

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



MOACIR EPIFÂNIO DA SILVA

**ESTUDO DE PRÉ-TRATAMENTO E HIDRÓLISE ÁCIDA DO BAGAÇO DO
PEDÚNCULO DE CAJU PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL HIDRATADO DE
SEGUNDA GERAÇÃO**

**CAMPINA GRANDE - PB
FEVEREIRO/2013**

MOACIR EPIFÂNIO DA SILVA

**ESTUDO DE PRÉ-TRATAMENTO E HIDRÓLISE ÁCIDA DO BAGAÇO DO
PEDÚNCULO DE CAJU PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL HIDRATADO DE
SEGUNDA GERAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Grau de Doutor.

Orientadores: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

CAMPINA GRANDE – PB

FEVEREIRO/2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- S586e Silva, Moacir Epifânio da.
Estudo de pré-tratamento e hidrólise ácida do bagaço do pedúnculo de cajú para a produção de bioetanol hidratado de segunda geração / Moacir Epifânio da Silva. -- Campina Grande, 2013.
105 f.
- Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e Tecnologia, 2013.
- "Orientação: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo, Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves".
- Referências.
1. *Anacardium occidentale* L. 2. Suco e Bagaço de Caju. 3. Hidrólise Ácida. 4. Fermentado. 5. Bioetanol Hidratado. I. Araújo, Gilmar Trindade de. II. Alves, José Jailson Nicácio. III. Título.
- CDU 634.573(043)

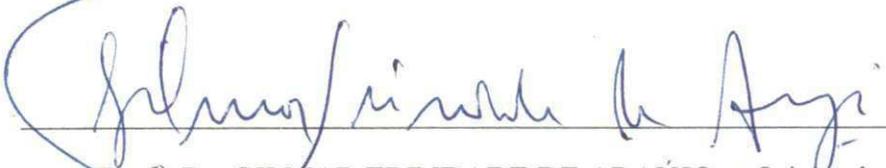
DIGITALIZAÇÃO:

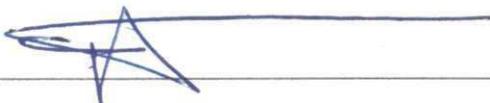
SISTEMOTECA - UFCG

MOACIR EPIFÂNIO DA SILVA

**ESTUDO DE PRÉ-TRATAMENTO E HIDRÓLISE ÁCIDA DO BAGAÇO DO
PEDÚNCULO DE CAJU PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL HIDRATADO DE
SEGUNDA GERAÇÃO**

BANCA EXAMINADORA


Prof.º Dr. GILMAR TRINDADE DE ARAÚJO – Orientador


Prof.º Dr. JOSÉ JAÍLSON NICÁCIO ALVES – Orientador


Prof.ª Dr. LUÍS GONZAGA SALES VASCONCELOS


Prof.º Dr. VIMÁRIO SIMÕES SILVA


Prof.ª Dr.ª JOSIVANDA PALMEIRA G. DE GOUVEIA


Prof. Dr. ALDRE JORGE MORAIS BARROS

CAMPINA GRANDE – PB

FEVEREIRO 2013

“Posso, tudo posso naquele que me fortalece.
Nada e ninguém no mundo vai me fazer desistir.
Quero, tudo quero, sem medo entregar meus projetos.
Deixar-me guiar nos caminhos que Deus desejou para mim e ali estar.

Vou perseguir tudo aquilo que Deus já escolheu pra mim.
Vou persistir, e mesmo nas marcas daquela dor
do que ficou, vou me lembrar.
E realizar o sonho mais lindo que Deus sonhou.
Em meu lugar estar na espera de um novo que vai chegar.
Vou persistir, continuar a esperar e crer.
E mesmo quando a visão se turva e o coração só chora.
Mas na alma, há certeza da vitória.

Eu vou sofrendo, mas seguindo enquanto tantos não entendem.
Vou cantando minha história, profetizando.
Que eu posso, tudo posso... Em Jesus.”

Celina Borges

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, a minha família: esposa e filhos e aos Professores: José Jaílson Nicácio Alves, Gilmar Trindade de Araújo, Ana Paula, Luís, Romildo, Elita e Mário Eduardo que, como educadores natos, deixam-se envolver pelo feitiço atraente da missão de educar, de transmitir e estimular os alunos para a descoberta de novos conhecimentos em busca de grandes horizontes.

Aos alunos que fracassam e aos que triunfam na escola, embora em posições diferenciadas constituam a razão da prática docente.

Aos nossos pais vencedores e vencidos por falta de oportunidades.

E aos que estão iniciando sua vida acadêmica, para que cresçam na sua ousadia, garra e fome de querer saber e crescer culturalmente.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas vitórias conquistadas, pelas derrotas superadas, pelas amizades criadas, pelos conhecimentos adquiridos e, principalmente, por ter me dado forças para conseguir finalizar este trabalho.

Aos meus pais que me deram a graça de existir, propiciando os caminhos para a vida.

À minha família (esposa e filhos), pela grandeza do seu companheirismo, paciência e compreensão.

À Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo respeito e atenção com que trata os alunos.

Aos Professores Orientadores: Dr. José Jaílson Nicácio Alves, Dr. Gilmar Trindade de Araújo, pela orientação, amizade e compreensão durante a pesquisa.

Aos Professores Maria Elita Duarte Martins e Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata, por permitir a utilização do Laboratório e pelo respeito com os alunos.

Ao Exmo. Sr. Governador do Estado do Ceará: Cid Ferreira Gomes.

A Exma. Sr^a. Secretária de Educação do Estado do Ceará: Maria Izolda Cela de Arruda Coelho

A Diretora da CREDE-19, unidade de Juazeiro do Norte: Antônia Edna Belém Gomes

Ao Diretor da FATEC, Faculdade de Tecnologia do Cariri: Prof. Msc., Raimundo de Sá Barreto.

A Professora da FATEC: Edna Mori, pela contribuição dada para a realização deste trabalho.

RESUMO

Atualmente, o caju (*Anacardium occidentale*, L.) é uma fruta muito cultivada no Brasil, principalmente nos Estados do Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte, Maranhão, Bahia e Paraíba, sendo o Ceará responsável pela maior produção nacional. A cajucultura vem expandindo-se em todo território brasileiro e a região Nordeste é responsável por uma área plantada em torno de 1 milhão de hectares. Assim, a partir do pedúnculo de caju obtém-se a polpa, suco clarificado, cajuína, refrigerante, vinagre, fermentado (vinho), aguardente e álcool hidratado. O fermentado do caju pode ser convertido em álcool hidratado de boa qualidade, podendo ser um produto importante desta cultura. A fermentação foi conduzida em batelada simples por 24 horas entre 28 e 32 °C com leveduras *S.cerevisiae*. Os processos de fermentação foram acompanhados em intervalos de 2 horas, monitorando-se a acidez total, pH, concentrações de açúcar e biomassa e teor alcoólico. Os parâmetros fermentativos avaliados foram eficiência fermentativa (Ef), produtividade (Qp), rendimento em produto em relação ao substrato consumido (Yp/s) e à biomassa (Yx/s) e taxa específica de crescimento celular (μ_x). Os componentes voláteis do fermentado e o álcool de caju (teor alcoólico real, alcoóis superiores, ésteres totais, aldeídos totais e metanol) foram caracterizados por cromatografia gasosa. As análises avaliadas da composição química do bagaço de caju foram teor de celulose (22%), polioses (20%), lignina (38%), extrativos (12%), cinzas (1,0%) e umidade (8,0%). No processo de pré-hidrólise ácida, os resultados de rendimento, teor de lignina e holocelulose variaram de 87 a 52%, de 36 a 29% e de 28 a 34%, respectivamente. Os resultados de rendimento de polpa celulósica do processo de polpação (deslignificação) soda variaram de 42 a 16%. Na cinética de polpação soda, o teor de lignina residual variou de 35 a 8% e a lignina solubilizada atingiu uma extensão de deslignificação de 80% (considerando o bagaço pré-hidrolisado). Para o processo de hidrólise ácida foi executado um planejamento fatorial 2³, as variáveis foram concentração de ácido sulfúrico diluído de 1,0, 1,5 e 2,0%; tempo variando de 10, 15 e 20 min e temperatura variando de 150, 170 e 190 °C, respectivamente. As variáveis de resposta: teores de glicose, xilose, arabinose, furfural, hidroximetilfurfural e ácido acético foram quantificadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Após a escolha do melhor ponto de hidrólise do planejamento fatorial, o processo fermentativo do hidrolisado ocorreu satisfatoriamente.

Palavras-chave: *Anacardium occidentale* L., suco de caju, bagaço de caju, hidrólise ácida, fermentado, bioetanol hidratado

ABSTRACT

Currently, the cashew (*Anacardium occidentale* L.) is a fruit grown in Brazil, mainly in the States of Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte, Maranhão, Bahia and Paraíba, but Ceará is the one responsible for greater domestic production. The cashew crop is expanding throughout Brazilian territory and the Northeast region is responsible for an area that plants around 1 million hectares. This way, from the stalk of cashews we get the pulp, juice clarified, cajuína, soda, vinegar, fermented wine, brandy and hydrated alcohol. The fermented cashew can be converted into hydrated alcohol of good quality, and may be an important product of this culture. The simple batch fermentation was conducted during 24 hours in a temperature between 28 and 32 °C with yeast *S.cerevisiae*. Fermentation processes were followed at intervals of 2 hours, monitoring the total acidity, pH, concentration of biomass and sugar and alcohol content. The fermentation parameters evaluated were fermentative efficiency (Ef), productivity (Qp), product yield in relation to substrate consumed (Yp/s) and biomass (Yx/s) and specific growth rate (μ_x). The volatile components of fermented and the alcohol of cashews (actual alcoholic strength, higher alcohols, esters, aldehydes and methanol) were characterized by gaseous chromatography. The analysis evaluated of the chemical composition of cashew bagasse were cellulose content (22%), polysaccharides (20%), lignin (38%), extractives (12%), ashes (1.0%) and moisture (8.0%). In pre-hydrolysis acid process, the results of yield, lignin and holocellulose ranged from 87 to 52%, from 36 to 29% and from 28 to 34%, respectively. The results of cellulosic pulp yield of the pulping process (delignification) sodas ranged from 42 to 16%. In soda pulping kinetics, the residual lignin content ranged from 35 to 8% and the dissolved lignin reached an extension of delignification of 80% (considering pre-hydrolysed bagasse). For the acid hydrolysis process has run 2³ factorial planning, the variables of dilute sulphuric acid concentration were of 1.0, 1.5 and 2.0%; of time ranging from 10, 15 and 20 min and temperature ranging from 150, 170 and 190°C, respectively. The response variables: levels of glucose, xylose, arabinose, furfural, HMF and acetic acid were quantified by high performance liquid chromatography (HPLC). After choosing the best point of hydrolysis of factorial planning, the fermentation process of hydrolyzed occurred satisfactorily.

Keywords: *Anacardium occidentale*, L., cashew juice, cashew bagasse, acid hydrolysis, fermentation, hydrated bioethanol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: O cajueiro comum	19
Figura 2: Curvas obtidas de uma fermentação alcoólica em função do tempo	28
Figura 3: Estrutura da celulose constituída de unidades de celobiose	32
Figura 4: Açúcares que compõem a hemicelulose (polioses)	33
Figura 5: Modelo estrutural da lignina	34
Figura 6: Gráfico modelo de uma cinética de um processo de deslignificação	43
Figura 7: Fluxograma de rotas tecnológicas para a produção de etanol	49
Figura 8: Bagaço de caju <i>in natura</i> úmido e seco	50
Figura 9: Determinação da holocelulose do bagaço de caju	53
Figura 10: Secagem celulose bagaço de caju	54
Figura 11: Filtração e lavagem do pré-hidrolisado	55
Figura 12: Variação de cores do licor negro de polpação durante a lavagem	56
Figura 13: Reatores usados nos processos de hidrólise ácida	59
Figura 14: Fluxograma da metodologia de hidrólise ácida	63
Figura 15: Variação do teor de lignina residual em função do tempo de polpação soda para obagaço de caju	70
Figura 16: Extensão da deslignificação em função do tempo de polpação	71
Figura 17: Comportamento cinético de pseudoprimeira ordem da concentração de lignina residual em função do tempo de polpação	72
Figura 18: Energia de ativação de Arrhenius para as fases principal e residual no processo de polpação do bagaço de caju	73
Figura 19: Gráfico de Pareto dos efeitos estimados das variáveis tempo, temperatura e concentração de H_2SO_4 sobre a concentração de glicose	76
Figura 20: Gráfico de Pareto dos efeitos estimados das variáveis temperatura, tempo e concentração de H_2SO_4 sobre a concentração de HMF no licor	77
Figura 21: Evolução das curvas do processo fermentativo	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição físico-química do pedúnculo do caju comum	21
Tabela 2: Composição química de alguns materiais lignocelulósicos	31
Tabela 3: Principais métodos de pré-tratamento das biomassas lignocelulósicas para a produção de etanol	38
Tabela 4: Valores das variáveis independentes e seus respectivos níveis codificados e reais	58
Tabela 5: Matriz do planejamento fatorial 2^3 para a hidrólise ácida do bagaço de caju	58
Tabela 6: Comparação da composição química do bagaço de caju deste trabalho x literatura, (B.U.)	64
Tabela 7: Rendimento de pré-hidrólise do bagaço de caju com H_3PO_4 a temperatura de $100^\circ C$: polpa residual (PR), teor de lignina Klason (LK) e holocelulose removida (HR)	67
Tabela 8: Rendimento de polpacelulósica do processo soda, em função da temperatura e do tempo de cozimento de bagaço de caju seco pré-hidrolisado.	69
Tabela 9: Constantes de velocidade do processo de deslignificação soda para o bagaço de caju.	73
Tabela 10: Valores das concentrações de glicose e HMF, do hidrolisado do bagaço de caju, analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	75
Tabela 11: ANOVA: Análise dos efeitos principais e de interações do planejamento fatorial composto central, utilizando o erro puro para glicose produzida.	76
Tabela 12: ANOVA: Análise dos efeitos principais e de interações do planejamento fatorial composto central, utilizando o erro puro para o hidróximetilfurfural (HMF) produzido.	77
Tabela 13: Concentração inicial e final pós-hidrólise do bagaço de caju seco	78
Tabela 14: Resultados do monitoramento da fermentação do hidrolisado concentrado	79
Tabela 15: Parâmetros cinéticos da fermentação do hidrolisado de bagaço de caju comparado com fermentado de diversas biomassas da literatura	81

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVOS	16
1.1.1. Objetivo geral	16
1.1.2. Objetivos específicos	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Biocombustíveis e energia	18
2.2. O cajueiro (<i>Anacardium occidentale</i> , L.)	18
2.2.1. O pedúnculo de caju	20
2.2.2. Composição físico-química do pedúnculo do caju	21
2.3. Fermentação alcoólica	21
2.3.1. Açúcares fermentescíveis	22
2.3.2. Leveduras da fermentação alcoólica	22
2.4. Bioquímica da fermentação alcoólica	23
2.4.1. Compostos secundários da fermentação	24
2.5. Processos utilizados na fermentação alcoólica	25
2.6. Fatores que influenciam na fermentação alcoólica	25
2.6.1. Potencial Hidrogeniônico (pH)	25
2.6.2. Temperatura	25
2.6.3. Substrato	26
2.6.4. Inóculo	26
2.7. Cinética da fermentação alcoólica	26
2.7.1. Rendimento teórico da fermentação	29
2.7.2. Monitoramento da fermentação alcoólica	29
2.8. Destilados alcoólicos	30
2.9. Hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos	30
2.9.1. Biomassa lignocelulósica	30
2.10. Composição química dos materiais lignocelulósicos	31
2.10.1. Celulose	32
2.10.2. Hemiceluloses	32
2.10.3. Lignina	34
2.10.4. Extrativo	35
2.10.5. Cinzas	35
2.11. Bagaço do pedúnculo de caju	35
2.12. Produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósico	36
2.13. Pré-tratamento de materiais lignocelulósicos	37
2.13.1. Pré-tratamentos químicos	39
2.13.2. Pré-tratamento com ácido	39
2.13.3. Pré-tratamento com ácido diluído	40
2.13.4. Pré-tratamento com ácido concentrado	40

2.14. Processos de polpação	41
2.14.1. Classificação dos processos químicos de polpação	41
2.15. Cinética de tratamento de biomassa	42
2.15.1. As etapas cinéticas de processos de polpação	42
2.15.2. Aspectos cinéticos da deslignificação	42
2.16. Hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos	44
2.16.1. Determinação de rendimento de sacarificação de biomassa	45
2.16.2. Concentração do licor hidrolisado	47
2.17. Fermentação do hidrolisado	47
2.17.1. Influência dos inibidores na fermentação do hidrolisado	48
2.17.2. Obtenção do bietanol celulósico	49
3. MATERIAL E MÉTODOS	50
3.1. Material	50
3.2. Métodos	50
3.2.1. Tratamento do bagaço de caju	50
3.3. Caracterização físico-química do bagaço de caju	51
3.3.1. Determinação do teor de água	51
3.3.2. Determinação teor de extrativos	51
3.3.3. Determinação do teor de lignina	52
3.3.4. Determinação do teor de holocelulose	52
3.3.5. Determinação do teor de celulose	53
3.3.6. Determinação do teor de polioses	54
3.3.7. Determinação do teor de cinzas	54
3.4. Pré-tratamento do bagaço de caju	54
3.4.1. Pré-hidrólise ácida do bagaço de caju	55
3.5. Polpação soda (deslignificação)	56
3.6. Análises do resíduo de polpação	57
3.6.1. Determinação do rendimento de polpa celulósica	57
3.6.2. Análise do teor de lignina klason insolúvel	57
3.6.3. Determinação da extensão de deslignificação	57
3.7. Planejamento experimental de hidrólise ácida do bagaço de caju	57
3.8. Hidrólise ácida da celulose do bagaço de caju	58
3.9. Análises físico-químicas do licor hidrolisado da celulose	60
3.9.1. Determinação dos açúcares, furfural e hidroximetilfurfural no hidrolisado	60
3.9.2. Hidrólise ácida do bagaço do ponto ótimo do planejamento fatorial	61
3.10. Fermentação do hidrolisado	61
3.10.1. Determinação do etanol produzido no fermentado	62
3.10.2. Fluxograma de hidrólise ácida para a produção de etanol	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1. Hidrólise ácida do bagaço do pedúnculo de caju	64
4.1.1. Análises físico-químicas do bagaço do pedúnculo de caju	64
4.2. Pré-tratamento do bagaço do pedúnculo de caju	65
4.2.1. Pré-hidrólise com ácido fosfórico diluído	66

4.3. Estudos cinéticos de polpação soda	68
4.3.1. Rendimento de polpa celulósica	68
4.3.2. Cinética de deslignificação soda	70
4.3.3. Tratamento cinético usando ajuste linear	72
4.4. OBTENÇÃO DO HIDROLISADO DO BAGAÇO DE CAJU	74
4.4.1. Determinação dos efeitos das variáveis do planejamento experimental	74
4.4.2. Fermentação alcoólica do hidrolisado	79
4.4.3. Parâmetros cinéticos da fermentação do hidrolisado do bagaço de caju	80
5. CONCLUSÕES	83
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	84
7. REFERÊNCIAS	85
APÊNDICES	92
Apêndice A	93
Apêndice B	98

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a queima de combustíveis fósseis é motivo de grande preocupação mundial devido aos problemas causados pelo excesso de emissões atmosféricas de gás carbônico, gases de enxofre, dentre outros, para o meio ambiente. Por essa razão, a busca pela produção de biocombustíveis oriundos de fontes renováveis é cada vez maior, em especial do bioetanol (etanol celulósico), a partir do aproveitamento da biomassa vegetal que normalmente é usada para geração de energia. Assim, o uso desses biocombustíveis contribui para diminuir o impacto ambiental causado pelo uso indevido ou pelo descarte direto desses materiais no meio ambiente.

O interesse mundial pelo desenvolvimento de biocombustíveis, principalmente do bioetanol, a partir de fontes renováveis aumentou, em meados dessa década, devido aos grandes problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis. Esses materiais podem ser oriundos de produtos naturais (cana-de-açúcar, sucos de frutas, milho, mandioca, cereais, sisal, fibras de caroá, algodão) e de resíduos agroindustriais (bagaço de cana-de-açúcar, as pontas e as palhas da cana; bagaço de frutas e casca de frutas; o sabugo de milho; cascas de cereais, entre outros). Sendo assim, existe a necessidade de pesquisas por novos métodos de obtenção do bioetanol hidratado, possibilitando o aproveitamento desses materiais lignocelulósicos.

O Brasil vem utilizando por muitas décadas o álcool hidratado como combustível ou sob a forma de uma mistura contendo de 22 a 25% de álcool anidro na gasolina, colocando o país em uma posição extremamente favorável internacionalmente, em termos de emissão de CO₂. Atualmente, o Brasil produz 25 bilhões de etanol por ano a partir da cana-de-açúcar.

Dentre essas fontes de biomassa destaca-se o pedúnculo do caju (*Anacardium occidentale*, L.) sendo uma matéria renovável e rica em açúcares presentes na polpa e na celulose do bagaço. Assim, tanto a polpa quanto o bagaço (resíduo) podem ser aproveitados para produção do bioetanol de primeira geração e de segunda geração, respectivamente. A produção do álcool de caju apresenta-se como mais uma fonte alternativa de energia, além de contribuir para diminuição do desperdício desta fruta e do resíduo gerado pela indústria de polpa; portanto, buscando minimizar o grande desperdício do pedúnculo do caju (aproximadamente 85%), o uso dessa biomassa pode ser uma alternativa tecnicamente viável, principalmente para a Região Nordeste, onde a quase totalidade da produção nacional de caju situa-se nos estados do Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte, Maranhão, Bahia e Paraíba.

A produção do etanol desperta de modo crescente a atenção de governos, empresas e pesquisadores, devido às perspectivas de esgotamento e impacto causado ao meio ambiente pelo uso das fontes não renováveis de combustíveis, que comprometem fortemente o equilíbrio ambiental pela emissão de substâncias que impactam o meio ambiente.

Um aumento da produção do bioetanol primário causa uma diminuição das áreas usadas para a produção de alimentos e de outros insumos vegetais, além da grande produção de biomassa residual, que usada ou descartada indevidamente, podem causar danos ao meio ambiente.

O bagaço do caju, biomassa produzida pela indústria de castanha e suco pode ser utilizado como matéria-prima na produção de bebidas alcoólicas (fermentado, aguardente) e vinagre e, potencialmente de álcool hidratado, com excelente padrão de qualidade com o desenvolvimento de tecnologias de hidrólise.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar o uso do resíduo industrial do pedúnculo de caju como fonte de matéria prima vegetal para produção de bioetanol hidratado, por fermentação etanólica da biomassa hidrolisada.

1.1.2. Objetivos específicos

Caracterizar o resíduo industrial do pedúnculo de caju como fonte de matéria prima rica em polissacarídeos hidrolisáveis.

Identificar processos de pré-tratamento como pré-hidrólise ácida e polpação química, viáveis para qualificar o resíduo industrial do pedúnculo de caju como fonte de matéria prima rica em celulose para a produção de etanol de segunda geração.

Avaliar a eficiência de um pré-tratamento por hidrólise ácida, usando um ácido inorgânico moderado e condições bandas de temperatura e tempo de hidrolise.

Verificar a eficiência da deslignificação do resíduo industrial do pedúnculo de caju frente ao processo de polpação soda quanto a extensão da deslignificação e rendimento de polpa.

Determinar os parâmetros cinéticos: constantes de velocidade de deslignificação e as respectivas energias de ativação para as diversas etapas do processo dentro de um modelo cinético linearizado.

Identificar as condições de temperatura, tempo e concentração ácida que favorecem uma melhor hidrólise da biomassa obtida pelo tratamento do resíduo industrial do pedúnculo de caju.

Analisar a eficiência do processo de hidrólise dentro das condições estabelecidas.

Qualificar e quantificar a eficiência do processo de fermentação etanólica, usando o *Saccharomyces cerevisiae* avaliando o uso potencial do resíduo industrial do pedúnculo de cajupara a produção de bioetanol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Biocombustíveis e energia

O interesse mundial pelo desenvolvimento de biocombustíveis, principalmente do bioetanol, a partir de fontes renováveis de energia, aumentou em meados dessa década em virtude de uma preocupação de maiores problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis. As preocupações referentes ao aumento da demanda energética, especialmente quanto à demanda de combustíveis para o setor de transportes, o acúmulo de CO₂ atmosférico devido à queima dos combustíveis fósseis, a segurança energética nacional aliada ao fim dos combustíveis fósseis e o desenvolvimento da economia rural são os principais motivos para a busca de fontes energéticas sustentáveis e materiais renováveis (ZHANG, 2007).

De acordo com Silva et al. (2010), somente no ano de 2003, emissões equivalente a 27,5 milhões de toneladas de CO₂ foram evitadas devido à substituição da gasolina por etanol. E com o consumo de etanol em carros flex brasileiros, entre março de 2003 e janeiro de 2010, evitou-se a emissão de 83,5 milhões de toneladas de CO₂ na atmosfera.

Com o primeiro choque do petróleo a partir de 1973, o governo brasileiro buscou formas alternativas para reduzir a dependência do país aos combustíveis fósseis e amenizar os efeitos do choque na economia brasileira. Em 1975, lançou o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), tendo por objetivo produzir álcool anidro de cana-de-açúcar, para ser adicionado à gasolina.

Com o segundo choque do petróleo em 1979, o programa foi ampliado, visando nessa fase à produção de álcool hidratado como combustível substituto à gasolina (MICHELLON et al., 2008). As elevadas produções de álcool no Brasil devem-se, sobretudo, às excelentes condições climáticas existentes, que permitem alcançar produtividades elevadas de cana-de-açúcar e de mandioca, matérias-primas mais utilizadas na sua produção.

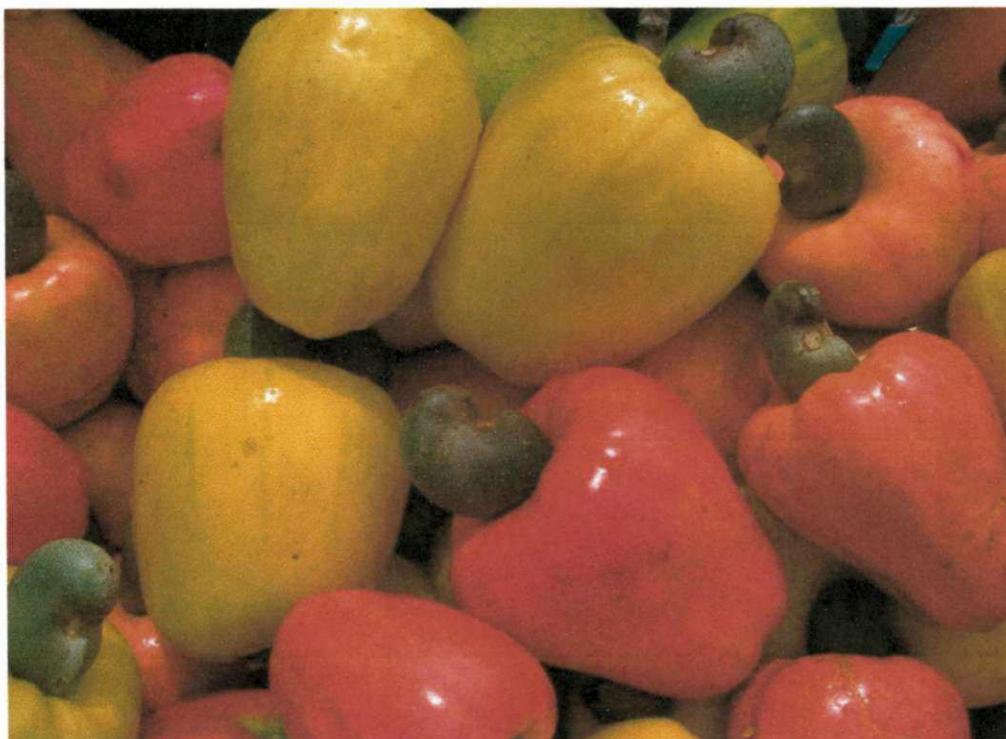
2.2. O cajueiro

O cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.) pertence à família Anacardiácea é uma planta de origem brasileira que já se encontra aqui, no nordeste brasileiro, quando chegaram os primeiros colonizadores portugueses, que daqui espalharam suas sementes por seus domínios na África e na Ásia, se espalhando por outros países, como Moçambique, Índia, Angola e Quênia, desde o século XVI (MACHADO, 2009).

