máximo de reação de 60 minutos, o consumo de energia por biomassa pré-tratada obtido foi de 4,41 MJ/ kg de bagaço de cana-de-açúcar e a energia dissipada por volume de líquido igual a $32,5 \cdot 10^3 \text{ kW/m}^3$.

Esse resultado comprova que a cavitação hidrodinâmica é energeticamente um processo eficiente, quando comparado com outros processos de pré-tratamento de biomassa.

Kim *et al.* (2015), comparou o consumo de energia entre a cavitação hidrodinâmica e a ultrassônica em seu estudo utilizando o junco. Obtiveram um consumo de 3,65 MJ/kg de biomassa pré-tratada na condição de 5 atm de pressão de entrada, $4,5 \cdot 10^{-5}$ m³/s, 15 g de junco em 40 minutos de processo no pré-tratamento via cavitação hidrodinâmica e um consumo de 14,4 MJ/kg de biomassa no pré-tratamento via cavitação ultrassônica nas condições de 750 W, 40% de amplitude, 40 min e 5g de biomassa.

Patil e Pandit (2007) em seus estudos obtiveram um consumo de energia por unidade de volume de líquido de $7,1 \cdot 10^2$ kW/m³ para a cavitação hidrodinâmica com borracha de estireno em uma placa de orifício, com pressão de 4,2 atm, bomba centrífuga de 7,5 hp, placa de orifício com 33 furos de 1 mm cada, circulando 3 kg de sólido em $50 \cdot 10^{-3}$ m³ de solução. Para a cavitação ultrassônica, obtiveram um consumo de energia por unidade de volume de $6,9 \cdot 10^2$ kW/m³, sob condições de 230 W, 20 kHz, 90 minutos de operação e 12% de carga sólida.

Com esses resultados pode-se supor que a cavitação hidrodinâmica é uma boa escolha para o pré-tratamento de biomassa por se tratar de um processo energeticamente eficiente.

7 CONCLUSÕES

O escoamento turbulento na presença de cavitação hidrodinâmica foi investigado numericamente através da solução das equações de Navier-Stokes pela técnica da decomposição das propriedades instantâneas do fluxo em uma média e flutuação (RANS). O fechamento do sistema de equações foi realizado pelo modelo de turbulência Realizável $k-\varepsilon$ juntamente ao modelo de cavitação Schnerr-Sauer. Diferentes geometrias tipo tubo de Venturi foram avaliadas através da metodologia CFD de modo a investigar os campos de fluxos obtidos pela solução do modelo matemático resolvido em software CFD comercial pelo método do volume finito. Os parâmetros geométricos e condições de operação foram testados em diferentes configurações de maneira a possibilitar análise sobre a influência de tais variáveis na formação, crescimento e colapso de cavidades de vapor. Os dados referentes à modelagem matemática, computacional e estratégia de solução numérica foram apresentados e discutidos.

Foram avaliados reatores de cavitação hidrodinâmica do tipo tubo de Venturi com pressões de operação variando de 200 a 400 kPa, com o objetivo de se utilizar os resultados como um critério de seleção de um reator de cavitação hidrodinâmica para integrar um sistema de pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar. A partir desse estudo concluiu-se que:

- O modelo de cavitação Schnerr e Sauer (2001) demonstrou-se robusto para descrever o fluxo turbulento através de tubos Venturi em regime de cavitação. Os resultados da simulação demonstraram boa concordância com a literatura para razão de pressão, número de cavitação e visualização do fluxo;

- O aumento da pressão de entrada leva a uma diminuição da razão de pressão, reduzindo o número de cavitação e indicando um regime de cavitação mais intenso, resultado confirmado pelas visualizações de fluxo;

- Através da análise das visualizações de fluxo pelos contornos de fração de vapor foi possível concluir que à medida que se aumenta a razão l/d no Venturi, retarda-se a recuperação de pressão, sugerindo que este parâmetro pode ter papel importante no controle de crescimento da bolha e nas condições finais de colapso. Os dados obtidos para diâmetro da garganta igual a 1,5 mm e comprimento da garganta igual a 5 mm sugerem um nível ótimo de atividade de cavitação para o desempenho máximo do reator com tubo de Venturi;

- A mecânica da cavitação foi investigada através da abordagem URANS onde foi possível captar o início, crescimento e colapso das cavidades em função do tempo, iniciando-se em $t = 0,5$ ms e chegando em seu valor máximo em $t = 18$ ms.;

- Os resultados apresentados e a abordagem numérica fornecem informações úteis para projeto e otimização de reatores de cavitação hidrodinâmica com tubos Venturi;

Com relação a análise composicional e morfológica do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e após pré-tratamento alcalino, para diferentes concentrações de hidróxido de sódio, razão sólido líquido e tempo reacional concluiu-se que:

