

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Leticia Elizabete da Silva Ayabe

Verificação do efeito da temperatura na hidrólise ácida diluída como pré-tratamento do  
bagaço de cana-de-açúcar para a produção de açúcares fermentescíveis

Lorena

2020

Leticia Elizabete da Silva Ayabe

Verificação do efeito da temperatura na hidrólise ácida diluída como pré-tratamento do  
bagaço de cana-de-açúcar para a produção de açúcares fermentescíveis

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química da Escola de  
Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, como  
parte dos requisitos para conclusão do Curso de Engenharia  
Química.

Orientador: Profº Drº Silvio Silvério da Silva

Lorena

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ayabe, Leticia Elizabete da Silva

Verificação do efeito da temperatura na hidrólise  
ácida diluída como pré-tratamento do bagaço de cana-de-  
açúcar para a produção de açúcares fermentescíveis /  
Leticia Elizabete da Silva Ayabe; orientador Silvio  
Silvério da Silva. – Lorena, 2020.

42 p.

Monografia apresentada como requisito parcial  
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia  
Química – Escola de Engenharia de Lorena da  
Universidade de São Paulo. 2020

1. Pré-tratamento. 2. Hidrólise ácida diluída. 3.  
Bagaço de cana-de-açúcar. 4. Etanol de segunda geração.  
5. Temperatura. I. Título. II. da Silva, Silvio  
Silvério, orient.

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço primeiramente à Deus por ter me guiado e abençoado em toda a minha caminhada.

À minha mãe, Marilda, por estar sempre ao meu lado, por sempre acreditar no meu potencial e ter investido na minha educação e por sempre dar o melhor de si e não ter deixado me faltar nada.

À minha família que sempre acreditou em mim e me apoiou sempre que precisei.

Ao meu namorado, William, que me ajudou a nunca desistir dos meus objetivos, sempre me apoiando e estando ao meu lado.

Aos meus amigos de escola, que até hoje posso contar, e aos amigos que fiz na minha jornada na faculdade e no trabalho, que contribuíram muito em quem eu sou.

A todos os professores que passaram em minha vida por contribuírem no meu conhecimento, no meu caráter e nas minhas conquistas.

Ao meu orientador de Iniciação Científica, Dr. Felipe Antonio Fernandes Antunes, que sempre acreditou em minha competência, me proporcionou diversas oportunidades de crescimento e conhecimento.

Ao meu orientador de TCC, Prof. Dr. Silvio Silvério da Silva, pela oportunidade de ter trabalhado com a sua equipe em meu projeto de Iniciação Científica, pela confiança em me conduzir nesse projeto de conclusão de curso, por todo o conhecimento proporcionado e por ser um exemplo a todos os seus alunos.

Aos professores, Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Elisangela de Jesus Cândido de Moraes, Prof. Dr. Júlio César dos Santos e Prof. Dr. Félix Monteiro Pereira, por aceitarem fazer parte da banca e suplência do meu projeto, demonstrando satisfação pelo convite. Agradeço também por terem contribuído na minha jornada acadêmica, mostrando ser excelentes mestres e pessoas.

## RESUMO

AYABE, L. E. S. **Verificação do efeito da temperatura na hidrólise ácida diluída como pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de açúcares fermentescíveis**. 2020. 42 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

Os materiais lignocelulósicos são muito abundantes no mundo e de grande interesse, devido a presença de polímeros de açúcares fermentescíveis, ao qual são fontes para a geração de produtos químicos e biocombustíveis de segunda geração, como o etanol. No Brasil, o bagaço de cana-de-açúcar é uma das biomassas de maior interesse, devido a sua grande produção no país. Estes materiais são compostos majoritariamente pelos polímeros de celulose, hemicelulose e a macromolécula de lignina. Entretanto, para a obtenção de açúcares fermentescíveis, a biomassa necessita de um processo denominado pré-tratamento para a modificação de sua estrutura química e separação de seus constituintes. Devido à elevada recalcitrância do material causada pela presença da lignina, a etapa de pré-tratamento é considerada como um grande obstáculo e, por essa razão, há muitos estudos para a otimização do processo. Há diversos tipos de pré-tratamentos, no entanto o mais utilizado é o tratamento químico por hidrólise ácida diluída, visto que possui alta eficiência, baixo custo de reagentes e menor corrosividade e toxicidade em relação aos ácidos concentrados. Além disso, por meio desse método é possível obter hemicelulose solúvel, aumentando a rentabilidade do produto. Nesse procedimento, há diversas variáveis que podem influenciar no comportamento dos açúcares obtidos. A variável estudada nesse trabalho, por meio de uma revisão bibliográfica, foi a temperatura de reação. Por meio da análise de diferentes trabalhos, foi possível concluir que a temperatura de reação tem influência inversamente proporcional ao tempo necessário para a obtenção da maior concentração de monômero desejado, isso é, reações conduzidas em temperaturas elevadas atingem a maior concentração de produto em menor período e vice-versa. Outro fator observado foi que, para essa técnica, a produção de glicose exige condições mais severas em relação as condições para a formação de xilose. Entretanto, para que não ocorra a degradação dos açúcares pentoses, o processo é realizado em duas etapas, sendo a primeira a hidrólise ácida diluída em condições mais amenas para a obtenção de xilose e a segunda, em maioria, a hidrólise enzimática no material remanescente para a obtenção de glicose. Na segunda etapa, o processo é realizado mais facilmente devido à porosidade da matéria causada pela hidrólise ácida diluída anterior.

**Palavras-chave:** pré-tratamento, hidrólise ácida diluída, bagaço de cana-de-açúcar, temperatura

## ABSTRACT

AYABE, L. E. S. **Verification of the temperature affect in the dilute acid hydrolysis as pretreatment of sugarcane bagasse to fermentable sugar production.** 2020. 42 p. Monograph (Graduation at Chemical Engeneering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

Lignocellulistic materials are abundant around the world and they are of great interest because the presence of fermentable sugar polymers in their structure, which can be used as a source to formation of chemical products and second generation biofuel, eg ethanol. In Brazil, the most interesting biomass is the sugarcane bagasse because of the wide planting in the country. These materials are mainly composed of cellulose and hemicellulose polymers and macromolecule of lignin. However, to obtain the fermentable sugar, the biomass needs a pretreatment process to chemical structure modification and constituents separation. Due to the high recalcitrance of the material caused by the lignin presence, the pretreatment step is considered a huge obstacle and, therefore, there are many studies of the process optimization. There are several types of pretreatment, nevertheless the most used is the chemical treatment by dilute acid hydrolysis, since it has high efficiency, low cost of reagents and it's less corrosive and toxic than concentrate acid hydrolysis. Furthermore, with this method is possible to obtain soluble hemicellulose, increasing product profitability. In this process, there are different variables that influence in the sugar production behavior. In this monograph by means of a bibliographic review, the variable studied was the reaction temperature. In several article analysis, it was possible conclude that the reaction temperature has inversely proportional influence to reaction time to obtain the highest concentration of desired monomer, which means that reactions conducted at elevated temperature reach the highest product concentration in shorter period and vice-versa. Another observed factor in this technique was the glucose production that requires more severe reaction conditions than the xylose production. However, aiming at the non-degradation of pentose sugars, the process is performed in two steps. The first step is the dilute acid hydrolysis under mild conditions for obtaining xylose, and the second is usually the enzymatic hydrolysis of the remaining material for obtaining glucose. Due to the dilute acid hydrolysis performed in the previous step, the material becomes porous and the second step is carried out more easily.

**Key words:** pretreatment, dilute acid hydrolysis, sugarcane bagasse, temperature

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de fórmula estrutural do polímero de celulose .....	15
Figura 2 – Exemplo de fórmulas estruturais de polímeros de hemicelulose .....	15
Figura 3 – Exemplo de fórmula estrutural da macromolécula de lignina .....	16
Figura 5 - Ilustração da modificação da estrutura da fibra lignocelulósica após a etapa de pré-tratamento do material.....	17
Figura 6 - Ilustração da fibra lignocelulósica antes do processo de pré-tratamento (A) e depois do pré-tratamento (B) com o efeito do pH para a formação de pentoses fermentescíveis e compostos de lignina .....	18
Figura 7 - Representação de formação de açúcares fermentescíveis e posterior degradação e geração de substâncias inibidoras.....	20
Figura 8 – Gráfico de constante de reação da hidrólise da celulose ( $k_1$ ) versus concentração de ácido sulfúrico em diferentes temperaturas.....	27
Figura 9 - Gráfico de constante de reação de decomposição de glicose ( $k_2$ ) versus concentração de ácido sulfúrico em diferentes temperaturas .....	28
Figura 10 – Gráficos de concentração de Glicose formada no processo de hidrólise em função do tempo de reação para diferentes temperaturas (135°C, 150°C, 175°C e 200°C) e seus respectivos testes de coeficiente de correlação. ....	30
Figura 11 – Gráfico de produção de açúcar pentose em função do tempo de reação nas variáveis de temperatura e concentração de ácido utilizado no processo de hidrólise.....	32
Figura 12 – Gráficos de produção de xilose para diferentes amostras de cana-de-açúcar utilizando as variantes de temperatura, 170°C e 190°C para todas as condições, e de concentração de ácido sulfúrico utilizado (p/p) e tempo de reação nas seguintes condições: a) 0,45% por 5 min; b) 0,85% por 5 min; c) 0,45% por 15 min; d) 0,85% por 15 min. ....	33
Figura 13 – Gráficos de produção de glicose obtida após hidrólise enzimática para diferentes amostras de bagaço de cana-de-açúcar hidrolisado, por hidrólise ácida diluída, utilizando as variantes de temperatura, 170°C e 190°C para todas as condições, e de concentração de ácido sulfúrico utilizado (p/p) e tempo de reação nas seguintes condições: a) 0,45% por 5 min; b) 0,85% por 5 min; c) 0,45% por 15 min; d) 0,85% por 15 min. ....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Média da composição do bagaço de cana-de-açúcar .....	14
Tabela 2 – Resultados das razões de contantes de reação de hidrólise e decomposição ( $k_1/k_2$ ) do polímero de celulose obtidas em diferentes temperaturas e concentração de ácido sulfúrico utilizado.....	29



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

E2G	Etanol de segunda geração
2G	Segunda geração
CSF	Fator de severidade combinada
HMF	5-hidroximetil-2-furfural

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
<b>1.1</b>	<b>Contextualização e Justificativa .....</b>	<b>10</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>12</b>
1.2.1	Objetivos Gerais .....	12
1.2.2	Objetivos Específicos.....	12
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Bagço de cana-de-açúcar .....</b>	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>Pré-Tratamento.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3</b>	<b>Hidrólise ácida diluída .....</b>	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>36</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>38</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização e Justificativa

A biomassa de materiais lignocelulósicos é encontrada em abundância no mundo inteiro e tem sido estudada como fonte para a produção de açúcares fermentescíveis, ao qual podem ser utilizados para a geração de produtos químicos e biocombustíveis de segunda geração, como o etanol. Alguns exemplos de matérias que contém a biomassa lignocelulósica são arroz, milho, mandioca e cana-de-açúcar (LEENAKUL; TIPPAYAWONG, 2010; LOOW et al., 2016).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol e utiliza como matéria prima a cana-de-açúcar, devido a sua abundância no país (CONAB, 2019).

