



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

BRUNO RAFAEL PEREIRA NUNES

**AVALIAÇÃO DO USO DA ARGILA VERMICULITA COMO CATALISADOR NO
PROCESSO DE HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

CAMPINA GRANDE-PB

2015

BRUNO RAFAEL PEREIRA NUNES

**AVALIAÇÃO DO USO DA ARGILA VERMICULITA COMO CATALISADOR NO
PROCESSO DE HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

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

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Líbia de Souza Conrado Oliveira

CAMPINA GRANDE–PB

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

N972a Nunes, Bruno Rafael Pereira .
Avaliação do uso da argila vermiculita como catalisador no processo de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar / Bruno Rafael Pereira Nunes. – Campina Grande, 2015.
120 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof^a. Dr.^a" Líbia de Souza Conrado Oliveira.
Referências.

1. Biomassa. 2. Pré-tratamento. 3. Hidrólise. 4. Argila. 5. catalisadores Sólidos. I. Oliveira, líbia de Souza Conrado. II. Título.

CDU 620.95(043)

BRUNO RAFAEL PEREIRA NUNES

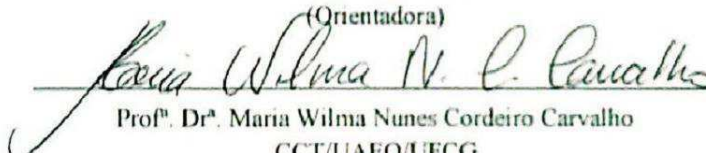
**AVALIAÇÃO DO USO DA ARGILA VERMICULITA COMO CATALISADOR NO
PROCESSO DE HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Tese apresentada e aprovada em 03/07/15 referente ao cumprimento das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, tendo como Banca Examinadora os seguintes membros:

BANCA EXAMINADORA



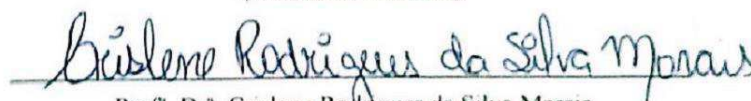
Prof.^a Dr.^a Libia de Souza Conrado Oliveira
CCT/UAEQ/UFCG
(Orientadora)



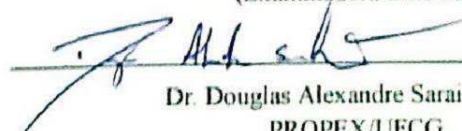
Prof.^a Dr.^a Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho
CCT/UAEQ/UFCG
(Examinadora Interna)



Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos
CCT/UAEQ/UFCG
(Examinador Interno)



Prof.^a Dr.^a Crislene Rodrigues da Silva Moraes
CCT/UAEMA/UFCG
(Examinadora Externa)



Dr. Douglas Alexandre Saraiva Leão
PROPEX/UFCG
(Examinador Externo)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Roberto e Ana, aos meus avós Afonso e Olga, vovô Zezinho (*in memoriam*) e Maria José (*in memoriam*), a minha esposa, Adenia, e a toda minha família por estarem sempre ao meu lado, me dando apoio em todos os momentos da minha vida e por todos os ensinamentos compartilhados.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus pelo dom da vida e por sempre me conceder saúde, coragem para o trabalho, discernimento para entender todos os percalços encontrados durante minha trajetória e por permitir o alcance de mais uma conquista;

Aos meus pais, Ana Lúcia e José Roberto, que me trouxeram ao mundo e que desde cedo me mostraram o que realmente tem valor na vida, a importância de respeitar o próximo, de buscar uma educação de qualidade, de ter responsabilidade ao assumir compromissos, de sempre fazer o bem e me esforçar para realizar tudo da melhor forma possível. A toda minha família, em especial a meus irmãos, sobrinha, avós e tios, que tem participação ativa e fundamental em minha vida e me proporcionam muitos momentos de alegria e de aprendizado. Sempre serei grato a todos pelo apoio, confiança, carinho, cuidado e incentivo, fazendo com que alcançássemos muitos de nossos objetivos;

A minha esposa, Adenia Mirela, por ser minha amiga, companheira e por sempre me ajudar e dar apoio em todas as decisões que preciso tomar, pelo amor, carinho, cuidado, força e por compartilhar comigo todos os momentos de felicidade e de crescimento;

A minha orientadora, professora Líbia Conrado, a quem tenho profunda admiração, por ser uma pessoa muito especial, de grande coração, dignidade e que irradia felicidade por onde passa. Pelo apoio, conhecimentos passados, atenção, conselhos e incentivos dados durante toda a minha vida dentro da universidade;

A professora Crislene Moraes, pela grande ajuda na realização das análises térmicas, orientação nas discussões dos resultados, por toda disponibilidade, atenção e conhecimentos passados, que foram fundamentais na construção desse trabalho;

A professora Wilma Cordeiro, por ter fornecido as autoclaves e estufa que permitiram a realização dos testes catalíticos, por toda ajuda na elaboração do trabalho, pela disponibilidade, atenção e ensinamentos compartilhados;