- O pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar em meio alcalino com cavitação hidrodinâmica favoreceu a remoção de macrocomponentes como lignina e hemicelulose. A máxima remoção de lignina observada nos experimentos foi 56,14% e de hemicelulose de 67,70%;

- Foi possível observar em algumas amostras uma redução no percentual de celulose, entretanto, os valores são menores quando comparados a perda de celulose em pré-tratamentos ácidos;

- A morfologia do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado em meio alcalino com cavitação apresentou fibras com sulcos mais porosos e fragmentação em sua estrutura, provavelmente pela remoção parcial de hemicelulose e lignina, indicando a efetividade do pré-tratamento com cavitação;

- A cavitação hidrodinâmica mostrou-se energeticamente eficiente em termos do consumo de energia com um resultado de 4,41MJ/kg de bagaço;

- O modelo de Box-Behnken se mostrou uma técnica simples e prática para o planejamento de experimentos para descrever a remoção de lignina em função de três variáveis independentes do processo;

- A análise de superfície de resposta permitiu determinar as condições ótimas do pré-tratamento para obtenção da máxima remoção de lignina (4,95% de NaOH, 1,14% s/l e 55,96 min);

- O modelo estatístico para obtenção da maior deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar foi validado experimentalmente, com resultado de 56,01% de remoção de lignina, 66,59% para a hemicelulose e perda de celulose de 1,56%, com desejabilidade global igual a 1, valor considerado aceitável e excelente;

- Levando-se em conta a otimização do pré-tratamento baseado em condições econômicas, para a máxima remoção de lignina, no menor tempo de reação, menor concentração de álcali e maior carga de sólido, o resultado obtido foi de 33,74%, com fator desejabilidade igual a 0,543;

Conclui-se finalmente que devido a sua eficácia e elevado rendimento, a cavitação hidrodinâmica pode ser usada para potencializar o pré-tratamento alcalino do bagaço de cana-de-açúcar, oferecendo potenciais vantagens na produção de bioprodutos.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

- Avaliação da recuperação e reutilização do solvente utilizado (hidróxido de sódio), reciclando-o de um pré-tratamento anterior, de modo a reduzir custos no processo;
- Realização da hidrólise enzimática da condição otimizada do bagaço pré-tratado de modo a avaliar a melhora na digestibilidade da biomassa;
- Avaliação da eficácia da cavitação hidrodinâmica utilizando-se aditivos de intensificação do processo, como o peróxido de hidrogênio, além do uso de agentes estabilizantes;
- Avaliar os efeitos de diferentes temperaturas no pré-tratamento alcalino combinado com a cavitação hidrodinâmica;
- Avaliar os efeitos da temperatura na dinâmica das bolhas de vapor, como tamanho máximo atingido e distância percorrida antes do colapso;
- Estudar o fenômeno de cavitação hidrodinâmica como pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar utilizando outras bases ou outros fluidos de interesse;
- Avaliar as possibilidades de ampliação (*scale-up*) do reator de cavitação hidrodinâmica com tubo de Venturi;
- Estudar o fenômeno da cavitação hidrodinâmica na produção de biodiesel a partir do óleo de soja;
- Ampliar o estudo da cavitação hidrodinâmica como uma opção de tratamento eficiente de efluentes industriais;
- Ampliar o estudo da cavitação hidrodinâmica como uma alternativa a síntese química;
- Avaliar o fenômeno da cavitação hidrodinâmica em outros dispositivos como placas de orifício, e bocais.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAHEEM, M.A. *et al.* Large eddy simulation of hydrogen-air premixed flames in a small scale combustion chamber. **International Journal Of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 40, n. 7, p.3098-3109, fev. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.042>. Acesso em: 18 jan. 2019.
- AMBULGEKAR, G.V.; SAMANT, S.D.; PANDIT, A.B. Oxidation of alkylarenes using aqueous potassium permanganate under cavitation: comparison of acoustic and hydrodynamic techniques. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 12, n. 1-2, p.85-90, jan. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.04.005>. Acesso em: 06 fev. 2019.
- ANTUNES, F. A. A. *et al.* A new facile approach for xylitol production from sugarcane bagasse in fluidized bed reactor by a novel Brazilian wild yeast. In: MÉNDEZ-VILAS, A.(ed.). **Exploring microorganisms: recent advances in applied microbiology**. Irvine & Bocaraton: Browm Walker Press, 2018. p. 116 – 119.
- APG II, Angiosperm Phylogeny Group II. An update of the angiosperm phylogeny group classification for the orders and families of flowering plants: APG II. **Botanical journal of the linnean society**, London, v. 141, n. 4, p.399-436, abr. 2003. Oxford university press (OUP). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1046/j.1095-8339.2003.t01-1-00158.x>. Acesso em: 09 mar. 2019.
- ASHRAFIZADEH, S. M.; GHASSEMI, H. Experimental and numerical investigation on the performance of small-sized cavitating venturis. **Flow measurement and instrumentation**, Guilford, v. 42, p.6-15, abr. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2014.12.007>. Acesso em: 26 mar. 2019.
- ASSAD, L. Aproveitamento de resíduos do setor sucroalcooleiro desafia empresas e pesquisadores. **Ciência e cultura**, São Paulo, v. 69, n. 4, p.13-16, out. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21800/2317-66602017000400005>. Acesso em: 13 fev. 2019.
- BADVE, M. P. *et al.* Hydrodynamic cavitation as a novel approach for delignification of wheat straw for paper manufacturing. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, v. 21, n. 1, p.162-168, jan. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.006>. Acesso em: 12 fev. 2019.
- BADVE, M. P. *et al.* Modeling the shear rate and pressure drop in a hydrodynamic cavitation reactor with experimental validation based on KI decomposition studies. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, v. 22, p.272-277, jan. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.017>. Acesso em: 12 fev. 2019.
- BAJPAI, P. Pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuel production. **Springerbriefs in molecular science**, Singapore, p.423-427, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6>. Acesso em: 07 abr. 2019.

