

Pré-Tratamento Químico e Caracterização do Bagaço da Cana: uma Perspectiva para Produção de Etanol a partir de Resíduos Agroindustriais

Chemical Pre-Treatment and Characterization of Sugarcane Bagasse: A Perspective for Ethanol Production from Agroindustrial Waste

DOI:10.34117/bjdv6n11-273

Recebimento dos originais: 13/10/2020

Aceitação para publicação: 13/11/2020

Regina Maria Mendes Oliveira

Doutora em Química e Professora na Universidade Federal do Maranhão/campus Balsas.

Endereço: Rua José Leão, 484, Centro, Balsas-MA. CEP: 65800-000.

E-mail: reginamendes12@gmail.com

Maria Teresa Assis Soares Nunes

Acadêmica do curso de Ciência e Tecnologia – Universidade Federal do Maranhão/campus Balsas.

Endereço: Rua José Leão, 484, Centro, Balsas-MA. CEP: 65800-000.

E-mail: maria.tasn@hotmail.com

Roger Müller Saraiva De Sousa

Acadêmico do curso de Ciência e Tecnologia – Universidade Federal do Maranhão/campus Balsas.

Endereço: Rua José Leão, 484, Centro, Balsas-MA. CEP: 65800-000.

E-mail: roger-miiller@hotmail.com

RESUMO

A obtenção de etanol de segunda geração a partir de biomassa é uma alternativa energética sustentável, mas ainda há desafios para torná-la econômica e ambientalmente favorável. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi investigar o pré-tratamento químico do bagaço de cana-de-açúcar, visando contribuir com a ciência e a tecnologia para o desenvolvimento de técnicas mais eficientes para minimização e reaproveitamento de resíduos agroindustriais. Para avaliar a eficiência do pré-tratamento do parênquima do bagaço *in natura* da cana-de-açúcar, as amostras foram submetidas aos processos de tratamento básico com hidróxido de sódio a 2%, m/v, e combinado com ácido sulfúrico a 1,5%, v/v, em diferentes tempos de aquecimento, a 121 °C em autoclave. Os produtos obtidos foram analisados com relação à composição química e às bandas espectrais no infravermelho. Foi verificado que nas amostras tratadas somente com base houve significativa remoção de lignina e preservação da hemicelulose, com grau de pureza relevante. Conclui-se que este método pode favorecer as etapas subsequentes de hidrólise e fermentação da biomassa e melhorar o rendimento da produção de etanol.

Palavras-chave: Biomassa, Resíduos agroindustriais, Pré-tratamento, Etanol.

ABSTRACT

Obtaining second generation ethanol from biomass is a sustainable energy alternative, but there are still challenges in making it economically and environmentally favorable. In this sense, the objective of this study was to investigate the chemical pretreatment of sugarcane bagasse, aiming to contribute with science and technology for the development of more efficient techniques for minimizing and reusing agro-industrial waste. To evaluate the efficiency of pre-treatment of the parenchyma of sugarcane bagasse *in natura*, the samples were subjected to the basic treatment processes with sodium hydroxide at 2%, m/v, and combined with sulfuric acid at 1.5%, v/v, at different heating times, at 121 °C in an autoclave. The products obtained were analyzed for chemical composition and spectral bands in the infrared. It was verified that in the samples treated only with base there was significant removal of lignin and preservation of hemicellulose, with a relevant degree of purity. It is concluded that this method can favor the subsequent stages of hydrolysis and fermentation of biomass and improve the yield of ethanol production.

Keywords: Biomass, Agro-industrial waste, pre-treatment, Ethanol.

1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de energia por uma população crescente, com estimativa de 9,7 bilhões de pessoas em 2050 (NAÇÕES UNIDAS, 2017), gera diversas preocupações, incluindo as relacionadas à diminuição da oferta futura de derivados do petróleo e às questões ambientais. Em 2015 o consumo mundial de petróleo foi de 95 milhões de barris/dia, representando um aumento de 2% em comparação ao ano anterior. Dentre os países que mais consumiram petróleo em 2015, o Brasil aparece em quinto lugar, com consumo de aproximadamente 3,2 milhões de barris/dia (ANP, 2016).

Estratégias promissoras como a diversificação da matriz energética mundial e o aumento da contribuição das fontes renováveis como biocombustíveis (provenientes de biomassa), energia solar e eólica, por exemplo, já estão sendo implementadas. Conforme os dados do Ministério de Minas e Energia (MME, 2017), em 2016 a participação das fontes renováveis na matriz energética do Brasil foi de 41,5%, dos quais 17,2% são provenientes de produtos derivados da cana-de-açúcar.

