

DOI: <http://dx.doi.org/10.18265/1517-0306a2021id4612>

Influência do tempo de contato, temperatura e concentração de solvente no pré-tratamento alcalino da palha de cana-de-açúcar

Felipe Augusto Santos ^[1], Sharline Florentino de Melo Santos ^[2], Amanda Letícia de Carvalho Cardoso-Simões ^[3], Laís Campos Teixeira de Carvalho-Gonçalves^[4], Carolina Zanini Oliveira ^[5]

[1]felipe1830@gmail.com. [2]sharlinefm@hotmail.com. [3]amanda_leticia03@hotmail.com. [4]laisctcg@gmail.com. [5]carolinazaninioliveira@gmail.com. Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Brasil.

RESUMO

Nos últimos anos, especial atenção vem sendo dada ao reaproveitamento de resíduos gerados nos processos industriais. Vários bioprocessos têm sido desenvolvidos utilizando estes materiais como substratos para a produção de moléculas com alto valor agregado, como etanol celulósico. Para produzi-lo, faz-se necessário realizar uma etapa de hidrólise enzimática, de modo a liberar açúcares fermentáveis presentes nos resíduos. Essa etapa terá um maior rendimento quando um pré-tratamento de biomassa eficiente é realizado. Diante disso, esse estudo teve como objetivo pré-tratar quimicamente a palha de cana-de-açúcar e realizar a caracterização lignocelulósica deste resíduo, antes e após o pré-tratamento. As condições de pré-tratamento utilizadas foram tempo (30, 60 e 90 min), temperatura (30 °C, 75 °C e 120 °C) e concentração do álcali (3%, 4% e 5%). As condições ótimas de pré-tratamento químico encontradas (tempo de 90 min, temperatura de 120 °C e concentração NaOH de 3%) foram estabelecidas a partir de um planejamento fatorial experimental de 23 com três repetições no ponto central. Os resultados de caracterização lignocelulósica obtidos para a palha de cana in natura (29,52% celulose, 27,08% hemicelulose, 19,35% lignina, 3,57% extrativos e 6,09% cinzas) e para a palha de cana pré-tratada (60,19% celulose, 17,97% hemicelulose, 8,49% lignina, 2,87% extrativos e 5,45% cinzas) demonstram que a etapa de pré-tratamento com NaOH foi satisfatória, com uma remoção eficaz de lignina (solubilização de 56,12%). Esses valores demonstram que o NaOH possui potencial para ser utilizado na etapa de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, além de poder ser obtido a um baixo custo.

Palavras-chave: Palha de cana-de-açúcar. Planejamento experimental. Pré-tratamento.

Influence of contact time, temperature and solvent concentration in the alkaline pretreatment of sugarcane straw

ABSTRACT

In recent years, special attention has been given to the reuse of waste generated in industrial processes. Several bioprocesses have been used using these materials as substrates for the production of molecules with high added value, such as cellulosic ethanol. To produce it, it is necessary to carry out an enzymatic hydrolysis step, in order to release fermentable sugars present in the residues. This step will have a higher

yield when an efficient biomass treatment is carried out. Therefore, this study aimed to chemically pretreat sugarcane straw and perform a lignocellulosic characterization of this residue before and after pretreatment. The pretreatment conditions used were time (30, 60 and 90 min), temperature (30 °C, 75 °C and 120 °C) and alkali concentration (3%, 4% and 5%). The optimal conditions of chemical pretreatment found (NaOH concentration of 3%, temperature of 120 °C and time of 90 min) were chosen from an experimental design of 23 with three repetitions at the central point. The results of the lignocellulosic characterization obtained for untreated sugarcane straw (29.52% cellulose, 27.08% hemicellulose, 19.35% lignin, 3.57% extractive and 6.09% ash) and for pretreated sugarcane straw treated (60.19% cellulose, 17.97% hemicellulose, 8.49% lignin, 2.87% extractive and 5.45% ash) demonstrates that a pretreatment step with NaOH was satisfactory, with an effective removal of lignin (56.12% solubilization). These values demonstrated that NaOH has potential to be used in the pretreatment stage of lignocellulosic biomass, in addition to being able to be acquired at a low cost.