BAL, M.; REDDY, T. T.; MEIKAP, B.C. Removal of HCl gas from off gases using self-priming venturi scrubber. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 364, p.406-418, fev. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.028>. Acesso em: 18 mar. 2019.

BALACHANDRAN, R. *et al.* Characterization of stable and transient cavitation in megasonically irradiated aqueous solutions. **Microelectronic engineering**, Amsterdam, v. 133, p.45-50, fev. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2014.11.020>. Acesso em: 12 fev. 2019.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy conversion and management**, Oxford, v. 52, n. 2, p.858-875, fev. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.08.013>. Acesso em: 13 fev. 2019.

BANERJEE, S. *et al.* Hemicellulose based biorefinery from pineapple peel waste: xylan extraction and its conversion into xylooligosaccharides. **Food and bioproducts processing**, Rugby, v. 117, p.38-50, set. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2019.06.012>. Acesso: 12 fev. 2019.

BARIK, A. J.; GOGATE, P. R. Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using a novel combined process based on hydrodynamic cavitation, uv photolysis and ozone. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, v. 30, p.70-78, mai. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.11.007>. Acesso em: 14 fev. 2019.

BHOWMICK, G.; SARMAH, A. K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource technology**, Essex, v. 247, p.1144-1154, jan. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.163>. Acesso em: 14 fev. 2019.

BRANDT, A. *et al.* Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 3, p.550-562, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c2gc36364j>. Acesso em: 09 mar. 2019.

BRASIL, Centro de estudos avançados em economia Aplicada. **PIB de cadeias agropecuárias**. São Paulo: CEPEA, 2017. 235p. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-de-cadeias-agropecuarias.aspx>. Acesso em: 20 fev. 2019.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional 2018-2019**. Brasília: MME, 2019. 263p. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso em: 24 abr. 2019.

BRINKHORST, S.; VON LAVANTE, E.; WENDT, G. Experimental and numerical investigation of the cavitation-induced choked flow in a herschel venturi-tube. **Flow measurement and instrumentation**, Guilford, v. 54, p.56-67, abr. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2016.12.006>. Acesso em: 21 fev. 2019.

BOX, G.E.P., BEHNKEN, D.W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. **Technometrics**, Washington, v. 2, p.455-475, fev. 1960. Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/1266454>. Acesso em: 02 mai. 2019.

BURZIO, E. *et al.* Water disinfection by orifice-induced hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, v. 60, p.104-117, jan. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104740>. Acesso em: 17 jan. 2019.

CABRAL, D. de C. **Na presença da floresta: mata atlântica e história colonial**. Rio de Janeiro: Garamond, 2014. 535 p.

CABRAL, M. R. *et al.* Evaluation of pre-treatment efficiency on sugarcane bagasse fibers for the production of cement composites. **Archives of civil and mechanical engineering**, Poland, v. 18, n. 4, p.1092-1102, set. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.acme.2018.02.012>. Acesso em: 20 abr. 2019.

CARVALHO, S. A. D.; FURTADO, A. T. O melhoramento genético de cana-de-açúcar no Brasil e o desafio das mudanças climáticas globais. **Revista gestão & conexões**, Vitória, v. 2, n. 1, p.22-46, 23 set. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.13071/regec.2317-5087.2013.2.1.4909.22-46>. Acesso 09 abr. 2019.

CARVALHO, D. M.; QUEIROZ, J. H.; COLODETTE, J. L. Assessment of alkaline pretreatment for the production of bioethanol from eucalyptus, sugarcane bagasse and sugarcane straw. **Industrial crops and products**, Florida, v. 94, p.932-941, dez. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.069>. Acesso em: 12 dez. 2019.

CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: a review in context to second generation of biofuel production. **Renewable and sustainable energy reviews**, Oxford, v. 16, n. 3, p.1462-1476, abr. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035>. Acesso: 03 mar. 2019.