O etanol, um biocombustível produzido através da fermentação de açúcares, tem papel importante na economia brasileira, pois além de ser utilizado como combustível (LEI n° 8.723, 1993 e PORTARIA n° 143, 2007), também é usado na fabricação de tintas, vernizes, solventes etc. (CONAB, 2017). Contudo, dados de importação e exportação de etanol no país na safra 2016/17 mostram que houve um saldo negativo de 17,5 milhões de litros, já que o volume importado foi superior ao exportado (CONAB, 2017). Também, embora tenham sido produzidos 27,76 bilhões de litros de etanol na safra 2017/18, houve uma diminuição de 0,2 % na produção e um aumento de 23,5% nas importações em relação à safra anterior (CONAB, 2018).

A obtenção de etanol de segunda geração (E2G), a partir da biomassa seca, pode aumentar a produção em até cerca de 50% sem precisar aumentar a área plantada (SILVA, 2012), nem competir com a produção de alimentos (ARAUJO, 2017). Uma das maiores fontes de biomassa para fins de obtenção de E2G são os resíduos agroindustriais (DE OLIVEIRA, *et al.*, 2020), que em muitos casos ainda são subutilizados (ROCHA; ALMEIDA; DA CRUZ, 2017). Nas indústrias sucroalcooleiras, a cada tonelada de cana processada são produzidos cerca de 180 kg de resíduos, igualmente divididos em palha e bagaço em base seca (SANTOS *et al.*, 2012), cujo potencial energético é de 2.100 e 2.150 megajoules, respectivamente (MOREIRA, 2000). Uma tonelada de cana possui energia equivalente a cerca de 1,2 barris de petróleo (RIPOLI; MOLINA JR, 1991), em que 1/3 corresponde a energia química armazenada no caldo (açúcares) e 2/3 na biomassa residual. O aproveitamento dos resíduos provenientes de cada hectare de cana processada possibilitaria uma produção de aproximadamente 5.817,95 litros de E2G, que poderiam ser somados aos 7.000 litros produzidos a partir do caldo pelo processo convencional (SANTOS *et al.*, 2012).

A biomassa lignocelulósica é constituída, principalmente, de celulose, hemicelulose e lignina, as quais são fortemente associadas entre si (GONÇALVES *et al.*, 2014). O E2G é proveniente da biomassa seca submetida a várias etapas de processamento, incluindo o pré-tratamento, a hidrólise, a fermentação e a destilação. Entretanto, os incentivos a inovações ocorrem principalmente nas etapas de pré-tratamento e de hidrólise, já que as demais, em geral, seguem os mesmos processos da produção convencional de etanol (SOUZA; BRITO, 2015). O pré-tratamento visa quebrar a estrutura, remover a lignina e ter acesso à celulose e à hemicelulose, as quais podem ser hidrolisadas liberando os açúcares (SOUSA, 2014). O pré-tratamento químico é um dos mais promissores para diferentes materiais e possui alto potencial para aplicação industrial (KUMAR; SHARMA, 2017). Dentre os principais métodos de pré-tratamento químico estão o ácido e o básico. Enquanto o processo ácido hidrolisa as hemiceluloses (MOSIER, 2005), o processo básico proporciona a diminuição da cristalinidade e a ruptura da estrutura da lignina (BALAT; BALAT, 2008). Porém, há vários obstáculos a serem superados como a recalcitrância e rigidez da lignina, a formação de inibidores indesejáveis pós-tratamento, a natureza cristalina e rígida da celulose, etc. (KUMAR; SHARMA, 2017; PEREIRA *et al.*, 2015).

Nesse contexto, pesquisas buscam o desenvolvimento de novos processos de pré-tratamento mais eficientes, já que ainda há necessidade de inovações tecnológicas que possibilitem a minimização dos gastos totais com a obtenção de E2G, de modo a proporcionar preços mais competitivos. Portanto, o objetivo deste estudo foi investigar o pré-tratamento básico do bagaço de cana-de-açúcar e combinado com ácido a diferentes concentrações e tempos de aquecimento, visando contribuir com a ciência e a tecnologia para o desenvolvimento de técnicas mais eficientes para minimização e reaproveitamento de resíduos agroindustriais como o bagaço da cana-de-açúcar.