Na produção de etanol de primeira geração (o qual utiliza-se o caldo como fonte de carbono), depois de moído, o bagaço de cana-de-açúcar era apenas utilizado como fonte de energia e vapor quando queimados em caldeiras. Atualmente, a biomassa da cana também pode ser utilizada como matéria prima para a produção de etanol, aumentando o rendimento de produto por área de plantio (CARPIO; SOUZA, 2019). Entretanto, apenas duas empresas utilizam essa técnica no Brasil, GranBio e Raízen (BNDES, 2016).

Para a formação dos açúcares fermentescíveis a partir da biomassa lignocelulósica é necessária a etapa de pré-tratamento para modificação da estrutura do material, viabilizando as próximas fases do processo (DE GODOY; MACHADO; COSTA, 2019).

Embora realizados muitos estudos sobre o assunto, o maior obstáculo encontrado na produção do etanol de segunda geração (E2G) ainda é o processo de pré-tratamento para a separação de seus principais constituintes e obtenção de açúcares fermentescíveis (MENDES et al., 2018).

Alguns tipos de pré-tratamentos que podem ser utilizados são: físicos (trituração e moagem), químicos (hidrólises ácidas, alcalinas, entre outros), físico-químicos (explosão a vapor), elétricos e biológicos. Esses pré-tratamentos também podem ser elaborados por meio de associações entre eles, visando otimização do processo (KUMAR et al., 2009).

Entre os pré-tratamentos citados, há algumas vantagens de utilizar o método químico por hidrólise ácida diluída: a possibilidade de separação física do açúcar fermentescível gerado (pentose solúvel) das partículas residuais; e o aumento da eficiência da hidrólise enzimática na celulose residual, devido à porosidade da fibra causada pelo meio ácido.

Porém, nesse processo são produzidas substâncias inibidoras a determinados microorganismos em processos fermentativos, por exemplo o furfural. Além da necessidade de neutralização do meio antes de prosseguir para as próximas etapas de produção do processo (HESPELL et al., 1997).

O rendimento do tratamento por hidrólises utilizando ácido diluído pode alcançar de 50 à 60% e deve ser conduzido em altas temperaturas (DUARTE, 1989).

Visto que o pré-tratamento é uma das etapas que ainda necessita maiores estudos para a otimização em maior escala de produção de açúcares fermentescíveis, nesse trabalho foi analisado o pré-tratamento do bagaço de cana de açúcar, utilizando a técnica de hidrólise ácida diluída, e o impacto da temperatura nesse processo.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivos Gerais**

O presente trabalho teve como objetivo verificar a influência da temperatura e buscar alternativas de otimização do processo de hidrólise utilizando ácido diluído como pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de açúcares fermentescíveis.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- Verificar a influência da temperatura na reação de hidrólise, visto que o tratamento da biomassa é considerado o maior gargalo do processo;
- Buscar por alternativas de limitações da temperatura, visando a redução de custos de produção de açúcares monoméricos.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Bagaço de cana-de-açúcar**

A cana-de-açúcar conta com grande capacidade de conversão da luz solar em biomassa (PIPPPO et al., 2011). Além disso, por possuir alto potencial produtivo e geração de subprodutos aproveitáveis, a cana é considerada uma das principais alternativas na produção de biocombustíveis (CONAB, 2019).

Favorecido pelas condições edafoclimáticas e grandes extensões de área cultivável, o Brasil sustenta a posição de maior produtor mundial de cana-de-açúcar (CONAB, 2019). Esse cenário permite que a cana represente cerca de 13,5% da matriz energética brasileira (CHANDEL et al., 2019).

As usinas brasileiras utilizam de técnicas combinadas para a produção de etanol 1G (primeira geração) e açúcar na mesma planta, denominadas sucroalcooleiras. Esse modelo produtivo é considerado como um dos mais econômicos do mundo (SOUZA et al., 2019).

Após a etapa de extração do caldo por meio de moendas, nas indústrias sucroalcooleiras, obtém-se como subproduto o bagaço de cana-de-açúcar (SILVA; GOMES; ALSINA, 2007). A cada uma tonelada de cana-de-açúcar processada são gerados, aproximadamente, 270 – 280kg de bagaço de cana (com cerca de 50% de umidade). No Brasil, são produzidos 650 milhões de toneladas de bagaço de cana por ano, onde, aproximadamente, 75 à 90% são utilizados como combustível em caldeiras das indústrias sucroalcooleiras. Desta forma, o bagaço remanescente torna-se uma matéria-prima promissora para a produção do etanol 2G (segunda geração) no país (CANILHA et al., 2012; ANTUNES et al., 2019).

Entre as seis plantas de produção de E2G mundial, duas são pertencentes a empresas brasileiras, localizadas no Brasil (BNDES, 2016). No hemisfério Sul, a biorrefinaria pioneira na produção de etanol de segunda geração, utilizando os resíduos da cana como matéria prima, foi a Bioflex 1, pertencente à empresa GranBio. A planta, localizada no estado de Alagoas no Brasil, atualmente tem capacidade de produção de 60 milhões de litros por ano (RURAL, 2014).

Outra indústria brasileira produtora de E2G é a Raízen, cuja a biorrefinaria, dedicada a esse produto, está localizada em Piracicaba-SP e tem capacidade de produção de 40 milhões de litros por ano. Como consequência da implementação dessa unidade, a Raízen

teve um aumento de, aproximadamente, 50% da produtividade para o etanol (RURAL, 2014).

A composição da biomassa da cana-de-açúcar pode sofrer variação conforme as condições de plantio, colheita, manuseio, entre outros fatores (SILVA; GOMES; ALSINA, 2007). Na Tabela 1 é apresentada a média dessa composição.

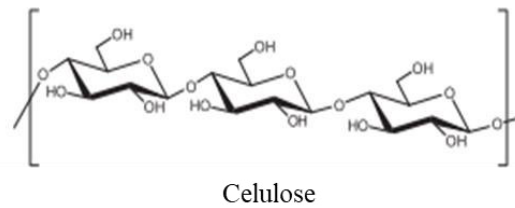
Tabela 1 - Média da composição do bagaço de cana-de-açúcar

<b>Composição Química Média</b>	
Carbono	39,7 – 49%
Oxigênio	40 – 46%
Hidrogênio	5,5 – 7,4%
Nitrogênio e cinzas	0 – 0,3%
<b>Propriedades físico-químicas</b>	
Umidade	50%
Fibra	46%
Brix	2%
Impurezas minerais	2%
<b>Composição média da fibra do bagaço</b>	
Celulose	26,6 – 54,3%
Hemicelulose	14,3 – 24,4%
Lignina	22,7 – 29,7%

Fonte: SILVA; GOMES; ALSINA (2007)

Para a produção de etanol de segunda geração, é dada maior importância aos componentes encontrados na fibra do bagaço: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero linear de celobioses, formadas por glicoses unidas pela ligação  $\beta(1\rightarrow4)$ -glicosídica, onde é possível observar sua fórmula estrutural ilustrada na Figura 1. Essa parcela celulósica pode ser convertida em glicose por meio de hidrólise enzimática ou química (CANILHA et al., 2012; CAMARGO et al., 2019).

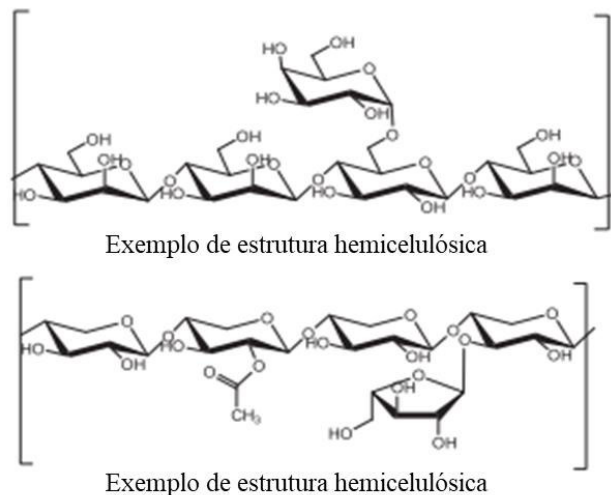
Figura 1 – Exemplo de fórmula estrutural do polímero de celulose



Fonte: RASMUSSEN; SØRENSEN; MEYER (2014)

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo e é composta por pentoses (L-arabinose e D-xilose), hexoses (D-galactose, D-glicose e D-manose), ácido acético, ácido D-glucurônico e 4-O-metil-D-glucurônico, onde é possível observar sua fórmula estrutural ilustrada na Figura 2. Essa fração pode ser separada por meio de hidrólise ácida ou hidrotermal, liberando, principalmente, açúcares fermentescíveis como a xilose (CANILHA et al., 2012). Pode-se diferir os dois polímeros também pela presença de ramificações laterais curtas na hemicelulose, tornando-a mais facilmente hidrolisável (CAMARGO et al., 2019).