Keywords: *Experimental design. Pretreatment. Sugarcane straw*

1 Introdução

A iminente escassez dos combustíveis fósseis derivados do petróleo, juntamente com as preocupações da sociedade com a preservação ambiental são os principais motivos que levaram os governantes a buscarem estratégias para uma maior produção e consumo de combustíveis renováveis e sustentáveis (SANTOS *et al.*, 2012). Dentre as diversas fontes de energias alternativas, pode-se citar o etanol celulósico.

A palha da cana-de-açúcar apresenta grande potencial para geração de calor, eletricidade e produção de etanol celulósico. O aproveitamento da palha deverá ocupar um lugar de destaque como matéria-prima para a produção de etanol combustível. Consequentemente, a não utilização dessa biomassa representa um alto desperdício energético (SANTOS *et al.*, 2012).

Os materiais lignocelulósicos, como a palha de cana-de-açúcar, são constituídos majoritariamente por polímeros (celulose e hemicelulose) e são recobertos por uma macromolécula (lignina), além de outros componentes minoritários (PITARELO, 2013; SANTOS *et al.*, 2012). No entanto, a estrutura da lignina forma uma verdadeira barreira física que dificulta o acesso à celulose. Portanto, a etapa de pré-tratamento é um passo crucial para tornar a celulose passível de ataque enzimático antes da hidrólise enzimática (ZHENG; PAN, ZHANG, 2009). O objetivo do pré-tratamento é remover ou modificar a estrutura da lignina para facilitar o ataque enzimático, evitando a degradação da celulose.

Logo, tornar os rendimentos mais favoráveis a partir de pré-tratamentos e hidrólise enzimática possibilitará um melhor aproveitamento da celulose presente na palha de cana-de-açúcar e em outros resíduos que atualmente são desperdiçados ou utilizados de forma menos nobre (CORTEZ, 2010).

2 Referencial teórico

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido por Índia e Austrália. A produção de cana-de-açúcar no Brasil tem crescido nos últimos anos, atingido na safra de 2010/2020 um total de aproximadamente 642.000.000 toneladas, sendo que 91,86% dessa produção se concentra na região Centro-Sul brasileira. No ano de 2018, a área total plantada no país foi de 10.063.739 hectares, com apenas 9,26% dessa área correspondendo à região Norte-Nordeste (UNICA, 2020).

A liderança do Brasil na área de produção de cana-de-açúcar consolidou-se devido às significativas reduções de custos de produção (CORTEZ, 2010), principalmente após o Programa Nacional do Álcool - Proálcool, decorrentes de ganhos de produtividade e eficiências agrícolas e industriais. Isso tornou o país uma grande referência no panorama internacional, como grande produtor de combustível de fonte renovável (SOUSA, 2014).

A celulose é o polímero existente mais abundante na natureza e tem sido utilizada por muito tempo como fonte de alimento e de energia. Representa aproximadamente 40% de toda a reserva de carbono disponível na biosfera terrestre (CARVALHO, 2011).

As hemiceluloses, também chamadas de poliozes, possuem peso molecular que varia entre 25.000 g/mol e 35.000 g/mol e se diferem da celulose por serem constituídas por cadeias amorfas, cadeias ramificadas e também compostas por diversos monômeros de açúcares e outros compostos (MILÉO, 2011; MARABEZI, 2009). A lignina é a macromolécula mais abundante depois da celulose e representa de 20% a 30% da massa total do material lignocelulósico. Ela possui uma função estrutural na parede celular de plantas superiores, agindo como uma “cola” que confere coesão ao conjunto de células, além de possuir um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos por todo o vegetal (SILVA, 2010; CARVALHO, 2011; AYALA, 2012; LI; PU; RAGAUŠKAS, 2016).

A dificuldade na remoção da lignina é o maior problema para a hidrólise do material lignocelulósico. Por isso, é necessário desenvolver um procedimento de pré-tratamento adequado para a sua remoção parcial ou total, com a preservação máxima da celulose e hemicelulose. Outro fator que dificulta ainda mais o processo é que a lignina não possui uma estrutura definida para cada espécie vegetal, podendo variar muito a composição e o arranjo molecular (MARABEZI, 2009).