2 METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA*

Foram coletadas 10 unidades de cana-de-açúcar em março de 2017, em uma propriedade agrícola localizada na cidade de Balsas-MA. As canas foram selecionadas conforme o grau de maturação (constatado de forma visual) e a integridade física dos mesmos (ausência de perfurações e injúrias). Após a colheita, as canas foram trituradas em uma moenda e, o bagaço foi levado para o Laboratório de Química da Universidade Federal do Maranhão/Campus Balsas, para a realização dos estudos. Posteriormente, foi retirado o bagaço da parte interna do colmo da cana, o qual foi dilacerado em tamanhos menores e lavagem com água. Em seguida, foi colocado para secar na bancada por quatro horas e, posteriormente, colocado em estufa a 50 °C para secagem até peso constante. Depois, foi

triturado em liquidificador e peneirado, sendo que a parcela utilizada foi a que passou pela peneira de 40 *mesh* e ficou retida na peneira de 60 *mesh*. Este material foi identificado como BN.

2.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO COMBINADO

Neste trabalho realizaram-se duas etapas de pré-tratamento. Na primeira etapa usou-se solução de hidróxido de sódio (NaOH) com proporção de bagaço de cana e solução de NaOH (1:20 m/v). Na segunda etapa, foram investigadas três concentrações de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (1,0 1,5 e 2,0%) a temperatura de 121 °C e diferentes tempos de aquecimento (30, 60 e 90 min).

2.2.1 Pré-tratamento básico

No primeiro estágio, fez-se o pré-tratamento básico com base na literatura (BARCELOS, 2012), com modificações. Para isso, 5,0 g de amostra de bagaço de cana foram misturadas a 100 mL de solução de NaOH 2% em frascos *Erlenmeyers* de 500 mL. Em seguida, o conjunto foi submetido a tratamento térmico (121 °C por 30 minutos) em autoclave. Depois, fez-se a despressurização do autoclave e, ao atingir a temperatura ambiente, fez-se a filtração. O sólido residual obtido foi lavado com água destilada até que o filtrado chegasse a pH neutro e, posteriormente, foi seco na estufa a 105 °C até massa constante. Repetiu-se tal procedimento até a obtenção de cerca de 50 g de bagaço pré-tratado com NaOH. O bagaço obtido, identificado com BTB, foi devidamente armazenado para caracterização posterior.

2.2.2 Pré-tratamento ácido

As amostras, previamente tratadas com base, foram colocadas em soluções de H₂SO₄ 1,5% (v/v) em autoclave a 121 °C a diferentes tempos de aquecimento (30, 60 e 90 min). A pasta foi filtrada e os sólidos foram lavados com água até que o filtrado atingisse pH neutro. Em seguida, eles foram desidratados no forno a 105 °C e, posteriormente, devidamente armazenados para posterior caracterização e identificados como BTBA's.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

2.3.1 Análise por infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica bastante utilizada em análises química de biomassas, especialmente na identificação de grupos funcionais como álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas e anéis aromático. As medidas de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro BOMEM MICHELSON FT MB-102 do laboratório de Biodiesel da UFMA-Campus Dom Delgado.

2.3.2 Análise do teor de umidade

Inicialmente, pesou-se cerca de 2,0 g da amostra em cadinho e, o conjunto foi colocado em estufa à 105 °C por 2 h. Depois foi colocado em dessecador e, ao atingir a temperatura ambiente, foi pesado. Tal procedimento foi repetido sob as mesmas condições, exceto o tempo em estufa que foi de 1 h, até que o conjunto apresentasse massa constante. A Figura 12 mostra o registro das etapas de aquecimento (em estufa) e esfriamento (dessecador) durante a análise de umidade. O teor de umidade (%U) foi calculado conforme a Equação: $\%U = (M_f / M_i) \times 100$, onde M_i e M_f são as massas inicial e final da amostra, respectivamente.

2.3.3 Análise do teor de holocelulose

Em um *erlemmeyer* de 250 mL contendo 55 mL de água destilada, adicionou-se 1,0 g de bagaço (*in natura* ou tratado), 3,0 mL de hipoclorito de sódio a 20% e 2 mL de ácido acético glacial P.A. O conjunto foi deixado em banho-maria sob agitação constante à 75 °C, por 30 min. Depois, foram adicionados 7 mL de hipoclorito de sódio a 20% e 4 mL de ácido acético e deixado em banho-maria por 30 min, sob agitação constante e à 75 °C. Esse processo foi repetido por mais duas vezes, quando o resíduo se apresentou na coloração branca. Para a determinação do teor de holocelulose, o resíduo sólido foi lavado com 0,5 L de água destilada, em que o pH do eluido se manteve igual ao da água utilizada na lavagem e, em seguida, seco a 105 °C por 6 h, resfriado em dessecador e pesado. O teor de holocelulose (%HO) foi calculado pela Equação: $\%HO = (M_f / M_i) \times 100$.