Figura 2 – Exemplo de fórmulas estruturais de polímeros de hemicelulose



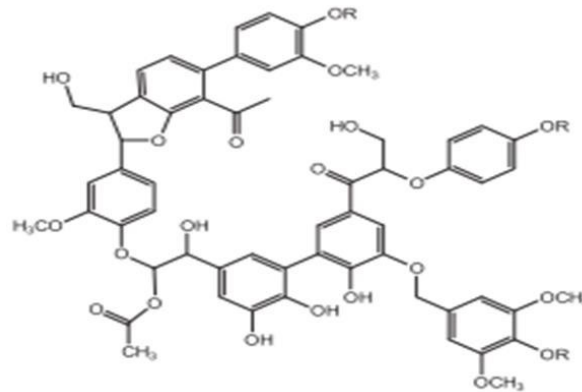
Fonte: RASMUSSEN; SØRENSEN; MEYER (2014)

Por fim, a lignina é uma macromolécula aromática sintetizada por polimerização radicalar de três alcoóis fenil-propanos (p-cumarílico, coniferílico e sinapílico), com fórmula estrutural exibida na Figura 3. É encontrada, em junção à hemicelulose, na parede celular do vegetal, envolvendo as fibras de celulose, mantendo a proteção contra a



degradação biológica e química da planta. A lignina possui alto peso molecular, estrutura irregular e é extremamente insolúvel e recalcitrante. Essa recalcitrância dificulta o processo de hidrólise, resistindo à deslignificação do material (CANILHA et al., 2012; CAMARGO et al., 2019).

Figura 3 – Exemplo de fórmula estrutural da macromolécula de lignina



Exemplo de estrutura de lignina

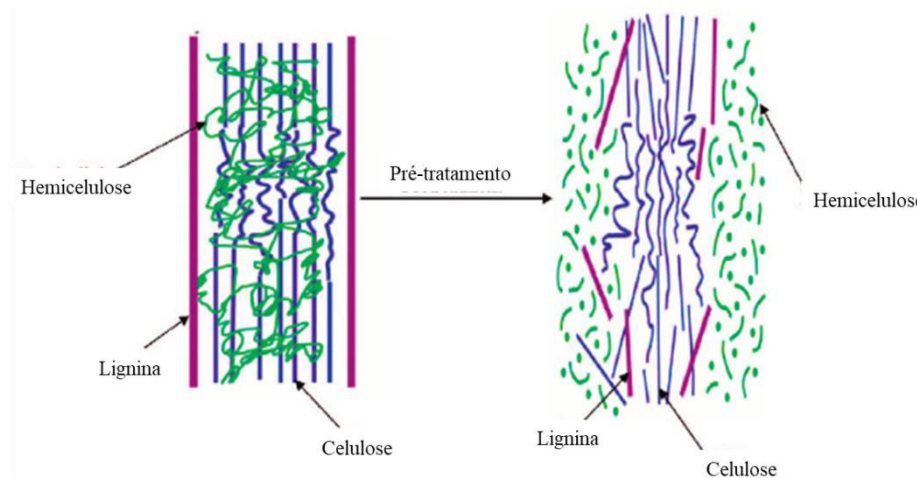
Fonte: RASMUSSEN; SØRENSEN; MEYER (2014)

## 2.2 Pré-Tratamento

Uma das fases mais críticas para a obtenção de açúcares fermentescíveis é o pré-tratamento, onde ocorre a deslignificação do material e solubilização da hemicelulose (DE GODOY; MACHADO; COSTA, 2019).

A etapa de pré-tratamento é realizada, principalmente, com a finalidade de aumentar a taxa da conversão da biomassa em monômeros de açúcares, evitar a formação de subprodutos inibidores para as próximas fases do processo e evitar a degradação de carboidratos. Uma das causas para o aumento da taxa de conversão é a modificação da estrutura matricial da fibra por meio da remoção da lignina e hemicelulose, ampliando a área de superfície e porosidade do material (redução de cristalinidade) e, por consequência, tornando a celulose mais suscetível ao ataque enzimático (SUN; CHENG, 2002; GUILHERME et al., 2015; DE GODOY; MACHADO; COSTA, 2019). Essa mudança pode ser observada na Figura 5.

Figura 4 - Ilustração da modificação da estrutura da fibra lignocelulósica após a etapa de pré-tratamento do material



Fonte: (KUMAR et al., 2009)

Apesar de muitos estudos realizados sobre esse procedimento, este ainda é considerado um dos maiores desafios para a viabilidade da produção do etanol de segunda geração. Essa barreira é causada, principalmente, devido à recalcitrância da lignina, que tem como função a proteção da celulose envolvida, conforme mencionado em tópicos anteriores (MENDES et al., 2018).

Como os diferentes materiais lignocelulósicos possuem suas particularidades físico-químicas, é necessário adotar a tecnologia correta de pré-tratamento baseada na matéria prima a ser utilizada. Alvira et al. (2010) aponta que essa escolha tem grande impacto nos próximos passos do processo.

Os principais tipos de pré-tratamentos adotados são: físicos (moagem e trituração), químicos (hidrólises alcalinas, ácidas, entre outros), físico-químicos (explosão a vapor), elétricos e biológicos. Esses procedimentos podem ser realizados em associação quando necessário para a otimização do processo (KUMAR et al., 2009).

Entretanto, foi dedicada maior importância aos pré-tratamentos químicos, devido à baixa eficiência dos pré-tratamentos físicos em função do aumento da taxa de digestão da biomassa (FAN; LEE; GHARPURAY, 1982).

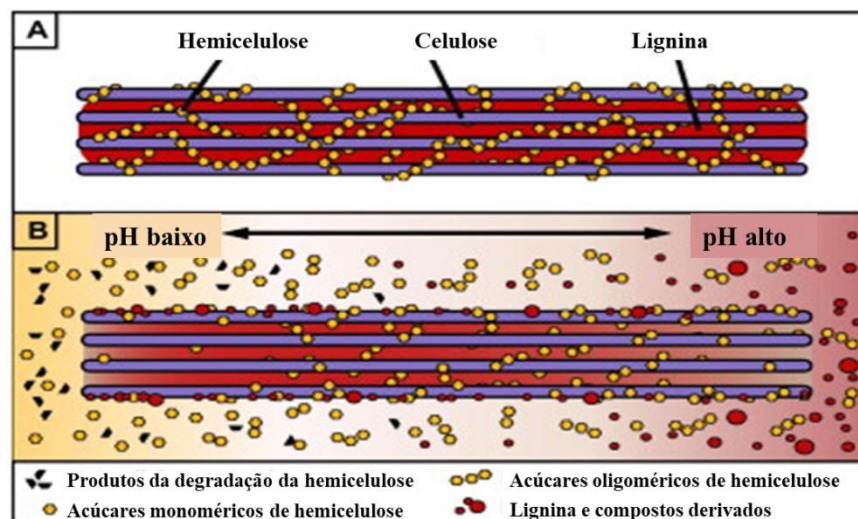
Tradicionalmente é utilizado o tratamento por hidrólise ácida visando, principalmente, a recuperação dos açúcares pentose, visto que a etapa de hidrólise enzimática é comumente utilizada para a clivagem da fração celulósica do material em monômeros de glicose (ANTUNES, 2015).

O pré-tratamento químico por hidrólise com ácido concentrado possui alto custo, devido à alta corrosividade, toxicidade e periculosidade, que requer reatores resistentes e dispendiosos para a técnica, além do alto risco de formação de substâncias inibidoras. Portanto, a utilização de ácido diluído para a etapa de hidrólise torna-se mais eficiente e mais empregada no tratamento da matéria-prima (SINGH; SUHAG; DHAKA, 2015).

### 2.3 Hidrólise ácida diluída

O pré-tratamento por hidrólise ácida diluída é capaz de aumentar a porosidade da biomassa, otimizando a fase de conversão da fibra em açúcares fermentescíveis, entretanto, a maior vantagem desse método em relação aos demais é a formação de pentose solúvel em forma monomérica, que pode ser facilmente separada das partículas residuais de celulignina. Essa formação deve-se ao pH do meio de reação, explicada na Figura 6. Desta forma, é possível consumir monômeros de açúcares provenientes da fração hemicelulósica do bagaço, especialmente a xilose, aumentando o rendimento do processo (HESPELL et al., 1997; CAMARGO et al., 2019).

Figura 5 - Ilustração da fibra lignocelulósica antes do processo de pré-tratamento (A) e depois do pré-tratamento (B) com o efeito do pH para a formação de pentoses fermentescíveis e compostos de lignina



Fonte: Adaptado de Garlock et al. (2011)

Essa técnica também é muito popular por se adequar a uma ampla diversidade de materiais lignocelulósicos, como madeira, resíduos de papel, entre outros (SINGH; SUHAG; DHAKA, 2015).

Porém tem-se como desvantagens do pré-tratamento por hidrólise ácida a necessidade de neutralização do meio para posteriores etapas e a alta temperatura de reação, visando a não decomposição de açúcares (SUN; CHENG, 2002).

Alguns ácidos já testados no estágio de pré-tratamento da biomassa são: ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido maleico e ácido acético. Entretanto, o ácido sulfúrico é o mais popular, devido ao baixo custo, alta eficiência e por ter menor impacto ao ambiente em relação aos outros (MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015; SINGH; SUHAG; DHAKA, 2015).