Uma das mais importantes prioridades nas áreas de pesquisa e desenvolvimento para a indústria do etanol celulósico é o desenvolvimento de um pré-tratamento eficiente na redução da estrutura rígida e liberação dos polissacarídeos presentes nos materiais lignocelulósicos. O objetivo geral da etapa de pré-tratamento é de quebrar o escudo formado pela lignina e hemicelulose, além de reduzir a estrutura cristalina e o grau de polimerização de celulose. Atualmente o pré-tratamento é visto como uma das etapas de processamento mais caras no âmbito da conversão da biomassa em açúcar fermentável (ZHENG; PAN; ZHANG, 2009; SOUSA, 2014).

Os tipos de pré-tratamento dependem do material utilizado, bem como da finalidade de utilização dos materiais lignocelulósicos. Eles podem ser classificados de diferentes formas, como: pré-tratamentos físicos, químicos, biológicos ou uma combinação destes, no intuito de reduzir a recalcitrância da biomassa lignocelulósica (SAAD, 2010; SANTOS *et al.*, 2012).

Os pré-tratamentos físicos são aqueles caracterizados pela fragmentação do material através de uma ação mecânica, sendo que esta fragmentação não altera sua composição química. Já o pré-tratamento

biológico é aquele no qual o material lignocelulósico é submetido à ação de determinadas enzimas ou microrganismos. Os pré-tratamentos químicos, por sua vez, podem ser definidos como técnicas que envolvem agentes químicos, tais como ácidos, bases e solventes orgânicos (AYALA, 2012; NASCIMENTO, 2011). Dentre os pré-tratamentos químicos, destacam-se os ácidos (diluídos ou concentrados) e os alcalinos.

O pré-tratamento realizado com ácido diluído tem o intuito de hidrolisar as hemiceluloses, obtendo-se um hidrolisado contendo açúcares fermentáveis, principalmente pentoses. Este tipo de pré-tratamento utiliza diferentes classes de ácidos, como: sulfúrico, fórmico, nítrico, clorídrico e fosfórico (OLIVEIRA, 2010; AYALA, 2012; LOOW *et al.*, 2016). O pré-tratamento também pode ser conduzido com ácidos concentrados a fim de aumentar a solubilização da fração hemicelulósica. Porém, é necessário ter um cuidado intenso, visto que esses reagentes são tóxicos e podem provocar a corrosão dos equipamentos. O uso de ácidos concentrados também favorece uma maior formação de furfural, hidroximetil furfural e ácido acético (compostos que atuam como inibidores do processo fermentativo para a produção de etanol celulósico) (RABELO, 2007; SILVA, 2009; SOUSA, 2014).

Processos alcalinos também podem ser utilizados para o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos e seu principal efeito consiste na remoção da lignina da biomassa, promovendo maior conversão das fibras de celulose durante a etapa de hidrólise enzimática (PITARELO, 2012). Este tipo de pré-tratamento promove uma intensa deslignificação da biomassa, aumentando a reatividade da fibra. Quando comparado com o pré-tratamento ácido, este utiliza temperaturas e pressões mais moderadas e apresenta baixo custo dos reagentes utilizados, que geralmente são a soda e cal (NASCIMENTO, 2011; PITARELO, 2012; KIM; LEE; KIM, 2016).

O tratamento alcalino também pode ser realizado por agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que geralmente aumenta o rendimento de remoção da lignina (CARVALHEIRO; DUARTE; GÍRIO, 2008). Contudo, um dos problemas associados a esse processo é que, na maioria das vezes, o agente oxidante utilizado não é seletivo e, portanto, podem ocorrer perdas de hemicelulose e celulose, como também a geração de inibidores de fermentação nos hidrolisados (PITARELO, 2012).