2.3.4 Análise do teor de α -celulose

Em um *erlemmeyer* de 125 mL adicionou-se 0,5 gramas de holocelulose e 20 mL da solução de hidróxido de potássio (KOH) 5%. O frasco foi vedado e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de vidro sinterizado nº 1, lavado com 50 mL de solução de KOH 5% em seguida, com 100 mL de água destilada. O mesmo procedimento de extração foi repetido utilizando solução de KOH 24%, 50 mL de água destilada, 25 mL de CH₃COOH 10% e 100 mL de água destilada, respectivamente. Depois, o resíduo sólido foi lavado com 50 mL de acetona, seco a 105 °C por 6 horas em estufa, e pesado. O teor de α -celulose corresponde à porcentagem da massa final em relação à massa inicial, considerando o rendimento da holocelulose.

2.3.5 Análise do teor de hemicelulose

O teor de hemicelulose foi determinado como a porcentagem da diferença entre os teores de holocelulose e α -celulose em relação à massa inicial da amostra seca, considerando o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

2.3.6 Análise do teor de lignina Klason insolúvel

À mistura contendo 1 g de amostra e 10 mL de H₂SO₄ 72% (v/v), previamente agitada por 8 min a 45 °C foi adicionado 275 mL de água destilada e autoclavado a 121 °C por 30 min. O sólido foi filtrado, lavado com 1,5 L de água destilada e seco a 105 °C até peso constante (M_k). Depois, 100 mg desse sólido foi colocado na mufla à 800 °C por 2 h e, posteriormente, pesado, para quantificação da massa de cinzas (M_C). O teor de lignina Klason insolúvel (% LK_I) foi calculado em relação à massa inicial da amostra conforme a Equação: $\% \text{LK}_I = [(M_k - M_C) / M_i] \times 100$.

2.3.7 Análise do teor de cinzas

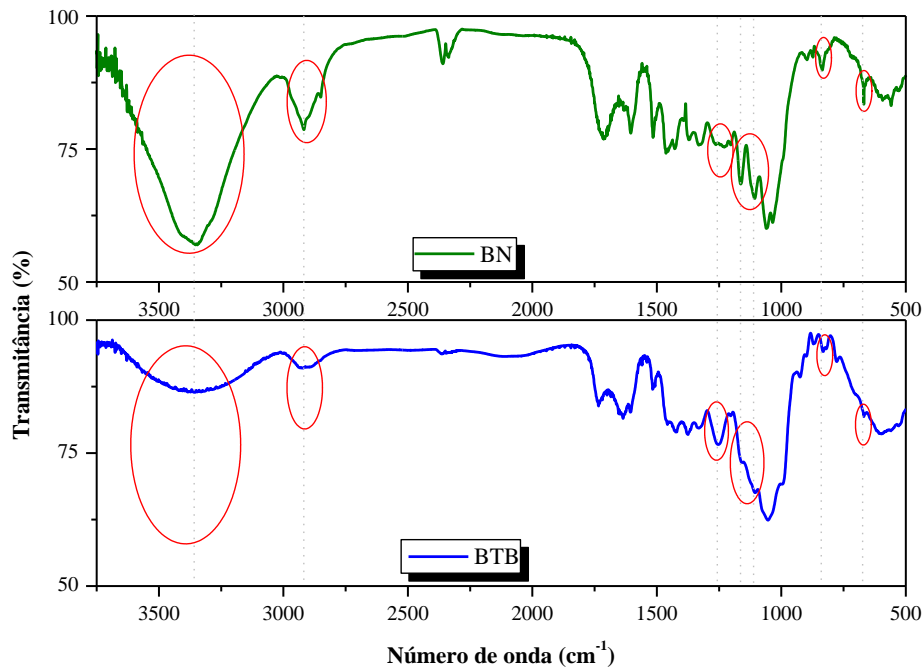
1,0 g da amostra de bagaço (*in natura* ou pré-tratados) foi pesado em cadinho de porcelana e colocado na mufla à 800 °C por 2 h para calcinação. Posteriormente, o conjunto (cadinho e amostra) foi resfriado em dessecador e, ao atingir a temperatura ambiente, foi pesado. O teor de cinzas (%C) foi calculado considerando a massa do resíduo final (M_C) em relação à massa inicial da amostra, pela Equação: $\%C = (M_C / M_i) \times 100$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 ANÁLISE POR INFRAVERMELHO

Em razão da complexidade da estrutura vegetal, as atribuições espectrais referem-se aos principais constituintes da biomassa lignocelulósica (lignina, hemicelulose e celulose), conforme Silverstein *et al.* (2006) e Morengo *et al.* (2013). A Figura 1 mostra os espectros de BN e BTB.