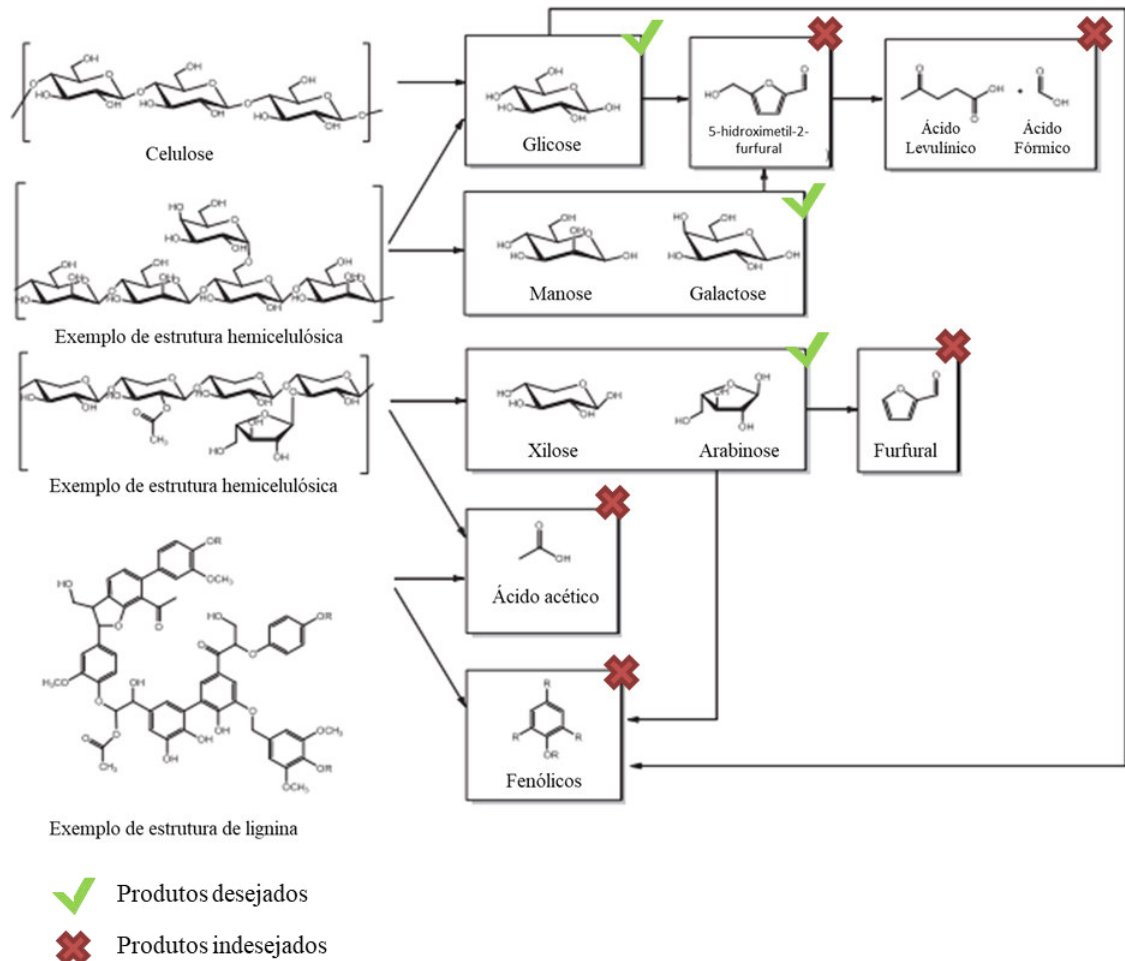
A concentração de açúcar formado pode variar dependendo de alguns fatores de reação, como a biomassa utilizada, temperatura, tempo, composição de substratos, concentração do ácido aplicado, fração sólido-líquido do meio e reator empregado para o procedimento (CHANDEL et al., 2012).

Comumente são adotadas duas condições de reação para o procedimento da hidrólise ácida diluída: fluxo contínuo em temperaturas elevadas (maior que 160°C) e concentração de 5 à 10% em peso de sólido; e em batelada com temperaturas inferiores a 160°C e concentração de 10 à 40% em peso de sólido. Busca-se aplicar concentrações inferiores a 4% em peso de ácido, em razão da eficiência e custo reduzido (KUMAR et al., 2009).

Como o tempo de reação também pode influenciar na eficiência do processo, buscam-se empregar as seguintes condições: reações com temperaturas elevadas (exemplo: 180°C) são realizadas em tempo reduzido e reações com baixas temperaturas (exemplo: 120°C) são realizadas por maior espaço de tempo (30 à 90 minutos) (ALVIRA et al., 2010).

A temperatura de reação é um fator que deve ser controlado rigorosamente, visto que quando atingidos altos valores podem degradar os açúcares em substâncias inibidoras a microrganismos utilizados em processos fermentativos. Essa degradação é demonstrada pela Figura 7 (NEUREITER et al., 2002).

Figura 6 - Representação de formação de açúcares fermentescíveis e posterior degradação e geração de substâncias inibidoras



Fonte: Adaptado de Rasmussen, Sørensen e Meyer (2014)

Considerando os fatores que influenciam na técnica de hidrólise ácida e a possível formação de substâncias inibidoras, a severidade do processo pode ser mensurada pelo indicador CSF (Fator de Severidade Combinada), apresentada pela Equação 1 (CANILHA et al., 2012).

$$CSF = t_{\text{exp}} \left[ \frac{(T - T_{\text{ref}})}{14,75} \right] \quad (1)$$

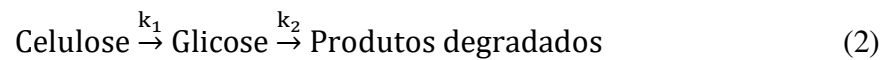
Na qual,

$t$  Tempo de reação (min)

$T$  Temperatura da reação (°C)

$T_{\text{ref}}$  Tempo de referência (°C) (normalmente 100°C)

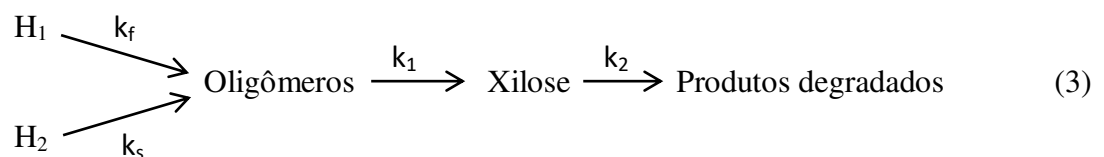
A efetividade da etapa de hidrólise também pode ser controlada pela cinética das reações que ocorrem nesse processo. A conversão de celulose em glicose e posterior decomposição em subprodutos inibidores pode ser demonstrada pela Equação 2 do modelo cinético de Saeman (1945), inicialmente criado utilizando madeira de abeto de Douglas como biomassa. Neste modelo, as reações envolvidas são consideradas irreversíveis pseudo-homogêneas de primeira ordem.



Na qual,

- k1      Taxa de conversão de celulose em açúcar reduzido (glicose)
- k2      Taxa de conversão de açúcar reduzido em produtos degradados (inibidores)

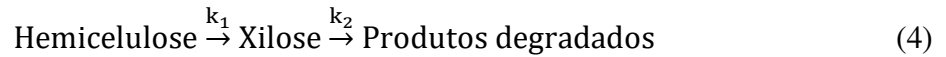
Para a cinética de hidrólise da hemicelulose foram propostos diferentes modelos. De acordo com Lee et al. (1999), em elevadas temperaturas, o modelo cinético da decomposição da hemicelulose se comporta como o modelo de conversão da celulose (Equação 2), entretanto, em temperaturas reduzidas, a hidrólise da hemicelulose não é homogênea, apresentando uma porção com rápida hidrólise e outra porção com hidrólise mais lenta. Neste modelo, demonstrado na Equação 3, é incluído o intermediário oligomérico, visto que a taxa de decomposição desta molécula é maior que as outras taxas envolvidas.



Na qual,

- H<sub>1</sub>      Fração de hemicelulose de fácil hidrólise
- H<sub>2</sub>      Fração de hemicelulose de difícil hidrólise
- k<sub>f</sub>      Taxa de conversão de hemicelulose em oligômeros rápida
- k<sub>s</sub>      Taxa de conversão de hemicelulose em oligômeros lenta

Em razão da concentração de oligômeros ser muito menor que a concentração de monômeros e muito difícil ser mensurada com precisão, frequentemente não é considerada essa passagem da reação, como demonstrado no modelo de Lenihan et al. (2010) na Equação 4.



Segundo Chandel et al. (2012), a concentração de monômeros de açúcares pode ser determinada pela função descrita na Equação 5.

$$M = \left[ \frac{k_1 \cdot P_0}{k_2 - k_1} \right] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + M_0 e^{-k_2 t} \quad (5)$$

Na qual,

- M      Concentração de monômeros (g/L)
- P<sub>0</sub>    Concentração inicial de polímeros (g/L)
- M<sub>0</sub>    Concentração inicial de monômeros (g/L)

No entanto, a concentração inicial de monômeros é considerada nula, sendo reduzida para Equação 6.

$$M = \left[ \frac{k_1 \cdot P_0}{k_2 - k_1} \right] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (6)$$

E por fim, para hidrólises não homogêneas, deve ser considerada a proporção entre a hidrólise rápida e lenta ( $\alpha$ ), resultando na Equação 7.

$$M = \alpha \left[ \frac{k_1 \cdot P_0}{k_2 - k_1} \right] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (7)$$

A formação de subprodutos obtidos pela degradação dos açúcares monoméricos é dependente da severidade do processo, conforme já mencionado, e são indesejáveis pela razão de inibirem o processo de fermentação. Alguns exemplos desses subprodutos são: furfural, 5-hidroximetil-2-furfural (HMF), compostos fenólicos e ácidos orgânicos. Porém, é possível a remoção dessas substâncias por uma nova etapa denominada de destoxificação (ANTUNES, 2015).



### 3 METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho é de natureza básica com abordagem qualitativa, que visa explicar o efeito da temperatura no processo de pré-tratamento por hidrólise ácida diluída do bagaço de cana-de-açúcar por meio do método de revisão bibliográfica.