Em relação ao porte planta, o cajueiro é dividido em dois grupos o comum e o anão. O comum é o que apresenta maior porte, também conhecido como cajueiro gigante, é o mais difundido, de altura entre 8 e 15 m e envergadura (medida da expansão da copa) que pode atingir até 20 m. O cajueiro anão é de porte baixo, altura inferior a 4 m, e o diâmetro do caule e envergadura são inferiores ao do tipo comum, inicia o florescimento entre 6 e 18 meses enquanto que o comum tem sua primeira floração entre o terceiro e quinto ano (PINHO, 2009).

O caju é na verdade, um pseudofruto, uma vez que a castanha é o verdadeiro fruto, cuja semente é comestível; o pedúnculo, geralmente é consumido in natura e se desenvolveu de modo diferente e cujas cores variam do amarelo ao vermelho, conforme está mostrado na figura 1.

Figura 1– Caju in natura amarelo e vermelho



De acordo com a Souza Filho et al. (2007), na Região Nordeste brasileira, a cajucultura tem importante expressão sócio-econômica para o país, uma vez que possui cerca de 700 mil hectares de cajueiros, movimentando no campo aproximadamente 280 mil trabalhadores e proporcionando uma produção em torno de 200 mil toneladas de castanha e 2

milhões de toneladas de pedúnculo por ano, sendo 60% proveniente de pequenos produtores, que praticam a cajucultura familiar.

Ressalta-se que, além da diversidade de produtos provenientes do processamento do caju e da potencialidade de seu aproveitamento econômico, a agroindústria do caju que tem, ainda, grande impacto socioeconômico, em virtude do elevado número de empregos gerados nas atividades agrícolas, industriais e comerciais, gerando renda e fixando o homem no campo; assim, a exploração do cajueiro se apresenta como alternativa para melhoria da qualidade de vida do homem do campo, notadamente nas regiões mais pobres do Nordeste brasileiro (MARQUES, 2006; SOUZA FILHO et al., 2007).

2.2.1. O pedúnculo de caju

O pedúnculo de caju é consumido “in natura” e em forma de suco, tanto pelas suas qualidades gustativas quanto pelo seu elevado teor de vitamina C (ácido ascórbico), sendo superado apenas pela acerola e mais recentemente pelo “Camu-Camu”, fruto da região Amazônica (UCHÔA, 2007). O pseudofruto, por ser rico em açúcares constitui-se em um produto favorável a fermentação (GARRUTI, 2003). É rico ainda em minerais como cálcio, ferro e fósforo, além de compostos fenólicos principalmente taninos, carotenoides e antocianinas, pigmentos naturais responsáveis por sua coloração característica, amarelo ou vermelho presentes principalmente na película (PINHO, 2009).

O aroma adstringente do pedúnculo é decorrente da presença de taninos, que pode ser um fator limitante na aceitação do fruto, este constituinte, entre outros, contribui para atividade antioxidante, capaz de prevenir doenças cardiovasculares e câncer, abrindo perspectivas para um melhor aproveitamento dos resíduos resultantes do processamento do pedúnculo (SANTOS, 2000; BROIZINI et al., 2007; PINHO, 2009).

A produção nacional de castanha de caju em 2007 foi de 265.888 toneladas, considerando que o pedúnculo corresponde a 90% do peso total do fruto, neste ano de 2007 produziu-se 2.392.992 toneladas (IBGE, 2007).

A industrialização do caju pode ser dividida nos setores de beneficiamento da castanha e do processamento do pedúnculo. O beneficiamento da castanha visa principalmente à produção da amêndoa da castanha de caju; enquanto que o processamento do pedúnculo tem como principal produto industrial o suco de caju (BARRETO et al., 2007).

O pedúnculo de caju possui um grande potencial de aproveitamento industrial, gerando diversos produtos, quando processados de modo artesanal ou industrialmente,

gerando diversos produtos, tais como, sucos, doces, cajuína, bebidas alcoólicas, sorvetes e outros produtos alimentícios, além de usos medicinais (PINHO, 2009).

Portanto, o etanol hidratado de primeira geração pode ser produzido a partir da fermentação alcoólica do seu suco clarificado e de segunda geração a partir da celulose do bagaço, como mais uma alternativa de energia para o mercado, proporcionando um meio de aproveitamento do pedúnculo, principalmente, por pequenos produtores rurais.

2.2.2. Composição físico-química do pedúnculo do caju

Na composição química do pedúnculo do caju (*Anacardium occidentale*,L.), podem ser destacados sólidos solúveis, ácido ascórbico (vitamina C) e compostos fenólicos os quais permanecem no bagaço (BARRETO et al., 2007). Na tabela 1, a seguir, são apresentadas as características químicas e físico-químicas do pedúnculo de caju comum, se verifica o seu valor nutricional, por seu alto teor de vitamina C, um bom conteúdo de açúcares, sendo ainda uma fonte regular de cálcio e fósforo (SOUZA FILHO et al., 2007).

Tabela 1 - Composição físico-química do pedúnculo do caju comum

Determinações	Valores médios
Açúcares redutores (%)	8,00
Vitamina C (mg/100mL)	261,00
Acidez Total (em ácido cítrico %)	0,35
Sólidos solúveis (^o Brix)	10,70
Tanino (%)	0,35
Cálcio (mg/100g)	14,70
Fósforo (P ₂ O ₅) (mg/100g)	32,55
Umidade (%)	86,33
pH	3,90

Fonte: SOUZA FILHO (2007).

2.3. Fermentação alcoólica

As leveduras de cervejaria e padaria e todos os outros organismos que promovem a fermentação alcoólica, incluindo algumas plantas, fermentam a glicose em etanol e CO₂, de modo que, neste processo, toda massa de glicose está contida nos produtos, não sendo

utilizada outra substância como "matéria-prima". O álcool produzido pelas leveduras é também um meio de defesa contra outros micro-organismos. Por outro lado, levedura não consegue sobreviver em um meio com mais de 25% em álcool (a maioria das cepas naturais interrompe o crescimento em solução de etanol a 12%).

2.3.1. Açúcares fermentescíveis

O principal grupo de compostos com essas características é designado por glicídios. Um dos glicídios termodinamicamente mais estável, que faz parte integrante da maioria dos produtos que consumimos diariamente é a glicose. A glicose e a frutose e outros glicídios com quatro, cinco ou seis átomos de carbono constituem um grupo de compostos açucarados de estrutura química simples, designados por monossacarídeos. A sacarose e a maltose igualmente presentes em muitos produtos açucarados são designadas como dissacarídeos e apresentam uma estrutura química constituída por moléculas de monossacarídeos.

A fermentação alcoólica ocorre em condições anaeróbias e os produtos resultantes do processo são etanol, gás carbônico (CO₂) e água, com liberação de energia (DINIZ, 2008). Em condições aeróbias, como se verifica no catabolismo da respiração, os produtos resultantes dessa degradação são dióxido de carbono e vapor de água. O processo de fermentação alcoólica constitui uma das etapas mais importantes para elaboração de bebidas fermentadas, podendo ser conduzida com várias leveduras. As leveduras realizam a fermentação alcoólica com a finalidade de produzir energia para a realização de suas atividades fisiológicas, para o seu crescimento e reprodução, assim, o etanol produzido é apenas um subproduto da fermentação (LIMA et al., 2004). Os açúcares consumidos pelas leveduras, durante a fermentação, são exclusivamente a glicose e frutose. Nestas condições, o transporte destas hexoses até o interior da célula é feito por meio de sistemas caracterizados por uma alta afinidade por estes monossacarídeos.

2.3.2. Leveduras da fermentação alcoólica

Leveduras são fungos predominantemente unicelulares e se reproduzem por via sexuada e assexuada. Na reprodução assexuada as leveduras se multiplicam por brotamento, processo pelo qual na superfície da célula adulta (célula mãe) desenvolve-se uma pequena saliência (célula-filha) que se transformará numa nova célula (BARNET et al., 1990). A forma diplóide da levedura *Saccharomyces cerevisiae* estável, pode dividir-se

indefinidamente por mitose e gerar células semelhantes. As espécies de leveduras mais usadas em escala industrial na produção de álcool e bebidas alcoólicas são *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces uvarum*, *Pichia pastoris* e outras. Entretanto, a espécie mais importante de levedura alcoólica é a *Saccharomyces cerevisiae*, que entre outras utilizações, é bastante empregada na produção de pães, produtos farmacêuticos, bebidas alcoólicas e etanol, entre outros.

2.4. Bioquímica da fermentação alcoólica

A fermentação alcoólica é um processo anaeróbico que ocorre com a transformação de açúcares, em etanol e CO₂, catalisado por enzimas. Este processo é realizado principalmente por leveduras, a nível citoplasmático, com o objetivo de produzir energia, a qual será empregada na realização de suas atividades fisiológicas, e ainda para o seu crescimento e reprodução, sendo o etanol, apenas, um subproduto desse processo (LIMA et al., 2004; OLIVEIRA, 2006). A fermentação pode ser resumida em três passos dinâmicos, onde o 1º passo representa o transporte do substrato para o interior da célula, o qual ocorre por difusão facilitada, o 2º compreende as reações bioquímicas responsáveis pela transformação do substrato em produto e o 3º e último passo, a excreção do produto para o meio (MARQUES; OLIVEIRA, 2006). As fermentações podem ser realizadas por diversas vias, às quais correspondem igualmente diferentes sequências metabólicas. As vias mais utilizadas são as seguintes: Embden-Meyerhof-Parnas (EMP); Entner-Doudoroff; ciclo das Pentoses, entre outras.

Nos processos de fermentação pela via EMP, a glicólise ou dissolução de açúcares, com formação de duas moléculas de ácido láctico ou lactato por cada molécula de glicose fermentada, é o principal mecanismo de utilização anaeróbia de açúcares. Este processo é realizado em diferentes passos reacionais identificados de acordo com a designação do produto final (Diniz, 2008).

O processo mais comum de degradação da glicose é designado por fermentação homolática e pode ser representado pela seguinte reação química:



O processo de fermentação alcoólica é quase sempre procedido da dissolução dos açúcares (glicólise) e ocorre em diferentes fases. A primeira fase termina após a

transformação da glicose em gliceraldeído-3-fosfato, com consumo de duas moléculas de fosfato da adenosina-tri-fosfato (ATP) e formação da adenosina-di-fosfato.

Na segunda fase ocorrem as reações de oxi-redução, com formação do piruvato ou do lactato e libertação de moléculas de fosfato, que se encontram sob a forma inicial de adenosina-tri-fosfato (ATP). Após a formação do piruvato ocorre uma terceira fase na qual o piruvato é descarboxilado, pela ação da enzima descarboxilase do piruvato em acetaldeído e dióxido de carbono, sendo o acetaldeído reduzido a etanol através de NADH e de iões hidrogénio (H^+), na presença da enzima desidrogenase do álcool etílico.

Nas equações químicas, abaixo, são mostrados os diferentes passos das reações que ocorrem nas diferentes fases do processo e que correspondem às seguintes reações globais:



2.4.1. Compostos secundários da fermentação

Segundo Lurton et al., (1995) durante a fermentação alcoólica, além do etanol, muitos compostos importantes são produzidos, dentre estes encontram-se os álcoois superiores, glicerol, aldeídos, ésteres e acetatos. Denominados de compostos secundários, sua produção é sempre pequena quando comparada com os açúcares convertidos em etanol e gás carbônico.

Um dos álcoois mais importantes, em função do seu papel no aroma e sabor, presentes nas bebidas alcoólicas são os álcoois superiores, também denominados de álcool fúsel (WARD, 1991). O etanol (C_2H_5OH) representa o produto principal da fermentação alcoólica e pode alcançar concentrações extracelulares de 12 até 14% de volume em fermentação normal. A formação de álcoois superiores nos vinhos depende de vários fatores, entre os quais podem ser citados a composição do mosto original (pH, concentração de açúcares, conteúdo de nitrogênio), o tipo de levedura utilizada na fermentação, condições em que ocorre a fermentação como temperatura, o nível de aeração.

Os principais álcoois superiores sintetizados durante a fermentação alcoólica são o 1-propanol ou n-propanol, 2-metil-1-propanol ou isobutanol, 2-metil-1-butanol ou álcool amílico ativo e 3-metil-1-butanol ou álcool isoamílico e o feniletanol (BARNET et al., 1990).

2.5. Processos utilizados na fermentação alcoólica

Os processos fermentativos, são conduzidos por micro-organismos, incluem um conjunto de operações desde o tratamento da matéria-prima, preparação do meio de fermentação, transformação do substrato em produto e caracterização do produto obtido. Esses bioprocessos são muito empregados nas indústrias farmacêuticas, química e de alimentos (OLIVEIRA, 2006). A fermentação alcoólica pode ser realizada através de dois tipos de processos: o descontínuo (batelada), podendo ser simples ou alimentada e o contínuo que utiliza biorreator único ou em série, com ou sem reciclagem de células.

2.6. Fatores que influenciam na fermentação alcoólica

As condições físico-químicas do meio fermentativo (pH, temperatura, concentração de substrato, aeração entre outras, têm grande influência sobre a produção de etanol durante o processo fermentativo.

2.6.1. Potencial hidrogeniônico (pH)

Os microrganismos necessitam que o meio fermentativo tenha um pH ideal (de 4,0 a 5,0), este pode afetar o crescimento celular e a formação do produto. Segundo Ward (1991), Uma faixa de pH entre 3 e 6 na maioria das vezes favorecem o crescimento celular e a atividade fermentativa e na formação de subprodutos como glicerol, cuja produção é favorecida na presença de pH elevados. O pH representa nomeio fermentativo um parâmetro muito importante a se determinar, entretanto deve-se observar que a reprodução da células e atividade fermentativa depende de um conjunto de fatores, pois a todo instante ocorrem modificações e o pH possibilita verificar essas modificações (WARD,1991).

2.6.2. Temperatura

O efeito da temperatura é muito importante no processo fermentativo do álcool, existindo uma faixa ideal para a maioria das leveduras de 25 a 30 °C, podendo atingir até o limite de 32°C. A presença das leveduras em temperaturas maiores que 30 °C provoca uma excessiva degradação das enzimas, desenvolvidas pelas leveduras, resultando em baixos rendimentos alcoólicos. O metabolismo das leveduras libera 11,7 quilocalorias por cada quilograma de substrato consumido. Geralmente, os vinhos brancos, quando produzidos em temperaturas inferiores a 22°C, são beneficiados quanto ao sabor e aroma, ocorrendo um

aumento na velocidade da fermentação, bem como nos níveis de glicerol, acetona, buteno-2,3-diol, acetaldeído, piruvato e 2-cetoglutarato (WARD, 1991).

2.6.3. Substrato

Em relação ao efeito da concentração de açúcar, em concentrações muito baixa em açúcares (menor que $3,0 \text{ g. L}^{-1}$), as leveduras não se desenvolvem e a produtividade decai acentuadamente. Em altas concentrações, (o limite de saturação de açúcares no mosto é atingido quando se chega a 150 g. L^{-1}) o processo fermentativo é perturbado observando-se uma inibição das enzimas no processo e a taxa de conversão, como consequência, é reduzida. Portanto, a adição de sacarose à dorna não deve ser realizada de uma só vez, pois inibe o fermento, favorecendo o surgimento de infecções e atraso da fermentação, podendo ser introduzido de maneira parcelada. Se existir retardamento da fermentação, o procedimento mais adequado consiste em reduzir a quantidade de mosto a cada adição parcelada (RIBEIRO, 2010).

2.6.4. Inóculo

Sabe-se que as altas concentrações de leveduras favorecem fermentações mais rápidas, com maior produtividade e controle contra contaminantes, além de restringir o crescimento do próprio micro-organismo. Assim, elevadas concentrações de leveduras exigem maior energia de manutenção, isto é, maior consumo de substrato para que as células se mantenham vivas (LIMA et al., 2001). Em relação aos parâmetros cinéticos básicos da fermentação alcoólica, a partir do suco de caju, observou-se que nos processos com maior concentração de inóculo o tempo de fermentação foi reduzido (MARQUES, 2006).

2.7. Cinética da fermentação alcoólica

No estudo da cinética das fermentações, um aspecto a ser considerado reside no fato de que as concentrações das enzimas, catalisadores das reações que se processam, não permanecem constantes no decorrer do tempo, o que vem complicar a análise dos problemas envolvidos. Pode acontecer, em alguns casos, uma decomposição relativamente rápida desses catalisadores, como decorrência de condições ambientes pouco favoráveis, particularmente da temperatura. Em muitos outros casos, as concentrações das enzimas aumentam com o tempo,

frequentemente de modo considerável, como consequência da reprodução dos microrganismos responsáveis pelas transformações.

Portanto, é de fundamental importância conhecer o significado prático de como acontece à velocidade das transformações e os fatores que nela influenciam. As transformações em apreço dificilmente podem ser consideradas como reações químicas isoladas e bem definidas. Via de regra, a reação que nos interessa faz parte de um conjunto pouco conhecido de transformações de alta complexidade, desenvolvido pela célula para manter sua atividade vital nas condições em que se encontram (BOZZANI, 2001).

No estudo da cinética das fermentações, alguns pontos devem ser levados em consideração, como:

- As concentrações dos microrganismos ou das enzimas catalisadoras do processo;
- Decomposição relativamente rápida desses catalisadores;
- Temperatura desfavorável;
- Limitações consideráveis das técnicas experimentais das concentrações.

Segundo Bozzani et al. (2001), durante o crescimento exponencial do microrganismo há considerável consumo de substrato, o que deveria acarretar, pela equação de Monod, uma diminuição de μ , o que não se observa na prática. Essa contradição aparente poderá, porém, ser explicada, se levar em consideração que, na fase exponencial, a concentração de substrato (S) deve ser muito superior a K_s , resultando pela equação de Monod, praticamente $\mu = \mu_{máx}$, portanto, $\mu = cte$. Sob as condições fermentativas, a taxa de produção de etanol pode ser avaliada, de acordo com a concentração de açúcar no mosto, podendo ser ajustada pelo modelo cinético de Monod.

$$\mu_x = \mu_{máx} \frac{S}{K+S} \text{Equação 1}$$

onde:

μ_x = velocidade específica máxima de crescimento de microrganismo ($\text{g etanol g}^{-1} \text{ células h}^{-1}$);

$\mu_{máx}$ = velocidade específica máxima ($\text{g etanol g}^{-1} \text{ células h}^{-1}$);

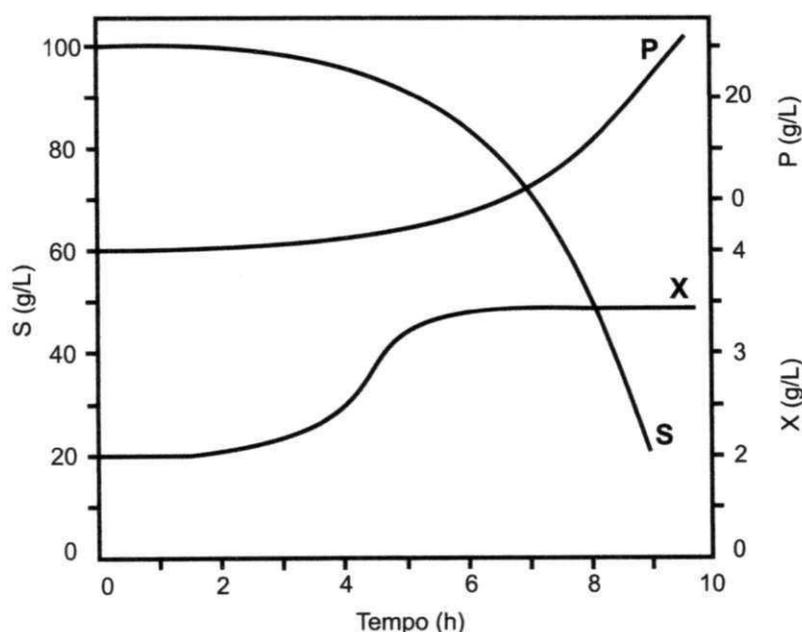
S = concentração de açúcar no substrato (g.L^{-1});

K = constante de saturação (valor 0,2 – 0,4 g.L^{-1}).

O principal objetivo do estudo da cinética de processos fermentativos é o de avaliar quantitativamente a taxa de crescimento celular (X), de consumo de substrato (S) e formação de produtos (P) e outros parâmetros: fator de conversão de substrato em etanol ($Y_{p/s}$), produtividade de etanol experimental (g/L.h^{-1}), rendimento ou eficiência do processo fermentativo (%), também são avaliados a influência de outros fatores como pH, acidez, temperatura, inibidores, etc.

De acordo com Pacheco (2010), na fermentação alcoólica, o rendimento de biomassa diminui com o aumento da concentração de etanol, indicando uma relação entre o rendimento da biomassa e a inibição pelo produto. O etanol começa a ter efeito inibitório na taxa de crescimento celular acima de 15g.L^{-1} . Portanto, a concentração máxima de etanol permitida, acima da qual as células não crescem, foi predita em 112g.L^{-1} . Por outro lado, a inibição das células pelo substrato é menos importante do a inibição pelo etanol. Esses valores experimentais de concentração, quando representados em função do tempo, permitirão os perfis das curvas de ajuste, conforme ilustrado na figura 2.

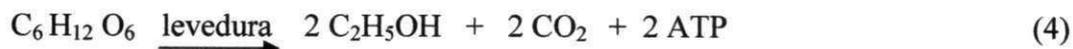
Figura 2 – Curvas obtidas de uma fermentação alcoólica em função do tempo: X , P e S são as concentrações do microrganismo, do produto e do substrato residual, respectivamente.



Esses valores representam parte de um conjunto de dados necessários ao dimensionamento de uma unidade produtiva, entretanto, sem o conhecimento da cinética torna-se inviável a transferência de um experimento de laboratório para a escala industrial.

2.7.1. Rendimento teórico da fermentação

O rendimento teórico máximo é obtido a partir do cálculo estequiométrico de transformação da molécula de glicose a etanol, o fator estequiométrico, conhecido como Rendimento Pasteur, (0,511g etanol/g glicose) é considerado 95%, pois durante a fermentação parte do açúcar (5%) é metabolizado em produtos secundários, como glicerol, álcoois superiores, entre outros (Lima et al., 2002; Oliveira, 2006).



Observa-se que a partir do fator estequiométrico (0,511g de etanol) e da densidade do álcool (0,789g/mL), 1g de glicose é convertido em 0,647 mL de etanol.

2.7.2. Monitoramento da fermentação alcoólica

O monitoramento da fermentação alcoólica para produção de bebidas deve ser feito, verificando-se se as leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) estão reduzindo o Brix, ou seja, transformando os açúcares em álcool. Além disso, ao longo do processo, podem ser observados aspectos da fermentação, tais como visual, formação de aromas, temperatura e tempo de fermentação (RIBEIRO,2002). Assim, é de fundamental importância realizar um estudo cinético do processo fermentativo, controlar bem as principais variáveis, caso contrário, podem ocorrer variações na composição química do suco.

Dentre as variáveis a serem monitorados, devem ser analisados, o teor de fermento na dorna, a viabilidade celular, o teor alcoólico, o pH, o °Brix, a acidez total, a temperatura e a concentração de açúcar redutor total no mosto. As análises dos parâmetros citados devem ser realizadas, no mínimo, seis vezes ao dia, durante 48h de processo no laboratório (RIBEIRO, 2002; OLIVEIRA, 2006).

A fermentação principal inicia-se após 5 a 6 h de processo, formando pouca espuma. Essa fase termina quando as espumas desaparecem. A pós-fermentação é uma fase que dura de 6 a 8 h; devendo durar o mínimo possível para evitar a infecção do vinho. Considerando-se que, em vinhos brancos, é necessário 1,7g de açúcar para se obter 1 °GL (% v/v) e que o teor médio de açúcares do pedúnculo de caju é em torno de 10%, o fermentado de caju terá um teor alcoólico em torno de 6 °GL. Desse modo, para se obter um vinho de mesa com 10,5 °GL, é necessária a adição de açúcar até 18 °Brix (GARRUTI et al., 2003).

A temperatura da fermentação deve permanecer entre 25 e 30°C, para favorecer a extração dos compostos fenólicos, quando necessário é feita a correção do teor de açúcar do mosto com sacarose (chaptalização). A fermentação alcoólica é concluída quando cessa o desprendimento de dióxido de carbono e o teor de açúcar total for inferior a 3,0 g.L⁻¹ (EMBRAPA, 2006). A maioria das leveduras necessita que o meio fermentativo tenha um pH ideal (entre 4,0 e 5,0), também precisa de oxigênio para aumentar sua vida vegetativa na primeira fase de crescimento e da transformação em álcool, na segunda fase da fermentação (LIMA, et al., 2004). Para a produção do álcool hidratado, após completa fermentação, o mosto fermentado, deverá apresentar uma concentração alcoólica entre 7 e 10 °GL.

2.8. Destilados alcoólicos

Os destilados alcoólicos são obtidos após passar pela evaporação e posterior condensação do líquido que dar origem à bebida, processo utilizado para eliminar as impurezas do produto. A Legislação Brasileira define álcool etílico potável de origem agrícola como o produto com graduação alcoólica mínima de 95% em volume a 20°C, obtido pela destilo-retificação de mostos provenientes unicamente de matéria-prima de origem agrícola, de natureza açucarada ou amilácea, resultante da fermentação alcoólica, como também o produto da retificação de aguardente ou de destilado alcoólico simples. A citada legislação estabelece, ainda, que na denominação do álcool etílico potável de origem agrícola, quando houver referência à matéria-prima utilizada, o álcool deverá ser obtido exclusivamente dessa matéria-prima.

2.9. Hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos

2.9.1. Biomassa lignocelulósica

Do ponto de vista energético, biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma direta de energia solar. Essa energia química, contida na biomassa, pode ser liberada diretamente por combustão, ou convertida através de processos biotecnológicos em outras fontes energéticas como álcool e o biodiesel. A primeira geração de biocombustíveis requer a utilização de produtos agrícolas como matéria-prima (sacarose de cana-de-açúcar, sacarose de frutas, etc.), enquanto a segunda geração utiliza resíduos agrícolas e agroindustriais (celulose do bagaço de cana-de-açúcar, celulose do bagaço de frutas, entre outros).

A maior promessa para um futuro próximo é o aproveitamento desses resíduos lignocelulósicos, principalmente da palha e do bagaço de cana, atualmente utilizados para geração de energia térmica ou ração animal. O grande desafio é transformar a celulose presente na palha e nos bagaços de cana, de frutas e de resíduos de outros materiais para produzir álcool combustível.

2.10. Composição química dos materiais lignocelulósicos

Em termos macromoleculares temos basicamente, no material lignocelulósico, as substâncias macromoleculares: celulose, polioses e ligninas. As substâncias orgânicas de baixa massa molar são tratadas genericamente como extrativose as inorgânicas, em geral, como cinzas (FENGEL & WEGENER,1984; ARAÚJO, 2000).