A etapa de pré-tratamento deve ser eficiente do ponto de vista químico e energético e, por isso, apresenta um grande potencial para melhorar a eficiência e baixar o custo no processo de pesquisa e desenvolvimento. Necessita-se, ao máximo, preservar a fração de hemiceluloses, evitar a degradação ou perda da celulose e também impedir a formação de compostos secundários que inibem o crescimento dos microrganismos responsáveis pela fermentação (RABELO, 2007; SAAD, 2010).

3 Método da pesquisa

A palha de cana-de-açúcar utilizada nos experimentos foi adquirida na Usina Japungu, localizada no município de Santa Rita-PB, e não necessitou do processo de secagem, apenas de trituração, sendo esta realizada em liquidificador doméstico. O resíduo foi armazenado em recipiente fechado e em temperatura ambiente.

A caracterização lignocelulósica da palha de cana-de-açúcar foi realizada (em triplicata), por meio da metodologia descrita por Morais *et al.*, (2010). Essa caracterização visa determinar o percentual em massa das frações lignocelulósicas, como hemicelulose, celulose e lignina de qualquer material vegetal. A análise dos teores de cinzas e extrativos também foi realizada.

Para a etapa de pré-tratamento químico da palha foram testados hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), seguindo um planejamento fatorial experimental 2³ com três repetições no ponto central, tendo como fatores a temperatura (°C), o tempo (min) e a concentração da solução básica (% m/v). Os níveis (-1, 0, 1) correspondentes a cada fator foram de 30, 60 e 90 min para o tempo, 30 °C, 75 °C e 120 °C para a temperatura e 3%, 4% e 5% para a concentração de reagente.

Para cada experimento, a proporção de palha de cana/solução básica utilizada foi a mesma, sendo 1:20 (m/v). Utilizou-se banho térmico e autoclave para atingir as temperaturas desejadas. Os experimentos foram realizados em béqueres de 125 mL e a mistura foi filtrada em papel de filtro qualitativo para a análise do extrato. Com o extrato obtido, procedeu-se com a análise da variável de resposta.

Como variável de resposta, foi analisado o teor de açúcares redutores (AR) liberados em cada extrato. Seguiu-se o procedimento adaptado de Miller (1959). O meio reacional foi formado por 0,5 mL do extrato previamente obtido e 0,5 mL de solução de ácido 3,5-dinitrosalisílico (DNS), e o mesmo foi incubado por 5 min a 100 °C. A reação enzimática foi interrompida com um banho de gelo e a leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro a 540 nm, após diluição com 4,0 mL de água destilada. O valor da concentração de açúcares redutores foi calculado por meio da Equação 1.

$$A \times R \times (g/L) = abs \times f \times d \quad (1)$$

onde: *abs* é a absorbância da amostra; *f* é o fator de conversão da curva de calibração; *d* é a diluição da amostra (mL/g), se houver.

A partir da comparação dos resultados obtidos das variáveis de resposta para o NaOH e Ca(OH)₂, escolheu-se a solução que promoveu uma maior liberação de açúcares redutores. Utilizou-se a melhor temperatura, tempo e concentração para tratar 200 g de palha de cana-de-açúcar, que foram utilizados na etapa de caracterização lignocelulósica. A palha, depois de ser devidamente pré-tratada, foi filtrada utilizando uma aparelhagem composta por kitassato, funil de porcelana e papel de filtro. O filtrado foi constantemente lavado com água destilada até que o pH do mesmo ficasse próximo ao da água que estava sendo utilizada. Após isso, a palha pré-tratada foi seca em estufa a 60 °C por cerca de 48 horas e armazenada em recipiente fechado e em temperatura ambiente.

4 Resultados da pesquisa

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos e as discussões pertinentes a esse.

4.1 Caracterização lignocelulósica da palha de cana *in natura*

Os resultados obtidos da caracterização lignocelulósica da palha de cana *in natura* estão mostrados na Tabela 1, como média aritmética dos três valores obtidos.