CHARRIÈRE, B.; GONCALVES, E. Numerical investigation of periodic cavitation shedding in a Venturi. **International journal of heat and fluid flow**, Guilford, v. 64, p.41-54, abr. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2017.01.011>. Acesso em: 22 fev. 2019.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Cana-de-açúcar: safra 2018/2019: terceiro levantamento**, dez. de 2018. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 28 jan. de 2019.

COSTA, S. M. *et al.* Use of sugar cane straw as a source of cellulose for textile fiber production. **Industrial crops and products**, Florida, v. 42, p.189-194, mar. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.028>. Acesso em: 12 jun. 2019.

DHANDE, D. Y.; PANDE, D.W. Multiphase flow analysis of hydrodynamic journal bearing using CFD coupled fluid structure interaction considering cavitation. **Journal of king saud university - engineering sciences**, Riad, v. 30, n. 4, p.345-354, out. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksues.2016.09.001>. Acesso em: 14 mar. 2019.

FERREIRA, L.R.A. *et al.* Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in Brazil. **Renewable and sustainable energy reviews**, Oxford, v. 94, p.440-455, out. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.034>. Acesso em: 07 abr. 2019.

FOX, R. W.; PRITCHARD, P. J.; MCDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2014.

GHASSEMI, H.; FASIH, H. F. Application of small size cavitating venturi as flow controller and flow meter. **Flow measurement and instrumentation**, Guilford, v. 22, n. 5, p.406-412, out. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2011.05.001>. Acesso em: 26 mar. 2019.

GOGATE, P. R.; PATIL, P. N. Combined treatment technology based on synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, v. 25, p.60-69, jul. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.016>. Acesso em: 13 jul. 2019.

GONZÁLEZ-GARCÍA, S.; BACENETTI, J. Exploring the production of bio-energy from wood biomass. Italian case study. **Science of the total environment**, Amsterdam, v. 647, p.158-168, jan. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.295>. Acesso em: 22 fev. 2019.

GRABBER, J. H. *et al.* Genetic and molecular basis of grass cell-wall degradability lignin–cell wall matrix interactions. **Comptes rendus biologies**, Paris, v. 327, n. 5, p.455-465, mai. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crv.2004.02.009>. Acesso em: 5 mar. 2019.

GUNA, V. *et al.* Valorization of sugarcane bagasse by developing completely biodegradable composites for industrial applications. **Industrial crops and products**, Florida, v. 131, p.25-31, mai. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.011>. Acesso em: 27 mar. 2019.

HALDER, P. *et al.* Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. **Renewable and sustainable energy reviews**, Oxford, v. 105, p.268-292, mai. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.052>. Acesso em: 23 fev. 2019.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 262, p.310-318, ago. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099>. Acesso em: 30 mar. 2019.

HELAL, M. M. *et al.* Numerical prediction of sheet cavitation on marine propellers using CFD simulation with transition-sensitive turbulence model. **Alexandria engineering journal**, Alexandria, v. 57, n. 4, p.3805-3815, dez. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2018.03.008>. Acesso em: 05 fev. 2019.

HILARES, R. T. *et al.* A new approach for bioethanol production from sugarcane bagasse using hydrodynamic cavitation assisted-pretreatment and column reactors. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, v. 43, p.219-226, mai. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.01.016>. Acesso em: 24 mar. 2019.

HILARES, R. T. *et al.* Hydrodynamic cavitation-assisted alkaline pretreatment as a new approach for sugarcane bagasse biorefineries. **Bioresource technology**, Essex, v. 214, p.609-614, ago. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.004>. Acesso em: 03 fev. 2019.

HILARES^a, R. T. *et al.* Ethanol production in a simultaneous saccharification and fermentation process with interconnected reactors employing hydrodynamic cavitation-pretreated sugarcane bagasse as raw material. **Bioresource technology**, Essex, v. 243, p.652-659, nov. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.159>. Acesso em: 03 fev. 2019.

HILARES^b, R. T. *et al.* Hydrodynamic cavitation as a strategy to enhance the efficiency of lignocellulosic biomass pretreatment. **Critical reviews in biotechnology**, Boca Raton, v. 38, n. 4, p.483-493, 12 dez. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/07388551.2017.1369932>. Acesso em: 04 fev. 2019.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **A geografia da cana-de-açúcar: dinâmica territorial da produção agropecuária**. Rio de Janeiro: IBGE, 2017. 170 p. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/apps/dinamica_agropecuaria. Acesso em: 20 fev. 2019.

IEA BIOENERGY, **Large Industrial Users of Energy Biomass**, Finland, 2013.

IGNACIO, L. H. S.; SANTOS, P. E. A.; DUARTE, C. A. R. An experimental assessment of Eucalyptus urosemite energy potential for biomass production in Brazil. **Renewable And sustainable energy reviews**, Oxford, v. 103, p.361-369, abr. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.053>. Acesso em: 23 jun. 2019.