A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas, como fonte renovável para a produção de etanol, pode abrir uma grande perspectiva para avanços biotecnológicos que agreguem valor aos produtos obtidos a partir dos resíduos da agroindústria. A biomassa lignocelulósica inclui vários resíduos agrícolas (palhas, cascas, caules, bagaços), madeiras de coníferas e folhosas, resíduos de indústrias de polpa e papel, e colheitas herbáceas. A seguir, na tabela 3 é apresentada a composição química de alguns materiais lignocelulósicos.

Observando a tabela 2, verifica-se que a composição química destes materiais é muito variável; mostrando que o componente mais abundante é a celulose, seguido de hemicelulose (polioses) e lignina. As cinzas e outros constituintes, denominados extrativos, compõem a fração remanescente destas biomassas vegetais (OLIVEIRA, 2007; SILVA, 2009).

Tabela 2 - Composição química de alguns materiais lignocelulósicos

Materiais	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)
Lignocelulósicos				
Forragem de milho	38 – 40	28	7 – 21	3,6 – 7
Fibra de coco	36 – 43	0,15 – 0,25	41 – 45	2,7 – 10,2
Fibra de bagaço	32 – 48	19 – 24	23 – 32	1,5 – 5
Fibra de bananeira	60 – 65	6 - 8	5 - 10	4,7
Palha de trigo	33 - 38	26 - 32	17 – 19	6 – 8
Palha de arroz	28 - 36	23 – 28	12 - 14	14 – 20
Palha de cevada	31 – 45	27 - 38	14 – 19	2 - 7

Fonte: (SILVA, 2009).

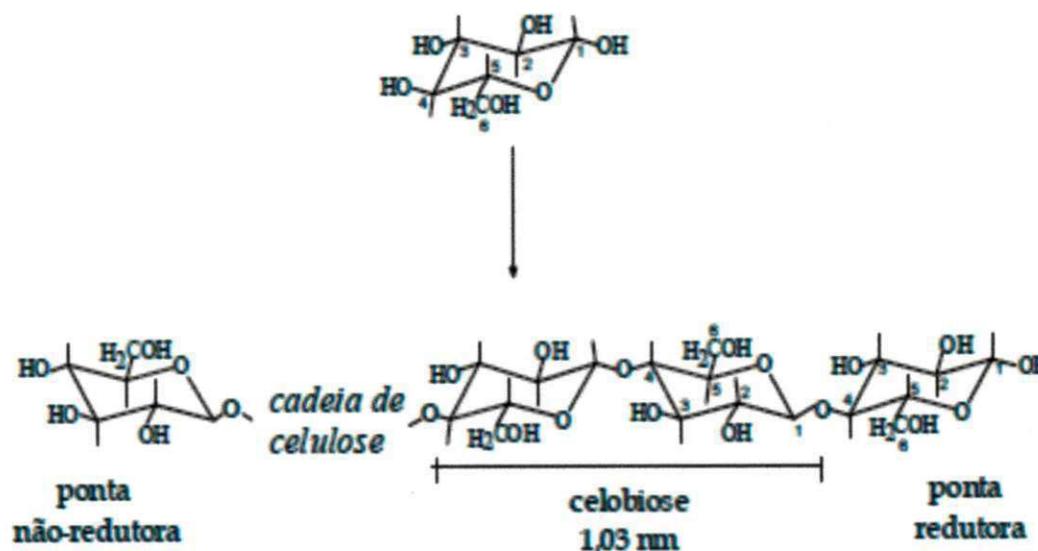
2.10.1. Celulose

A celulose é considerada a principal constituinte dos organismos vivos é um polímero linear formado por unidades de celobiose, estrutura formada através de ligações β -1,4-glicosídicas (figura 3), resultando num polímero de alto peso molecular.

Suas cadeias se juntam na constituição da estrutura vegetal formando regiões cristalinas, devido à formação de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares (gerando rigidez e arranjo tridimensional organizado às cadeias), intercaladas por regiões amorfas.

O alinhamento das moléculas leva à formação das micelas, que se unem para formar as micro fibrilas. As micro fibrilas se unem formando as macro fibrilas que juntas com as polioses e a lignina formam a parede celular.

Figura 3 - Estrutura da celulose constituída de unidades de celobiose (formadas por β -D-glicopirranose), apresentando destacadas as pontas redutoras e não-redutoras (Fengel e Wegener, 1984; Hon, 1994; Araújo, 2000).



2.10.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses ou polioses são estruturas formadas por unidades de pentoses (pentosanas) e hexoses (hexosanas). Estas unidades de monossacarídeos podem ser divididas, basicamente, em quatro grupos: as pentoses, as hexoses, os ácidos hexurônicos e as desoxihexoses (FENGEL & WEGENER, 1984; D'ALMEIDA, 1988; ARAÚJO, 2000).

As polioses, apesar de apresentarem estruturas semelhantes a da celulose, apresentam diferenças importantes de reatividade (figura 4). Estas diferenças são provocadas,

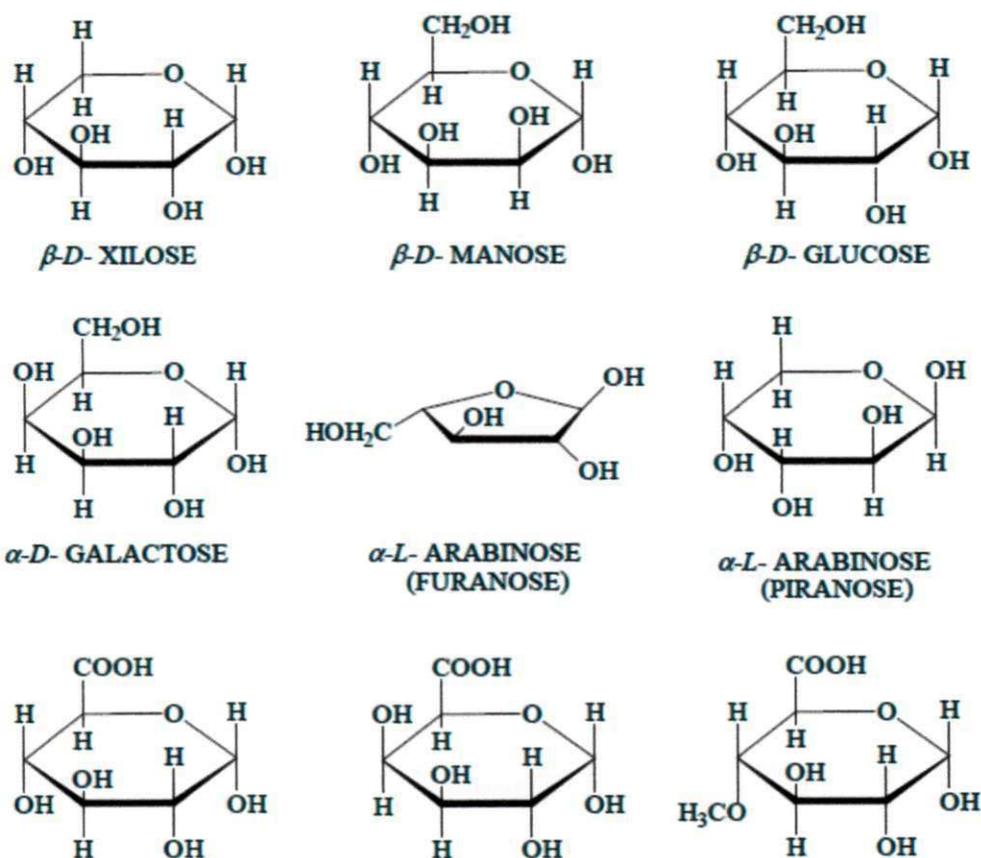
basicamente, pela constituição física amorfa das polioses, enquanto que a celulose apresenta regiões cristalinas (ARAÚJO, 2000).

Enquanto a celulose, como substância química, contém somente a *D*-glucose como unidade fundamental nas hemiceluloses, os açúcares presentes podem ser divididos em diferentes grupos, como pentoses (*D*-xilose, *L*-arabinose), hexoses (*D*-glucose, *D*-manose, *D*-galactose), ácidos hexurônicos (ácido 4-*O* metilglucurônico e ácido *D*-galacturônico) e desoxihexoses (*L*-ramnose e fucose), em proporções variadas.

Observa-se na figura 4, que algumas das unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses possuem cinco átomos de carbono, sendo denominadas pentoses, outras possuem seis átomos de carbono, sendo denominadas hexoses.

Os polímeros formados pela condensação de pentoses são chamados pentosanas e os formados por hexoses, hexosanas.

Figura 4 - Açúcares que compõem a hemicelulose (polioses)

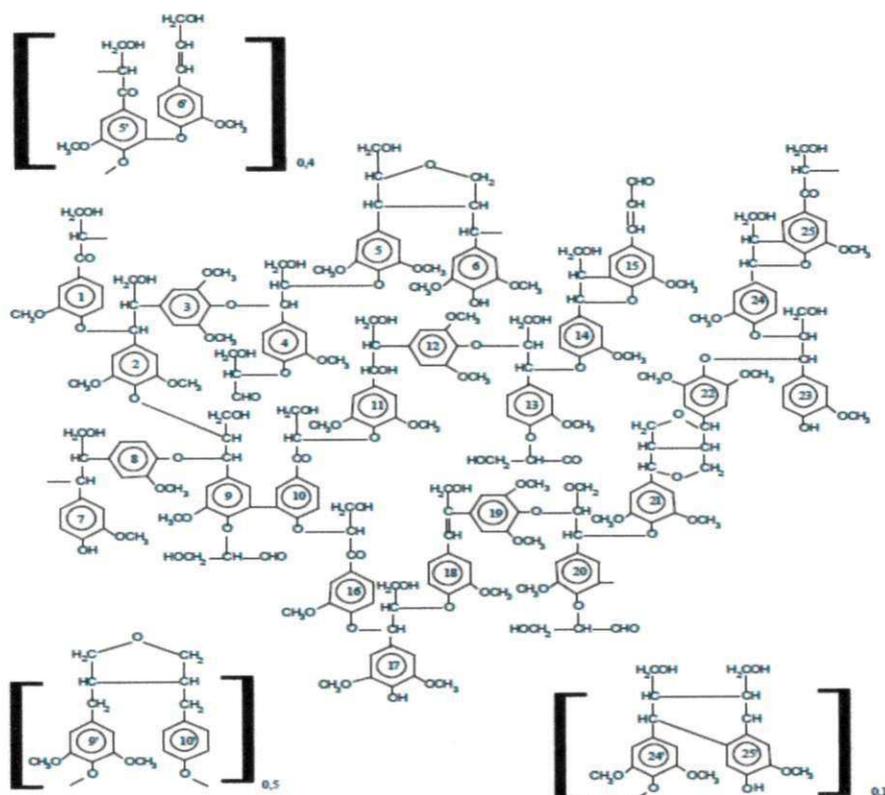


2.10.3. Lignina

Depois da celulose, a lignina é a macromolécula orgânica mais importante e abundante dentre os materiais lignocelulósicos. As ligninas são macromoléculas com estruturas muito complexas, multifuncionais, ricas em estruturas aromáticas, amorfa, muito ramificada e, há vários anos vem sendo objeto de estudos, em face de suas características químicas e potencialidades em termos de futuras aplicações (ARAÚJO, 2000).

Existem basicamente três precursores primários para abiossíntese de ligninas cujas nomenclaturas estão associadas, percentualmente, aos substituintes em unidades de fenilpropano (consideradas unidades básicas da macromolécula): p-hidroxifenila, guaiacila e siringila. Existem algumas propostas de modelos de estrutura de lignina apresentados na literatura (FENGEL & WEGENER, 1984; ARAÚJO, 2000). A diferença básica entre a lignina das folhosas e a das coníferas reside no fato da lignina das coníferas ser constituída, principalmente, por unidades de guaiacila, enquanto que a das folhosas por unidades de guaiacila e siringila. Na figura 5, temos um modelo estrutural da lignina de folhosas proposto por Nimz.

Figura 5 - Modelo estrutural da lignina de folhosas proposto por Nimz (Fengel e Wegener, 1984; Araújo, 2000).



2.10.4. Extrativos

O termo “extrativos” é usado para designar os compostos orgânicos não poliméricos, tanto lipofílicos como hidrofílicos, que são facilmente removíveis da madeira ou de outros materiais lignocelulósicos. Existem em menor proporção que os constituintes macromoleculares e as suas funções na célula vegetal são, de um modo geral, de proteção exterior e de reserva de nutrientes lignocelulósicos (SECA et al, 2000; FREIRE, 2003; COELHO, 2006).

Os materiais lignocelulósicos são constituídos por uma extensa variedade de extrativos orgânicos, os quais podem ser extraídos por solventes polares ou apolares. São exemplos de extrativos: ácidos graxos, ceras, alcalóides, proteínas, fenólicos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amido, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais (FENGEL & WEGENER, 1989; SILVA, 2009).

2.10.5. Cinzas

A composição mineral de um material é refletida globalmente no seu teor de cinzas, o qual é determinado após calcinação da amostra em mufla elétrica entre 550 e 600 °C. Fundamentalmente, estes compostos são sais inorgânicos de cálcio, potássio e magnésio, existem em menor quantidade que os constituintes macromoleculares, e formam carbonatos, silicatos, oxalatos e fosfatos (COELHO, 2006).

2.11. Bagaço do pedúnculo de caju

No Brasil, a denominação de bagaço, inclui os descartes de materiais sólidos provenientes dos processos industriais, comerciais e agrícolas. O conhecimento da composição dos resíduos é primordial para se determinar o tipo de aproveitamento destes materiais.

Na industrialização do pseudofruto do caju (*Anacardium occidentale*, L.) para produção de sucos, são gerados em torno de 40% de bagaço. Entretanto, estima-se que em torno de 2 milhões de toneladas de pedúnculo sejam perdidos anualmente (PINHO, 2009).

O aproveitamento do pedúnculo do caju é extremamente interessante, pois este constitui uma fonte de compostos de alto valor agregado em razão de suas propriedades funcionais em alimentos (BARRETO et al., 2007).

Os principais co-produtos do caju utilizados na alimentação animal são a farinha da castanha e o farelo do bagaço de caju. O bagaço de caju, obtido após o processamento do suco a partir do pedúnculo, constitui uma rica fonte de fenóis, ácido ascórbico (AA) e carotenóides, os quais se constituem em produtos de alto valor agregado em razão de suas funções benéficas à saúde humana. A presença destes compostos em alimentos como frutas e vegetais tem sido associada à baixa incidência de doenças degenerativas, como câncer e doenças do coração, e aumento da resistência imunológica (BARRETO et al., 2007).

De acordo com Meneses e Rodrigues (2010), os principais açúcares encontrados no pedúnculo do caju são: maltose, sacarose, glicose, celobiose e rafinose, sendo que a glicose é o principal açúcar presente, seguido pela frutose.

2.12. Produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos

A produção de álcool etílico a partir de matérias-primas celulósicas tem sido objetivo de estudo ao longo de muitos anos com a finalidade de desenvolver e melhorar a eficiência dos processos de produção e tratamento dos produtos obtidos. Os Estados Unidos, a Suécia, a França e a Índia entre outros, podem considerar-se países pioneiros nessas investigações (Diniz, 2008). O etanol celulósico representa a segunda geração de biocombustíveis. Enquanto a primeira geração requer a utilização de produtos agrícolas como matéria-prima (sacarose de cana-de-açúcar, sacarose de frutas, melação, etc.), a segunda geração utiliza resíduos agrícolas e agroindustriais (celulose do bagaço e da palha da cana-de-açúcar, celulose do bagaço e cascas de frutas, etc.) como insumos na produção de biocombustíveis.

Devido ameaça eminente de declínio da produção do petróleo, a humanidade tende a buscar fontes renováveis para substituí-lo, não só como combustível, mas também como matéria-prima para as atuais indústrias de produtos petroquímicos. Esta necessidade eminente de fontes alternativas de energia e insumos químicos tem mobilizado muitos pesquisadores em todo o mundo (ARAÚJO, 2000).

O bioetanol vem sendo produzido pela hidrólise e fermentação de materiais lignocelulósicos desde o fim do século XIX, mas somente nos últimos 20 anos essa tecnologia tem sido proposta para atender o mercado de combustíveis.

Os principais programas de pesquisa e desenvolvimento são conduzidos nos Estados Unidos e na Europa, basicamente em escalas experimentais de produção, mas seu sucesso poderia transformar o bioetanol em um biocombustível passível de ser produzido em quase

todas as regiões do mundo, aproveitando a alta disponibilidade de resíduos orgânicos de diversas fontes.

No Brasil, o mais antigo e atuante grupo de pesquisas na área de produção de álcool de celulose por via ácida teve início em 1977, na Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) - USP - Campus de Lorena, tendo as atividades abrangidas estudos em laboratórios, bancadas e escala-piloto (ROSSEL & SOARES, 2007).

Outro projeto utilizando solvente orgânico e ácido diluído, para extração da lignina, vem sendo desenvolvido pelo grupo Dedini desde 1980. As pesquisas iniciadas pela Dedini em laboratório, contaram com a parceria da Rhodia e se estenderam até 1996. Originalmente o processo foi desenvolvido para um solvente orgânico baseado na mistura de acetona/água e depois, à partir de 1999, para etanol/água. O processo originado em patentes de Lazlo Panzer, foi totalmente reformulado para as condições Brasileiras e adaptado ao setor sucro-alcooleiro, tornando-se um novo conceito de tecnologia Organossolve patenteado pela Dedini, com o nome de Dedini Hidrólise Rápida - DHR. O DHR passou por estágios de desenvolvimento em laboratório, em escala piloto, até atingir o estágio atual de uma planta semi-industrial(ROSSEL & SOARES, 2007).

A produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos lignocelulósicos basicamente apresenta-se em quatro etapas principais: pré-hidrólise e deslignificação da biomassa lignocelulósica, hidrólise ácida e/ou enzimática dos carboidratos (celulose e hemicelulose) em açúcares monoméricos, fermentação dos açúcares do hidrolisado e destilação do bioetanol.

2.13. Pré-tratamento de materiais lignocelulósicos

Para converter carboidratos em etanol, estes polímeros devem ser quebrados em açúcares de menor peso molecular, basicamente monômeros, antes que micro-organismos empregados na fermentação entrem em contato com o material. Durante o processo de pré-hidrólise com ácido diluído, as hemiceluloses presentes nos materiais lignocelulósicos são hidrolisadas em açúcares (xilose, arabinose, entre outros), os quais são solúveis em água e há formação de um resíduo sólido rico em celulose e lignina (celulignina). Para a etapa de pré-tratamento, vários processos têm sido propostos e desenvolvidos podendo-se destacar os processos físicos, químicos, biológicos ou uma combinação destes (SUN & CHENG, 2002). A presença de lignina e de hemiceluloses dificulta o acesso a celulose, afetando a eficiência da hidrólise. A finalidade do pré-tratamento consiste em remover ou modificar a estrutura da

lignina e das hemiceluloses ao ataque enzimático ou ácido, evitando a degradação da celulose (GARZON FUENTES, 2009).

Portanto, um processamento prévio e adequado destes materiais torna-se necessário para romper a parede celular (barreira física), bem como diminuir a cristalinidade da celulose e a associação com a lignina para que os catalisadores ácidos ou enzimáticos possam acessar a macroestrutura da biomassa a fim de aumentar o rendimento de conversão da celulose em glicose (MOSIER et al., 2005; WYMAN et al., 2005; HIMMEL et al., 2007). Os principais métodos de pré-tratamento de materiais lignocelulósicos para a produção de etanol estão listados na tabela 3.

Tabela 3- Principais métodos de pré-tratamento das biomassas lignocelulósicas para a produção de etanol (SADDLER & RAMOS; BREUIL, 1993; SÁNCHEZ & CARDONA, 2008; SILVA, 2009).

Métodos físicos	Métodos químicos	Métodos biológicos	Métodos combinados
Vapor	Ozonólise	Pré-tratamento por fungos (de decomposição branca, parda)	Explosão a vapor
Radiação	Hidrólise com ácido diluído (H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , H ₃ PO ₄)	Pré-tratamento Bioorganossolv (tratado com <i>Ceriporiopsis subvermispora</i> seguido de etanólise)	Hidrotérmico
Moinho de bola	Hidrólise com ácido concentrado (H ₂ SO ₄)		SO ₂ e vapor
Moinho do tipo Martelo	Ácido Acético		NO ₂ e irradiação
Barra giratória	Hidrólise alcalina (NaOH, Ca(OH) ₂)		Alcalino e moinho de bolas
Umidificação	Amônia		Amônia e vapor (AFEX)
Água quente	SO ₂		Explosão com CO ₂
Pirólise	Deslignificação oxidativa		
Processo Organossolv			

2.13.1. Pré-tratamentos químicos

Os pré-tratamentos químicos podem ser definidos como técnicas que envolvem agentes químicos tais como ácidos, bases, solventes orgânicos. Um tratamento químico tem como objetivo aumentar a superfície do substrato por inchaço das fibras e a modificação ou a remoção da hemicelulose e/ou da lignina para fazer a celulose mais acessível para hidrólise enzimática (MOISER et al., 2005; GARZON FUENTES, 2009).

2.13.2. Pré-tratamento com ácido

Dentre os tipos de pré-tratamento existentes a hidrólise utilizando ácido diluído tem sido aplicada a diversos resíduos agrícolas, empregando-se uma extensa faixa de catalisadores tais como os ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico, nítrico e hidrolórico (RAMOS, 2003; SEABRA, 2008; SILVA, 2009). O Processo de pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos utilizando ácido diluído é conduzido sob alta temperatura e pressão, e tem um tempo de reação na faixa de segundos ou minutos, com o objetivo de solubilizar a hemicelulose e, com isso, deixar a celulose mais acessível para a etapa de sacarificação.

O processo pode ser realizado com ácido diluído ou concentrado, entretanto, o uso de ácidos concentrados, além da maior solubilização de hemicelulose, favorece maior precipitação de lignina solubilizada, maior formação de hidroximetilfurfural (produto de degradação da celulose) e furfural (produto de degradação da hemicelulose), respectivamente, e maior liberação de ácido acético pela desacetilação da hemicelulose, todos estes compostos atuam como inibidores da fermentação para produção de etanol (FENGEL & WEGENER, 1989; SHEVCHENKO; BEATSON & SADDLER, 1999; LIU & WYMAN; RAMOS, 2003; SILVA, 2009).

De outro lado, o pré-tratamento da biomassa vegetal com ácido diluído é bastante empregado, pois as reações secundárias gerando produtos de degradação são menos pronunciadas do que usando o ácido concentrado e a digestibilidade do material pré-tratado correlaciona bem com a remoção da fração hemicelulósica. Durante o pré-tratamento com ácido diluído dos materiais lignocelulósicos ocorre hidrólise da hemicelulose em açúcares (xilose, arabinose, entre outros), os quais são solúveis em água e formam um resíduo sólido rico em celulose e lignina. Historicamente a hidrólise com ácido sulfúrico diluído tem sido o processo preferido para aplicações industriais, por conta do alto rendimento de açúcares a

partir da hemicelulose (75-90% de xilose) e também para tornar mais eficiente o processo de hidrólise ácida da celulose (SILVA, 2009).

2.13.3. Processos com ácido diluído

O primeiro processo prático, “The Scholler-Tornesch”, foi desenvolvido na Alemanha em 1930. Foi modificado nos Estados Unidos como processo “Madison” e “Tennessee Valley Authority (TVA)”, e foi introduzido na Suíça, Alemanha e Japão. Entretanto, após a segunda guerra mundial, o processo foi usado somente na ex- União Soviética e em alguns países socialistas.

A hidrólise ácida diluída é adequada para a operação em larga escala, pois a corrosão das partes metálicas do reator durante o processo deve ser menor que na hidrólise ácida concentrada. Entretanto, esse processo também tem vários problemas. No processo de ácido diluído não é possível esperar o inchamento da região cristalina da celulose (RODRIGUES, 2007).

2.13.4. Processos com ácido concentrado

A aplicação do processo com ácido sulfúrico concentrado foi extensivamente estudado antes e depois da 2ª guerra mundial, e aplicações práticas foram feitas nos Estados Unidos, Itália e Japão. Um processo chamado Peoria foi desenvolvido por “Northern Regional Research Laboratory” em Illinois, e outro processo chamado de “Jordany-Reon” foi desenvolvido em Bozen, Itália. Um processo diferente também foi desenvolvido no Japão com a ajuda do governo em 1948 e foi chamado de Hokkaido. Uma planta industrial usando este processo foi construída em Asahikawa, Hokkaido em 1963 com uma capacidade de 100 toneladas de madeira seca por dia. Entretanto a planta foi forçada a parar a operação após um ano, devido principalmente a circunstâncias econômicas. Esse processo basicamente consiste de três etapas: a) pré-hidrólise com vapor superaquecido a 185 °C e 2h, b) pré-hidrolisado foi misturado com 80% de ácido sulfúrico e mantido de 60 a 65 °C por 3 a 5 min, c) após a hidrólise a mistura diluída com água e resíduo insolúvel foi filtrada.

As razões básicas pelas quais a planta em Asahikawa parou após um ano foram: 1) a sacarificação da madeira foi economicamente viável somente em uma situação de emergência tal como a guerra, 2) conversões insuficientes e não-homogêneas da fração de hemicelulose a furfural no estágio de pré-hidrólise foi outro sério problema, 3) severa corrosão das partes

metálicas da planta. Enfim, a hidrólise de biomassa com ácido concentrada é limitada pela corrosão e custo alto de recuperação de ácido (HON et al.; RODRIGUES, 2007).

2.14. Processos de polpação

A polpação é considerada a técnica mais importante para a conversão dos materiais lignocelulósicos e tem como principal objetivo a obtenção de celulose para a produção de papel. Entretanto, para a utilização eficiente dos materiais lignocelulósicos é necessária a separação de seus componentes macromoleculares (celulose, hemiceluloses e lignina). Os processos de polpação se dividem em dois grandes grupos: o mecânico e o químico.

A primeira avaliação feita após a polpação é o rendimento em polpa, que é um parâmetro para a classificação dos processos e depende fundamentalmente da matéria-prima e das condições de cozimento. O rendimento total pode ser avaliado como a relação percentual entre a massa de polpa obtida e a massa inicial de material lignocelulósico (PRISCILA BENAR, 1992).

2.14.1. Classificação dos processos químicos de polpação

Existem vários métodos químicos utilizados para a remoção de lignina das biomassas vegetais e dentre eles estão a polpação soda, polpação soda-antraquinona, polpação sulfito, polpação kraft e polpação organosolv (SÁNCHEZ; CARDONA, 2008).

Por outro lado, quando o material lignocelulósico já foi submetido a um processo de pré-hidrólise com ácido diluído, torna a lignina mais exposta e fragilizada, a técnica utilizada para remoção da lignina é a extração alcalina, que consiste do mesmo processo da polpação soda, porém em condições de reação mais adequadas (concentração de álcali e temperaturas) para cada tipo de material lignocelulósico em estudo (SILVA, 2009). No processo de polpação soda, o agente deslignificante é o hidróxido de sódio (NaOH) e caracteriza-se pela produção de polpas com menor resistência quando comparado ao processo kraft.

Nos processos de polpação química obtêm-se rendimentos baixos devido a uma grande extração de lignina e de hemiceluloses, além de alguma degradação de celulose. O conhecimento destes processos de remoção dos vários componentes da biomassa é importante para um controle mais eficiente da qualidade da polpa (SANSÍGOLO; CURVELO & ARAÚJO, 2000) e dos produtos resultantes.