A pesquisa bibliográfica consiste no recurso de redação baseada em materiais já antes desenvolvidos, como artigo, livros, entre outros. A metodologia tem como vantagem o acesso a uma ampla variedade de informações, não necessitando a pesquisa direta (GIL, 2002).

Foram utilizadas as seguintes plataformas para a pesquisa dos materiais: Science Direct, Scopus e Google Acadêmico. Como auxílio à organização de referências, foi utilizada a ferramenta Mendeley.

Buscou-se informações sobre o cenário mais amplo (produção de açúcares fermentescíveis por materiais lignocelulósicos) ao mais restrito (condições de hidrólise para o pré-tratamento químico da biomassa) para a realização da revisão bibliográfica. Com esse conhecimento, foi possível encontrar alguns trabalhos que demonstravam o comportamento da produção de glicose e xilose em reações conduzidas em diferentes temperaturas e, então, concluir o efeito dessa variável no processo de hidrólise ácida diluída em materiais lignocelulósicos, inclusive no bagaço de cana-de-açúcar.

Com a análise desse efeito, para a formação de ambos os açúcares pentose e hexose, foi possível determinar as etapas mais viáveis para o processo.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A hidrólise ácida como pré-tratamento para a produção de açúcares fermentescíveis tem como principais vantagens a formação de pentose solúvel, que pode ser separada fisicamente da lignocelulose remanescente, e a porificação da matéria prima, que otimiza a geração dos açúcares monoméricos e, conseqüentemente, aumenta o rendimento do processo. Porém, como já mencionado anteriormente, a reação deve ser controlada rigidamente devido à formação de subprodutos indesejáveis. A variável mais crítica do processo, em relação à formação desses subprodutos, é a temperatura de reação (HESPELL et al., 1997; NEUREITER et al., 2002).

Segundo Lenihan et al. (2010), a reação de decomposição da fração celulósica e hemicelulósica da matéria prima, demonstrada pelas Equações 2 e 4, pode ser generalizada conforme a Equação 8, considerada, assim, irreversível e de primeira ordem.



As concentrações dessas substâncias podem ser calculadas por meio das fórmulas descritas pelas Equações 9, 10 e 11, de acordo com Saeman (1945).

$$C_A = ae^{-kt} \quad (9)$$

$$C_B = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (10)$$

$$C_C = a \left[ 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \quad (11)$$

Onde,  $a$  refere-se à concentração inicial.

As constantes de reação ( $k$ ) podem ser obtidas mediante à equação de Arrhenius na Equação 12.

$$k = Ae^{-\Delta H_a/RT} \quad (12)$$

Na qual,

A      Constante de Arrhenius

$\Delta H_a$    Energia de ativação

R      Constante dos gases

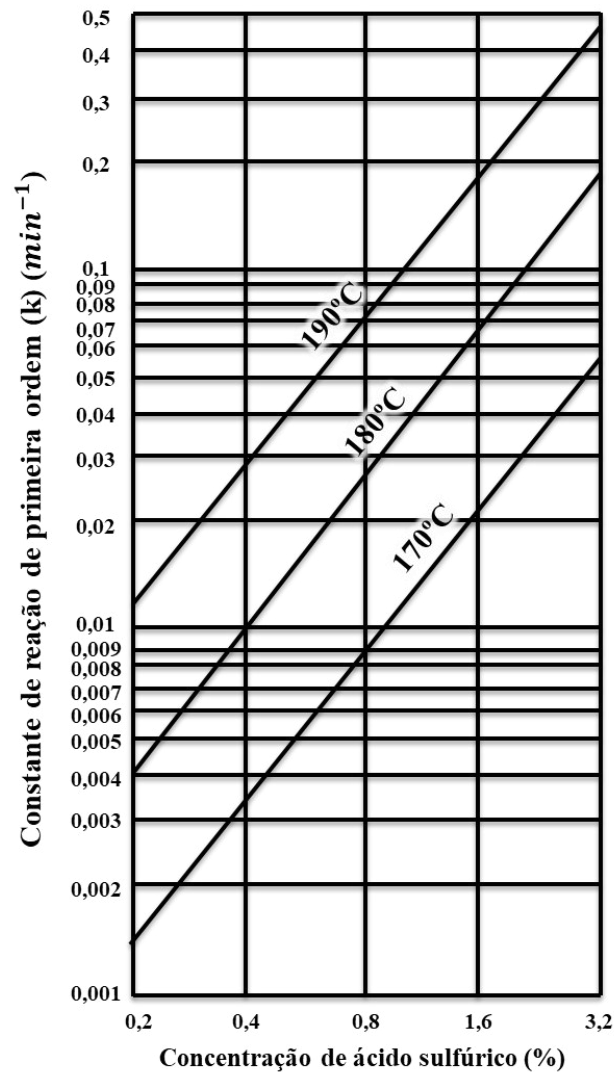
T      Temperatura absoluta

Segundo Lee et al. (1999), a energia de ativação necessária para a reação de hidrólise é maior em relação à reação de decomposição. Portanto, temperaturas mais elevadas favorecem a formação de monômeros em comparação à formação de produtos degradados. Uma diferença relevante entre a reação da celulose e hemicelulose é a heterogeneidade da reação de hidrólise da hemicelulose em temperaturas abaixo de 160°C, isso é, uma parte da matéria prima é hidrolisada com menor tempo de reação em comparação à parte remanescente. Essa teoria pode ser demonstrada pelos estudos que serão explanados posteriormente.

Saeman (1945) observou o comportamento de uma reação de hidrólise ácida diluída da celulose em função da concentração do ácido sulfúrico utilizado e da temperatura de reação. Os experimentos foram realizados utilizando amostras com 100 gramas de abeto de Douglas (uma espécie de conífera encontrada no oeste da América do Norte) com granulometria referente ao peneiramento de 30 mesh e tendo como variáveis a temperatura de reação (170°C, 180°C e 190°C) e a concentração de ácido sulfúrico utilizado (0,4 , 0,8 e 1,6%), com razão de líquido-sólido de 10:1.

A reação foi observada por diferentes períodos e, por meio dos resultados obtidos, foi possível plotar um gráfico de constantes de reações para as as variáveis de temperatura e concentração de ácido observadas. Esse gráfico é ilustrado pela Figura 8.

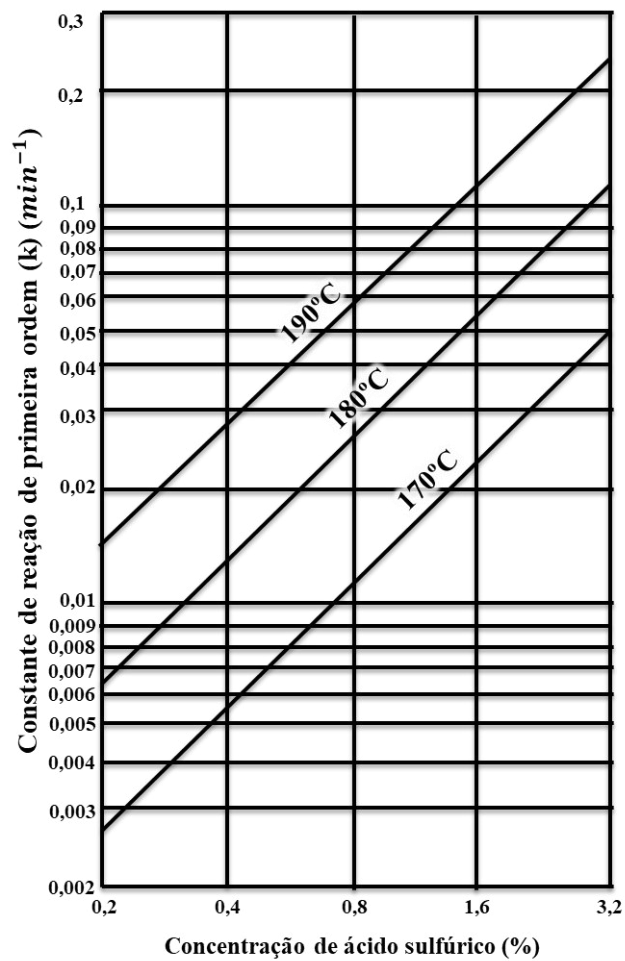
Figura 7 – Gráfico de constante de reação da hidrólise da celulose ( $k_1$ ) versus concentração de ácido sulfúrico em diferentes temperaturas



Fonte: Adaptado de Saeman (1945)

Já o comportamento da reação de decomposição de glicose por meio da hidrólise ácida, utilizando as mesmas variáveis de temperatura e concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , foi observado por meio de outros experimentos. Nesse estudo foi utilizado como matéria inicial amostras de 5 gramas de glicose 100% fermentescíveis a cada 100ml de solução. Também analisadas em diferentes períodos, as constantes de reação foram plotadas no gráfico apresentado pela Figura 9.

Figura 8 - Gráfico de constante de reação de decomposição de glicose ( $k_2$ ) versus concentração de ácido sulfúrico em diferentes temperaturas



Fonte: Adaptado de Saeman (1945)

A partir da observação dos resultados, verificou-se que, dobrando a concentração de ácido sulfúrico, houve o aumento de 153% de  $k_1$  e 103% de  $k_2$ , e, elevando a temperatura de reação em 10°C, o aumento das constantes  $k_1$  e  $k_2$  foram de 190% e 130%, respectivamente.