Figura 1 – Espectros vibracionais na região do infravermelho de BN e BTB.



Fonte: Autores (2019)

De acordo com os dados espectroscópicos houve aumento na intensidade de absorção da banda referente ao grupo acetil da estrutura da hemicelulose (acetatos, 1250 cm^{-1}) e redução na intensidade das bandas correspondentes aos grupos funcionais da lignina (C-H de aromáticos, 832 e 675 cm^{-1}) e da celulose e lignina (C-O e O-H em 1170 e 1114 cm^{-1} ; vibração axial do grupo -OH em 3360 cm^{-1}) na amostra de BTB em comparação com o bagaço *in natura* (BN). Isso indica que houve aumento na fração hemicelulósica e diminuição significativa das frações de celulose e lignina em comparação à BN. Além disso, a banda referente à deformação axial dos grupos CH_3 e CH_2 de alcanos, predominantes na celulose e nos extrativos (MARENGO; VERCELHEZE; MALL, 2013), que aparece no espectro de BN em 2900 cm^{-1} , também é observada no espectro de BTB, mas em intensidade bem menor, sendo um indicativo da possível absorção dos extrativos remanescentes que não foram previamente removidos.

3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO IN NATURA

O teor de umidade em BN foi de 9,85%, indicando a eficiência da secagem realizada que, certamente inibe a proliferação de micro-organismos causadores da auto-hidrólise dos componentes, estando adequada para as análises subsequentes. Comparativamente, Morando *et al.* (2014) e Maziero *et al.* (2012) encontraram 9,44 e 10% (m/m), respectivamente, para o bagaço da cana-de-açúcar *in natura*.

A Tabela 1 apresenta a composição percentual da celulose, lignina, hemicelulose e cinzas de BN, bem como um comparativo com dados da literatura.

Tabela 1 – Teores dos componentes de BN e dados da literatura para amostras de bagaço *in natura*.

Componentes	Composição mássica (%)			
	BN	(RODRIGUES, 2016)	(GUILHERME <i>et al.</i> , 2015)	(CANILHA <i>et al.</i> , 2007)
Celulose	33,69	54,36	38,58	46,86
Hemicelulose	46,88	13,52	27,89	27,50
Lignina insolúvel	14,02	-	-	23,66
Lignina total	-	26,14	17,79	26,27
Cinzas	1,27	0,65	8,80	1,61

Fonte: Autores (2019)

Constata-se que há variações nas composições entre os bagaços analisados e, sugere-se que tais discrepâncias estão associadas com as características individuais de cada material, já que o tipo de espécie da cana, as condições de colheita, forma de estocagem e processamento podem alterar a composição dos mesmos. Também foi observado que o teor de cinzas em BN é o dobro que o obtido por Rodrigues (2016) e muito inferior ao encontrado por Guilherme *et al.* (2015). Notou-se também que em BN os teores de celulose e lignina foram inferiores aos encontrados na literatura, enquanto que o teor de hemicelulose foi superior. Tais diferenças podem ser atribuídas ao fato de que BN foi retirado da parte interna do colmo da cana. Assim, o alto percentual de hemicelulose encontrado na composição do bagaço pode ser atribuído ao seu elevado teor presente nas células parênquimas da planta. Também foi verificado que BN possui composição química similar ao encontrado por Gomez *et al.* (2010) para a palha de trigo, a qual apresentou teores de 30, 50 e 15% de celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente.

3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO PRÉ-TRATADO

3.3.1 Pré-tratamento básico

A Tabela 2 apresenta a composição percentual da celulose, lignina e hemicelulose em BTB, bem como um comparativo com dados da literatura.

Tabela 2 – Teores dos componentes de BTB e dados da literatura o bagaço tratado com NaOH.