Os processos químicos soda, kraft e sulfito são processos que utilizam água como solvente e requerem o uso de reagentes inorgânicos para a quebra de ligações e conseqüente

remoção da lignina). Dependendo dos agentes usados na deslignificação, os processos são classificados em alcalinos ou ácidos. Dentre os alcalinos, os principais são: processos soda, sulfato e Kraft. Dentre os ácidos: processos sulfito-ácido e bissulfito (ARAÚJO, 2000).

Processo químico que usa no licor de cozimento uma associação de hidróxido de sódio com sulfeto de sódio que, em solução, geram os íons OH⁻, HS⁻ e S⁼ responsáveis por todo o processo de polpação.

Inicialmente a ação da hidroxila gera a formação de radicais fenóxidos, que leva à quebra das ligações α -O-4 e a formação de metilenoquinona. A ação nucleofílica dos íons sulfeto e hidrogenossulfeto sobre as quinonas formadas levam à quebra das ligações β -O-4. Os processos soda e kraft são muito semelhantes, estando a diferença fundamental na composição do licor de cozimento. O processo soda utiliza exclusivamente hidróxido de sódio (NaOH), enquanto que o kraft emprega uma mistura de hidróxido e sulfeto de sódio (Na₂S).

Este tipo de tratamento, geralmente utiliza soluções alcalinas diluídas, ocasiona deslignificação, diminuição da cristalinidade da celulose, inchaço da amostra, redução do grau de polimerização e aumento da porosidade (GARCIA, 2009).

2.15. Cinética de tratamento de biomassa

Estudos cinéticos aplicados ao tratamento de biomassa ainda não são muito difundidos, o que torna a pesquisa interessante neste sentido. É importante estudar detalhadamente esse tratamento a fim de tirar todos os dados cinéticos possíveis para uma posterior escolha do melhor ponto do processo.

2.15.1. As etapas cinéticas de processos de polpação

Os processos de polpação/deslignificação podem ser considerados como reações heterogêneas bifásicas, sendo a biomassa a fase sólida e o licor a fase líquida (WILDER & DALEWKI, 1965; ARAÚJO, 2000).

2.15.2. Aspectos cinéticos da deslignificação

Tradicionalmente a deslignificação é tratada como uma reação de pseudo primeira ordem que ocorre em três fases: inicial, principal e residual. Normalmente cada fase é tratada individualmente, por linearização (ARAÚJO, 2000). Matematicamente a equação cinética pode ser descrita por:

Equação 2

Integrando a equação (2) isotermicamente e, considerando que a $t = 0$, a concentração $[L]_t = [L]_0$, teremos:

$$= t + \ln \quad \text{Equação 3}$$

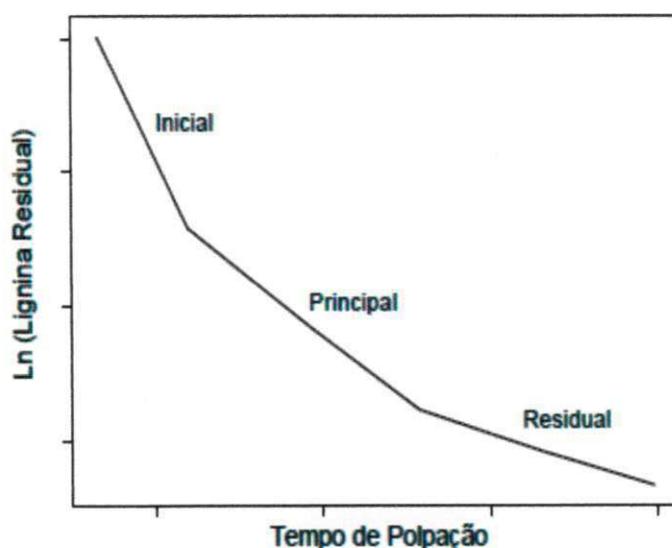
onde L é a concentração de lignina residual, L_0 é o teor de lignina original, K_{obs} é a constante de velocidade observada e, C é a constante de integração.

Logo o gráfico de $\ln [L]_t$ versus o tempo de polpação apresentará comportamento gráfico aproximado ao descrito pela figura 6.

Em termos práticos as fases principais e residuais são comumente observadas, principalmente em temperaturas mais elevadas. As temperaturas mais baixas não permitem, normalmente, que o processo atinja a fase residual de deslignificação. A etapa inicial, teoricamente, se caracteriza por uma baixa deslignificação e uma grande saída de polissacarídeos (EMSLEY & STEVENS, 1994 & ARAÚJO, 2000).

Nesta etapa, ocorre basicamente a difusão dos reagentes (SARKNEN, 1990; ARAÚJO, 2000) que é uma das mais importantes fases para o processo de deslignificação.

Figura 6 – Gráfico modelo de uma cinética de um processo de deslignificação mostrando as três etapas: inicial, principal e residual (PEREZ, 1996; ARAÚJO, 2000).



A deslignificação ocorre realmente na fase principal, principalmente porque é nesta fase que a maior parte das clivagens de ligações α -O-4 e β -O-4 acontecem. Na fase inicial é observada uma elevada retirada de polissacarídeos e, em alguns casos a remoção de extrativos, favorecendo assim a difusão dos reagentes. Na etapa residual o processo de deslignificação é mais lento. Nesta etapa, ocorre um aumento substancial na degradação dos polissacarídeos e pode ocorrer também, condensação de lignina do licor sobre a matriz sólida (ARAÚJO, 2000).

2.16. Hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos

Nos processos de hidrólise de biomassa, a celulose é catalisada por ácidos ou enzimas específicas, denominados de hidrólise ácida ou enzimática, em diferentes concentrações e com variações de temperaturas e tempos de reação.

Na maioria dos processos de hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos aplica-se um pré-tratamento ao material a hidrolisar que inclui uma etapa de pré-hidrólise. Nesta etapa são hidrolisadas as hemiceluloses e a celulose em estado amorfo (que representa 10 a 30% da celulose total), em condições operacionais previamente definidas de modo a obter os maiores rendimentos em xilose e glicose, e a minimizar a decomposição da xilose em furfural (Diniz, 2008). Os açúcares obtidos a partir destas hidrólises podem ser utilizados em processos fermentativos para a produção de álcool.

A hidrólise ácida é executada por meio do uso de ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico ou nítrico, concentrados ou diluídos, o processo também gera compostos tóxicos inibidores do processo fermentativo. Geralmente, os processos de hidrólise ácida das celuloses utilizam temperaturas altas e ácidos diluídos ou ácidos concentrados e temperaturas baixas, devido à necessidade de fornecer ao reator a energia necessária para provocar a ruptura da estrutura organizada dos cristais de celulose (DINIZ, 2008).

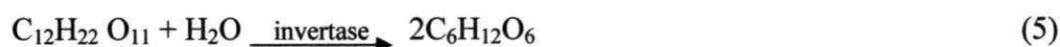
A hidrólise ácida (tanto concentrada quanto diluída) ocorre em dois estágios, devido às diferenças entre a hemicelulose e a celulose. O primeiro envolve a hidrólise da hemicelulose, conduzida conforme as condições do pré-tratamento. No segundo estágio, temperaturas mais altas são aplicadas, buscando otimizar a hidrólise da fração celulósica. O processo com ácido diluído utiliza altas temperaturas e pressões, com tempos de reação de segundos a alguns minutos, o que facilita o uso de processos contínuos. Já os processos com ácido concentrado são conduzidos em condições mais brandas, com tempos de reação tipicamente mais longos (DIPARDO, 2000).

A hidrólise da celulose catalisada por ácido é uma reação complexa e heterogênea, envolvendo fatores físicos e químicos seguindo o mecanismo de clivagem das ligações glicosídicas β - 1,4. Durante a hidrólise ácida, a xilose é rapidamente degradada a furfural e outros co-produtos de condensação, os quais são inibitórios a microrganismos (Rao et al., 2006). A hidrólise com a utilização de ácidos produz também o furfural, hidroximetilfurfural e ácido acético, resultantes da degradação das hexoses e pentoses submetidos a um meio ácido e de alta temperatura (MUSSATO & ROBERTO, 2004; KIIPER, 2009), os quais são produtos tóxicos às leveduras e prejudicam a fermentação do hidrolisado e, dependendo de suas concentrações, podem inibir a fermentabilidade das leveduras (LASER ET AL, 2001; MATOS, 2001; KIIPER, 2009).

Após a hidrólise ácida, além dos compostos tóxicos, o pH do hidrolisado deve ser neutralizado para que o meio seja favorável à fermentação (TAHERZARDEH & KARIMI, 2007; KIIPER, 2009). A lignina é o grande obstáculo neste processo todo. A quebra dessa substância libera fenóis e outros componentes que inibem o processo fermentativo (FAPESP, 2007).

2.16.1. Determinação de rendimento de sacarificação de biomassa

O cálculo do rendimento teórico de uma reação consiste em determinar a quantidade de um determinado produto a partir de certa quantidade de massa de reagente inicial, levando em consideração ou não a formação de produtos secundários. O rendimento é entendido como teórico quando o cálculo estequiométrico é feito considerando a estequiometria de uma única reação com o consumo total do reagente limitante (SILVA, 2011). A determinação do rendimento em açúcares na hidrólise de material lignocelulósico, da fermentação alcoólica de mostos de sacarose, catalisada pela enzima invertase de células de levedura, obedece a uma relação molar estequiométrica entre reagentes e produtos de uma reação.



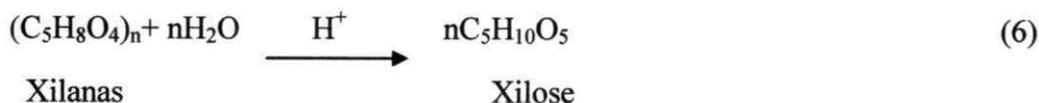
O rendimento ideal de hidrólise da sacarose é:

$$R = \frac{g(\text{hexoses})}{g(\text{sacarose})} = \frac{360g \text{ hexoses}}{342g \text{ sacarose}} = 1,0526g \text{ hexoses/g sacarose.}$$

Logo, 1,0526g de hexoses (glicose e frutose) são formadas a partir de 1,0g de sacarose (LOPES & BORGES, 2009). Na hidrólise ácida ou enzimática dos carboidratos (hemicelulose e celulose) da biomassa vegetal, o catalisador pode ser um ácido ou uma

mistura de enzimas, a sacarificação ocorre em condições mais severas que a hidrólise da sacarose catalisada por enzimas, entretanto, os cálculos teóricos de rendimento são análogos.

A reação química a seguir representa a sacarificação das xilanas que contém a hemicelulose.



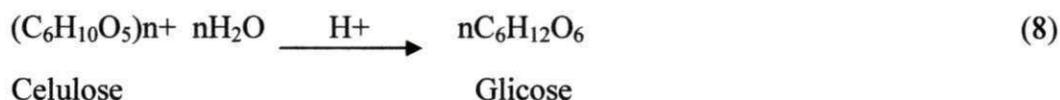
Considerando $n = 1$, tem-se



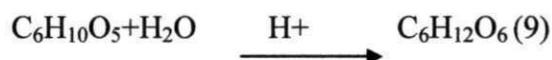
Logo, o rendimento teórico é: $R = \frac{150g \text{ xilose}}{132g \text{ xilanas}} = 1,1364 \text{ g xilose/g xilanas}$.

Portanto, 1,1364 g de xilose é produzida na hidrólise de 1,0 g de xilanas de hemicelulose.

Na sacarificação ácida da biomassa, a reação química a seguir representa a hidrólise da celulose.



Fazendo $n = 1$,



Logo, o rendimento teórico é:

$$R = \frac{g \text{ (glicose)}}{g \text{ (celulose)}} = \frac{180g \text{ glicose}}{162g \text{ celulose}} = 1,1111g \text{ glicose/g celulose}$$

Então, para cada 1g de celulose hidrolisada produz 1,1111g de glicose (SILVA, 2011).

No procedimento prático de hidrólise ácida é impossível obter quantidades estequiométricas, devido ocorrer formação de produtos de degradação dos açúcares solubilizados (furfural e hidroximetilfurfural), além da liberação de ácidos alifáticos (acético e fórmico), metanol e acetonas que estão ligados a cadeia principal do polímero na forma de

substituintes, como é o caso da hemicelulose. Portanto, o cálculo de rendimento de açúcares solubilizados deve ser realizado considerando a concentração de açúcar solúvel no hidrolisado, quando é feita a caracterização da composição química do material, conforme equação 4 (SLUITER et al., 2006; SILVA, 2011).

$$R = \frac{[açúcar](g/L)}{[açúcar]_0(g/L)} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Assim, $[açúcar]$ é a concentração de açúcar (glicose, xilose) existente no hidrolisado expresso em g/L e $[açúcar]_0$ é a concentração de açúcar (glicose, xilose) determinado na caracterização da biomassa, expresso em g/L.

Os teores de açúcares totais na hidrólise de matéria lignocelulósica vegetal podem ser estimados pela resolução abaixo, que relaciona os rendimentos teóricos de sacarificação das frações hemicelulósicas (150/132) e celulósicas (180/162) multiplicadas pelas respectivas concentrações desses polímeros no material, em termos porcentagem de massa seca (LYND, 1990; SILVA, 2011).

$$R = \left[\frac{180}{162} \right] x [celulose] + \left[\frac{150}{132} \right] x [hemicelulose] \quad \text{Equação 5}$$

De maneira que $[celulose]$ e $[hemicelulose]$ são as concentrações molares dos respectivos polímeros componentes da biomassa.

2.16.2. Concentração do licor hidrolisado

O licor hidrolisado oriundo da sacarificação ácida de biomassa vegetal pode ser concentrado, esta etapa tem por objetivo aumentar o teor dos açúcares e remover alguns compostos tóxicos (ácido acético, furfural e HMF) contidos no hidrolisado, pela evaporação da água por aquecimento a vácuo da solução; entretanto, a desvantagem dessa operação unitária é o alto consumo de energia necessário para aumentar a concentração de açúcares no hidrolisado em torno de quatro a cinco vezes em relação à concentração inicial (ZACCHI & AXELSSON, 1989; MURTHY ET AL.; 2005; SILVA, 2011).

2.17. Fermentação do hidrolisado

A obtenção de etanol a partir dos materiais lignocelulósicos permite diferentes estratégias de processamento. Devido à presença de diferentes açúcares, muitas vezes se faz necessário o emprego de enzimas simultaneamente à ação de microrganismos. Pode-se ainda

utilizar diferentes microrganismos em etapas sucessivas, de maneira a se aproveitar ao máximo à matéria-prima disponível.

Após preparação do substrato (independentemente do processo de preparação aplicado), segue-se a etapa de fermentação. Nesta fase é preciso garantir que o mosto contenha todos os produtos necessários ao metabolismo das leveduras. Quando necessário deve adicionar-se, sulfato de amônio, sulfato de magnésio e fosfatos, para assegurar a presença dos nutrientes necessários ao crescimento das leveduras.

Concluída a fermentação, segue-se com a etapa de centrifugação, para recuperar as leveduras arrastadas com os produtos obtidos. A mistura alcoólica, geralmente constituída por 70 a 80% de água, 6 a 12 % de álcool etílico e compostos de massa molecular mais elevada tais como: ésteres, ácidos orgânicos e aldeídos é purificada e separada nos seus componentes por destilação.

Ressalta-se que o processamento de matérias-primas açucaradas e amiláceas geram resíduos de composição lignocelulósica que podem incrementar a produção de etanol, na medida em que possuem polissacarídeos (celulose e hemicelulose) em sua composição, passíveis de processos de hidrólise (química ou enzimática) e fermentação.

2.17.1. Influência dos inibidores na fermentação do hidrolisado

A hidrólise ácida da matéria-prima lignocelulósica é a etapa mais crítica do processo, pois durante o mesmo há formação de inibidores da levedura, agente da produção de etanol. O teor de inibidores no licor, após o tratamento ácido, depende da natureza da matéria-prima utilizada. Esses inibidores da fermentação alcoólica gerados durante o processo podem ser derivados do furano, dos ácidos alifáticos de baixa massa molecular e derivados fenólicos, causam efeitos tóxicos sobre os microrganismos. Os compostos fenólicos causam danos na membrana celular.

Em consequência das altas temperaturas empregadas nos pré-tratamentos, os açúcares originados na hidrólise, principalmente da hemicelulose, se degradam originando os compostos derivados do furano: o furfural, formado a partir da degradação das pentoses (xilose e arabinose) e o 5-hidroximetilfurfural (HMF), formado como consequência da degradação das hexoses (glicose, manose e galactose). O furfural e o HMF podem causar diminuições da taxa específica de crescimento e da produtividade volumétrica ou específica de etanol e redução da síntese de biomassa. Os ácidos alifáticos causam diminuição do

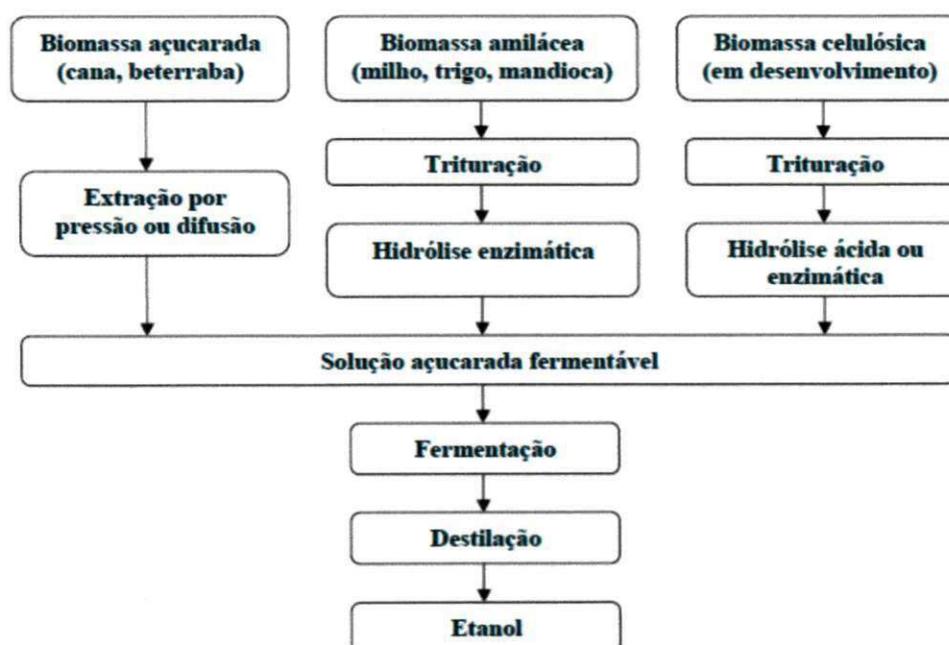
rendimento em etanol e diminuem a produção de biomassa. Os compostos fenólicos causam danos na membrana celular (ROSSEL, 2006).

2.17.2. Obtenção do bioetanol celulósico

O bioetanol, também conhecido como etanol celulósico, pode ser obtido a partir de qualquer biomassa que contenha significativas quantidades de amido (como trigo, milho e outros grãos), açúcares (como cana, beterraba e frutas) ou celulose. A produção de biocombustíveis, principalmente o etanol e o biodiesel, a partir de matérias-primas vegetais pode ser conduzida por distintas rotas tecnológicas, com diferentes vantagens e limitações.

Em consideração as matérias-primas de interesse, na figura 7 é apresentada uma síntese das rotas tecnológicas para a produção de bioetanol.

Figura 7 – Fluxograma de rotas tecnológicas para a produção de etanol (BIOETANOL, 2008; SILVA, 2009).



3. MATERIALE MÉTODOS

3.1. Material

A matéria-prima empregada nesta etapa do trabalho foi o bagaço do pedúnculo de caju *in natura* cedido pela Indústria de produção de polpa de frutas (DANFRUT), situada na cidade de Barbalha, CE. O bagaço foi estocado em sacos de polietileno e acondicionado em freezer industrial a -18°C , para uso posterior.

3.2. Métodos

3.2.1. Tratamento do bagaço de caju

Inicialmente, o resíduo (bagaço) do pedúnculo de caju *in natura* foi lavado em água corrente por várias vezes visando à remoção de açúcares residuais do processo de extração de polpas feito pelas indústrias, em seguida lavou-se novamente até se obter $^{\circ}\text{Brix}$ próximo de zero (figura 8). Após a lavagem, o bagaço úmido foi disposto em bandejas de alumínio cobertas com polietileno e levados para secagem em estufa com circulação de ar (Marca Tecnal) a temperatura de $55\pm 5^{\circ}\text{C}$. Os resíduos secos obtidos foram triturados em liquidificador e estocados em sacos de polietileno a temperatura ambiente.

Figura 8 – Bagaço de caju *in natura* úmido (à esquerda) e seco (à direita).



3.3.Caracterização físico-química do bagaço de caju

As características físico-químicas do bagaço de caju foram determinadas quanto aos teores de celulose, polioses, lignina, extrativos, cinzas e umidade, de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

3.3.1. Determinação do teor de água

Foram pesados 5,0 g de amostras em cadinhos de porcelana previamente seco e tarado. Os cadinhos foram colocados em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, por 24 h até atingir massa constante (TAPPI T264-om-88 adaptado). Os resultados foram expressos em porcentagem na base úmida, de acordo com a equação 6.

$$U(\%) = \frac{(p_i - p_f)}{p_i} \times 100 \quad \text{Equação (6)}$$

U - Umidade (%)

P_i - Peso inicial da amostra (g)

P_f - Peso final da amostra (g)

3.3.2.Determinação teor de extrativos

Para a remoção de extrativos de resíduo do pedúnculo de caju (seco e moído), utilizou a norma TAPPI T204-cm-97 modificada, uma amostra contendo cerca de 20,0 g foi acondicionado em cartucho de papel filtro, previamente seco em estufa e tarado. O cartucho de papel filtro contendo as fibras foi submetido à lavagem em um extrator Soxlet, utilizando como solução de extração uma mistura de ciclohexano/etanol, na proporção de 1:1, em banho termostático por 48 h para remoção dos extrativos solúveis em solventes orgânicos. Após as 48 horas de extração a mistura de solventes orgânicos foi substituída por água destilada e manteve-se a extração em banho termostático por mais 24 h para a remoção dos extrativos solúveis em água. A porcentagem de extrativos foi determinada com base na diferença de massa conforme a equação 7.

$$\text{Extrativos}(\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad \text{Equação (7)}$$

onde:

M_i - Massa inicial (g)

M_f - Massa final (g)

3.3.3.Determinação do teor de lignina

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado seguindo a norma TAPPI T222-om-98 modificada. Em um erlenmeyer com tampa, pesou-se 1,0g do bagaço de caju (secas e moídas) provenientes da extração Soxlet e adicionou-se 15 mL de ácido sulfúrico a 72% e manteve-se a mistura sob agitação a temperatura ambiente por 2 h. Decorrido o tempo adicionou-se 560 mL de água destilada, transferindo o produto obtido para um balão de 1000 mL. O produto foi mantido em refluxo por 4 h, com aquecimento a temperatura de ebulição da água. Após o refluxo o produto foi filtrado a vácuo em funil de vidro sinterizado nº 2, previamente seco e pesado. Após a filtração o funil foi lavado junto ao material residual (lignina KLASON) com água destilada até pH 7,0 e levado a estufa a 105 ± 5 °C por 3 h, resfriando em dessecador por 15 min e novamente pesado. A porcentagem de lignina insolúvel na amostra foi determinada com base na equação 8.

$$Lg(\%) = \frac{M_r}{M_a} \times 100 \quad \text{Equação (8)}$$

onde:

Lg (%) - Teor de lignina (%);

M_r - Massa residual da amostra (g);

M_a - Massa da amostra (g)

3.3.4.Determinação do teor de holocelulose

Em um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se cerca de $3,0g \pm 0,1g$ de amostra moída e seca em estufa, 120 mL de água destilada, 1 mL de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. O erlenmeyer foi tampado com outro erlenmeyer de 25 mL invertido e o conjunto manteve-se em banho termostático a 70 ± 2 °C.

A mistura reacional foi mantida sob agitação constante em agitador magnético, conforme figura 9. A adição de 1,0 mL de ácido acético e 2,5g de clorito de sódio foi repetida após 60 e 120 min. Ao término desta etapa, a amostra foi resfriada em um banho de água gelada (abaixo de 10°C), e em seguida filtrada em funil de vidro sinterizado previamente pesado. O resíduo sólido (holocelulose) foi lavado com água destilada até o filtrado sair incolor e em seguida novamente lavado por três vezes com etanol. O resíduo foi seco em estufa a 105 ± 5 °C e resfriado em dessecador. A porcentagem de holocelulose foi obtida pela equação 9.

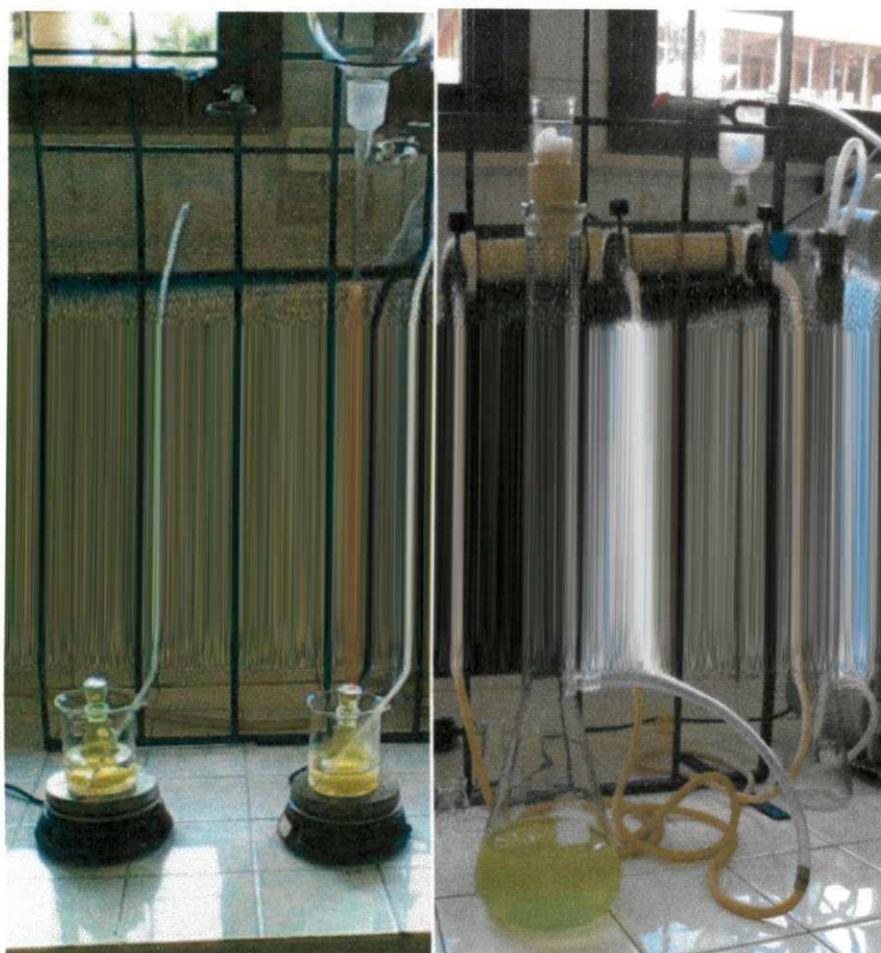
Equação(9)

onde:

$M_{holocelulose}$ - Massa de holocelulose seca obtida

M_{fibra} - Massa de fibra extraída seca (g)

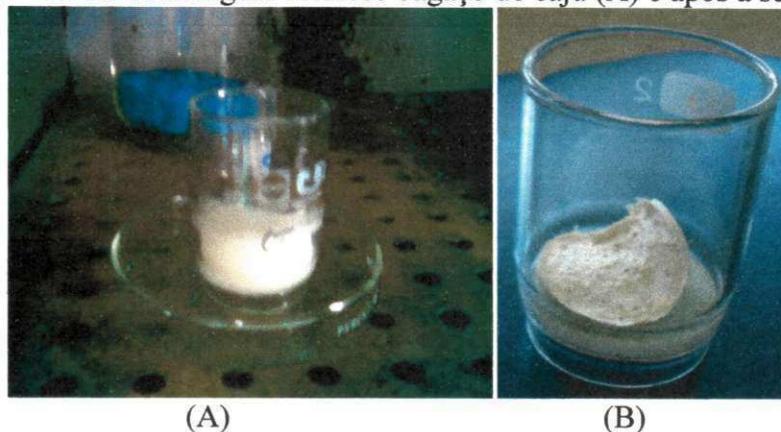
Figura 9- Determinação da holocelulose do bagaço de caju (à esquerda); filtração e lavagem (à direita)



3.3.5. Determinação do teor de celulose

Em um béquer, pesou-se 1,0g da fibra extraída e acrescentou-se 15 mL de solução de hidróxido de potássio a 24%. A mistura manteve-se sob agitação durante 15 h e em seguida foi filtrada em funil de vidro sinterizado nº 1, previamente pesado e o precipitado lavado com água destilada até a neutralidade. Depois se lavou com ácido acético a 1,0% e, por último, com etanol comercial. A celulose obtida foi seca em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 30 min (figura 10), resfriando-se em dessecador. A porcentagem de celulose foi obtida de acordo com a equação 10.