IPCC, **Climate change 2007: the physical science basis**. Cambridge, 2007.

JENSEN, M. B. *et al.* Venturi-type injection system as a potential H₂ mass transfer technology for full-scale in situ biomethanation. **Applied energy**, London, v. 222, p.840-846, jul. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.034>. Acesso em: 4 fev. 2019

Jl, D. *et al.* Experimental and numerical studies of the jet tube based on venturi effect. **Vacuum**, London, v. 111, p.25-31, jan. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.09.010>. Acesso em: 26 mar. 2019.

Jl, J. *et al.* Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics**, Oxford, v. 44, p.411-414, dez. 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultras.2006.05.020>. Acesso em: 12 jan. 2019.

JIN, S. *et al.* Microwave assisted alkaline pretreatment to enhance enzymatic saccharification of catalpa sawdust. **Bioresource technology**, Essex, v. 221, p.26-30, dez. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.033>. Acesso em: 21 jan. 2019.

JOLY, A. B. **Botânica: introdução à taxonomia vegetal**. 13. ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2002. 777 p.

JÖNSSON, L. J.; MARTÍN, C.. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. **Bioresource technology**, Essex, v. 199, p.103-112, jan. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>. Acesso em: 21 fev. 2019.

KARTHIKEYAN, O. P.; VISVANATHAN, C. Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: a review. **Reviews in environmental science and biotechnology**, London, v. 12, n. 3, p.257-284, 16 nov. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-012-9304-9>. Acesso em: 08 mar. 2019.

KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, Essex, v. 199, p.42-48, jan. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>. Acesso em: 13 mar. 2019.

KIM, I. *et al.* Hydrodynamic cavitation as a novel pretreatment approach for bioethanol production from reed. **Bioresource technology**, Essex, v. 192, p.335-339, set. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.038>. Acesso em: 21 fev. 2019.

KLEINGESINDS, E. K. **Avaliação da hidrólise enzimática do sabugo de milho pré-tratado com ácido diluído e surfactante para a obtenção de bioetanol**. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em biotecnologia industrial) - Escola de engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

KOZÁK, J. *et al.* Numerical and experimental investigation of the cavitating flow within Venturi tube. **Journal of fluids engineering**, New York, v. 141, n. 4, p.1-11, 8 nov. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1115/1.4041729>. Acesso em: 8 set. 2019.

KOUPAIE, E. H. *et al.* Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production: a review. **Journal of environmental management**, London, v. 233, p.774-784, mar. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.106>. Acesso em: 21 fev. 2019.

KULDEEP S., VIRENDRA, K. Computational study of different venturi and orifice type hydrodynamic cavitating devices. **Journal of hydrodynamics**, London, v. 28, n. 2, p.293-305, abr. 2016. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s1001-6058\(16\)60631-5](http://dx.doi.org/10.1016/s1001-6058(16)60631-5). Acesso em: 20 mar. 2019.

KUMARI, D.; SINGH, R. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: a critical review. **Renewable and sustainable energy reviews**, Oxford, v. 90, p.877-891, jul. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.111>. Acesso em: 04 mar. 2019.

LAI, Z. *et al.* Optimization of key factors affecting hydrogen production from sugarcane bagasse by a thermophilic anaerobic pure culture. **Biotechnology for biofuels**, Oxford, v.7, p. 1-11, fev. 2014.

LEE, I.; OH, Y.; HAN, J. Design optimization of hydrodynamic cavitation for effectual lipid extraction from wet microalgae. **Journal of environmental chemical engineering**, London, v. 7,

n. 2, p.102-108, abr. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.102942>. Acesso em: 03 abr. 2019.

LI, Y. *et al.* Anaerobic co-digestion of chicken manure and corn stover in batch and continuously stirred tank reactor (CSTR). **Bioresource technology**, Essex, v. 156, p.342-347, mar. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.054>. Acesso em: 06 mar. 2019.

LI, X. *et al.* Inhibitory effects of lignin on enzymatic hydrolysis: the role of lignin chemistry and molecular weight. **Renewable energy**, Oxford, v. 123, p.664-674, ago. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.079>. Acesso em: 09 abr. 2019.

LI, M. *et al.* Study of Venturi tube geometry on the hydrodynamic cavitation for the generation of microbubbles. **Minerals engineering**, Oxford, v. 132, p.268-274, mar. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.001>. Acesso em: 22 jun. 2019

LIU, Y. *et al.* Reinforced alkali-pretreatment for enhancing enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Fuel processing technology**, Amsterdam, v. 143, p.1-6, mar. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.11.004>. Acesso em: 20 abr. 2019.

MACHADO, A. S.; FERRAZ, A. Biological pretreatment of sugarcane bagasse with basidiomycetes producing varied patterns of biodegradation. **Bioresource technology**, Essex, v. 225, p.17-22, fev. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.053>. Acesso em: 07 abr. 2019.