Tabela 1 – Comparação da composição química da palha de cana-de-açúcar in natura

Componentes	Autor (2020)	Oliveira (2010)	Silva (2009)
Celulose	29,52%	39,80%	38,10%
Hemicelulose	27,08%	28,60%	29,20%
Lignina total	19,35%	22,50%	24,20%
Extrativos	3,57%	6,20%	5,90%
Cinzas	6,09%	2,40%	2,40%
Total	85,61%	99,50%	99,80%

Fonte: dados da pesquisa

O percentual de celulose encontrado na palha de cana utilizada foi de 29,52%. Comparando esse valor com os dados obtidos por outros autores, percebe-se que o percentual está próximo da média para esse resíduo. Costa *et al.* (2015) reportaram valores de celulose variando entre 32,4% e 44,4%. Porém, é necessário considerar que a espécie de cana-de-açúcar plantada e também o tipo de colheita realizado influenciam consideravelmente a porcentagem dos componentes presente na planta. Ainda assim, é possível afirmar que o teor de celulose encontrado é considerado alto, tornando a palha de cana uma excelente biomassa para a produção de etanol de segunda geração (PITARELO, 2013).

Em relação ao teor de cinzas, é necessário levar em conta que há diferentes concentrações dependendo da localização da palha de cana utilizada. Uma palha que se encontra mais próxima do solo apresenta uma concentração de cinzas entre 6% e 10% (AYALA, 2012). Enquanto que a palha proveniente da região central da cana apresenta uma concentração de cinzas consideravelmente menor, com valores entre 2% e 3% (SILVA, 2009). Isso mostra que a quantidade de cinzas da palha de cana-de-açúcar analisada nesse trabalho condiz com os dados encontrados na literatura.

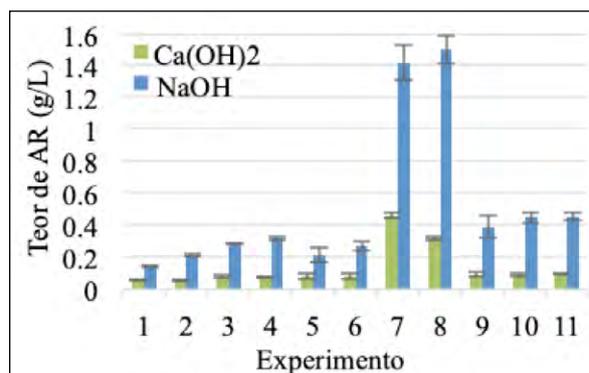
4.2 Pré-tratamento químico da palha de cana

Na Figura 1, observam-se os resultados obtidos para o teor de AR liberados no fim de cada reação.

Analisando a Figura 1, percebe-se que as maiores concentrações de AR ocorreram nas amostras de números 7 e 8, com 90 min de reação, 120 °C de temperatura e concentrações de NaOH iguais a 3% e 5%, respectivamente. Nessas amostras, a

concentração de AR obtida foi de, aproximadamente, 1,50 g/L.

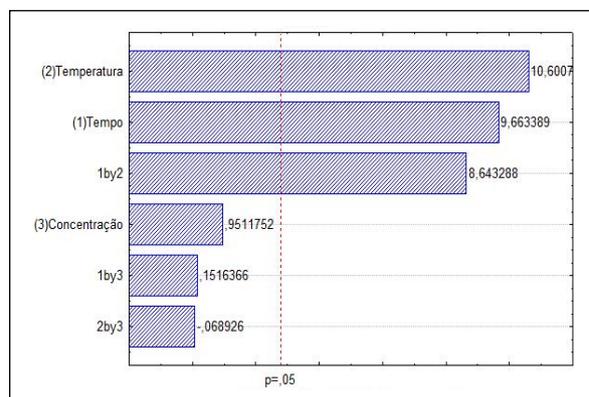
Figura 1 – Análise do teor de AR para planejamento experimental realizado com Ca(OH)₂ e NaOH.



Fonte: dados da pesquisa

A fim de ilustrar os efeitos das variáveis na concentração de açúcares redutores, a análise estatística para o pré-tratamento com NaOH foi realizada através do *software* Statistica, versão 7.0. Uma representação do quão significativa é uma variável independente sobre uma resposta pode ser obtida pelo Gráfico de Pareto na Figura 2. É possível analisar que apenas a temperatura e o tempo são as variáveis estatisticamente significativas para o nível de confiança de 95% e influenciam positivamente a concentração de AR. Ainda é possível observar que a concentração de NaOH não altera de maneira expressiva a concentração de AR.