Figura 10 – Início da secagem celulose bagaço de caju (A) e após a secagem (B)



3.3.6. Determinação do teor de polioses

Determinou-se o teor de polioses pela diferença da porcentagem de holocelulose em relação à celulose, o resultado é a porcentagem de polioses na amostra.

3.3.7. - Determinação do teor de cinzas

Foram colocados três cadinhos de porcelana na mufla a temperatura de 800 °C por cerca de 30 min, aumentando a temperatura gradualmente. Os cadinhos foram resfriados em dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesados. Em cada cadinho foi colocado cerca de 1,0g de amostra de fibra seca. As amostras de cada cadinho foram queimadas em bico de bunsen, depois colocadas na mufla por 3 h a 800 °C, até atingir cor cinza clara, o material foi retirado e resfriado em dessecador até atingir a temperatura ambiente e novamente pesado, conforme norma TAPPI T211 om-80. O teor de cinzas foi determinado pela diferença de massas com aproximação de 0,01%, conforme equação 11.

— Equação (11)

C (%) - Porcentagem de cinzas (%)

m_f - Massa final da amostra (g)

m_i - Massa inicial da amostra (g)

3.4. Pré-tratamento do bagaço de caju

Durante o pré-tratamento cinético foram utilizadas soluções de ácido fosfórico e hidróxido de sódio para a remoção da hemicelulose e lignina do bagaço de caju, visando facilitar o acesso das soluções ácida do processo de hidrólise as frações de celulose do

bagaço. No pré-tratamento foram realizados diversos experimentos em função do tempo de reação. O bagaço foi moído e peneirado e a fração entre 0,5 mm foi utilizada para a condução dos experimentos.

3.4.1. Pré-hidrólise ácida do bagaço de caju

As reações de pré-hidrólise foram realizadas em um sistema formado por reatores tubulares de aço inoxidável 316 L com capacidade individual de 160 mL, com tampas roscável em aço 316 L em uma das extremidades e imersos em banho de óleo com controle de aquecimento. Cada reator foi carregado com 10,0 g de bagaço de caju seco (contendo aproximadamente 10% de umidade) e 100 mL de uma solução de H₂SO₄ a 1%, proporção de solução ácida/bagaço (na ordem de 10:1), necessário para ocupar um volume no reator suficiente para não permitir uma grande variação na concentração da mistura pré-hidrolisada. A reação se estendeu em intervalo de 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min à temperatura de 120 °C. Em seguida, o reator foi resfriado por cerca de 10 min e a mistura pré-hidrolisada foi filtrada em filtros de polietileno e lavada abundantemente, com o objetivo remover a hemicelulose aderida ao bagaço, até a água de lavagem ficar incolor (figura 11). Posteriormente, o resíduo sólido obtido (celulignina) foi colocado em estufa para secagem a 105 ± 5°C até atingir peso constante.

Figura 11 – Filtração e lavagem inicial do pré-hidrolisado (A) e lavagem final (B).



(A)(B)

O rendimento da pré-hidrólise foi calculado pela equação 12.

$$\text{---} \quad \text{Equação (12)}$$

onde:

R - rendimento pré-hidrolisado (%);

M_b - Massa seca de bagaço pré-hidrolisado (g);

Mfibra - Massa seca inicial de fibra (g).

No material pré-hidrolisado, foram determinados os teores de lignina Klason insolúvel e holocelulose conforme metodologias descritas nos itens 3.3.3 e 3.3.4, respectivamente.

3.5. Polpação soda (deslignificação)

Para a realização do processo de polpação soda, cada reator foi carregado com 6,0 g de bagaço de caju seco pré-hidrolisado e 120 mL de solução de hidróxido de sódio a 1%, proporção de reagente/bagaço (na ordem de 20/1) que garantiu um excesso de solvente necessário para ocupar um volume no reator suficiente para não permitir uma grande variação na concentração da mistura deslignificante e proporção necessária para o estudo. Após a carga, os reatores eram imersos no banho de óleo pré-aquecido com uma temperatura um pouco acima da temperatura de trabalho, para facilitar o equilíbrio na temperatura de operação. O tempo máximo necessário para que o sistema atingisse a temperatura constante foi, em média, de 5 min.

As deslignificações em cada temperatura foram realizadas em tempos variados. As temperaturas de operação foram 100, 120, 130, 140, 150 e 160 °C, escolhidas através de informações da literatura para outras matérias lignocelulósicas. Após atingir os tempos pré-estabelecidos, os reatores eram retirados do banho de óleo e resfriados em água corrente.

Foi feita a desintegração da polpa resultante com o licor de cada reator em água, sob agitação mecânica por 10 min. Após este tempo, a suspensão foi filtrada e lavada com água até a neutralização, (com o licor negro passando pelas cores: marrom, alaranjada, amarela até incolor) em funil de Buchner, separando a polpa do licor negro (figura 12). O resíduo sólido foi secado em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até atingir peso constante.

Figura 12– Variação de cores do licor negro de polpação durante a lavagem



Os resultados das polpações foram discutidos a partir dos valores de rendimento, do teor de lignina residual e da extensão de deslignificação.

3.6. Análises do resíduo de polpação

3.6.1. Determinação do rendimento de polpa celulósica

Os rendimentos de polpa foram determinados a partir da equação 13.

$$R(\%) = \frac{M_{polpa}}{M_{bagaço}} \times 100 \text{Equação (13)}$$

onde:

R - Rendimento polpa celulósica (%)

M_{polpa} - Massa seca de polpa celulósica (g);

$M_{bagaço}$ - Massa de bagaço seco (g).

3.6.2. Análise do teor de lignina klason insolúvel

As polpas obtidas foram submetidas à análise do teor de lignina Klason insolúvel conforme método descrito no item 5.9.2.3.

3.6.3. Determinação da extensão de deslignificação

A extensão de deslignificação da polpa obtida foi determinada pelo emprego da equação 14.

$$R_d = \frac{LK_b - (LK_p \cdot R / 100)}{LK_p} \times 100 (\%) \text{Equação (14)}$$

R_d - Extensão de deslignificação (%)

LK_b - Lignina Klason do bagaço (%)

LK_p - Lignina Klason da polpa (%)

R - Rendimento de polpa celulósica (%)

3.7. Planejamento experimental de hidrólise ácida do bagaço de caju

Para a realização do processo de hidrólise ácida diluída, foi empregado um planejamento fatorial completo 2^3 , com três variáveis independentes estudadas em dois níveis, três repetições no ponto central, totalizando onze ensaios em duplicata, segundo Barros Neto et al. A tabela 4 mostra os níveis para cada variável independente estudada e a tabela 5 apresenta a matriz do planejamento. As variáveis independentes foram: concentração de ácido sulfúrico (%), temperatura (°C) e tempo (min). O objetivo do planejamento foi escolher o melhor experimento para a realização dos processos de hidrólise ácida e fermentação alcoólica, respectivamente.

Tabela 4 – Valores das variáveis independentes e seus respectivos níveis codificados e reais

Variáveis	Nível baixo (-)	Ponto central (0)	Nível alto (+)
Concentração H ₂ SO ₄ (%)	1,0	1,5	2,0
Temperatura (°C)	150	170	190
Tempo (min)	10	15	20

Tabela 5 – Matriz do planejamento fatorial²³ para a hidrólise ácida do bagaço de caju

Experimentos	Variáveis codificadas e reais		
	Temperatura (°C)	tempo (min)	Concentração H ₂ SO ₄ (%)
1	(-) 150	(-) 10	(-) 1
2	(+) 190	(-) 10	(-) 1
3	(-) 150	(+) 20	(-) 1
4	(+) 190	(+) 20	(-) 1
5	(-) 150	(-) 10	(+) 2
6	(+) 190	(-) 10	(+) 2
7	(-) 150	(+) 20	(+) 2
8	(+) 190	(+) 20	(+) 2
9	(O)170	(O) 15	(O) 1,5
10	(O)170	(O) 15	(O) 1,5
11	(O)170	(O) 15	(O) 1,5

Como respostas, foram avaliadas as condições de hidrólise com ácido sulfúrico diluído e fermentação alcoólica em relação as análises das concentrações de glicose e furfural.

3.8. Hidrólise ácida da celulose do bagaço de caju

Após as etapas de pré-tratamento, o bagaço de caju foi moído e peneirado e a fração entre 0,5 e 1,0 mm foi utilizada para a condução dos experimentos de hidrólise ácida. Diversos processos foram desenvolvidos para a hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos, entretanto, neste trabalho foi utilizada a hidrólise da celulose com ácido diluído e a alta temperatura.

As reações de hidrólise ácida foram realizadas em um sistema formado por 06 reatores tubulares de aço inoxidável com capacidade individual de 160 mL, com tampa de aço roscável em uma das extremidades e o sistema foi imerso por um banho de óleo com aquecimento controlado, os mesmos utilizados nos processos de pré-hidrólise e polpação (figura 13).

Figura 13 – Reatores usados nos processos de hidrólise ácida



Cada reator foi carregado com 5,0 g de bagaço de caju seco e 50 mL de uma solução de H_2SO_4 a 1%, proporção de solução ácida/bagaço (na ordem de 10:1) necessário para ocupar um volume no reator suficiente para não permitir uma grande variação na concentração da mistura hidrolisada.

Após a carga, os reatores foram imersos no banho de óleo pré-aquecido com uma temperatura de $10^\circ C$ acima da temperatura de trabalho, para facilitar o equilíbrio na temperatura de operação. O tempo máximo necessário para que o sistema atingisse a temperatura constante foi, em média, de 5 min. A hidrólise ácida do bagaço de caju foi realizada em vários tempos 10, 15 e 20 min. A temperatura de operação de 150, 170 e $190^\circ C$ as diferentes concentrações de soluções de H_2SO_4 (1,0, 1,5 e 2,0%) foram escolhidas através do planejamento fatorial 2^3 mais 3 experimentos no ponto central. Após atingir os tempos pré-estabelecidos, os reatores eram retirados do banho de óleo e resfriados em água corrente.

Ao término da hidrólise ácida, a suspensão foi filtrada a vácuo em funil de Buchner, e realizada a filtração em papel de filtro, para a remoção dos compostos hidrolisados e o resíduo lavado com água destilada e seco em estufa a $105 \pm 5^\circ C$. O licor hidrolisado, após ajuste de pH de 1 para 4,5, foi coletado em balão volumétrico de 1000 mL para diluição e

posteriormente para análise cromatográfica, de acordo com o planejamento fatorial acima citado. O rendimento do processo de hidrólise foi calculado pela equação 15, a seguir.

$$\%RHA = \frac{M_{inicial} - M_{residual}}{M_{inicial}} \times 100 \text{Equação (15)}$$

onde:

% RHA - Porcentagem de material hidrolisado;

$M_{inicial}(g)$ - Massa do bagaço inicial (base seca);

$M_{residual}(g)$ - Massa do bagaço residual (base seca).

3.9. Análises físico-químicas do licor hidrolisado da celulose

As análises dos compostos dos hidrolisados, do planejamento experimental, foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), visando fazer uma avaliação do ponto ótimo da concentração de açúcares fermentescíveis.

3.9.1. Determinação dos açúcares, furfural e hidroximetilfurfural no hidrolisado

O licor obtido na hidrólise ácida foi analisado quanto aos teores de açúcares (glicose, xilose e arabinose), hidroximetilfurfural (HMF) e furfural. Os teores de açúcares foram determinados de acordo com a metodologia de National Renewable Energy Laboratory - NREL/TP510 (2008). As análises de açúcares foram realizadas através de cromatografia líquida, utilizando-se do HPLC. Os dados do cromatógrafo e as condições das operações foram os seguintes: cromatógrafo líquido equipado com uma bomba modelo ProStar 210 (Varian); Injetor manual com loop de 20 μL ; Detector de índice de refração modelo ProStar 356 (Varian); Coluna analítica de aço inox Hi-Plex H (300 mm x 7,7 mm; Varian); Temperatura da coluna de 40°C; Fase móvel: água miliQ com vazão de 0,6 mL/min; Tempo de análise: 15 minutos. Soluções padrões internos de açúcares (apêndice I): glicose, xilose, arabinose (Sigma 99,99% grau HPLC) foram utilizadas na quantificação do teor de açúcares do licor.

Os teores de hidroximetilfurfural (HMF) e furfural foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC.

- Cromatógrafo líquido equipado com uma bomba modelo ProStar 210 (Varian);
- Injetor manual com loop de 20 μL ;
- Detector de índice de refração modelo ProStar 356 (Varian); (ácido acético)

- Detector modelo ProStar 356 (Varian) UV/ visível, comprimento de onda 284 nm (hidroximetilfurfural- HMF e furfural);
- Coluna analítica de aço inox Hi-Plex H (300mm x 7,7 mm; Varian);
- Temperatura da coluna de 40 °C;
- Fase móvel: Ácido Sulfúrico diluído com água em uma concentração de 0,005 mol/L, com vazão de 0,6 mL.min⁻¹;
- Tempo de análise: 60 minutos;

Soluções padrões internos de Ácido Acético, Hidroximetilfurfural –HMF (Sigma 99,99% grau HPLC) e Furfural (Sigma 99,99% grau HPLC) foram utilizados na quantificação do teor de congêneres do licor.

3.9.2. Hidrólise ácida do bagaço do ponto ótimo do planejamento fatorial

De acordo com a escolha do ponto ótimo do planejamento fatorial (experimento 9), o processo de hidrólise ácida foi efetuado em um conjunto de 6 reatores de aço inoxidável com capacidade individual de 160 mL, mesmos utilizados anteriormente. Com o ponto ótimo definido, cargas individuais de 10 g do bagaço de caju para foram submetidas às seguintes condições do tratamento: tempo de processo 15 min; temperatura de 170°C e concentração do catalisador H₂SO₄ de 1,5%.

3.10. Fermentação do hidrolisado

O hidrolisado apresentou, inicialmente, um teor sólidos solúveis de 10 °Brix, após ajuste de pH entre 4,5-5,0, o hidrolisado foi concentrado por aquecimento em evaporador rotativo, obtendo-se um hidrolisado concentrado de 15,0 °Brix. A fermentação do hidrolisado foi iniciada, após a chaptalização com adição de melão de cana-de-açúcar, elevando a concentração do mosto hidrolisado para 18,0 °Brix. O mosto hidrolisado para fermentação foi colocado em um recipiente de polietileno de 2,0 L de capacidade e volume útil de 1,02 L e adicionados sulfato de amônio (0,2 g. L⁻¹), fosfato de potássio monobásico (0,6 g. L⁻¹) e fermento fresco (20,0 g. L⁻¹), produzido pela Indústria FleischmannRoyal Ltda. A fermentação foi iniciada com pH 4,5 e temperatura entre 28 °C e 30 °C por 24 h. As análises monitoradas durante o processo fermentativo foram pH e teor de sólidos solúveis totais (°Brix).

3.10.1. Determinação do etanol produzido no fermentado

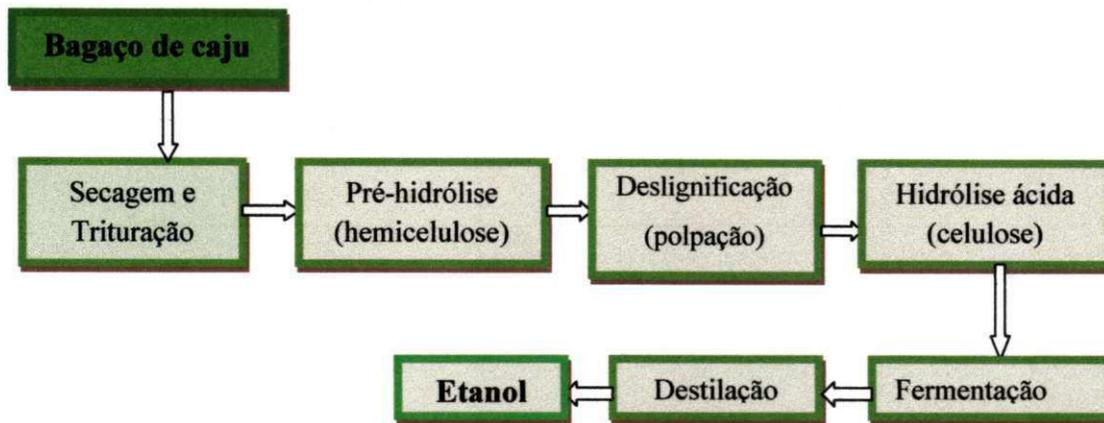
O método utilizado para a determinação de teores alcoólicos foi baseado na oxidação do etanol a ácido acético, através da reação com dicromato de potássio em meio ácido. A solução adquire uma coloração verde proporcional a concentração de etanol na amostra, possibilitando a leitura em espectrofotômetro a 600 nm (Mendonça et al., 2009).

Preparação da solução padrão de dicromato de potássio (1L): 500 mL de água destilada; 325 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e 33,678 g de dicromato de potássio. A preparação da curva padrão foi realizada diluindo-se 1:1 de etanol absoluto, em balão volumétrico, a fim de se obter uma solução de 50% em etanol. A partir dessa solução obtinham-se soluções hidroalcoólicas nas concentrações de 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0; 13,0 e 15,0 %. Estas soluções todas foram diluídas na proporção de 1:25 com água destilada em balão volumétrico. Em tubos de ensaio colocava-se 5 mL dessas soluções e foi feito um branco com água destilada. Acrescentava-se 2 mL de água destilada e 2 mL de dicromato de potássio em cada tubo. Colocavam-se os tubos em banho termostático a 60 °C por 30 min. Posteriormente, os tubos eram resfriados e lia-se as absorvâncias em espectrofotômetro a 600 nm, usando o branco para zerar. Antes de se iniciar os testes para quantificar o etanol produzido na fermentação, destilava-se o fermentado para evitar a interferências de subprodutos. Então, colocava-se 25 mL da amostra no balão volumétrico, e acrescentava-se 50 mL de água destilada, tendo no final um volume de 75 mL, diluído 1:3. A partir dessa solução recolhiam-se 50 mL de destilado num erlenmeyer. Para a realização das análises diluam-se as amostras a serem analisadas na proporção de 1:25 em balão volumétrico com água destilada. Em tubos de ensaio colocava-se 5 mL da amostra diluída, acrescentava-se 2 mL de água destilada em cada tubo, juntamente com 2 mL do dicromato de potássio. Colocavam-se os tubos em banho em banho-maria a 60 °C por 30 minutos resfriava-se a temperatura ambiente e lia-se a absorvância em espectrofotômetro a 600 nm. Os valores obtidos eram comparados com a curva padrão obtida anteriormente. Assim, a curva padrão foi utilizada para determinar a quantidade de etanol produzido.

3.10.2. Fluxograma de hidrólise ácida para a produção de etanol

O procedimento das etapas para a realização de hidrólise ácida do bagaço do pedúnculo de caju para a produção de etanol pode ser observado através de um esquema simplificado na figura 14.

Figura 14 - Fluxograma da metodologia de hidrólise ácida para a produção de etanol empregada para o estudo do bagaço de caju (SEABRA, 2008).



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Hidrólise ácida do bagaço do pedúnculo de caju

4.1.1. Análises físico-químicas do bagaço do pedúnculo de caju

Antes da realização de cada procedimento de hidrólise ácida, descrito neste trabalho, determinou-se a composição química do resíduo do pedúnculo de caju tendo como base de cálculos as massas secas utilizadas. As análises da composição química do resíduo do pedúnculo de caju estão apresentadas na tabela 6, a seguir.

Tabela 6 – Comparação da composição química do bagaço de caju deste trabalho x literatura, (B.U.)

Determinações	Resultados experimentais	Resultados da literatura
Celulose (%)	22,0	22,50 – 24,30
polioses (%)	20,0	18,50 – 20,27
Lignina (%)	38,0	22,50 – 35,50
Extrativos (%)	12,0	-
Cinzas (%)	1,0	1,42 – 1,78
Umidade (%)	8,0	6,52 – 10,20

Os resultados da análise da composição química do bagaço de caju in natura mostraram que este material apresentou cerca de 22% de celulose, 20% de polioses, 38% de lignina, 12% de extrativos, 1,0% de cinzas e 8,0% de teor de água, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados, verificou-se que o valor encontrado na análise de cinzas foi de 1,0%. Analisando os resíduos do pedúnculo de caju, Uchôa (2007) encontrou teores de cinzas variando de 1,42% e 1,78%, respectivamente. Comparando com estes resultados, observa-se que o valor encontrado foi inferior, ou seja, houve uma diminuição na concentração de cinzas e tal redução da concentração pode estar relacionada com a baixa concentração de minerais presentes no resíduo analisado, porém dentro da faixa prevista para teor de cinza em biomassas, que gira em torno de 1%. O valor encontrado para o teor de água de 8,0% foi um pouco superior ao encontrado, Uchôa (2007) encontrou valores para o mesmo material de 6,52% e 6,99%, respectivamente.

Comparando a composição química do resíduo (bagaço) do pedúnculo de caju deste trabalho com outros da literatura, observou-se que os teores de celulose e polioses são semelhantes aos encontrados na tabela 6, ou seja, os dados obtidos experimentalmente encontram-se dentro da faixa de valores semelhantes aos da literatura. O bagaço de caju deste trabalho apresentou elevados teores de lignina e extrativos, o que implicou na necessidade de realização de um pré-tratamento do material (pré-hidrólise e polpação soda). Os extrativos por serem ricos em compostos polifenólicos de baixa massa molar provocam um aumento no teor de lignina aparente, de aproximadamente 15%, se comparar o valor da lignina para a madeira com extrativos (~30%) com o valor da lignina para a madeira sem extrativos (~26%) (Araújo, 2000).

4.2. Pré-tratamento do bagaço do pedúnculo de caju

Existem diversas estratégias para se obter açúcares fermentescíveis, a partir da biomassa vegetal para produção de etanol celulósico. A melhor estratégia depende da disponibilidade, do tipo e da composição da biomassa a ser processada. Portanto, torna-se necessário investigar a melhor estratégia para processar a biomassa com a finalidade de diminuir os custos de produção e obter os melhores resultados (GURGEL, 2010).

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica torna-se necessário para promover a máxima remoção de polifenóis e hemicelulose, principalmente de pectina - polissacarídeo formado por monômeros de ácido galacturônico unidos entre si por ligações glicosídicas, todos com forte presença na parede celular de vegetais produtores de sementes, e que desempenham a função de cimentação intercelular que contribuem para gerar produtos que poderão interferir na fermentação dos açúcares fermentáveis produzidos após a hidrólise ácida da biomassa resultante. Portanto, no pré-tratamento busca-se obter uma biomassa com alta taxa de celulose e com pequenas quantidades de polioses e menor teor de lignina, facilitando assim o acesso da solução ácida as estruturas celulósicas para a sua hidrólise em glicose.

Para os tratamentos de pré-hidrólise e deslignificação passou-se a considerar o material sem o teor de água. Assim os percentuais de componentes são: 23,66% de celulose, 21,50% de polioses, 40,86% de lignina, 12,90% de extrativo e 1,08% de cinzas, existindo assim a necessidade de remoção teórica de aproximadamente 75% de componentes dessa biomassa que corresponde aos percentuais de polioses, lignina e extrativos, para que se obtenha uma biomassa final rica em material celulósico.

4.2.1. Pré-hidrólise com ácido fosfórico diluído

As pré-hidrólises de biomassa normalmente são feitas pela ação de soluções de ácidos inorgânicos fortes como ácido clorídrico, ácido nítrico ou ácido sulfúrico, porém quando se tem um meio muito drástico, os processos de hidrólise tendem a produzir furfural e hidroximetilfurfural (HMF), pela pós-hidrólise dos açúcares obtidos na hidrólise dos polissacarídeos presentes na biomassa.

Portanto, realizou-se neste estudo um tratamento de pré-hidrólise com soluções de ácido fosfórico, numa faixa de concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%; tempos de 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min e fixando-se a temperatura em 100 °C.

O ácido fosfórico foi escolhido para o emprego na pré-hidrólise visando à realização de um processo brando, por se tratar de um ácido moderado e, assim, buscou-se preservar ao máximo o teor de celulose do bagaço e, outra vantagem foi a de se ter o fósforo residual presente no bagaço que serve de nutriente na posterior etapa de fermentação alcoólica.

Analisando os resultados do pré-tratamento ácido nas condições experimentais empregadas, obteve-se uma variação na porcentagem de rendimento de biomassa pré-hidrolisada entre 86,7%, para o menor tempo de reação e menor concentração de ácido, 52% para o maior tempo de reação e maior concentração de ácido.

Observou-se que o aumento do tempo e o aumento da concentração de ácido provocam uma diminuição percentual no rendimento da polpa na pré-hidrólise, pois, considerando o teor de lignina encontrado pode concluir que além da remoção de polpa houve uma degradação crescente do material celulósico presente.

O experimento realizado no tempo de 40 min, temperatura de 100 °C e concentração de H_3PO_4 de 1% observou-se que este foi o experimento que conseguiu remover, basicamente, toda a poliose preservando ao máximo o material lignocelulósico presente na biomassa. Os valores percentuais dos dados experimentais do rendimento em massa do bagaço pré-hidrolisado, são mostrados na tabela 7.