MADISON, M. J. *et al.* Mechanical pretreatment of biomass – part I: Acoustic and hydrodynamic cavitation. **Biomass and bioenergy**, Oxford, v. 98, p.135-141, mar. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.007>. Acesso em: 8 jun. 2019.

MAHMOOD, H. *et al.* Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and value-added products. **Current opinion in green and sustainable chemistry**, London, v. 20, p.18-24, dez. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.08.001>. Acesso em: 09 jan. 2020.

MARTINS, D. S. S. *et al.* Lactic acid production by *Lactobacillus coryniformis* employing lignocellulosic biomass. In: SYMPOSIUM ON BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS, 2., 2014, Clearwater Beach. **Abstracts** [...]. Clearwater Beach: SBFFC, 2014. 65p.

MARYANA, R. *et al.* Alkaline pretreatment on sugarcane bagasse for bioethanol production. **Energy procedia**, Amsterdam, v. 47, p.250-254, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.221>. Acesso em: 26 jun. 2019.

MAURYA, D. P.; SINGLA, A.; NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. **3 Biotech**, London, v. 5, n. 5, p.597-609, 3 fev. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s13205-015-0279-4>. Acesso em: 17 fev 2019.

MILESSI, T. S. dos S. **Produção de etanol 2G a partir de hemicelulose de bagaço de cana-de-açúcar** *Saccharomyces cerevisiae* selvagem e geneticamente modificada imobilizadas. 2017. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

MEROUANI, S. *et al.* Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, v. 28, p.382-392, jan. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.015>. Acesso em: 23 jun. 2019.

MOORE, P. H.; PATERSON, A. H.; TEW, T. Sugarcane: the crop, the plant, and domestication. **Sugarcane: Physiology, Biochemistry, and Functional Biology**, Lauderdale p.1-17, 13 dez. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118771280.ch1>. Acesso em: 13 julh. 2019.

NAKASHIMA, K. *et al.* Hydrodynamic cavitation reactor for efficient pretreatment of lignocellulosic biomass. **Industrial & engineering chemistry research**, Washington, v. 55, n. 7, p.1866-1871, 15 fev. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04375>. Acesso em: 18 fev. 2019.

NIEDZWIEDZKA, A.; SOBIESKI, W. Analytical analysis of cavitating flow in Venturi tube on the basis of experimental data. **Technical Science**, Olsztyn, v. 3, n. 19, p.215-229, 01 jun. 2016.

NREL, **Standard method for the determination of total solids in biomass**. Denver, 2009.

PATIL, P. N. *et al.* Intensification of biogas production using pretreatment based on hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, v. 30, p.79-86, mai. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.11.009>. Acesso em: 23 mar. 2019.

PATIL, M. N.; PANDIT, A. B. Cavitation: a novel technique for making stable nano-suspensions. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, v. 14, n. 5, p.519-530, jul. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.10.007>. Acesso em 12 jan. 2019.

PAUL, S.; DUTTA, A. Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. **Resources, conservation and recycling**, Amsterdam, v. 130, p.164-174, mar. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.12.005>. Acesso em: 13 fev. 2019.

PENDAR, M.; ROOHI, E. Cavitation characteristics around a sphere: an LES investigation. **International journal of multiphase flow**, Elmsford, v. 98, p.1-23, jan. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2017.08.013>. Acesso em: 26 jan. 2019.

PEREIRA, J. R. F. **Avaliação de sistemas de sacarificação e co-fermentação simultânea em reatores de coluna visando à produção de etanol a partir de hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar**. 2018. 93 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Escola de engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

PHILIPPINI, R. R. **Variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar**: caracterização química e hidrólise enzimática em condições de pré-tratamento diferenciadas. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado em biotecnologia industrial) - Escola de engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

PIELHOP, T. *et al.* Steam explosion pretreatment of softwood: the effect of the explosive decompression on enzymatic digestibility. **Biotechnology for biofuels**, Oxford, v. 9, n. 1, p.243-251, 22 jul. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1186/s13068-016-0567-1>. Acesso em: 09 fev. 2019.

PONNUSAMY, V. K. *et al.* A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. **Bioresource technology**, Essex, v. 271, p.462-472, jan. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.070>. Acesso em: 13 jun. 2019.

RAUT-JADHAV, S. *et al.* Effect of process intensifying parameters on the hydrodynamic cavitation based degradation of commercial pesticide (methomyl) in the aqueous solution. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, v. 28, p.283-293, jan. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.004>. Acesso em: 28 mar. 2019.

REN, X. *et al.* Comparison of hydrodynamic and ultrasonic cavitation effects on soy protein isolate functionality. **Journal of food engineering**, Essex, v. 265, p.109-119, jan. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109697>. Acesso 07 fev. 2020.