Componentes	Composição mássica (%)			
	BTB	(RODRIGUES, 2016) ^a	(GUILHERME <i>et al.</i> , 2015) ^b	(MARYANA <i>et al.</i> , 2014) ^c
Celulose	2,91	75,04	47,21	62,16
Hemicelulose	89,86	12,78	29,29	18,62
Lignina insolúvel	2,16	-	-	-
Lignina total	-	14,90	4,31	7,16
Cinzas	0,71	0,22	6,05	-

^{a,b,c} Realizados nas mesmas condições deste trabalho, mas em ^b %NaOH = 4% e em ^c [NaOH] = 1N.

Fonte: Autores (2019)

Os teores de celulose e lignina em BTB são menores que os encontrados em BN, enquanto que o teor de hemicelulose é superior, indicando que houve aumento da fração hemicelulósica em detrimento à remoção e/ou solubilização dos demais componentes com o pré-tratamento. No entanto, observando os dados da literatura, nota-se que a composição mássica da celulose aumenta, enquanto os da hemicelulose e da lignina diminuem em comparação às suas composições no bagaço *in natura* (Tabela 1). A essa diferença atribui-se o fato de que BN foi retirado da parte interna do colmo da cana, em que a celulose presente é majoritariamente amorfa, sendo mais facilmente removida em meio básico. Quanto ao alto teor de hemicelulose encontrado em BTB se deve à alta taxa de remoção dos demais componentes estruturais e à baixa solubilidade da holocelulose em NaOH 2%, tendo em vista que a hemicelulose tipo A apresenta boa solubilidade em meio básico à 5% e a hemicelulose tipo B em meio básico à 24%. Assim, a remoção em cerca de 91% da celulose pode possibilitar o aumento da digestibilidade da hemicelulose, já que a hidrólise concomitante da celulose e hemicelulose em um mesmo ambiente, exige enzimas e bactérias fermentadoras diferentes, as quais possuem condições ótimas de atividade em pHs e temperaturas distintas, além da sensibilidade a inibidores provenientes dos subprodutos de degradação, o que certamente comprometeria o rendimento final do álcool obtido. Com relação ao teor de lignina, conforme os dados de Canilha *et al.* (2007), dos 26,27% de lignina que compõe o bagaço da cana-de-açúcar *in natura*, 90,06% corresponde à lignina insolúvel e somente 9,94% é constituída por lignina solúvel. Após o pré-tratamento básico uma redução de 40,86% foi obtida por Maryana *et al.* (2014), de 75,77% por Guilherme *et al.* (2015) e de 57,00% por Rodrigues (2016), enquanto que neste trabalho a redução no teor de lignina insolúvel em BTB foi de 84,59%. Considera-se este dado interessante para fins posteriores de uso do material em hidrólise enzimática e fermentação alcoólica, já que o teor elevado de lignina presente no meio reacional, em geral, diminui a atividade da enzima ao absorver-se na sua superfície e inibir a ação das leveduras.

3.3.2 Pré-tratamento combinado

A Tabela 3 apresenta a composição percentual da celulose, lignina e hemicelulose dos bagaços tratados de forma combinada (pré-tratamento ácido do bagaço previamente pré-tratado em meio básico).

Tabela 3 – Teores dos componentes de dos BTBA's, obtidos após o tratamento combinado de BN (NaOH 2% + H₂SO₄ 1,5%) à 121 °C em diferentes tempos de aquecimento.

Tempo de aquecimento (min)	Composição mássica dos BTBAs (%)			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Rendimento
30	5,55	80,27	2,03	83,05
60	5,97	78,06	1,13	81,32
90	6,87	77,60	0,51	79,15

Fonte: Autores (2019)