Tabela 7 – Rendimento de pré-hidrólise do bagaço de caju com H_3PO_4 a temperatura de $100^\circ C$. Polpa residual (PR), Teor de lignina Klason (LK) na polpa residual e holocelulose removida (HR)

Tempo (min)	H_3PO_4 (%)	Rendimento PR (%)	Teor de LK (%)	Teor de holocelulose(%)
20	0,5	86,70	36,34	13,3
20	1,0	83,83	35,17	16,17
20	1,5	80,05	33,98	19,95
40	0,5	81,35	35,70	18,65
40	1,0	76,45	34,95	23,55
40	1,5	69,63	33,56	30,37
60	0,5	77,78	35,09	22,22
60	1,0	72,12	34,80	27,88
60	1,5	65,01	32,59	34,99
80	0,5	75,02	34,76	24,98
80	1,0	67,99	34,56	32,01
80	1,5	59,73	31,46	40,27
100	0,5	72,65	32,46	27,35
100	1,0	65,94	32,44	34,06
100	1,5	53,03	30,78	46,97
120	0,5	70,80	31,17	29,2
120	1,0	63,92	30,36	36,08
120	1,5	52,04	29,17	47,96

Para essa condição experimental o rendimento de biomassa pré-hidrolisada foi de 76,45% e o teor de lignina na polpa foi de 34,95%, o que leva a evidência de que houve uma

máxima remoção da poliose presente, uma degradação de aproximadamente 3% de lignina e, por conseguinte, uma significativa preservação do material rico em celulose necessário à produção da glicose para uma posterior fermentação alcoólica. Gomes Rueda (2010) realizou estudos de pré-tratamento no bagaço de cana-de-açúcar, na faixa de concentrações de ácido sulfúrico compreendidas entre 0,5, 2,0 e 3,5%, mantendo a temperatura fixa de 121 °C e obteve uma perda de massa de 13,65% no pré-tratamento e rendimento em holocelulose de 44,76%, concentração de ácido sulfúrico 0,5%, durante 10 min.

4.3. Estudos cinéticos de polpação soda

O entendimento teórico de processos extremamente heterogêneos como a polpação de biomassa é necessário para um total controle de todas as etapas e, por conseguinte, da qualidade e gerenciamento energético envolvido neste processo. Portanto, o estudo cinético dos vários tipos de polpação/deslignificação é importante para se determinar, com maior segurança, os parâmetros necessários para tal controle, tanto do ponto de vista de energia como de seletividade.

A importância da seletividade no tratamento da biomassa, por esse processo, respalda-se no objetivo de se obter uma máxima quantidade possível de material rico em hexoses, ou seja, em material celulósico com açúcares potencialmente fermentescíveis e, um menor teor possível de lignina e extrativos que, por serem materiais polifenólicos contribuiriam como inibidores do processo de fermentativo e, obviamente, a estimativa da quantidade de energia envolvida em todo esse tratamento. Este tipo de controle poderá levar a determinação da importância de uso de espécies como o *Anacardium occidentale*, L., fornecendo parâmetros químicos e físico-químicos que ajudem a avaliar a utilização dessa espécie na produção de insumos industriais.

4.3.1. Rendimento de polpa celulósica

Buscando uma otimização do processo de deslignificação foram realizadas seis isotermas de polpação soda, tendo como licor branco uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1,0%, nas temperaturas de 100, 120, 130, 140, 150 e 160°C, e em tempos que variaram de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 min., escolhidas através de informações da literatura para outros materiais lignocelulósicos (ARAÚJO, 1996; VASCONCELOS et al., 2009), respectivamente. Os valores percentuais do rendimento, em massa, de polpa celulósica do bagaço pré-hidrolisado encontram-se na tabela 8.

Tabela 8– Rendimento de polpacelulósica do processo soda, em função da temperatura e do tempo de cozimento de bagaço de caju seco pré-hidrolisado.

Temperatura(°C)	Tempo (min)	Rendimento de polpa (%)	Temperatura(°C)	Tempo (min)	Rendimento de polpa (%)
100	20	42,00	140	10	25,40
	40	38,50		30	19,61
	60	36,00		50	17,75
	80	33,70		60	17,61
	100	33,40		70	17,36
	120	26,70		80	17,31
	140	32,50		100	16,43
	160	31,00		120	16,25
120	20	26,10	150	10	24,34
	40	25,90		20	19,27
	60	23,07		30	17,65
	80	22,33		40	17,51
	100	20,35		50	17,42
	120	19,74		60	17,12
	140	19,26		70	17,00
	160	19,18		80	16,73
130	20	21,75	160	10	22,96
	40	19,32		20	22,56
	60	18,55		30	18,47
	80	17,70		40	16,98
	100	17,50		50	16,78
	120	17,30		60	16,63
	140	17,22		70	16,36
	160	16,70		80	16,32

Analisando os resultados obtidos na tabela 8, nota-se que o rendimento de polpa para o processo soda variou entre 42,0%, no tempo de 20 min de polpação na temperatura 100 °C a um rendimento de 16,32% para um tempo de 80 min na temperatura de 160 °C. Esta faixa

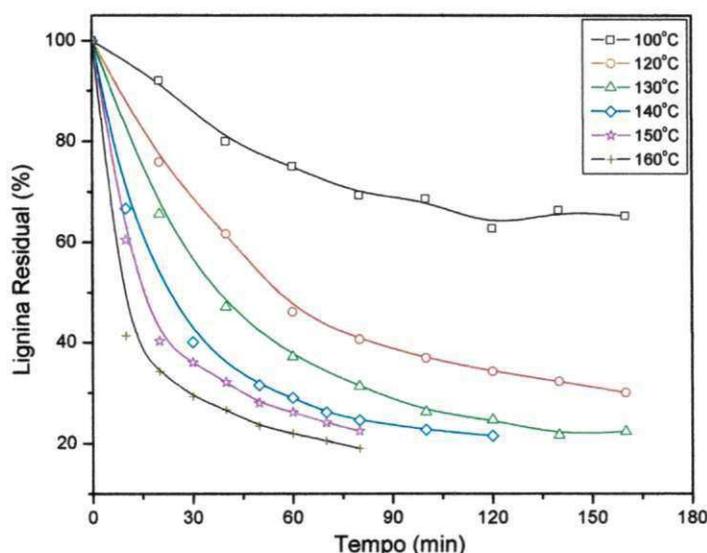
derendimento vem mostrar a influência da temperatura e do tempo no comportamento do material em estudo, frente ao processo de polpa soda (NaOH - 1%).

4.3.2. Cinética de deslignificação soda

Analisando o processo de deslignificação provocada pelas polpações soda - NaOH a 1,0%, nas temperaturas de 100, 120, 130, 140, 150 e 160 °C, obtém-se os resultados para a variação dos teores de lignina residual, em função do tempo de cozimento, apresentados na tabela 9.

Sob a forma gráfica o processo de deslignificação é mostrado na figura 15, onde se tem os resultados de percentagem de lignina residual presente na polpa, e na figura 16 onde são plotados os valores percentuais de lignina solubilizada.

Figura 15 - Variação do teor de lignina residual em função do tempo de polpação soda para obagaço de caju

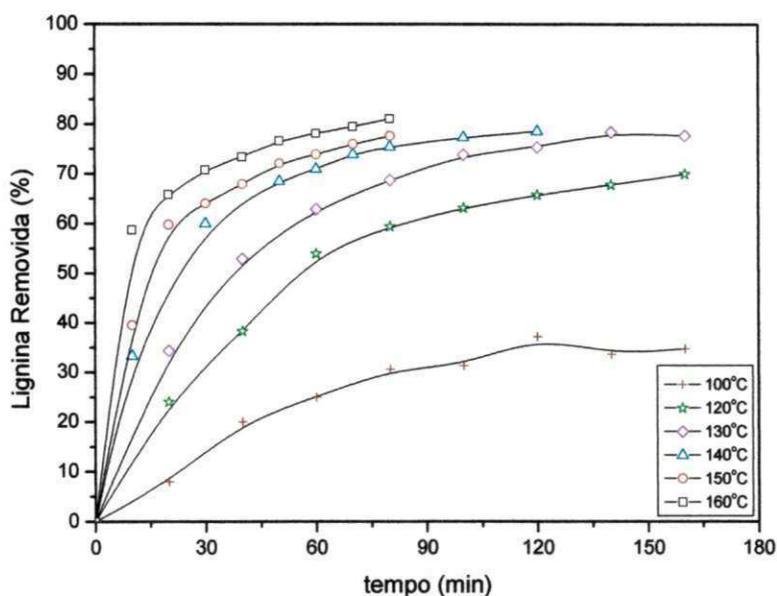


Analisando os dados obtidos na figura 15, observa-se que o teor de lignina residual variou de aproximadamente 92%, no tempo de polpação de 20 min na isoterma de 100 °C para aproximadamente 18% para um tempo de polpação de 80 min na isoterma de 160 °C. Observa-se ainda que a temperatura de polpação tem muita influência sobre a deslignificação do bagaço de caju. Se for considerado, por exemplo, o tempo de aproximadamente 120 min em todas as isotermas, o decaimento da massa residual da lignina é bastante significativo para uma variação de 10 °C. No entanto, entre 120 e 140 °C este decaimento se acentua. Por outro

lado, além do aumento do teor de lignina residual (por condensação), que ocorre para tempos superiores a 80 min (temperatura de 160 °C), existe uma tendência na formação de patamares no final dos processos (nas temperaturas mais elevadas), mostrando que a partir deste ponto a lignina residual, em torno de 18% do material inicial, não poderá ser mais removida pelo processo, podendo ser retirada somente por processos de branqueamento.

Os resultados de lignina removida, em função do tempo de polpação, estão apresentados na figura 16. Analisando os resultados obtidos no gráfico da lignina removida em função do tempo, permite uma avaliação do processo de remoção e solubilização de lignina em relação ao conteúdo original de lignina no bagaço.

Figura 16 – Extensão da deslignificação em função do tempo de polpação obtida no processo soda para o bagaço de caju



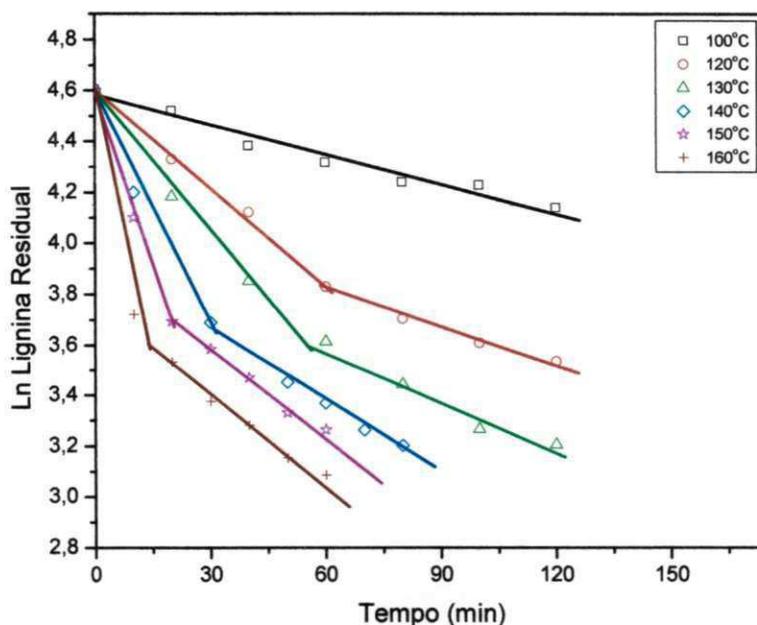
Quando analisamos os valores da deslignificação do pedúnculo de caju verificamos que, no final do processo, a remoção de lignina atingiu a extensão de aproximadamente 80% (considerando o bagaço pré-hidrolisado), ficando em torno de 8,0% na forma de lignina residual na polpa, o que corresponde a uma extensão de deslignificação de aproximadamente 96% (3,8% de lignina residual). Assim, para o trabalho de polpação soda foi escolhido o bagaço deslignificado com NaOH 1% (p/v), (temperatura 130°C e 100 minutos de cozimento), a partir do bagaço pré-tratado com ácido fosfórico, para garantir que a celulose permanecesse preservada e a lignina removida quase totalmente. Após a determinação das

condições de deslignificação foi realizado um planejamento experimental, analisando 3 variáveis do processo: tempo (min.), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentração de ácido (%v/v), para o processo de hidrólise com ácido sulfúrico diluído.

4.3.3. Tratamento cinético usando ajuste linear

O comportamento cinético de pseudo primeira ordem para deslignificação soda está apresentado, de forma gráfica, na figura 17.

Figura 17 – Comportamento cinético de pseudo primeira ordem, expresso pelo logaritmo natural da concentração de lignina residual em função do tempo de polpação, no processo soda para o bagaço do pedúnculo de caju

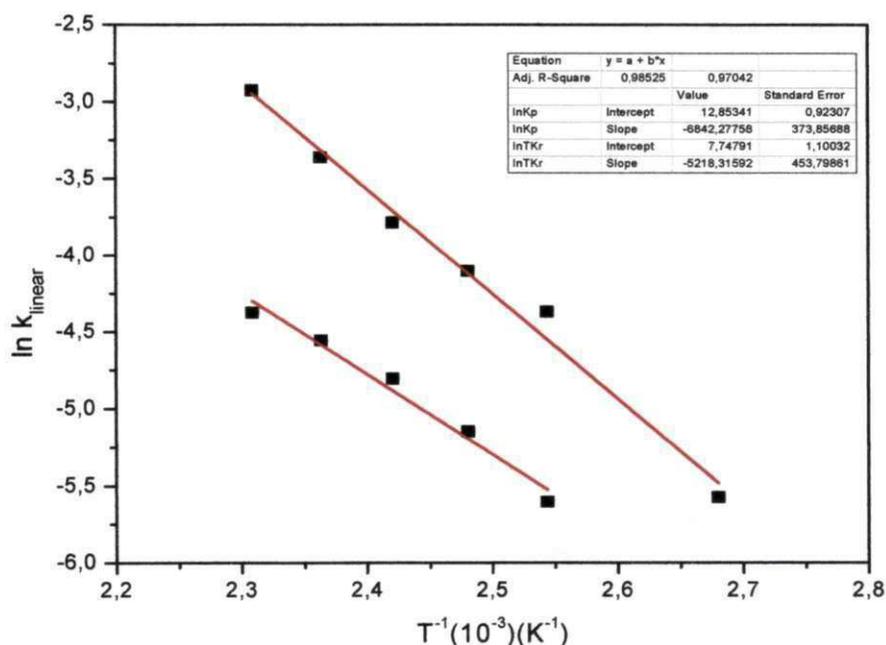


O estudo cinético para a deslignificação seguiu o mesmo padrão dos encontrados na literatura (ARAÚJO, 2000). Observa-se que para todas as temperaturas a fase inicial de deslignificação foi sobreposta pela fase principal. Na temperatura de 100°C , só permite a identificação de uma fase cinética, a fase principal de deslignificação, dentro da faixa de tempo estudada. Nas temperaturas de 120, 130, 140, 150 e 160°C observam-se duas fases, a principal e outra fase correspondente à fase residual. Os valores das constantes de velocidades e a energia de ativação do processo são mostrados na tabela 9 e figura 18, respectivamente.

Tabela 9 - Constantes de velocidade do processo de deslignificação soda para o bagaço de caju. Tratamento linear dos dados experimentais.

Constante de velocidade de deslignificação linear		
T (oC)	kp (1.10 ⁻³ min)	kr (1.10 ⁻³ min)
100	0,00379	0,00368
120	0,01267	0,00582
130	0,01651	0,00819
140	0,02273	0,01050
150	0,03467	0,01259
160	0,05362	0,01464

Figura 18 – Energia de ativação de Arrhenius para as fases principal e residual no processo de polpação do bagaço de caju



Determinou-se a energia de ativação para ambas as fases, empregando a equação de Arrhenius. O logaritmo natural da constante de velocidade de deslignificação quando plotado contra o inverso da temperatura absoluta fornece, por determinação da inclinação da curva, a energia de ativação do processo (figura 18). Os valores encontrados para a energia de

ativação, deste trabalho, foram de 56,89 e 43,39kJ/mol para a fase principal e para a fase residual, respectivamente.

Araújo (2000), utilizando a *Mimosa hostilis Benth*, encontrou valores respectivos para a energia de ativação de 118,87 kJ/mol para a fase principal e 62 kJ/mol para a fase residual e relata que estes encontram dentro dos valores normalmente reportados na literatura. O estudo cinético de polpação alcalina do bagaço de caju foi realizado com o objetivo de reduzir ao máximo o teor de lignina na biomassa a ser hidrolisada, uma vez que a lignina atua como inibidor do processo fermentativo por ser um polifenol.

Esses valores de energia de ativação de 56,89 e 43,39 kJ/mol para as fases de deslignificação estudadas indica que o processo de clivagem das principais ligações α -O-4 e β -O-4 na macromolécula de lignina na espécie em estudo envolve um baixo consumo de energia, o que vem contribuir para um uso industrial desse tipo de biomassa.

Para se determinar a melhor temperatura e o melhor tempo de deslignificação da biomassa optou-se por uma temperatura de 130°C num tempo de 100 min. Pois, há necessidade da máxima remoção de lignina e da preservação do material celulósico que será fonte de açúcar para o processo de hidrólise.

4.4. OBTENÇÃO DO HIDROLISADO DO BAGAÇO DE CAJU

4.4.1. Determinação dos efeitos das variáveis do planejamento experimental

Fazendo uma análise estatística do planejamento fatorial 2^3 , completo com 3 repetições no ponto central, para o processo de hidrólise do resíduo do pedúnculo do caju tratado, tomando como referência a matriz de planejamento fatorial da tabela 18, onde se tem como variáveis de entrada a temperatura variando de 150 °C (-1) a 190 °C (+1), o tempo variando de 10min (-1) a 20min (+1) e concentração de ácido sulfúrico variando de 1% (-1) a 2(%) e variáveis de saída o teor de glicose (mg.L^{-1}) e o teor de HMF (mg.L^{-1}).

Os resultados das concentrações de glicose e 5-hidroximetilfurfural, foram obtidos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), estão presentes na tabela 10.

Tabela 10 – Valores das concentrações de glicose e HMF, do hidrolisado do bagaço de caju, analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Ensaio	Variáveis codificadas e reais			Respostas	
	Temp. (°C)	tempo(min)	H ₂ SO ₄ (%)	Glicose(mg L ⁻¹)	HMF (mgL ⁻¹)
1	(-) 150	(-) 10	(-) 1	52,48	3,65
2	(+) 190	(-) 10	(-) 1	53,32	30,85
3	(-) 150	(+) 20	(-) 1	46,32	1,30
4	(+) 190	(+) 20	(-) 1	55,40	96,43
5	(-) 150	(-) 10	(+) 2	34,30	0,16
6	(+) 190	(-) 10	(+) 2	138,11	40,47
7	(-) 150	(+) 20	(+) 2	56,83	3,00
8	(+) 190	(+) 20	(+) 2	18,18	61,38
9	(O)170	(O) 15	(O) 1,5	116,63	26,41
10	(O)170	(O) 15	(O) 1,5	116,63	26,41
11	(O)170	(O) 15	(O) 1,5	116,63	26,41

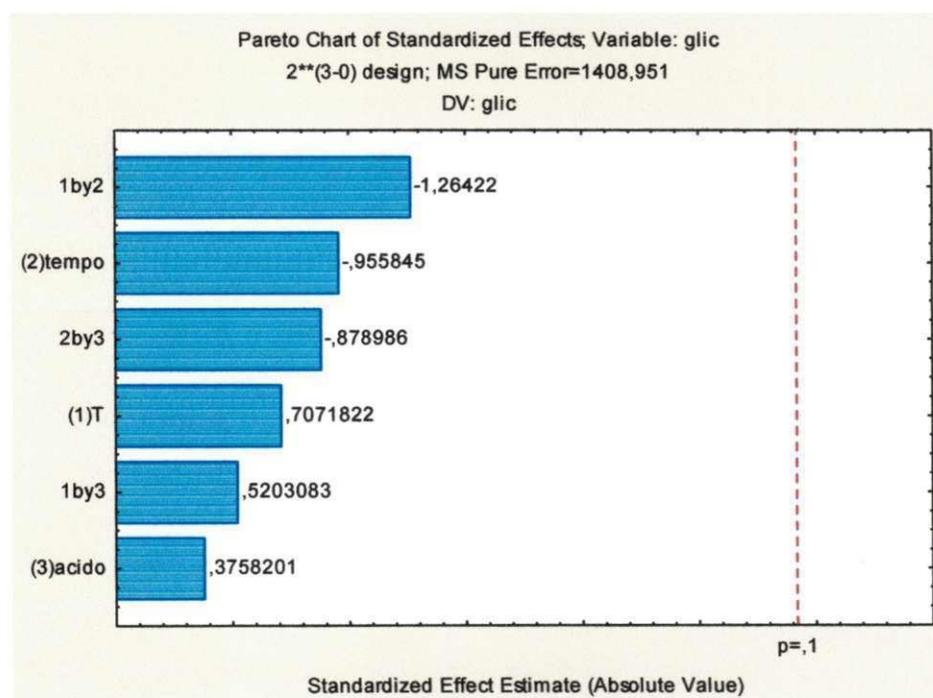
Os valores de glicose e HMF mostrados na tabela 10 que apresentaram maiores concentrações de glicose variando de 138,11 a 116,63 e HMF variando de 96,43 a 61,38 de nos experimentos (6 e 9) e (4 e 8), respectivamente. Com base nestes resultados, o ensaio nove foi escolhido para a realização da hidrólise, na menor concentração de HMF em relação a maior concentração do substrato, pois, em altas temperaturas ocorre maior degradação da glicose em 5-hidroximetilfurfural e este inibe o processo fermentativo.

Analisando a tabela 11, de ANOVA, para a variável glicose, observa-se que as variáveis tempo (min) e temperatura (°C) não têm influencia estatisticamente relevante sobre essa variável glicose, sendo a variável tempo a que tem a maior importância relativa, em nível de 90% de intervalo de confiança sobre a hidrólise da biomassa e aconsequente variação da concentração de glicose no licor. O gráfico de Pareto (figura 19) mostra com mais clareza quais são os efeitos mais relevantes para o aumento da concentração de glicose.

Tabela 11 – ANOVA: Análise dos efeitos principais e de interações do planejamento fatorial composto central, utilizando o erro puro para glicose produzida.

	SS	df	MS	F	p
(1)T	704,63	1	704,626	0,500107	0,552748
(2)tempo	1287,27	1	1287,274	0,913640	0,440024
(3)acido	199,00	1	199,001	0,141241	0,743169
1 e 2	2251,88	1	2251,876	1,598264	0,333534
1 e 3	381,43	1	381,432	0,270721	0,654714
2 e 3	1088,58	1	1088,578	0,772616	0,472118
Lackof Fit	2840,97	2	1420,487	1,008188	0,497961
Total SS	11571,66	10			

Figura19 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados das variáveis tempo, temperatura e concentração de H₂SO₄ sobre a concentração de glicose, em nível de 90% de intervalo de confiança.



Observa-se que um aumento do tempo de hidrólise tende a provocar uma redução da concentração de glicose no licor. Observa-se também que um aumento de temperatura e da concentração do ácido tende a favorecer um aumento da concentração de glicose no licor.

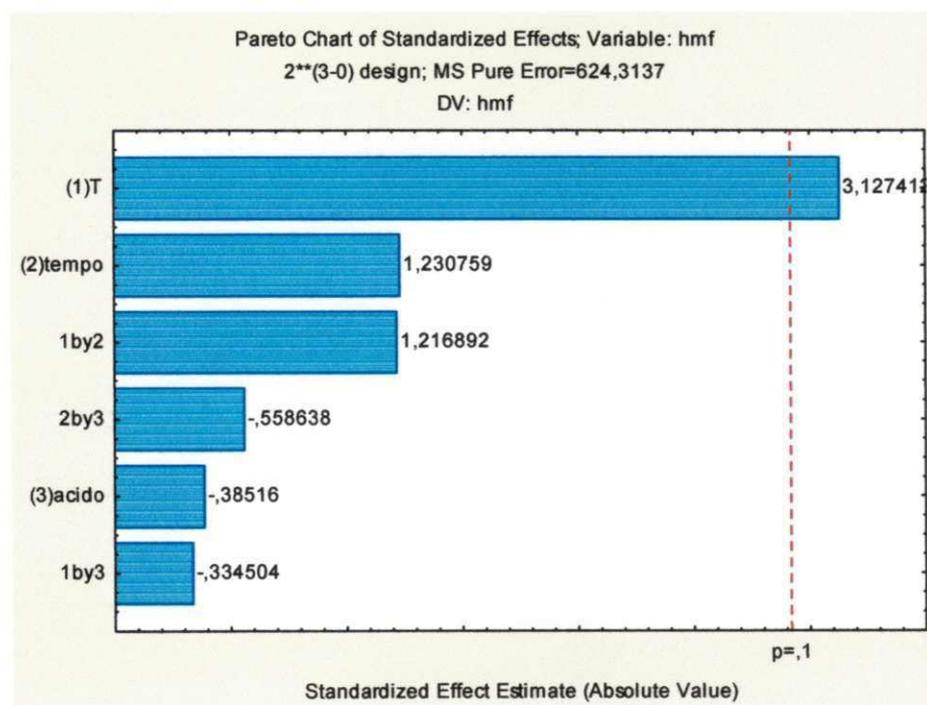
Analisando a tabela 12, de ANOVA, para a variável HMF, observa-se que a variável temperatura (°C) tem influencia estatisticamente relevante sobre a concentração da variável HMF, sendo a variável que tem a maior importância relativa, em nível de 90% de intervalo de confiança sobre a variação da concentração de HMF no licor.

Tabela 12–ANOVA:Análise dos efeitos principais e de interações do planejamento fatorial composto central, utilizando o erro puro para o hidróximetilfurfural (HMF) produzido.

	SS	df	MS	F	p
(1)T	6106,23	1	6106,230	9,780708	0,088830
(2)tempo	945,69	1	945,690	1,514767	0,343515
(3)acido	92,62	1	92,616	0,148349	0,737222
1by 2	924,50	1	924,500	1,480826	0,347755
1by 3	69,86	1	69,856	0,111893	0,769821
2by 3	194,83	1	194,834	0,312077	0,632608
Lackof Fit	479,26	2	239,632	0,383833	0,722630
PureError	1248,63	2	624,314		
Total SS	10061,62	10			

O gráfico de Pareto (figura 20) mostra com mais clareza quais são os efeitos mais relevantes para o aumento indesejado da concentração de HMF no licor.

Figura 20 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados das variáveis temperatura, tempo e concentração de H₂SO₄ sobre a concentração de HMF no licor, em nível de 90% de intervalo de confiança.



Observa-se que um aumento da temperatura irá favorecer a pós-hidrólise da glicose obtida na hidrólise a HMF, o contribuirá para uma redução da concentração de glicose no licor e um conseqüente aumento de HMF, que poderá comprometer o processo de fermentação do licor para a geração de etanol. Observa-se também que um aumento de tempo de hidrólise também irá contribuir para um aumento da concentração de HMF.

Assim, tomando como referência os resultados obtidos para a glicose e para o HMF, mostrados na tabela 10 e as análises estatísticas do planejamento fatorial para a realização do processo de hidrólise do bagaço de caju seco tratado, com teor de água de aproximadamente 8,0%, foram escolhidas as condições de temperatura de 170 °C, tempo de 15 min e concentração de H₂SO₄ de 1,5% (ensaio 9), escolhido do planejamento experimental, na proporção solução ácida/bagaço (1:10), cujas condições de concentração inicial e final pós hidrólise encontra-se na tabela 13.

Tabela 13 – Concentração inicial e final pós-hidrólise do bagaço de caju seco

Componentes	Quantidades
Massa inicial do bagaço utilizada (g)	300
Massa residual do bagaço pós-hidrólise (g)	130
Volume do H ₂ SO ₄ utilizado na hidrólise (L)	3,0
Volume final coletado do hidrolisado (L)	2,065
Sólidos solúveis do hidrolisado (°Brix)	10,0
Volume do hidrolisado não concentrado (L)	1,065
Volume do hidrolisado concentrado (L)	0,690
SST do hidrolisado concentrado (°Brix)	15,0
Rendimento do processo de hidrólise (%)	56,6

Com os resultados apresentados na tabela 13, pode-se observar que foram empregados cerca de 300 g de bagaço de caju seco, sendo um volume total inicial de solução ácida nos reatores de 3,0 L, obtendo-se no final do processo um volume de 2,065 L. O restante do volume hidrolisado, provavelmente tenha se perdido por evaporação durante o processo. A massa do bagaço de caju seca hidrolisada foi de aproximadamente 171 g e a obtida após a hidrólise cerca de 130 g, com rendimento de hidrólise de aproximadamente 57%. A concentração do hidrolisado foi feita em um evaporador rotativo a vácuo com capacidade de

1,0 L, a uma temperatura de 55 °C, sendo que o hidrolisado concentrado foi obtido com redução de 30%, em relação ao volume inicial.