RENAULT, H.; WERCK-REICHHART, D.; WENG, J. Harnessing lignin evolution for biotechnological applications. **Current opinion in biotechnology**, London, v. 56, p.105-111, abr. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2018.10.011>. Acesso em: 12 jun. 2019.

ROCHA, G. J. M. *et al.* Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical-chemical composition. **Industrial crops and products**, Florida, v. 64, p.52-58, fev. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.003>. Acesso em: 13 jun. 2019.

SANTOS, S. L. **Uso da cavitação hidrodinâmica como uma alternativa para a produção de biodiesel**. 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) - Faculdade de Engenharia Industrial, São Bernardo do Campo, 2009.

SARSAIYA, S. *et al.* Microbial dynamics for lignocellulosic waste bioconversion and its importance with modern circular economy, challenges and future perspectives. **Bioresource technology**, Essex, v. 291, p.121-134, nov. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121905>. Acesso em: 09 jan. 2020.

SCHNERR G.H.; SAUER J. Physical and numerical modeling of unsteady cavitation dynamics. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MULTIPHASE FLOW, 4., 2001, New Orleans, LA. **Proceedings** [...]. New Orleans: ICMF, 2001. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Guenter_Schnerr_Professor_DrInghabil/publication/296196752_Physical_and_Numerical_Modeling_of_Unsteady_Cavitation_Dynamics/links/56f6b62308ae81582bf2f940.pdf. Acesso em: 06 abr. 2019.

SCOPUS. **Base de dados bibliográficos:** pesquisa. Disponível em: <https://www.scopus.com/search>. Acesso em: 10 jan. 2020.

SHARMA, A. *et al.* Commercial application of cellulose nano-composites – a review. **Biotechnology reports**, Amsterdam, v. 21, p.327-342, mar. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00316>. Acesso em: 08 jul. 2019.

SHARMA, A. *et al.* Modeling of hydrodynamic cavitation reactors based on orifice plates considering hydrodynamics and chemical reactions occurring in bubble. **Chemical engineering journal**, Lausanne, v. 143, n. 1-3, p.201-209, set. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.005>. Acesso em: 08 jul. 2019.

SHIH, T. *et al.* A new $k-\epsilon$ eddy viscosity model for high Reynolds number turbulent flows. **Computers & fluids**, New York, v. 24, n. 3, p.227-238, mar. 1995. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0045-7930\(94\)00032-t](http://dx.doi.org/10.1016/0045-7930(94)00032-t). Acesso em: 14 jan. 2019.

SHRIKANT, B. R.; KHAMBEDE, A. K. Hydrodynamic cavitation: a novel treatment approach. **Materials today**, Kidlington, v. 4, n. 9, p.9680-9684, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.246>. Acesso em: 19 mar. 2019.

SIBOUT, R. *et al.* Structural redesigning arabidopsis lignins into alkali-soluble lignins through the expression of p-coumaroyl-CoA: monolignol transferase (PMT). **Plant physiology**, Bethesda, p.187-195, 29 jan. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1104/pp.15.01877>. Acesso em: 16 fev. 2019.

SILVA, H. da C. *et al.* Repeatibility of agroindustrial characters in sugarcane in different harvest cycles. **Revista ciência agrônômica**, Jaboticabal, v. 49, n. 2, p.275-282, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/1806-6690.20180031>. Acesso em: 15 mar. 2019.

SILVA, S. B. *et al.* Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. **Renewable energy**, Oxford, v. 147, p.1870-1879, mar. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.131>. Acesso em: 03 mar. 2020.

SIMPSON, A.; RANADE, V. V. Modeling hydrodynamic cavitation in Venturi: influence of Venturi configuration on inception and extent of cavitation. **Aiche journal**, New York, v. 65, n. 1, p.421-433, 5 out. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.16411>. Acesso em: 14 abr. 2019.

SINGHAL, A. K. *et al.* Mathematical basis and validation of the full cavitation model. **Journal of fluids engineering**, New York, v. 124, n. 3, p.617-624, 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1115/1.1486223>. Acesso em: 11 jun. 2019.

SLUITER, A. *et al.* Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. In: LABORATORY ANALYTICAL PROCEDURE, 3., 2008, Golden Coast. **Abstracts** [...]. Golden Coast: NREL, 2008. 18p.

SUN, X. *et al.* An experimental study on the thermal performance of a novel hydrodynamic cavitation reactor. **Experimental thermal and fluid science**, New York, v. 99, p.200-210, dez. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2018.02.034>. Acesso em: 13 mar. 2019.

SUN, S. *et al.* The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. **Bioresource technology**, Essex, v. 199, p.49-58, jan. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.061>. Acesso em: 10 jan. 2019.

THANEKAR, P.; GOGATE, P. R. Combined hydrodynamic cavitation based processes as an efficient treatment option for real industrial effluent. **Ultrasonics sonochemistry**, Oxford, p.1-12, jan. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.01.007>. Acesso em: 12 mar. 2019.