Saeman (1945) também analisou a razão entre as constantes de reação de hidrólise da celulose ( $k_1$ ) e de decomposição da glicose em produtos degradados ( $k_2$ ) encontradas nas figuras anteriores (8 e 9), onde podem ser verificadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados das razões de constantes de reação de hidrólise e decomposição ( $k_1/k_2$ ) do polímero de celulose obtidas em diferentes temperaturas e concentração de ácido sulfúrico utilizado

Temperatura (°C)	Concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	$k_1/k_2$
170	0,4	0,62
	0,8	0,84
	1,6	1,00
180	0,4	0,81
	0,8	1,07
	1,6	1,31
190	0,4	1,11
	0,8	1,36
	1,6	1,68

Fonte: SAEMAN (1945)

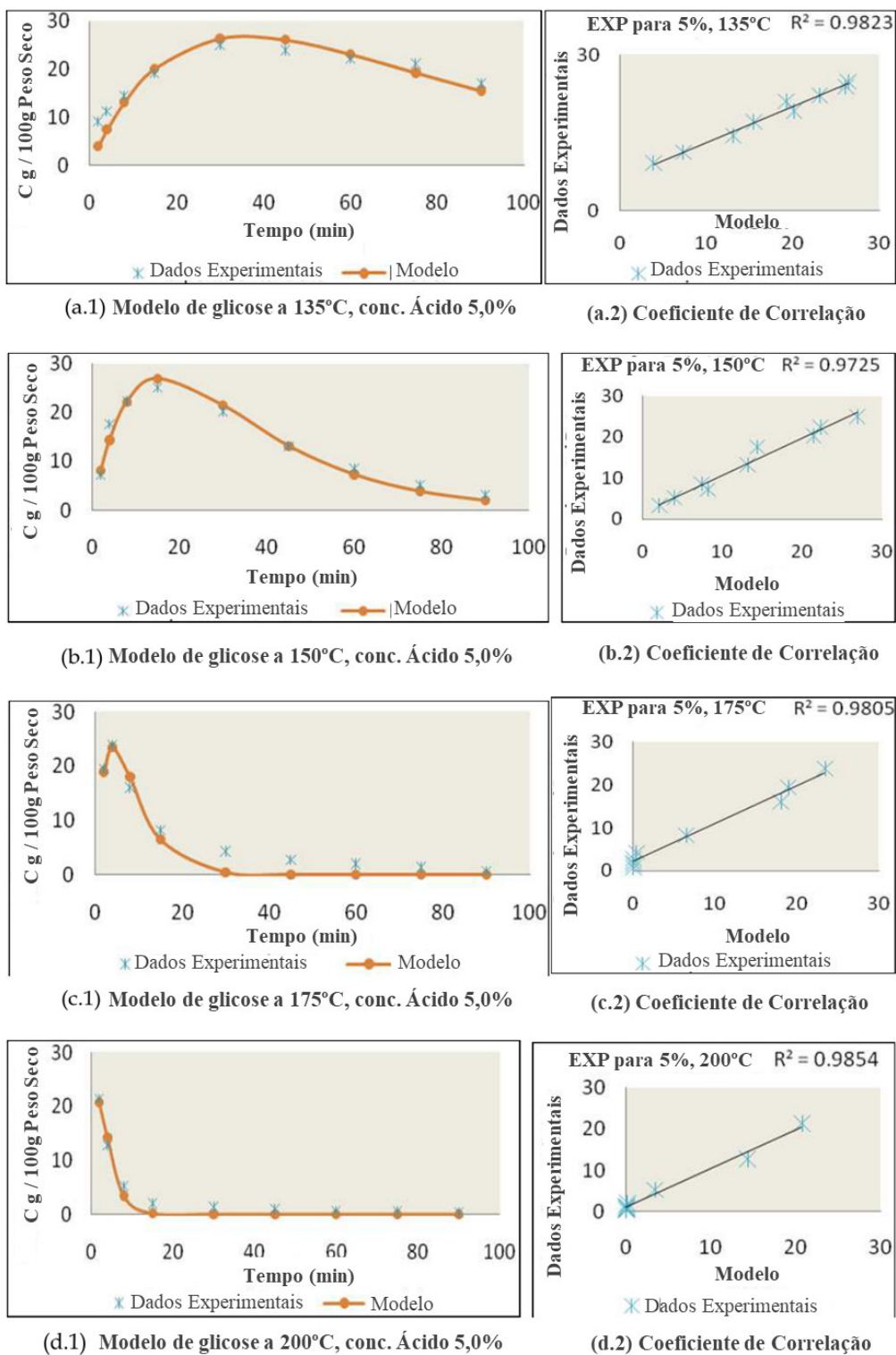
Nota-se que, por meio das razões obtidas, a diferença entre a velocidade de formação de glicose e sua decomposição é amplificada com o aumento de ambas as variáveis estudadas. Com isso, espera-se atingir uma maior quantidade de produto desejado (glicose) utilizando as condições extremas (++) de temperatura e concentração de ácido sulfúrico.

Já Lenihan et al. (2010) observou o comportamento do pré-tratamento por meio de hidrólise ácida diluída em função da produção de glicose utilizando a variável temperatura em diferentes tempos de reação.

O experimento de Lenihan et al. (2010) foi realizado com amostras de peles de batata com granulometria de 16 mesh em um reator com 700 gramas de conteúdo total, sendo 5% em peso de pele de batata e 95% de ácido diluído. As variáveis de temperatura estudadas foram de 135°C, 150°C, 175°C e 200°C. O ácido utilizado foi o fosfórico em uma concentração de 5% p/p.

Um dos resultados obtidos foi a curva de formação de glicose por tempo de reação, em diferentes temperaturas. Esses gráficos podem ser analisados pela Figura 10.

Figura 9 – Gráficos de concentração de Glicose formada no processo de hidrólise em função do tempo de reação para diferentes temperaturas (135°C, 150°C, 175°C e 200°C) e seus respectivos testes de coeficiente de correlação.



Fonte: Adaptado de Lenihan et al. (2010)

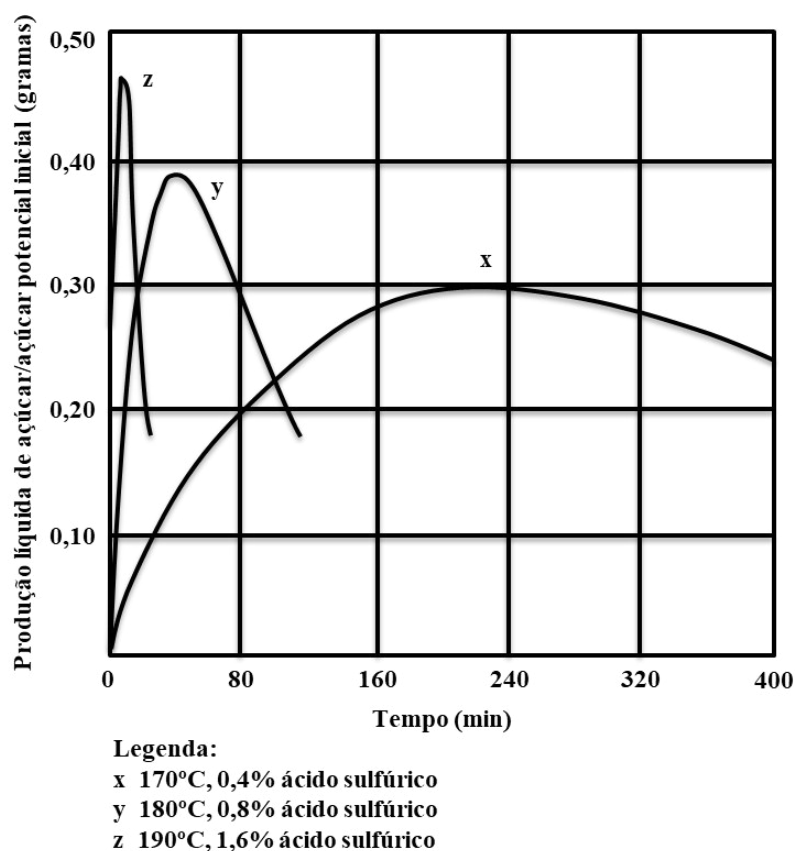
Tendo em vista os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) atingidos, os dados experimentais foram de significativa precisão e, por meio das curvas obtidas dos dados experimentais, é possível observar que com a elevação da temperatura, a maior concentração do produto desejado (glicose) é alcançada com menor período. Portanto, se a reação for conduzida em temperatura muito elevada, não é possível controlar o tempo de reação, por ser muito curto, e, dessa forma, incapacita alcançar o maior rendimento possível do processo. Porém, se a reação for conduzida em temperatura muito reduzida, o processo torna-se demasiado longo, inviabilizando o processo de tratamento.

Comparando os trabalhos de Saeman (1945) e Lenihan et al. (2010), pode-se observar que o aumento de concentração do ácido utilizado resulta no aumento da concentração de monômero adquirido, porém a elevação da temperatura de reação não interfere significativamente nessa variação de concentração do produto, porém interfere no tempo de reação para alcançar a máxima concentração do monômero desejado.

O comportamento da hidrólise ácida diluída em relação à hemicelulose ocorre da mesma forma em comparação à celulose. Saeman (1945), no mesmo estudo em que utilizou *Pseudotsuga menziesii* (abeto de Douglas) como matéria inicial, também observou e calculou, por meio das equações demonstradas anteriormente, a curva de açúcar fermentescível obtido da hemicelulose em função do tempo de reação. No gráfico ilustrado pela Figura 11, as curvas foram plotadas com as variáveis de concentração de ácido utilizado em porcentagem (0,4, 0,8 e 1,6) e temperatura de reação (170°C, 180°C e 190°C), sendo assim, utilizando as mesmas condições dos estudos para a celulose demonstrados anteriormente.



Figura 10 – Gráfico de produção de açúcar pentose em função do tempo de reação nas variáveis de temperatura e concentração de ácido utilizado no processo de hidrólise.



Fonte: Adaptado de Saeman (1945)

Analizando o comportamento do pré-tratamento da hemicelulose demonstrado nesse estudo pela Figura 11, é possível observar que o aumento da concentração do ácido utilizado influencia diretamente na quantidade de açúcar pentose obtida, e, a elevação da temperatura de reação influencia inversamente no tempo de processo para a maior obtenção do produto desejado. Esse comportamento pode ser equiparado ao tratamento da celulose demonstrado nos estudos anteriores.