Como pode ser observado na tabela 13, a concentração dos sólidos solúveis aumentou em torno de 50% (de 10 para 15 °Brix), sendo provável que o evaporador rotativo tenha reduzido o teor de ácidoacético, podendo ter aumentado os teores de furfural e hidrximetilfurfural (HMF) uma vez que o hidrolisado não foi tratado, podendo ocorrer inibição do microorganismo no processo fermentativo.

4.4.2. Fermentação alcoólica do hidrolisado

A fermentação do hidrolisado concentrado (com adição de nutrientes) foi realizada nas seguintes condições: 18 °Brix iniciais, após adição de 5% de melaço de cana-de-açúcar; temperatura inicial 29 °C; volume inicial do mosto 700 mL, durante 24 h.

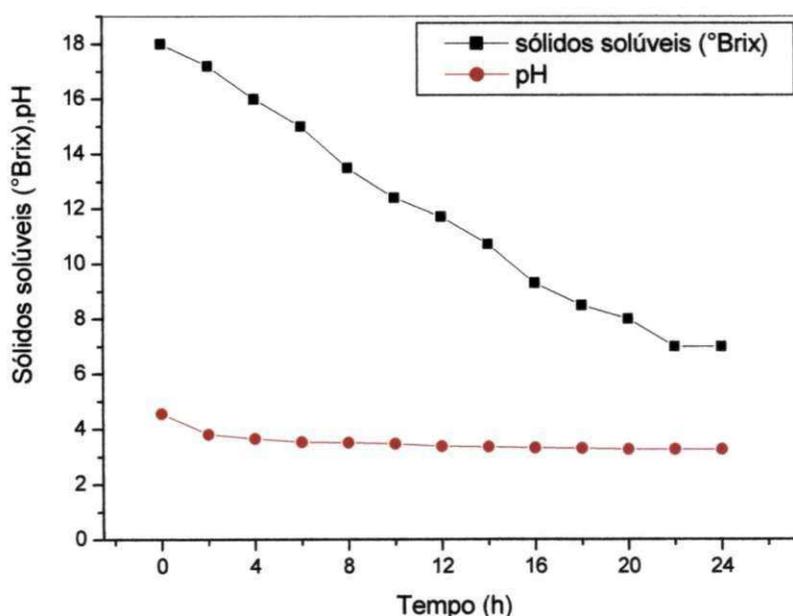
O processo fermentativo foi monitorado controlando a concentração de sólidos solúveis (°Brix) e pH, mostrados na tabela 14 e figura 21, respectivamente.

Tabela 14 – Resultados do monitoramento da fermentação do hidrolisado concentrado

Tempo (h)	Sólidos solúveis (°Brix)	pH
0	18,0	4,5
2	17,2	3,77
4	16,0	3,67
6	15,0	3,58
8	13,5	3,53
10	12,4	3,47
12	11,7	3,51
14	10,7	3,41
16	9,3	3,39
18	8,5	3,35
20	8,0	3,32
22	7,0	3,32
24	7,0	3,32

Com os resultados obtidos na tabela 15 pode-se observar que o consumo de açúcares variou entre 18,0 e 7,0 °Brix e o pH de 4,5 a 3,32. Para maiores concentrações de hidrolisado (entre 18 e 10,7) não ocorreu inibição da levedura *S.cerevisiae*, favorecendo o crescimento celular e a produção de bioetanol, em pH 3,41. Na figura 21 são mostrados os perfis das curvas de sólidos solúveis (°Brix) e pH do monitoramento da fermentação alcoólica durante 24 h. Com os dados obtidos, pode ser observado na figura 21 que houve um decaimento do substrato durante o processo, favorecendo o crescimento celular e a produção de bioetanol no período entre 2 e 14 h, após esse intervalo de tempo, provavelmente ocorreu inibição da levedura devido a presença de inibidores no hidrolisado, indicando que o consumo do substrato não foi total. Observou-se também que até às 14 h a fermentação ocorreu de forma satisfatória, conforme indicada pelo consumo dos açúcares e consequente formação do produto. A queda gradual do pH durante as 24 h também é um indicativo da normalidade do processo fermentativo.

Figura 21 – Evolução das curvas do processo fermentativo



4.4.3. Parâmetros cinéticos da fermentação do hidrolisado do bagaço de caju

Os parâmetros cinéticos calculados no fermentado obtido foram: quantidade de álcool produzida (P), produtividade (Qp), fator de conversão de rendimento de substrato em produto (Yp/s), eficiência fermentativa (rendimento) e concentração de etanol no fermentado. Estes

parâmetros são influenciados pelas variáveis tempo, temperatura, taxas específicas, crescimento celular, acidez, dentre outras, que afetam o processo, impondo-lhes limites e condições (OLIVEIRA, 2010). Os valores dos parâmetros cinéticos do fermentado do hidrolisado e do teor alcoólico são mostrados na tabela 16.

De acordo com os dados da tabela 15, observou-se que os resultados da fermentação do hidrolisado (quantidade de álcool produzida, produtividade, fator de conversão de rendimento de substrato em produto e eficiência fermentativa) e do teor alcoólico foram satisfatórios.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos da fermentação do hidrolisado de bagaço de caju comparado com fermentado de diversas biomassas da literatura

Parâmetros	Valores experimentais	Valores literatura
Etanol produzido (P) (g L ⁻¹)	55,30	2,62 – 39,20
Qp (g L ⁻¹ h ⁻¹)	2,30	0,20 – 1,42
Yp/s (g/g)	0,38	0,13 – 0,62
Eficiência fermentativa (%)	74,0	9,80 – 72,55
C. Etanol no fermentado (%)	7,05	3,2 – 8,30

No trabalho de Irene e Cláudio (2006) que estudaram a produção de etanol a partir do hidrolisado obtido por tratamento hidrotérmico de farelo de mandioca, encontraram valores de produção em etanol de 2,89% (p/p) e fator de conversão na fermentação de 0,46 (m/m) obtendo uma eficiência de 71,43% no processo fermentativo. Deonir e Henrique(2007) pesquisando sobre a produção de álcool de mandioca a partir de hidrólise enzimática natural, obtiveram resultados de produção em etanol de 3,92% e obtendo uma eficiência de 71,43% no processo fermentativo. Furlan (2009) estudando a produção de bioetanol a partir de resíduos celulósicos da agroindústria do arrozobteve no processo fermentativo em condições anaeróbicas: 23,3 g. L⁻¹ de etanol correspondendo a 0,41 g/g de conversão. Em estudos sobre a hidrólise enzimática híbrida, Pacheco et al. (2010) na etapa de fermentação produziu 4,6 g/L de etanol. Costa (2010) realizou um estudo comparativo das hidrólises ácida e enzimática de matérias-primas amiláceas visando a obtenção de etanol, os mostos fermentados resultaram em teores alcoólicos 7,5°GL e 8,3°GL para os hidrolisados ácidos enquanto os hidrolisados enzimáticos forneceram valores entre 10,7°GL e 11,6°GL. Silva (2012) em seu trabalho de

mestrado sobre: Otimização do pré-tratamento ácido de torta de caroço de algodão e bagaço de malte com farinha de pupunha para produção de bioetanol de segunda geração, em fermentação com *S. cerevisiae* encontrou valores de Y_p/s de 0,30 para a torta de caroço de algodão e 0,37 para o bagaço de malte. Hickert (2012), em sua dissertação de mestrado pesquisando sobre a Otimização da hidrólise da casca de arroz (*Oryza sativa*) e avaliação da capacidade de bioconversão deste hidrolisado a etanol e xilitol para o uso de diversas leveduras, encontrou valores respectivos de Y_p/s e Q_p : *C. sheatae* (0,40 e 0,16); *P. Stipitis* (0,35 e 0,14); *S.cerevisiae* (0,52 e 0,38) e *S.arborariae* (0,45 e 0,16).

5. CONCLUSÕES

O teor de polissacarídeos total próximo de 45% encontrado no resíduo industrial do pedúnculo de caju contribui para o seu uso como fonte de matéria prima celulósica, tanto para a produção de etanol de segunda geração, após hidrólise, como para a produção de celulose modificada.

Para o uso do resíduo industrial do pedúnculo de caju como fonte de matéria prima celulósica, para a produção de etanol de segunda geração, torna-se necessário um pré-tratamento ácido para remoção de polioeses e extrativos, seguido de uma deslignificação para a máxima remoção de polifenóis presentes na biomassa.

O pré-tratamento que se mostrou mais viável, dentro das condições estudadas, foi com o uso de um ácido moderado, o H_3PO_4 a 1%, num tempo de 40 minutos de hidrólise numa temperatura de $100^\circ C$, com um rendimento de biomassa de 76,45% e com um teor de lignina residual de 34,95%.

O resíduo industrial do pedúnculo de caju é sensível a deslignificação frente ao processo de polpação soda (NaOH - 1%), num tempo de 80 min de polpação e temperatura de $160^\circ C$.

Os valores de energia de ativação encontrados para as diferentes fases dos processos de deslignificação soda (NaOH - 1%), de 56,89 kJ/mol e 43,39kJ/mol para a fase principal e para a fase residual para a quebra das ligações α -O-4 e β -O-4, mostram a eficiência do processo de pré-hidrólise na exposição da lignina presente na biomassa pré-hidrolisada.

A condição de hidrólise ácida considerada como ótimas dentro da faixa estudada foi: temperatura de $170^\circ C$, tempo de 15 min e concentração de H_2SO_4 de 1,5%.

O processo de hidrólise mostrou-se eficiente dentro das condições estabelecidas, resultando num licor hidrolisado não tratado com aproximadamente 10 °Brix.

Observou-se uma eficiência fermentativa de 74% no hidrolisado concentrado nas seguintes condições: sólidos solúveis iniciais de 18 °Brix após a adição de 5% de melaço de cana-de-açúcar; temperatura inicial $29^\circ C$; volume inicial do mosto 700 mL, durante 24 h de fermentação, comprovando o uso potencial do resíduo industrial do pedúnculo de caju para a produção de bioetanol.

6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Fazer uma avaliação comparativa de custos de produção do fermentado com adição de açúcar comum e melaço de cana-de-açúcar.

Avaliar a qualidade do etanol produzido de acordo com os padrões exigidos pela legislação brasileira vigente.

Realizar o aproveitamento do bagaço do pedúnculo de caju, para a produção de papel.

Estudar a viabilidade de aproveitamento da lignina a partir do licor negro para a produção de resina.

Aproveitamento os açúcares da pré-hidrólise da hemicelulose (pentoses) e da hidrólise da celulose (hexoses) do bagaço de caju para produzir bioetanol hidratado.

7. REFERÊNCIAS

- ARANTES, T.M. **Uso de Soluções Hidrotrópicas na Deslignificação do Bagaço de Cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- ARAÚJO, G. T. **Estudo Químico e Físico-Químico da *Mimosa hostilis Benth.*** 2000. 143 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- ARAÚJO, G. T; CURVELO, A. A. S., **Organosolv Pulping of *Mimosa hostilis Benth.* 1 Kinetics of ethanol-water delignification**. In: 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 1996, Montréal. ISWPC -Poster Presentations. Montreal, Quebec, Canada: Publications Clerk Technical Section, CPPA, 1996.
- ARAÚJO, R. H. **Celulose Kraft produzida a partir das madeiras de bracatinga (*Mimosa scabrella*) e eucalipto (*Eucalyptus saligna*) misturadas em diferentes proporções**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria. – Santa Maria, 2004.
- AWOLUMATE, E.O. **Chemical composition and potential uses of processing wastes from some Nigerian cash crops**. *Turrialba*, v.33, n.4, p.281-386, 1983.
- BARNET, J. A.; PAYENNE, R. W.; YARROW, D.Y. **Characteristics identification**. New York: Cambridge University Press. 2 ed., 1990, 1002 p.
- BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Bioetanol de cana-de-açúcar: Energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro, 2008. 316p.
- BROIZINI, et al., **Avaliação da atividade antioxidante dos compostos fenólicos naturalmente presentes em subprodutos do pseudofruto de caju (*Anacardium occidentale*, L)**. *Ciência e Tecnologia de alimentos*, Campinas, v. 27, n.4, p. 902-908, out./dez. 2007.
- BARROS, N.; SCARMINIO, B. I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas, Editora UNICAMP, 1995.
- BARRETO, G.P.de M. et al. **Compostos bioativos em sub-produtos da castanha de caju**. *Araraquara* v.18, n.2, p. 207-213, 2007.
- CANETTIERI, E. V. **Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos resíduos florestais de eucalipto**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2004.
- CHRISTOFOLETTI, G. B. **Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento de hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**. 2010. 143p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciências e Engenharia de Materiais. Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

COELHO, D. S. C. **Estudo sistemático da composição química das fibras de *Arundodonax* a sua evolução durante a produção de pasta de papel através do processo organosolv.** Tese (Doutorado) – Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla Universidade de Aveiro, 2006.

COSTA, D. A. **Caracterização de leveduras termotolerantes para produção de etanol celulósico.** Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de Ouro Preto. Minas Gerais, 2011.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Composição Química dos Materiais Lignocelulósicos.** in.: Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo, 1988. Celulose e Papel, v.I, SENAI.

DEONIR, A.; HENRIQUE E. J. **Produção de álcool de mandioca a partir de hidrólise enzimática natural.** *Synergismus scyentifica* UTFPR, Pato Branco, 2007 .

DINIZ, D. dos S. **Produção de Álcool Etilico Utilizando Como Matérias-Primas Resíduos Florestais e Agrícolas.** Tese (Mestrado em Bioenergia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2008.

MICHELLON, E.; SANTOS, A. A. L.; RODRIGUES, J. R. A. **Breve Descrição do Proálcool e Perspectivas Futuras para o Etanol Produzido no Brasil.** <<http://www.alcopar.org.br/produtos/alcool.htm>>. Acesso em 10/03/13.

EMSLEY, A. M.; STEVENS, G. C. **Kinetics and Mechanisms of the low temperatura degradation of cellulose.** Cellulose, v.1, p.26-56, 1994.

FIGUEIREDO, P. S. A sociedade do lixo: os resíduos, a questão energética e a crise ambiental. Piracicaba: UNIMEP, 1995. P. 47-56.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions.** New York, Walter de Gruyter, 1984. 613 p.

FERREIRA, V. **Produção de β -glucosidase em *Saccharomyces cerevisiae* recombinante e avaliação de seu emprego no processo de hidrólise enzimática simultânea à fermentação para a produção de etanol de segunda geração.** Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

FREIRE, C.S.R; **“*Eucalyptus globulus* low molecular weight organic compounds: behaviour during wood kraft pulping and pulp bleaching Compostos”.** Tese (Doutorado) – Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.

GARCIA, D. dos R. **Determinação de dados cinéticos do pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio alcalino e da hidrólise enzimática posterior.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP, 2009.

GARRUTI, D. dos S. Comunicado técnico 82. **Processo Agroindustrial: Elaboração de Fermentado de Caju.** ISSN 1679-6535. Fortaleza (CE), 2003.

GARZÓN FUENTES, L. L. **Determinação de dados cinéticos da deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar e da hidrólise enzimática no pré-tratamento com hidróxido de cálcio.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. - Campinas, SP: [s.n.], 2009.

GÓMEZ RUEDA, S. M. **Pré-tratamento e Hidrólise Enzimática do Bagaço de Cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP: [s.n.], 2010.

GONÇALVES, J. de S. **Valor nutritivo de silagens de capim elefante (*Pennisetum purpureum* e *Brachiariade cumbens*) contendo pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale*, L.) desidratado.** Revista Ciência Agronômica, v.38, n.2, p.204-209, 2007. Centro de Ciências Agrárias - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

GOYAL, G.C.; LORA, J.H.; PYE, E.K. **Autocalized organosolv pulping of hardwoods: effect of pulping conditions on pulps properties and characteristics of soluble and residual lignin.** Tappi Journal, 75 (2), 110-116, 2002.

GURGEL, L.V.A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol.** Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo, São Carlos, IQSC, 2010.

HERRERO, R.S.; SUÁREZ, E.G.; DUEÑAS, R.S.; SAUCEDO, J.T.; LOZANO, L.A.; **“Aproximación a La expresión de la cinética del proceso de pulpeo con etanol de pulpas de alto rendimiento de bagazo de caña de azúcar”.** CIADICYP – Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel, 2002;

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Métodos químicos e físicos para análises de alimentos.** 4a ed. São Paulo, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Grupo de Coordenação de Estatísticas e Agropecuárias - GCEA/IBGE, DPE, COAGRO – Levantamento Sistemático de produção Agrícola, Junho, 2007.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). **Tecnologia de Fabricação de Papel e Celulose.** 2a ed. São Paulo, 1988.

LIMA, A. C.; GARCIA, N. H. P.; LIMA, J. R. **Obtenção e caracterização dos produtos de caju.** B. CEPPA, Curitiba, v.22, n.1, p. 133 – 144, jan/jun. 2004.

LIMA, U.A.; BASSO, L. C. AMORIM, H. V. **Fadiga in: Biotecnologia industrial: processos fermentativos e enzimáticos.** Produção de etanol. São Paulo – SP, 2001. v. 3, p. 1-43.

LINDNER, A.; WEGENER, G. **Characterization of lignin from Organosolv pulping according to the Organocell process.** Part 3: Molecular Weight Determination and Investigation of Fractions isolates by GPC. Journal of Wood Chemistry and Technology, 10, (3), 331-350, 1990.

MAPA – Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2010). Secretaria de Produção e Agroenergia. Departamento da cana-de-açúcar e Agroenergia. Produção brasileira de etanol. Disponível em www.agricultura.gov.br. Acesso em março de 2013.

KAREN, M. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

KATZEN, R.; FREDERICHSON, R.; BRUSH, B.F. **The alcohol pulping and Recovery Process.** CEP 1980, February , 62-67, 1980.

KIRCI, H.; BOSTANCI, S.; YANLINKILIN, M.K. **A new modified pulping process alternative to sulfate method alkaline-sulfite-anthraquinone-ethanol (ASAE).** Wood Science and Technology, 28 (2), 89-99,1994.

KIIPPER, PABLO GOMES. **Estudo da pré-hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar e fermentação alcoólica do mosto de xilose por *Pachysolentannophilus*.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, Rio Claro: [s.n.], 2009.

MACHADO, A. V. **Estudo da secagem do pedúnculo do caju em sistemas convencional e solar: modelagem e simulação do processo.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2009.

MARQUES, L. F. **Processamento do pedúnculo do caju em avançado estágio de maturação: desidratação osmótica e secagem para elaboração de caju passa.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande Centro de Recursos Naturais. Campina Grande (PB), 2006.

MENDES, F. M. **Digestibilidade enzimática do bagaço de cana-de-açúcar tratado quimiomecanicamente.** Dissertação (Mestre em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

LORA, H. L; AZIZI, S. **Organosolv pulping, a versatile Approach to Wood Refining.** Tappi Journal, 68, (8), 94-97, 1985.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROCHA, G. J. M.; ROBERTO, I.C. **Optimum operating conditions for brewer's spent grain soda pulping.** Carbohydr.Polym.v.64, p.22–28, 2006.

MUSSATTO, S.I.; ROBERTO, I. C. **Acid hydrolysis and fermentation of brewer's spent grain to produce xylitol.** J. Sci. Food Agric. v.85, p.2453-2460, 2005.

OLIVEIRA, F. M. V. de. **Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de cana.** Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena: 2010.

PEREIRA, L.G.R. et al. **Composição química e cinética de fermentação ruminal de subprodutos de frutas no sul da Bahia – Brasil.** *Livestock Research For Rural Development* 20 (1) 2008.

PEREZ, D. S. **Estudo Cinético da Deslignificação Acetona-Água do *Eucalyptus urograndis*.** 1996.114p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

PINTO, P.C.R.; **“Comportamento da lenhina de *Eucalyptus globulus* durante o processo de deslenhificação kraft”.** Aveiro, 2000.

PINHO, L. X. **Aproveitamento do resíduo do pedúnculo do caju (*Anacardium occidentale, L.*) para alimentação humana.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias. Depto. de Tecnologia de Alimentos, Fortaleza, 2009.

PRISCILA B. **Polpação acetosolv de bagaço de cana e madeira de eucalipto.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química/Universidade Estadual de Campinas, 1992.

RAFAEL SILVA, SHIRANI K. HARAGUCHI, EDVANI C. MUNIZ E ADLEY F. RUBIRA. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos.** *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 661-671. Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá - PR, Brasil, 2009.

RIBEIRO, J. A. B. **Hidrólise de resíduos lignocelulósicos utilizando extrato enzimático celulolítico produzido por *Trichoderma reesei* ATCC 2768, 76f.il.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

RODRIGUES, F. de A. **Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2007.

RODRÍGUEZ, F. de A.; GILARRANZ, M.A.; OLIET, M.; TIJERO, J. **Pulping of lignocellulosics by organosolv processes.** *Recent Researches Developments in Chemical Engineering*, 2, 9- 47, 1988.

ROSSEL, C.E.V. **Fermentação Alcoólica do Licor Resultante da Hidrólise.** Grupo Energia/Projeto Etanol – UNICAMP, (2006).

SANTOS, S.F.M. **Estudo da produção de pectinase por fermentação em estado sólido utilizando pedúnculo de caju como substrato.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SANTOS, C.R. dos. et al. **Métodos não-normativos para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrizes visando a produção de polpa kraft-AQ.** Congresso Iberoamericano de investigación em celulosa e papel, 2000.

SARKANEN.K.V. **Chemistry of solvent pulping.** *TAPPI Journal*, v.65, n.3 p.215-222, 1990.

SECA, A. M.; CAVALEIRO, J. A. S.; DOMINGUES, F. M. J.; SILVESTRE, A. J. D.; EVTUGUIN, D.; NETO, C.P.; “**Structural Characterization of the lignin from the Nodes and Internodes of *Arundodonax Reed***”. *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 817-824.

SILVA, V. F. N. da. **Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico**. 2009. 116 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

SILVA, M. E. ; ARAUJO, G. T. ; ALVES, J. J. N. **Avaliação cinética do fermentado do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale L.*) visando obtenção de etanol hidratado**. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu. Anais do COBEQ 2010. v. 1. p. 821-821.

SILVA, O. G. **Produção de etanol com a utilização do bagaço de cana-de-açúcar**. 2010. 45f.: il. Trabalho (Graduação) – Faculdade de Tecnologia de Araçatuba (FATEC), Araçatuba, SP, 2010.

SILVA, N. L. C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose**. 2010. xiii, 109 f.: il. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

SOFFNER, M. de L.A.P. **Produção de polpa celulósica a partir de engaço de bananeira**. Piracicaba, 2001.56p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SOUZA FILHO, M. de Sá; ARAGÃO, A. de O.; ALVES, R. E.; FILGUEIRAS, H. A. C. **Aspectos da colheita, pós-colheita e transformação industrial do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale L.*)**. EMBRAPA, Fortaleza, 2007.

SUÁREZ, E.G.; RODRÍGUEZ, A.G.; POBLET, M.P.; DUEÑAS, R.S.; SAUCEDO, J.T.; “**El pulpeo organosolv para papel ondulado como una vía de incrementar la integración fábrica de azúcar - papelera**”, *CIADICYP* – Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel, 2000;

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 264 om-88: **preparation of wood for chemical analysis**. Atlanta: Tappi Technology Park, 1992. v.1.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 257 om- 92: **sampling and preparing wood for analysis**. Atlanta: Tappi Technology Park, 1992. v.1.

TRAYNARD, P.; EYMERY, A. **Delignification des vegetaux par lês solutions hydrotropiques. I – mecanisme de la delignification**. *Holzforschung*, v.9, p.172 – 177, 1955.

UCHÔA, A. M. A. **Adição de pós-alimentícios obtidos de resíduos de frutas tropicais na formulação de biscoitos.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Fortaleza, 2007.

UNICA – União da Indústria de Cana-de-açúcar. (2009). **Produção de etanol, açúcar e cana-de-açúcar no Brasil.** Disponível em www.unica.com.br. Acesso em março de 2013.

VASCONCELOS, R. F.; ARAÚJO, G. T. de ; ROCHA, A. P. T. ; ROCHA, M. T. **Cinética de Deslignificação do Caroá (*Neoglaziovia variegata*) por Processo Organossolve.** Educação Agrícola Superior, v.24, p. 54-61, 2009.

WARD, O. **Biotecnologia de la fermentation:** princípios, processos e produtos. SARAGOZA (España). Ed. ACRÍBIA, S. A. 1991. p. 155.

WILLIAMSON, P.N. Repap's ALCELL process: **How it works and what it offers; Pulp and Paper**, 88, (12), 47-49, 1987.

WOLF, L. D. **Pré-tratamento organossolve do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol e xilooligômeros.** 2011.147f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2011.

ZHANG, J. & SMITH, K.R. (2007). **Household air pollution from coal and biomass fuels in China: Measurements, health impacts, and interventions.** Environ Health Perspect, v. 115, n. 6, p. 848–855.

Apêndices

Apêndice A

Tabela 1 – Resultados experimentais da produção do fermentado a partir do suco clarificado do pedúnculo de caju

Determinações	Resultados
pH do fermentado	3,70
Acidez do fermentado (g/100ml em ac.acético)	0,51
°Brix do suco	10,00
°Brix do fermentado (inicial)	23,50
Concentração de sacarose consumida (g/L)	239,75
Teor alcoólico do fermentado (°GL)	12,00
Rendimento do fermentado (% em bebida)	95,83
Rendimento de produção de etanol (%)	74,10
Produtividade de produção de etanol (g/L.h) (Q _P)	2,39
Y _{p/s}	0,3787
Y _{x/s}	0,073

CINÉTICA FERMENTATIVA DE PRODUÇÃO DO FERMENTADO DE CAJU PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL HIDRATADO

Tabela 2 – Dados experimentais das concentrações de sacarose, etanol e biomassa, durante 24 horas de fermentação e os valores finais das concentrações ao final da fermentação (36 horas).

Tempo (h)	Concentração de sacarose (g/L) (S)	Concentração de etanol(g/L) (P)	Concentração de biomassa (g/L) (X)	Acidez total (em ác. Acético g/100mL)	pH
0	239,75	0,0	16,7	0,215	3,93
2	224,30	1,579	17,5	0,24	3,90
4	193,92	12,237	18,0	0,285	3,87
6	163,53	20,922	21,5	0,36	3,69
8	133,14	41,054	22,0	0,40	3,66
10	107,81	48,159	22,0	0,42	3,67
12	92,62	57,634	32,0	0,40	3,66
14	80,46	60,397	34,0	0,46	3,68
16	67,30	70,265	31,0	0,46	3,69
18	57,16	73,424	31,0	0,48	3,70
20	47,03	75,792	31,0	0,49	3,69
22	42,00	77,371	26,5	0,51	3,69
24	37,00	81,319	21,5	0,51	3,69
36	1,014	110,53	0,4	0,51	3,69

S = sacarose; P = produto; X = biomassa

PRÉ-HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CAJU SECO

Apêndice A – Cinética de pré-hidrólise do bagaço de caju com H_3PO_4 a temperatura de $100^\circ C$. Resultados: rendimento bagaço residual (BR) e Teor de lignina Klason (LK) insolúvel

Tempo (min)	H_2SO_4 (%)	Rendimento BR (%)	Teor de LK (%)	Teor de holocelulose (%)
20	0,5	86,70	36,34	27,94
20	1,0	83,83	35,17	30,90
20	1,5	80,05	33,98	31,10
40	0,5	81,35	35,70	28,12
40	1,0	76,45	34,95	32,60
40	1,5	69,63	33,56	31,80
60	0,5	77,78	35,09	28,30
60	1,0	72,12	34,80	32,78
60	1,5	65,01	32,59	33,50
80	0,5	75,02	34,76	28,50
80	1,0	67,99	34,56	33,25
80	1,5	59,73	31,46	34,20
100	0,5	72,65	32,46	29,00
100	1,0	65,94	32,44	33,44
100	1,5	53,03	30,78	34,30
120	0,5	70,80	31,17	29,90
120	1,0	63,92	30,36	33,60
120	1,5	52,04	29,17	34,50

CINÉTICA DE DESLIGNIFICAÇÃO ALCALINA

Anexo A – Cinética do rendimento bruto de polpa do processo soda, em função da temperatura e do tempo de cozimento com base em 6,0 gramas de bagaço de caju seco pré-hidrolisado.