A acidificação das amostras favoreceu a remoção da hemicelulose e da lignina, isto porque a hemicelulose possui estrutura amorfa, sendo susceptível à hidrólise ácida, assim como a lignina, cujas ligações éster e éter com os carboidratos dos componentes lignocelulósicos são rompidas, solubilizando-a. Além disso, o aumento do tempo de aquecimento do pré-tratamento ácido implicou na diminuição do rendimento mássico do bagaço, o que certamente se deve à remoção da lignina e da hemicelulose, conforme é verificado na Tabela 2. Também foi observado um ligeiro aumento no teor da celulose, a qual foi aumentada com o tempo de exposição. Contudo, no pré-tratamento combinado a redução no teor de lignina foi pouco significativa em relação ao básico somente, que apesar de apresentar rendimento mássico de apenas 42% em relação à BN, foi um tratamento mais seletivo para a remoção da lignina e preservação da hemicelulose, a qual contém cerca de 92% de xilose (BOUSSARSAR; ROGÉ; MATHLOUTHI, 2009), e pode ser aproveitada para disponibilização de seus açúcares e posterior fermentação e produção de etanol (MARTIN *et al.*, 2007). Além disso, essa relativa pureza é importante pelo fato de que os compostos fenólicos derivados da lignina presentes no meio reacional poderiam inibir a atividade dos micro-organismos que fermentam os açúcares e produzem o etanol (PALMQVIST; HAHNHÄGERDAL, 2000). Logo, como BN é rico em hemicelulose (Tabela 1), a realização do pré-tratamento ácido desse material não seria vantajosa, visto que os açúcares fermentescíveis provenientes do hidrolisado hemicelulósico estariam solubilizados juntamente com a lignina e seus derivados, de modo que a mistura teria que passar por etapas posteriores de detoxificação para a redução dos compostos inibidores provenientes da lignina (PALMQVIST; HAHNHÄGERDAL, 2000). Isto certamente encarece o processo e eleva o valor do produto final, o etanol lignocelulósico.

Portanto, o pré-tratamento básico do bagaço interno do colmo da cana apresenta-se como mais uma possibilidade de método a ser implementado nas biorrefinarias, pois além de contar com uma

inovação simples, também é considerado mais ameno em comparação com outros métodos de pré-tratamento, especialmente o método do pré-tratamento ácido (KUMAR; SHARMA, 2017).

4 CONCLUSÃO

A análise química do bagaço da parte interna do colmo da cana revelou um considerável teor de hemicelulose, representando cerca de 46,88% da sua composição. Dentre os pré-tratamentos realizados neste trabalho, o básico apresentou significativa remoção de lignina e manteve maior composição de hemicelulose com grau de pureza relevante, o que pode favorecer as etapas subsequentes de hidrólise e fermentação dos açúcares provenientes dessa fração celulósica, levando a um melhor rendimento da produção de etanol. Portanto, o pré-tratamento básico do material interno do colmo da cana realizado neste trabalho apresenta: (i) um método capaz de reduzir o teor de lignina em 84,59% e solubilizar a celulose em 91,36% do bagaço *in natura*; (ii) uma contribuição na investigação científica, mostrando que a partir de uma inovação simples, como a seleção do material com base nas suas características, é possível obter melhores rendimentos na separação dos componentes lignocelulósicos e (iii) um novo direcionamento para o uso racional do bagaço residual pelas biorrefinarias, com possível potencial de maior agregação de valor da biomassa e maiores possibilidades de flexibilização no uso do resíduo.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o auxílio financeiro da FAPEMA (Processo AGRIF-04946/15) e ao laboratório de Química da UFMA/Campus Balsas pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. 2016.

ARAUJO, R. F. Etanol versus bioeletricidade: aplicação dos conceitos de fronteira eficiente de Markowitz para o aproveitamento do bagaço residual do setor sucroenergético. UFRJ/COPPE, p. 5–11, 2017.

BALAT, M.; BALAT, H.; OZ, C. Progress in bioethanol processing. Prog. Energy Combust. Sci., v. 34, n. 5, p. 551–573, 2008.

BARCELOS, C. A., *et al.* The Essentialness of Delignification on Enzymatic Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse Cellulignin for Second Generation Ethanol Production. Waste and Biomass Valorization, v. 3, p. 255-260, 2012.

BOUSSARSAR, H.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Optimization of sugarcane bagasse conversion by hydrothermal treatment for the recovery of xylose. Bioresource technology, v. 100, p. 6537–42, 2009.

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ROCHA, G.J.M.; ALMEIDA E SILVA, J.B.; GIULIETTI, M. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. In: ABQ – RN, 2007, Natal. Anais eletrônicos.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da Safra Brasileira –Cana-de-açúcar. V. 4 - SAFRA 2017/18 N.1 - Primeiro levantamento, ABRIL 2017.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da Safra Brasileira – Cana-de-açúcar. V. 4 - SAFRA 2017/18 N.4 - Quarto levantamento, ABRIL 2018.

DE OLIVEIRA, M.H.R.; SOUSA, A.E.C.; DE OLIVEIRA, R.S.; AGUAS, M.A.; ÁVILA, E.A.S.; DA SILVA, W.R.; PEREIRA, D.R.M.; DO COUTO, C.A. Gestão dos resíduos pós colheita da cana-de-açúcar no cerrado: uso da palhada versus contribuição econômica. Braz. J. of Develop., v. 6, n. 1, p. 3406-3421, 2020.