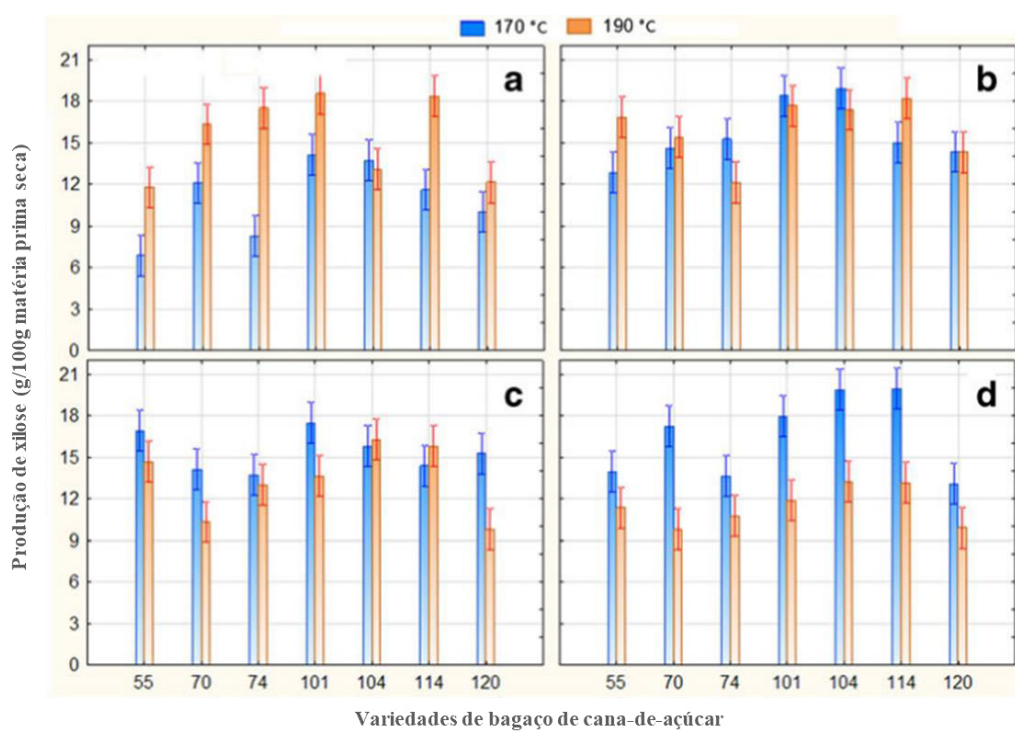
Apesar de todos os resultados demonstrados até agora terem como matéria prima outros tipos de materiais lignocelulósicos, o tratamento do bagaço de cana-de-açúcar apresenta o mesmo comportamento, conforme estudo que será apresentado a seguir.

Benjamin, Cheng e Görgens (2014) observaram os efeitos da temperatura, concentração de ácido e tempo de reação no processo de pré-tratamento por hidrólise ácida diluída para a produção de açúcares fermentescíveis. Em seus experimentos, foram utilizadas amostras de sete variedades de bagaço de cana-de-açúcar, seis variedades

fornecidas pelo Instituto de Pesquisa de Cana-de-Açúcar da África do Sul (SASRI) e uma variedade de bagaço industrial fornecida pela usina de açúcar TSB, localizada em Malelane, África do Sul. A reação foi conduzida em um pequeno reator tubular de batelada, utilizando 1,5 gramas de bagaço seco e 30 ml de solução de ácido sulfúrico diluído.

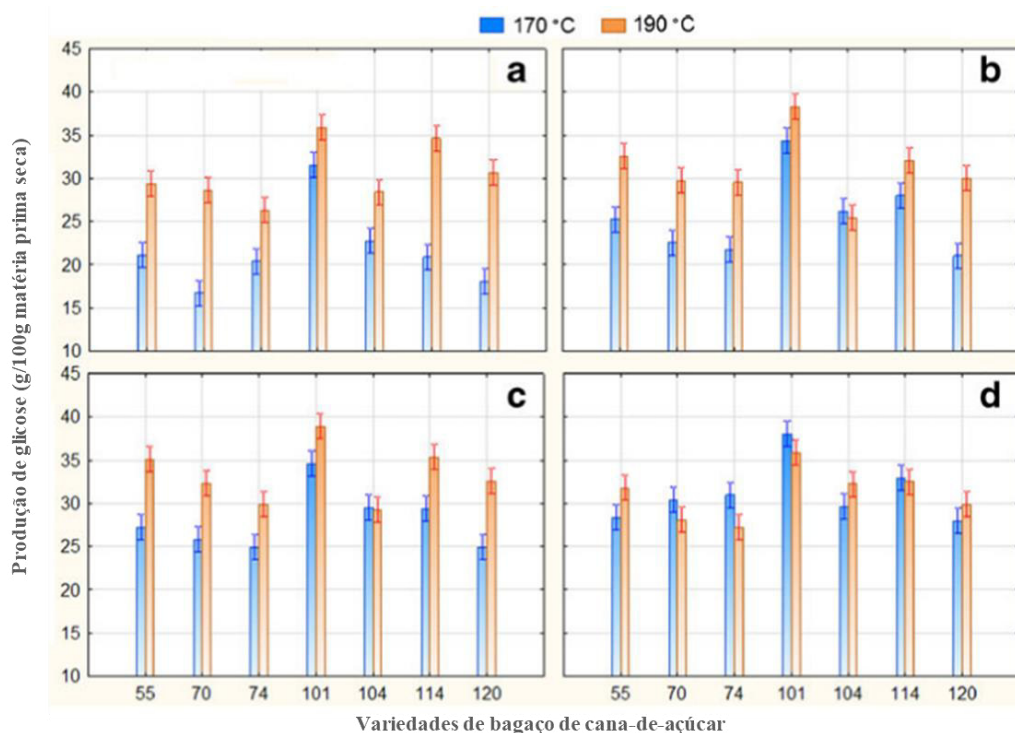
Um dos resultados obtidos nesse estudo pode ser analisado pelas Figuras 12 e 13, com intervalo de confiança de 95%.

Figura 11 – Gráficos de produção de xilose para diferentes amostras de cana-de-açúcar utilizando as variantes de temperatura, 170°C e 190°C para todas as condições, e de concentração de ácido sulfúrico utilizado (p/p) e tempo de reação nas seguintes condições: a) 0,45% por 5 min; b) 0,85% por 5 min; c) 0,45% por 15 min; d) 0,85% por 15 min.



Fonte: Adaptado de Benjamin, Cheng e Görgens (2014)

Figura 12 – Gráficos de produção de glicose obtida após hidrólise enzimática para diferentes amostras de bagaço de cana-de-açúcar hidrolisado, por hidrólise ácida diluída, utilizando as variantes de temperatura, 170°C e 190°C para todas as condições, e de concentração de ácido sulfúrico utilizado (p/p) e tempo de reação nas seguintes condições: a) 0,45% por 5 min; b) 0,85% por 5 min; c) 0,45% por 15 min; d) 0,85% por 15 min.



Fonte: Adaptado de Benjamin, Cheng e Görgens (2014)

Pela análise da Figura 12, é possível perceber que, nas reações conduzidas a 170°C, houve um aumento na formação de xilose quando ministradas por um período maior. Já para as reações conduzidas a 190°C, houve uma redução na formação de xilose com o maior tempo de processo. Isso ocorre pois, a 170°C, o tempo é mais longo para atingir o maior rendimento de xilose e, com o aumento do tempo de reação, haverá maior formação do produto. Entretanto, a 190°C, o tempo para atingir o maior rendimento de xilose é mais curto e, portanto, após ultrapassar esse período, o produto é degradado, reduzindo consequentemente o seu rendimento.

Em um estudo com espiga de milho, Cai et al. (2012) concluiu que, para a produção de xilose, as condições de reação deveriam ser mais amenas em relação à produção de glicose. Por esse motivo, outras etapas de pré-tratamento do material lignocelulósico são adotados para a produção do açúcar hexose, como por exemplo a hidrólise enzimática. Com essa informação, explica-se os gráficos demonstrados pela Figura 13, de reações de hidrólise ácida ministradas nas mesmas condições de pesquisa da produção de xilose da

Figura 12 anterior. No estudo, para ambas as temperaturas analisadas, não é possível afirmar que o rendimento máximo foi alcançado, visto que a concentração de glicose produzida não reduz. Isso é, as condições devem ser mais severas para alcançar o rendimento máximo do produto desejado (glicose), em relação às condições de reação para a produção de xilose.

## 5 CONCLUSÃO

Os materiais lignocelulósicos são encontrados em abundância no mundo inteiro e têm sido muito estudados devido à presença de polímeros de açúcares fermentescíveis, ao qual podem ser utilizados para a geração de produtos químicos e biocombustíveis de segunda geração, como o etanol. Entretanto, a lignina também está presente na fibra, dificultando o acesso ao açúcar desejado. Sendo assim, esses materiais são pré-tratados de modo a otimizar a rentabilidade dos monômeros obtidos.

O pré-tratamento estudado nesse projeto foi por hidrólise ácida diluída, por ser altamente utilizada devido ao baixo custo de processo em relação a outros tipos de tratamento, além de possuir elevada formação de açúcares pentoses solúveis e tornar o material poroso para etapas posteriores.

A partir dos estudos observados, a reação de hidrólise ácida diluída em materiais lignocelulósicos é considerada de primeira ordem e irreversível, obedecendo o modelo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , sendo A: Polímero, B: Monômero e C: Produto degradado. Nesse processo há diversas variáveis que podem influenciar no comportamento da formação de monômero, como por exemplo a temperatura de reação.

A reação de hidrólise conduzida em elevada temperatura atinge a maior concentração de açúcar desejado (monômero) em menor período e, conseqüentemente, a reação conduzida em temperatura mais amena necessita de mais tempo para alcançar a maior concentração desse produto. Entretanto, a temperatura de reação não tem influência com o aumento ou redução da maior concentração do monômero produzido, apenas com o tempo de processo. Sendo assim, reações conduzidas em temperaturas muito elevadas são mais difíceis de controlar, pois o tempo necessário para obter a maior concentração de açúcar é muito curto.