TRYGGVASON, G. *et al.* Multiscale issues in DNS of multiphase flows. **Acta mathematica scientia**, Beijing, v. 30, n. 2, p.551-562, mar. 2010. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0252-9602\(10\)60062-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0252-9602(10)60062-8). Acesso em: 10 jun. 2019.

ULAS, A. Passive flow control in liquid-propellant rocket engines with cavitating venturi. **Flow measurement and instrumentation**, Guilford, v. 17, n. 2, p.93-97, abr. 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2005.10.003>. Acesso em: 13 fev. 2019.

UMAGILIYAGE, A.L. *et al.* Laboratory scale optimization of alkali pretreatment for improving enzymatic hydrolysis of sweet sorghum bagasse. **Industrial crops and products**, Florida, v.74, p.977-986, nov. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.044>. Acesso em: 06 fev. 2019.

VELMURUGAN, R.; MUTHUKUMAR, K. Ultrasound-assisted alkaline pretreatment of sugarcane bagasse for fermentable sugar production: optimization through response surface methodology. **Bioresource technology**, Essex, v. 112, p.293-299, mai. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.168>. Acesso em: 02 mar. 2019.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics: the finite volume method**. 2. ed. Harlow UK: Pearson prentice hall, 2007. 503 p.

VIEIRA, A. C. **Produção de nanocelulose a partir da casca de eucalipto iodegradada por “*Pycnoporus sanguineus*”**. 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado em agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade estadual paulista, Botucatu, 2018.

YADEGARY, M. *et al.* Citric acid production from sugarcane bagasse through solid state fermentation method using aspergillus niger mold and optimization of citric acid production by Taguchi method. **Jundishapur journal of microbiology**, Tahrán, v. 6, p.1-6, ago. 2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/269943821>. Acesso em: 11 nov. 2018.

YAN, Y.; THORPE, R.B. Flow regime transitions due to cavitation in the flow through an orifice. **International journal of multiphase flow**, Elmsford, v. 16, n. 6, p.1023-1045, nov. 1990. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0301-9322\(90\)90105-r](http://dx.doi.org/10.1016/0301-9322(90)90105-r). Acesso em: 15 abr. 2019.

YOO, C. G.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Ionic liquids: promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization. **Current opinion in green and sustainable chemistry**, London, v. 5, p.5-11, jun. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.003>. Acesso em: 05 jun. 2019.

ZAREEI, S. A.; AMERI, F.; BAHRAMI, N. Microstructure, strength, and durability of eco-friendly concretes containing sugarcane bagasse ash. **Construction and building materials**, Guilford, v. 184, p.258-268, set. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.153>. Acesso em: 10 nov. 2019.

ZHANG, Z. *et al.* Comparison of high-titer lactic acid fermentation from NaOH- and NH₃-H₂O₂-pretreated corncob by bacillus coagulans using simultaneous saccharification and fermentation. **Scientific reports**, Tokyo, v. 6, n. 1, p.1-10, 17 nov. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/srep37245>. Acesso em: 02 set. 2019.

ZHENG, Y. *et al.* Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in energy and combustion science**, Oxford, v. 42, p.35-53, jun. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.peccs.2014.01.001>. Acesso em: 18 mar. 2019.

ZHUANG, X. *et al.* Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. **Bioresource technology**, Essex, v. 199, p.68-75, jan. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.051>. Acesso em: 10 set. 2019.

ZNIDARCIC, A.; COUTIER, D. O.; MARQUILLIE, M. A new algorithm for DNS simulations of cavitating flows using homogeneous mixture approach. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CAVITATION, 9., 2016, Lausanne. **Abstracts** [...]. Lausanne: Journal of physics conference series, 2016. 7p. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/283809666>. Acesso em: 08 set. 2019.

ZWART, P.J.; GERBER A.G.; BELAMRI, T. A two-phase flow model for predicting cavitation dynamics. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MULTIPHASE FLOW, 5., 2004, Yokohama. **Abstracts** [...]. Yokohama: ICMF, 2004. 11p. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/306205415>. Acesso em: 13 set. 2019.

WANG, S. *et al.* Studies on thermal effects of cavitation in LN₂ flow over a twisted hydrofoil based on large eddy simulation. **Cryogenics**, Guilford, v. 97, p.40-49, jan. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cryogenics.2018.11.007>. Acesso em: 14 out. 2019.

WANG, S. *et al.* Ultrasound assisted alkaline pretreatment to enhance enzymatic saccharification of grass clipping. **Energy conversion and management**, Oxford, v. 149, p.409-415, out. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.042>. Acesso em: 09 out. 2019.

WU, C.D. *et al.* Effects of operating parameters and additives on degradation of phenol in water by the combination of H₂O₂ and hydrodynamic cavitation. **Desalination and water treatment**, Amsterdam, v. 53, n. 2, p.462-468, 7 out. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.846234>. Acesso em: 18 jun. 2019.