GOMEZ, S. M. R.; SANTANDER, C. G.; RUBENS, M. F.; ANDRADE, R. R.; COSTA, A. C. Pretreatment of sugar cane bagasse with phosphoric and sulfuric diluted acid for fermentable sugars production by enzymatic hydrolysis. Chemical Engineering Transactions, v. 20, p. 321-326, 2010.

GONÇALVES, F. A.; RUIZ, H. A.; NOGUEIRA, C. C.; SANTOS, E. S.; TEIXEIRA, J. A.; MACEDO, G. R. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies. Fuel, v. 131, p. 66-76, 2014.

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 pre-treated sugar cane bagasse. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 32, n.1, p.23-33, 2015.

KUMAR, A. K.; SHARMA, S. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. Bioresour. Bioprocess., v. 4, 7, 2017.

- LEWIS, N. S.; NOCERA, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 103, p. 15729-15735, 2006.
- MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALL, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. *Química Nova*, v. 36, n.5, p. 680-685. 2013.
- MARTIN, C.; ALMAZÁN, O.; MARCET, M.; JÖNSSON, L. J. A study of three strategies for improving the fermentability of sugarcane bagasse hydrolysates for fuel ethanol production. *Internacional sugar Journal*, Glamorgan, v. 109, n. 1267, p. 33-39, 2007.
- MARYANA, R.; MA'RIFATUN, D.; WHENI, A. I.; SATRIYO, K. W.; RIZAL, W. A. Alkaline pretreatment on sugarcane bagasse for bioethanol production. *Energy Procedia*, v. 47, p. 250–254, 2014.
- MAZIERO, P.; OLIVEIRA NETO, M.; MACHADO, D.; BATISTA, T.; CAVALHEIRO, C. C. S.; NEUMANN, M. G.; CRAIEVICH, A. F.; ROCHA, G. J. M.; POLIKARPOV, I.; GONÇALVES, A. R. Structural features of lignina obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, v. 35, p. 61-69. 2012.
- MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Balanco Energético Nacional (ano base 2016)*. 2017.
- MORANDO, L. E. N.; GÓMEZ, C. X. D.; ZAMORA, L. L.; USCANGA, M. G. A. Statistical optimization of alkaline hydrogen peroxide pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic saccharification with Tween 80 using response surface methodology. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 4, p.15–23, 2014.
- MOREIRA, J. R. Sugarcane for energy- recent results and progress in Brazil. *Energy for Sustainable Development*, v. 4, n.3, p. 43-54, 2000.
- MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. R. Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresour. Technol.*, v. 96, p. 673-686, 2005.
- PALMQVIST, E.; HAHNHÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates - Inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresour. Technol.*, v. 74, p. 25-33, 2000.
- PEREIRA, S. C.; MAEHARA L.; MACHADO C. M. M.; FARINAS, C. S. 2G Ethanol from the whole sugarcane lignocellulosic biomass. *Biotechnology for Biofuels*, v. 8, p.1-16. 2015.
- RIPOLI, T. C.; MOLINA JR., W. F. Cultura canavieira: um desperdício energético. *Maquinaria Agrícola*, n.1, p. 2-3, 1991.
- ROCHA, M. S. R. S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; DA CRUZ, A. J. G. Avaliação do potencial energético de resíduos agroindustriais provenientes de diferentes regiões brasileiras. *Engevista*, v. 19, n.1, p. 217-235, 2017.
- RODRIGUES, P.O. Ações sinérgicas de celulases e hemicelulases fúngicas na hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar após pré-tratamento alcalino. 2016. 77 f. (Dissertação) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

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 produção de etanol. *Quim. Nova*, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SILVA, F. V. Panorama e perspectivas do etanol lignocelulósico. *Revista Liberato*, v. 13, n. 20, p. 01-XX, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J. Espectrometria no Infravermelho. In: *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7^a ed., LTC, 2006.

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. (Dissertação) - Faculdade UnB Gama, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

SOUZA, L. I. L.; BRITO, T. L. S. Perspectivas na produção de etanol lignocelulósico. 2015. 50 f. Trabalho de Conclusão de Cursos (Monografia) - Curso de Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, Balsas, 2015.

UNITED NATIONS. Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais. (2017). Growing at a slower pace, world population is expected to reach 9.7 billion in 2050 and could peak at nearly 11 billion around 2100. Disponível em: < <https://www.un.org/development/desa/en/news/population/world-population-prospects-2019.html> >. Acesso em: 15 mar. 2019.