Para a produção de glicose, as condições do tratamento devem ser mais severas em comparação à obtenção da xilose. Visando não ocorrer a degradação dos açúcares pentose, é indicado que o tratamento seja feito em duas etapas. A primeira fase por hidrólise ácida diluída para a formação de xilose, e a segunda etapa, em maioria, feita por hidrólise enzimática, já que o procedimento anterior tornou o material poroso, facilitando o acesso das enzimas ao açúcar de interesse.

Portanto, diante aos resultados obtidos, conclui-se que a influência da temperatura de reação de hidrólise ácida diluída como pré-tratamento de materiais lignocelulósicos para a produção de etanol de segunda geração é de extrema importância, visto que o

procedimento exige controle e planejamento das condições de reação. Sendo assim, é possível alcançar a temperatura e tempo de reação ideal, com o menor custo de processo, e obter maior rentabilidade do produto desejado.

## REFERÊNCIAS

- ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJO, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J.. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4851–4861, 2010.
- ANTUNES, F. A. F. **Imobilização celular de *Scheffersomyces shehatae* UFMG-HM 52.2 em gel de alginato de cálcio visando a produção de etanol a partir de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fluidizado**. 2015. 169 f. Tese (Doutorado em ciência) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.
- ANTUNES, F. A. F.; SANTOS, J. C.; CHANDEL, A. K.; CARRIER, D. J.; PERES, G. F. D.; MILESSI, T. S. S.; DA SILVA, S.S. Repeated batches as a feasible industrial process for hemicellulosic ethanol production from sugarcane bagasse by using immobilized yeast cells. **Cellulose**, v. 26, n. 6, p. 3787–3800, 2019.
- BENJAMIN, Y.; CHENG, H.; GÖRGENS, J. F. Optimization of dilute sulfuric acid pretreatment to maximize combined sugar yield from sugarcane bagasse for ethanol production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 172, n. 2, p. 610–630, 2014.
- BNDES. **Etanol 2G: inovação em biocombustíveis**. Disponível em: <<https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/conhecimento/noticias/noticia/etanol-2g-inovacao-biocombustiveis>>. Acesso em: 29 ago. 2019.
- BONATTO, C.; VENTURIN, B.; MAYER, D. A.; BAZOTI, S. F.; DE OLIVEIRA, D.; ALVES JR, S. L.; TREICHEL, H. Experimental data and modelling of 2G ethanol production by *Wickerhamomyces* sp. UFFS-CE-3.1.2. **Renewable Energy**, v. 145, p. 2445–2450, 2019.
- CAI, B. Y.; GE, J. P.; LING, H. Z.; CHENG, K. K.; PING, W. X. Statistical optimization of dilute sulfuric acid pretreatment of corncob for xylose recovery and ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 36, p. 250–257, 2012.
- CAMARGO, D.; SYDNEY, E. B; LEONEL, L. V.; PINTRO, T. C.; SENE, L. Dilute Acid Hydrolysis of Sweet Sorghum Bagasse and Fermentability of the Hemicellulosic Hydrolysate. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 143–156, 2019.
- CANILHA, L.; CHANDEL, A. J.; MILESSI, T. S. S.; ANTUNES, F. A. F.; FREITAS, W. L. C; FELIPE, M. G. A.; DA SILVA; S. S. Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: An overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 2012, p. 1–15, 2012.
- CARPIO, L. G. T.; SOUZA, F. S. Competition between Second-Generation Ethanol and Bioelectricity using the Residual Biomass of Sugarcane: Effects of Uncertainty on the Production Mix. **Molecules**, v. 24, n. 2, p. 1-15, 2019.
- CHANDEL, A. K.; ANTUNES, F. A. F.; ARRUDA, P. V.; MILESSI, T. S. S.; DA SILVA, S. S.; FELIPE, M. G. A. Dilute Acid Hydrolysis of Agro-Residues for the Depolymerization of Hemicellulose: State-of-the-Art. In: DA SILVA, S. S.; CHANDEL,

A. K. (Ed.). **D-Xylitol: Fermentative Production, Application and Commercialization**. 1. ed. Lorena: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. p. 39–61.

CHANDEL, A. K.; ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; CHUNDAWAT, S. P. S.; PURI, M.; MEIRELES, M. A. A. Comparative analysis of key technologies for cellulosic ethanol production from Brazilian sugarcane bagasse at a commercial scale. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, p. 1–21, 2019.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Cana-de- açúcar: Acompanhamento da safra brasileira 2018/2019**, v. 5, n. 4, p. 75, 2019.

DE GODOY, C. M.; MACHADO, D. L.; COSTA, A. C. da. Batch and fed-batch enzymatic hydrolysis of pretreated sugarcane bagasse – Assays and modeling. **Fuel**, v. 253, p. 392–399, 2019.

DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; CAVALETT, O.; CUNHA, M. P.; JESUS, C. D. F.; ROSSELL, C. E. V.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 152–161, 2012.

DUARTE, H. C. **Hidrólise de bagaço de cana com ácido clorídrico concentrado**. 1989. Universidade Estadual de Campinas, 1989.

EPE. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2027**. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/plano-decenal-de-expansao-de-energia-2027>>. Acesso em: 1 set. 2019.

FAN, L. T.; LEE, Y.; GHARPURAY, M. M. The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis. **Advances in Biochemical Engineering**, v. 23, p. 157–187, 1982.

GARLOCK, R. J.; BALAN, V.; DALE, B. E.; PALLAPOLU, V. R.; LEE, Y. Y.; KIM, Y.; MOSIER, N. S.; LADISCH, M. R.; HOLTZAPPLE, M. T.; FALLS, M.; SIERRA-RAMIREZ, R.; SHI, J.; EBRIK, M. A.; REDMOND, T.; YANG, B.; WYMAN, C. E.; DONOHOE, B. S.; VINZANT, T. B.; ELANDER, R. T.; HAMES, B.; THOMAS, S.; WARNER, R. E. Comparative material balances around pretreatment technologies for the conversion of switchgrass to soluble sugars. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 24, p. 11063–11071, 2011.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002.

GUILHERME, A. A.; DANTAS, P. V. F.; SANTOS, E. S.; FERNANDES, F. A. N.; MACEDO, G. R. Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 23–33, 2015.

HESPELL, R. B.; O'BRYAN, P. J.; MONIRUZZAMAN, M.; BOTHAST, R. J. Hydrolysis by commercial enzyme mixtures of AFEX-treated corn fiber and isolated xylans. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 62, n. 1, p. 87–97, 1997.



KUMAR, N.; SONTALIA, A.; PALI, H. S.; SIDHART. Next-Generation Biofuels - Opportunities and Challenges. In: GUPTA, A. et al. (Ed.). **Innovations in Sustainable Energy and Cleaner Environment. Green Energy and Technology**. Springer, Singapore: Springer Singapore, 2020. p. 171–191.

KUMAR, P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3713–3729, 2009.

LEE, Y. Y.; IYER, P.; TORGET, R. W. Dilute-Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. **Advances in Biochemical Engineering**, v. 65, p. 93–115.

LEENAKUL, W.; TIPPAYAWONG, N. Dilute acid pretreatment of bamboo for fermentable sugar production. **Journal of sustainable energy & Environment**, v. 2010, n. 1, p. 117–120, 2010.

LENIHAN, P.; OROZCO, A.; O'NEILL, E.; AHMAD, M. N. M.; ROONEY, D. W.; MANGWANDI, C.; WALKER, G. M. Kinetic modelling of dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. In: BERNARDES, M. A. S (Ed.). **Biofuel Production - Recent Developments and Prospects**. InTech, 2011, p. 294–308.

LOOW, Y. L.; WU, T. Y.; JAHIM, J. M.; MOHAMMAD, A. W.; TEOH, W. H. Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment. **Cellulose**, v. 23, n. 3, p. 1491–1520, 2016.

MAURYA, D. P.; SINGLA, A.; NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. **3 Biotech**, v. 5, n. 5, p. 597–609, 2015.

MENDES, F. M.; VASCONCELOS, M. H.; DIAS, M. O. S.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F.; SANTOS, J. C.; JESUS, C. D. F.; WATANABE, M. D. B.; JUNQUEIRA, T. L.; BONOMI, A. Alkaline sulfite pretreatment for integrated first and second generation ethanol production: A techno-economic assessment of sugarcane hybrids. **Biomass and Bioenergy**, v. 119, p. 314–321, 2018.

NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B. BRAUN, R. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98–100, p. 49–58, 2002.

PIPO, W. A.; LUENGO, C. A.; ALONSOAMADOR, L.; ALBERTERIS, M.; GARZONE, P.; CORNACCHIA, G. Energy recovery from sugarcane-trash in the light of 2nd generation biofuels. Part 1: Current situation and environmental aspects. **Waste and Biomass Valorization**, v. 2, n. 1, p. 1–16, 2011.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. Campinas: Universidade Estadual, 2010.

RASMUSSEN, H.; SØRENSEN, H. R.; MEYER, A. S. Formation of degradation

compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: Sugar reaction mechanisms. **Carbohydrate Research**, v. 385, p. 45–57, 2014.

RURAL, C. **Raízen já produz etanol de segunda geração no Brasil**. Disponível em: <<https://canalrural.uol.com.br/noticias/raizen-produz-etanol-segunda-geracao-brasil-54127/>>. Acesso em: 1 set. 2019.

SAEMAN, J. F. Kinetics of Wood Saccharification. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 43–52, 1945.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 1, p. 27–32, 2007.

SINGH, J.; SUHAG, M.; DHAKA, A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 624–631, 2015.

SOUZA, N. R. D.; FRACAROLLI, J. A.; JUNQUEIRA, T. L.; CHAGAS, M. F.; CARDOSO, T. F.; WATANABE, M. D. B.; CAVALETT, O.; VENZKE FILHO, S. P.; DALE, B. E.; BONOMI, A.; CORTEZ, L. A. B. Sugarcane ethanol and beef cattle integration in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 448–457, 2019.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 1–11, 2002.