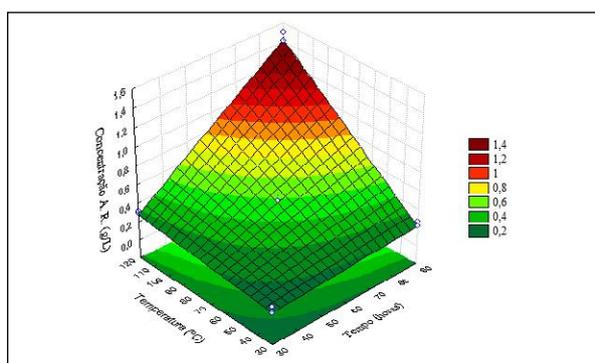
Figura 2 – Gráfico de Pareto dos efeitos principais e de interação das variáveis



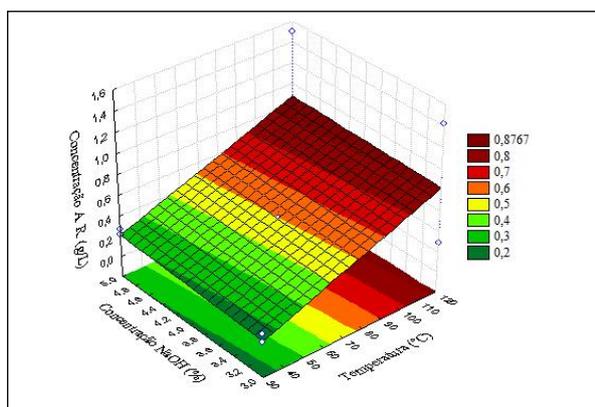
Fonte: dados da pesquisa

Já na Figura 3, são apresentadas as superfícies de resposta (a, b e c), que mostram a otimização das variáveis na forma real, duas a duas, em relação à resposta concentração de AR.

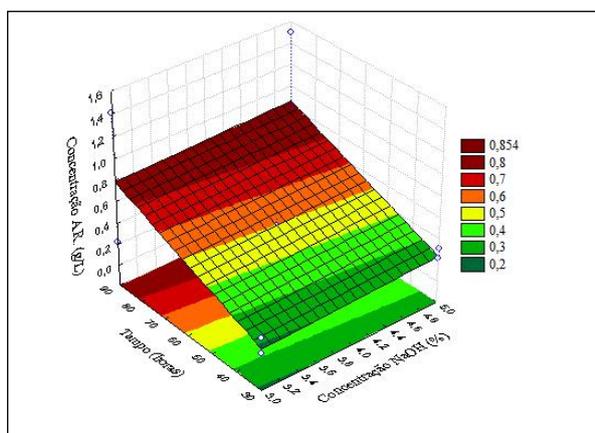
Figura 3 – Superfícies de resposta para a concentração de AR em função do tempo e temperatura (a), da concentração de NaOH e da temperatura (b) e do tempo e da concentração de NaOH (c)



(a)



(b)



(c)

Fonte: dados da pesquisa

A análise das superfícies de resposta da Figura 3 (a, b e c) permite observar que a região com a maior concentração de açúcares redutores (em vermelho escuro) está localizada nos pontos nos quais a temperatura está acima de 100 °C e o tempo de reação acima de 80 min. Logo, uma maior temperatura e um maior tempo de reação irão gerar uma maior concentração de açúcares redutores. Isso já era esperado, pois o aumento nessas variáveis implica elevação na severidade do processo de pré-tratamento (NASCIMENTO, 2011).

Como os valores da concentração de NaOH estão muito próximos, para o processo de pré-tratamento nas condições avaliadas, estas concentrações não apresentaram valores que venham a interferir no processo; logo, é interessante utilizar menores concentrações para redução dos custos. Logo, a condição escolhida para o pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar a ser utilizada na hidrólise enzimática foi: temperatura de 120 °C, tempo de reação de 90 min e concentração de NaOH de 3%.