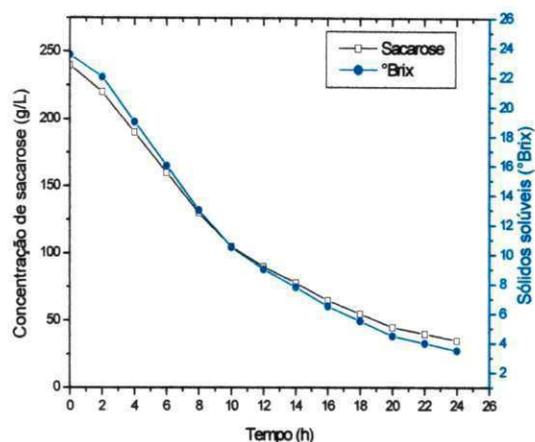
Temperatura(°C)	Tempo (min)	Rendimento de polpa (%)	Temperatura(°C)	Tempo (min)	Rendimento de polpa (%)
100	20	42,00	140	10	25,40
	40	38,50		30	19,61
	60	36,00		50	17,75
	80	33,70		60	17,61
	100	33,40		70	17,36
	120	26,70		80	17,31
	140	32,50		100	16,43
	160	31,00		120	16,25
120	20	26,10	150	10	24,34
	40	25,90		20	19,27
	60	23,07		30	17,65
	80	22,33		40	17,51
	100	20,35		50	17,42
	120	19,74		60	17,12
	140	19,26		70	17,00
	160	19,18		80	16,73
130	20	21,75	160	10	22,96
	40	19,32		20	22,56
	60	18,55		30	18,47
	80	17,70		40	16,98
	100	17,50		50	16,78
	120	17,30		60	16,63
	140	17,22		70	16,36
	160	16,70		80	16,32

Anexo A – Cinética do teor lignina residual no processo soda, em função da temperatura e do tempo de cozimento com base em 6,0 gramas de bagaço de caju seco pré-hidrolisado.

Temperatura °C	Tempo (min)	Teor lignina residual (%)	Temperatura °C	Tempo (min)	Teor lignina residual (%)
100	20	34,97	140	10	16,70
	40	30,40		30	12,50
	60	28,51		50	11,80
	80	27,30		60	10,90
	100	26,90		70	10,70
	120	21,00		80	10,20
	140	25,90		100	8,70
	160	24,80		120	8,50
120	20	22,00	150	10	15,70
	40	19,70		20	14,90
	60	17,50		30	13,70
	80	15,30		40	12,60
	100	13,50		50	11,00
	120	12,90		60	10,20
	140	12,40		70	8,90
	160	11,30		80	8,80
130	20	11,70	160	10	15,30
	40	11,40		20	12,20
	60	10,80		30	12,00
	80	10,40		40	11,10
	100	9,60		50	10,40
	120	8,90		60	10,00
	140	8,50		70	9,80
	160	7,70		80	8,90

Apêndice B

FIGURA 1 – Dados experimentais das concentrações de sacarose em relação ao °Brix



ANEXO B - Figuras dos dados experimentais da cinética fermentativa de produção do fermentado de caju para a produção de etanol hidratado.

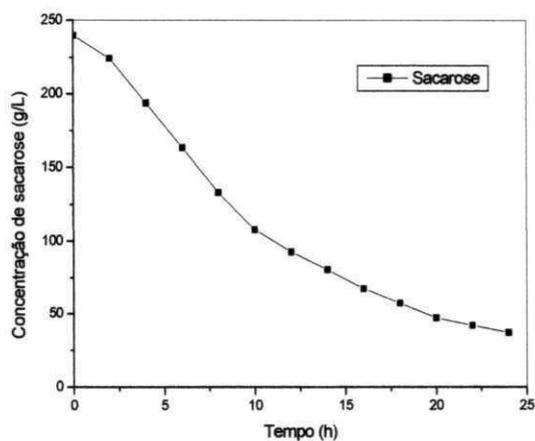


Figura 2 – Concentração de sacarose

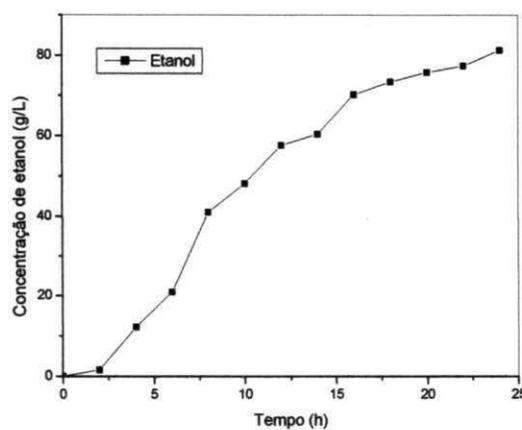


Figura 3 – Concentração de etanol

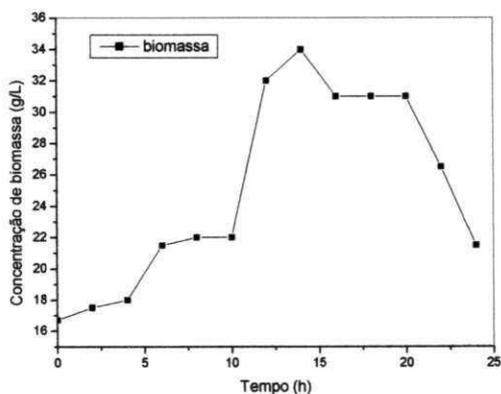


Figura 4 – Concentração de biomassa

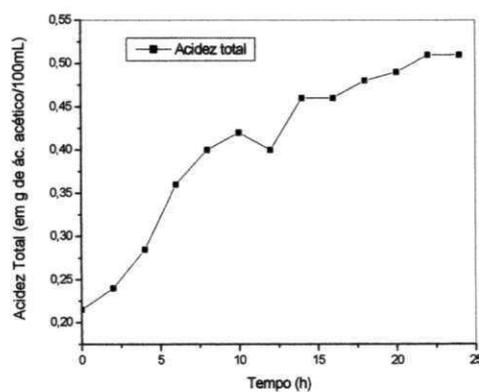


Figura 5 – Acidez total

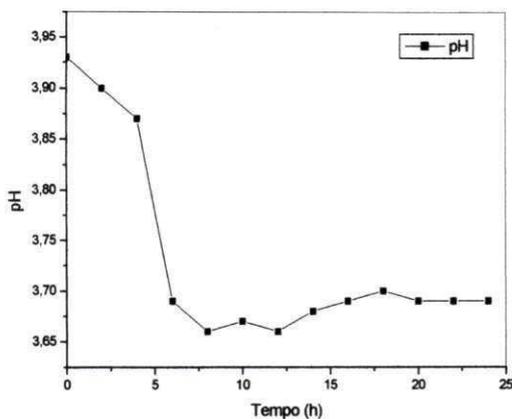


Figura 6 – Variação do pH

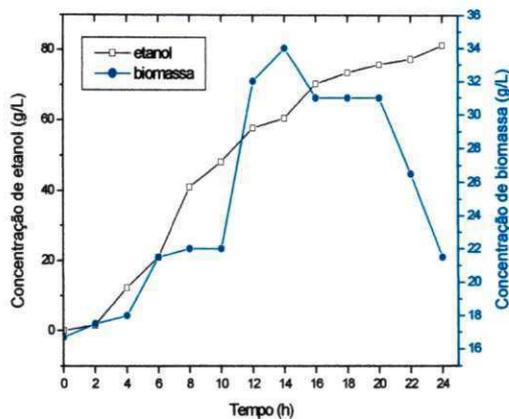


Figura 7 – Variação etanol/biomassa 1

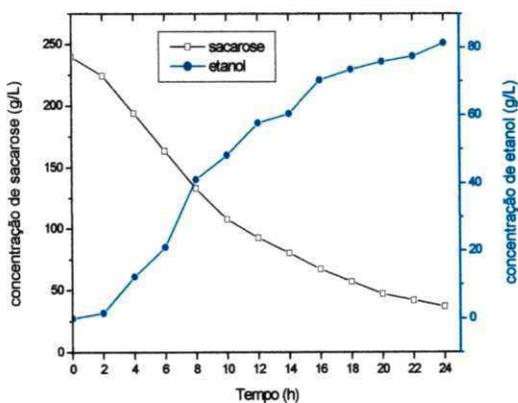


Figura 8 – Concentrações etanol e sacarose

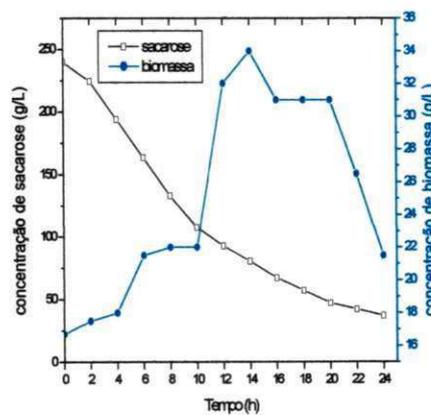


Figura 9 – Concentrações de sacarose e biomassa

Figuras 1 e 2 – Determinação de holocelulose do bagaço de caju pré-hidrolisado (reagente: H_3PO_4 a 0,5% e 1,0% a 100°C).

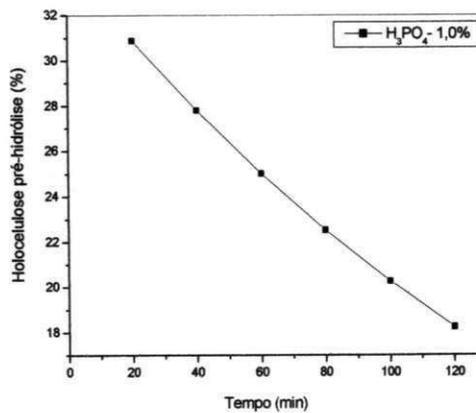
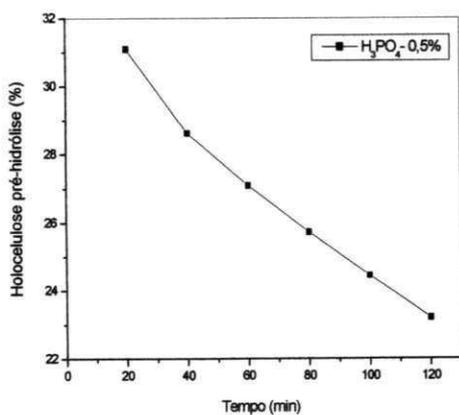
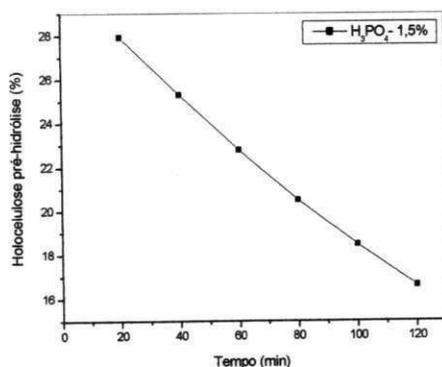
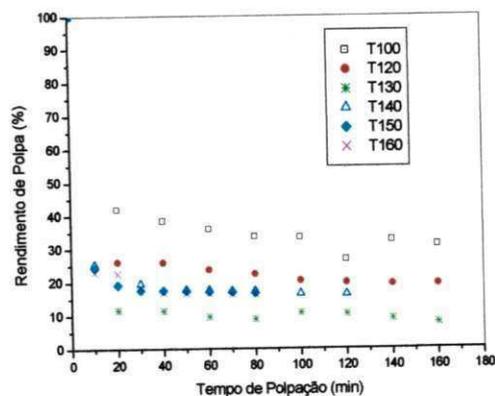
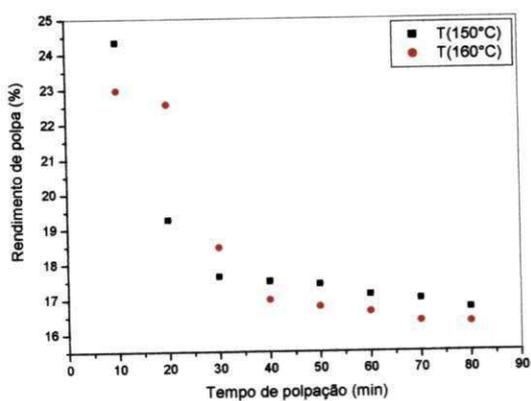
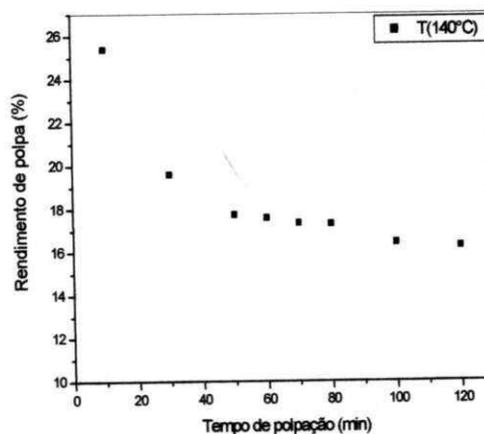
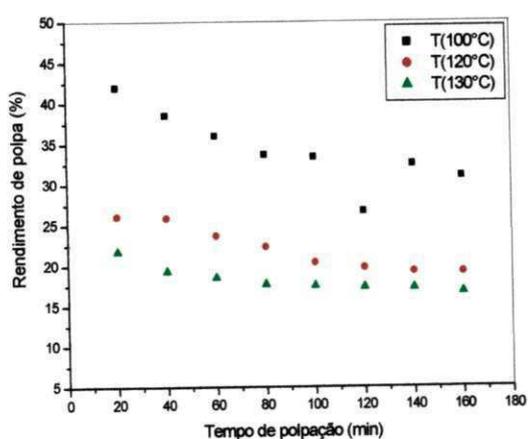


Figura 3 – Determinação de holocelulose do bagaço de caju pré-hidrolisado (reagentes: H₂O destilada a 100°C e H₃PO₄ a 0,5%).



ANEXO B - Rendimento do processo de polpação alcalina do bagaço de caju (%)



ANEXO B - Teor de Lignina Residual (%)

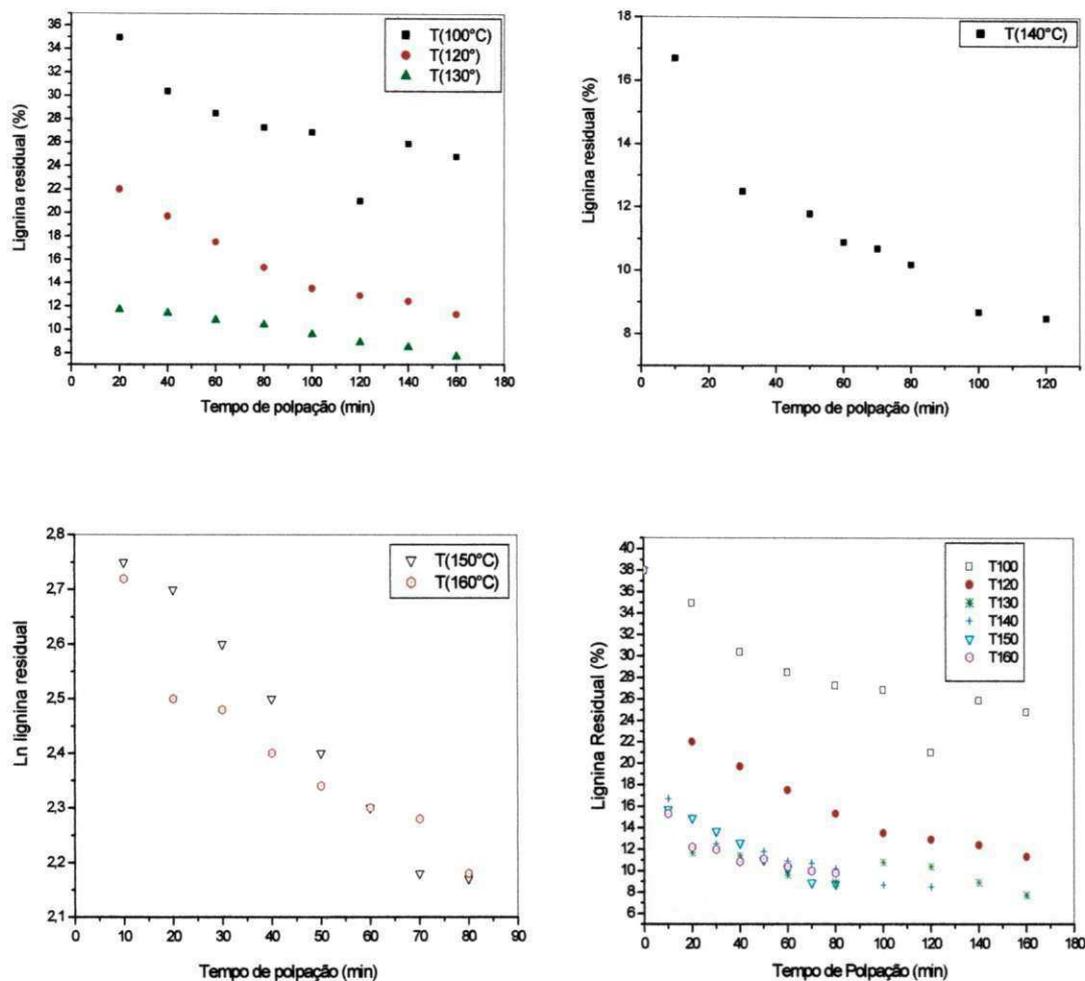
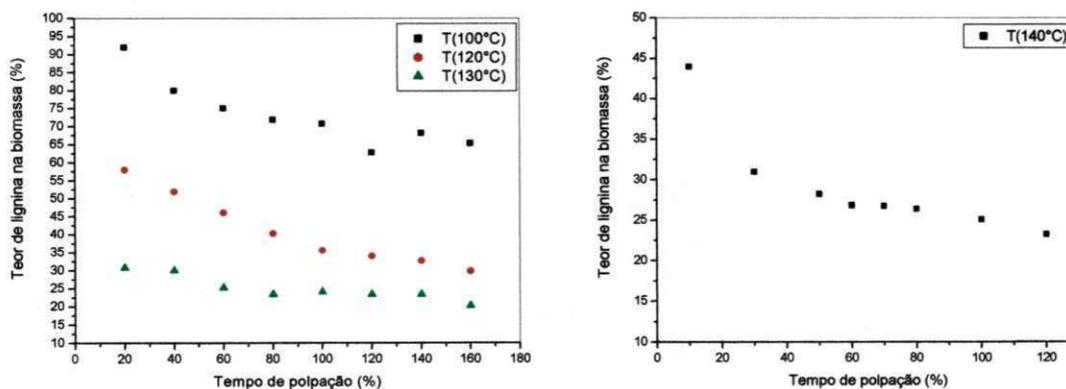
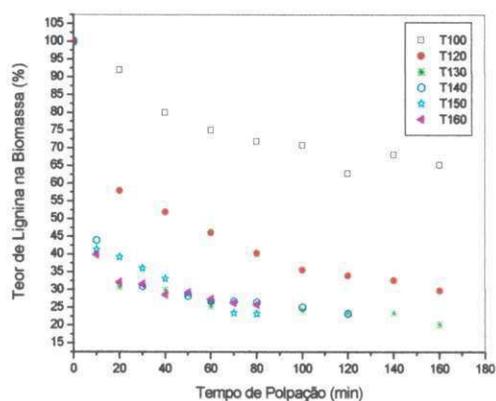
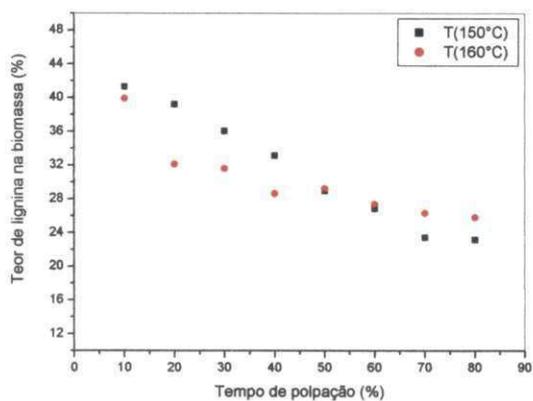


Figura 5.2– Variação do teor de lignina residual de polpa do bagaço de caju (%)

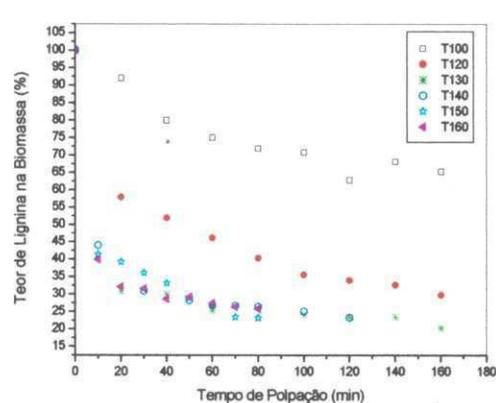
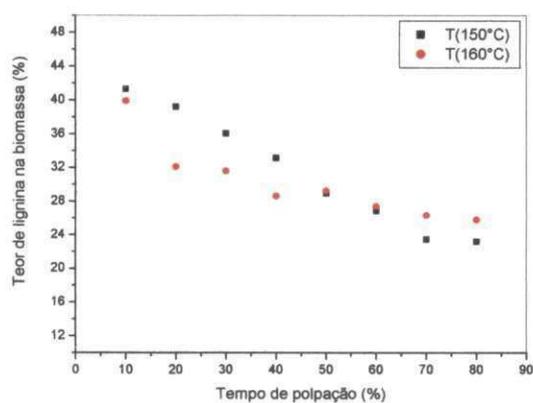
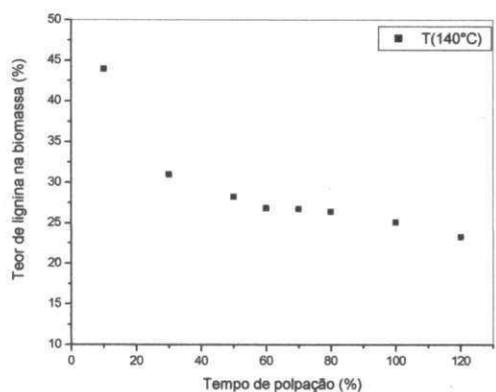
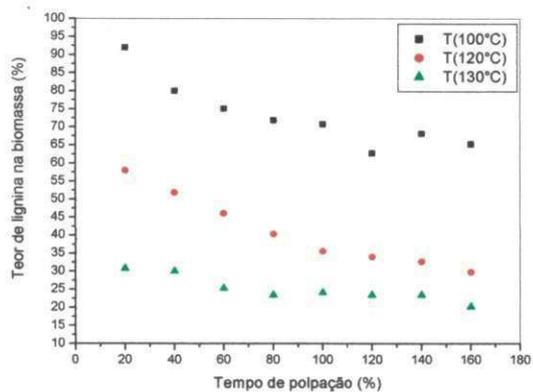
ANEXO B – Teor de lignina na biomassa do bagaço de caju (%)





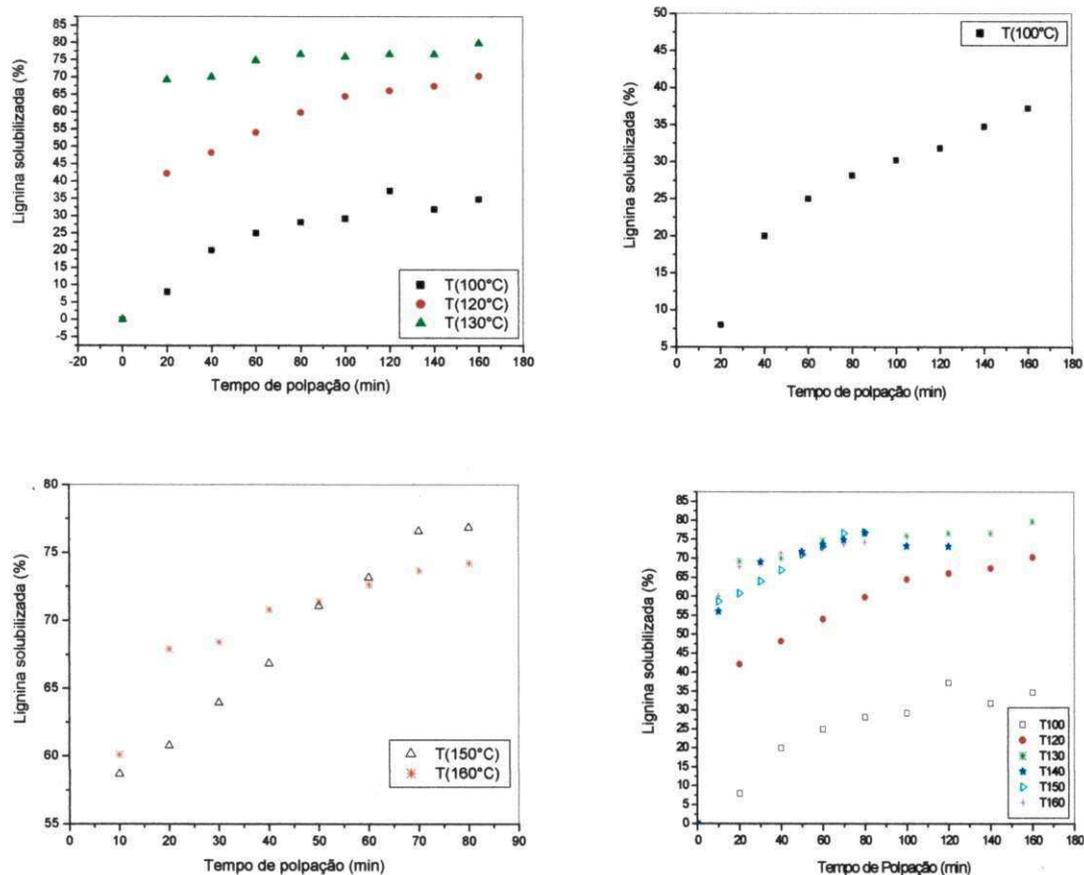
ANEXO B – Teor de lignina na biomassa do bagaço de caju (%)

Figura 5.3 – Variação do teor de lignina na biomassa (%)



ANEXO B – Teor de lignina solubilizada (deslignificação) do bagaço de caju (%)

Figura 5.4 – Variação do teor de lignina solubilizada (%)



ANEXO B - Tratamento cinético usando ajuste linear

Figura 5.5 – Comportamento cinético de pseudoprimeira ordem para a polpação soda do bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale*, L.).