O pré-tratamento com a condição citada acima foi realizado com 200 g de palha de cana in natura. A reação de pré-tratamento químico apresentou um rendimento em massa de 40,5%, portanto, cerca de 60% dos componentes da palha foram solubilizados e removidos através das lavagens com água destilada que foram realizadas após o pré-tratamento. Nascimento (2011) obteve um rendimento em massa de, aproximadamente, 50%, para o pré-tratamento químico do bagaço de cana com NaOH na proporção de 4%, a 121 °C por 60 min, percentual que pode ser considerado semelhante ao obtido neste trabalho. Isso evidencia que o tempo de reação é uma variável significativa, já que um aumento de 30 min no pré-tratamento realizado neste trabalho promoveu uma perda de 10% a mais no rendimento final.

4.3 Caracterização lignocelulósica da palha de cana pré-tratada

Após a realização do pré-tratamento químico da palha de cana com NaOH 3%, a mesma foi caracterizada para fins de comparação com a palha de cana in natura. A palha foi, novamente, submetida a uma hidrólise ácida com a finalidade de obter os teores de celulose, hemicelulose e lignina insolúvel, além do teor de extrativos e cinzas. Os resultados mostrados na Tabela 2 são apresentados como média aritmética dos valores obtidos.

Tabela 2 – Composição da palha de cana-de-açúcar in natura e pré-tratada com NaOH 3%

Componentes	In natura	Pré-tratada
Celulose	29,52%	60,19%
Hemicelulose	27,08%	17,97%
Lignina total	19,35%	8,49%
Extrativos	3,57%	2,87%
Cinzas	6,09%	5,45%

Fonte: dados da pesquisa

A partir da Tabela 2, percebe-se que o pré-tratamento com NaOH foi capaz de solubilizar 33,64% da hemicelulose e 56,12% da lignina presentes na palha. O satisfatório percentual de solubilização da lignina confirma a eficiência do tratamento alcalino. A título de comparação, Silva (2009) encontrou que, para o pré-tratamento da palha de cana com H_2SO_4 1% por 30 min e NaOH 1% por 60 min, obteve-se uma solubilização de lignina de, aproximadamente, 78%. Ayala (2012) obteve percentuais de solubilização de hemicelulose e lignina de 3,20% e 43,4%, respectivamente, para pré-tratamento da palha de cana realizado com $Ca(OH)_2$ por 100 h e 94 °C. Pratto *et al.* (2015) realizaram um pré-tratamento combinado, hidrotérmico seguido de alcalino (NaOH 4%, 121 °C e 30 min), e puderam solubilizar lignina em mais de 71%. O percentual de cinzas, por sua vez, diminuiu de 8,75% para 8,09%, havendo uma redução de apenas 7,5%. Essa baixa redução está de acordo com os valores obtidos no presente trabalho, no qual o percentual de diminuição foi de 10,5%. Oliveira (2010) também realizou um pré-tratamento combinado (explosão à vapor seguido de alcalino). Essa combinação foi responsável por solubilizar cerca de 80% da hemicelulose e 37% da lignina presente na palha de cana utilizada pelo autor em seus experimentos. Isso vem a provar que a combinação de dois ou mais tipos de pré-tratamento é uma alternativa viável para o aumento da solubilização dos componentes das biomassas lignocelulósicas.

Todas essas comparações confirmam a eficiência do tratamento alcalino, cujo objetivo é a deslignificação da biomassa. A preservação da celulose também deve ser observada (aumento de 103%), uma vez que esta é a matéria-prima necessária para a realização da hidrólise e consequente produção de etanol de segunda geração.

5 Conclusão

Através dos experimentos realizados neste estudo, foi possível verificar que a palha de cana-de-açúcar utilizada continha um valor considerável de celulose (~30%), e que o pré-tratamento químico com NaOH se mostrou eficiente na remoção da lignina, com solubilização de quase 57%. O pré-tratamento também foi responsável por solubilizar cerca de 34% da hemicelulose presente no resíduo.

Em relação às condições de pré-tratamento, verificou-se que a utilização de concentração de NaOH a 3%, temperatura de 120 °C e tempo de contato de 90 min foi a condição em que houve a maior liberação de açúcares redutores. Sendo assim, o NaOH apresentou um maior potencial, comparado ao $Ca(OH)_2$, para ser utilizado em etapas de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.

REFERÊNCIAS

- AYALA, O. L. B. **Avaliação de pré-tratamentos para a hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar considerando a produção de etanol.** 2012. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266816>. Acesso em: 18 fev. 2022.
- CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; GÍRIO, F. M. Hemicelulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 67, p. 849-864, 2008. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.9/791>. Acesso em: 18 fev. 2022.
- CARVALHO, M. L. **Estudo cinético da hidrólise enzimática de celulose de bagaço de cana-de-açúcar.** 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/4075>. Acesso em: 18 fev. 2022.
- CORTEZ, L. A. B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade.** 1. ed. São Paulo: Blucher, 2010.
- COSTA S. M.; AGUIAR, A.; LUZ, S. M.; PESSOA, A.; COSTA, S. A. Sugarcane straw and its cellulose fraction as raw materials for obtainment of Textile fibers and other bioproducts. In: RAMAWAT

- K.; MÉRILLON, J. M. (eds.) **Polysaccharides: bioactivity and biotechnology**, Springer, 2015. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-16298-0_53.
- KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 42-48, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>.
- LI, M.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Current understanding of the correlation of lignin structure with biomass recalcitrance. **Frontiers in Chemistry**, v. 18, 2016. DOI: <https://dx.doi.org/10.3389/fchem.2016.00045>.
- 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, p. 1491-1520, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0936-8>.
- MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço de palha de cana-de-açúcar**. 2009. 158 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-07102009-100309/pt-br.php>. Acesso em: 18 fev. 2022.
- MILÉO, P. C. **Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de mamona (*Ricinus communis* L.)**. 2011. 114 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-24102012-120717/pt-br.php>. Acesso em: 18 fev. 2022.
- MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60147a030>.
- MORAIS, J. P. S.; RORA, M. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/900898/procedimento-para-analise-lignocelulosa>. Acesso em: 18 fev. 2022.
- NASCIMENTO, V. M. **Pré-tratamento alcalino (NaOH) do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros**. 2011. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/4074>. Acesso em: 18 fev. 2022.
- OLIVEIRA, F. M. V. **Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de cana**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-27092012-112400/pt-br.php>. Acesso em: 18 fev. 2022.
- PITARELO, A. P. **Produção de etanol celulósico a partir de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor**. 2013. 162 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/32102>. Acesso em: 18 fev. 2022.
- RABELO, S. C. **Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar**. 2007. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266260>. Acesso em: 18 fev. 2022.
- SAAD, M. B. W. **Avaliação técnica preliminar da produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar**. 2010. 138 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-04102012-113629/pt-br.php>. Acesso em: 18 fev. 2022.
- SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para a produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>.
- SILVA, N. L. C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose**. 2010. 123 f. (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://epqb>.

eq.ufrj.br/download/bioetanol-2a-geracao-de-biomassa-residual.pdf. Acesso em: 18 fev. 2022.

SILVA, V. F. N. **Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico**. 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-22082013-084521/pt-br.php>. Acesso em: 18 fev. 2022.

SOUSA, V. M. Z. **Desenvolvimento de novas metodologias para o pré-tratamento e hidrólise do bagaço de cana para a produção de etanol celulósico**. 2014. 57 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Energia) – Faculdade UnB Gama, Universidade de Brasília, Gama, 2014. Disponível em: <https://fga.unb.br/energia/tcc/2014-1/desenvolvimento-de-novas-metodologias-para-o-pre-tratamento-e-hidrolise-do-bagaco-de-cana-para-a-producao-de-etanol-celulosico>. Acesso em: 18 fev. 2022.

ÚNICA – **UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR**. Disponível em: <https://www.unicadata.com.br/>. Acesso em: 04 jun. 2020.

ZHENG, Y.; PAN, Z.; ZHANG, R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 2, n. 3, p. 51-68, 2009. DOI: <http://doi.org/10.3965/j.issn.1934-6344.2009.03.051-068>.