Ao Dr. Douglas Leão por todos os conselhos e ensinamentos passados e pela ajuda em diversas atividades laboratoriais que auxiliaram grandemente na realização e elaboração desse trabalho;

Ao Professor Luiz Gonzaga por toda disponibilidade, colaboração e conhecimentos divididos que auxiliaram na elaboração deste trabalho e enriqueceram grandemente o texto final;

A todos os companheiros que fazem parte da família LEB, alunos de graduação, de mestrado e doutorado, técnicos e professores que sempre se mostraram presentes e dispostos a ajudar, por compartilhar momentos de trabalho, aprendizado e de alegria;

A todos os professores e técnicos da Unidade Acadêmica de Engenharia Química e dos laboratórios onde foram realizadas análises do material utilizado no trabalho que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento desse projeto;

Aos amigos que sempre se fizeram presentes em todos os momentos de minha vida e que, com certeza, também estão felizes com essa conquista;

Finalmente, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste projeto, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A biomassa tem sido uma interessante fonte de energia renovável, pois está disponível em grandes quantidades, possui baixo custo e se apresenta como uma alternativa viável para conversão em produtos químicos de alto valor agregado e de biocombustíveis. No Brasil, no curto prazo, o bagaço de cana-de-açúcar é a fonte de biomassa com maior potencial para uso como insumo industrial. Dentre os métodos utilizados para conversão da biomassa, a hidrólise utilizando catalisadores sólidos têm despertado interesse em pesquisadores de todo mundo e surge como alternativa às técnicas mais utilizadas. Devido a disponibilidade, baixo custo e propriedades de superfície, objetivou-se a avaliação do uso da argila vermiculita como catalisador no processo de hidrólise do bagaço de cana. Realizou-se a ativação ácida da argila, utilizando os ácidos sulfúrico (3M) e fluorídrico (4M), e os pré-tratamentos químico, com hidróxido de sódio (4%) e ácido sulfúrico (3%), e hidrotérmico do bagaço de cana, sendo os processos conduzidos com controle de tempo e de temperatura. Antes e após a aplicação dos tratamentos foram determinadas a composição do bagaço e as propriedades texturais da argila, além da caracterização dos materiais por meio de análises de DRX, MEV, TG/DTG e DSC. Com relação a composição do bagaço, quando se utilizou o método químico de pré-tratamento foram alcançados 75,88 e 73,88% de solubilização das frações lignina e hemicelulose, respectivamente, enquanto que para o método hidrotérmico não houve alteração significativa. As análises por DRX permitiram verificar alterações na cristalinidade do material e as análises por MEV mostraram modificações na morfologia do bagaço, para os dois tipos de pré-tratamento. Por meio das análises de TG/DTG e DSC comprovou-se a degradação da hemicelulose e lignina, quando se utilizou o pré-tratamento químico. A caracterização da vermiculita mostrou que o tratamento ácido provocou alterações significativas no material, tornando-o amorfo, com maior área superficial e volume de poros. A argila natural apresentou área superficial de 14,69 m²/g e as tratadas com ácido sulfúrico e fosfórico 296,65 e 306,88 m²/g, respectivamente. O volume de poros foi elevado de 0,019 cm³/g para 0,273 e 0,297 cm³/g, respectivamente. Entretanto, não foram observadas mudanças expressivas na estabilidade térmica, no arranjo lamelar e no diâmetro de poros, que apresentou um valor médio de 3,8 nm, sendo o material classificado como mesoporoso. Os testes catalíticos utilizando a argila, natural e ativada com ácido, como catalisador na hidrólise da celulose comercial e do bagaço de cana, *in natura* e pré-tratado, foram realizados em autoclaves e estufa onde avaliou-se a influência da temperatura, do tempo de reação e da quantidade de catalisador presente no meio reacional. A vermiculita apresentou atividade catalítica em todas as reações. Os melhores resultados na geração de açúcares fermentescíveis foram observados quando se utilizou a argila tratada com ácido fosfórico na hidrólise do bagaço de cana pré-tratado pelo método hidrotérmico, alcançando-se rendimentos em glicose e xilose de 38,02% e 80,26%, respectivamente, para os tempos de 2 e 1h, temperatura de 200°C e razão entre a massa de catalisador e biomassa de 2:1.

Palavras Chave: Biomassa. Pré-tratamento. Hidrólise. Argila. Catalisadores sólidos.

ABSTRACT

Biomass has been an interesting renewable energy source because it is available in large quantities, has low cost and is presented as a viable alternative for conversion into chemical products with high added value and biofuels. In Brazil, in the short time, the sugarcane bagasse is the source of biomass with the greatest potential for use as an industrial input. Among the methods used for conversion of biomass hydrolysis using solid catalysts have attracted interest in researchers from around the world and is an alternative to commonly used technique. Due to the availability, low cost and surface properties, aimed to evaluate the use of vermiculite clay as a catalyst in the process of hydrolysis of sugarcane bagasse. Performed by acid activation of the clay, using sulfuric (3M) and fluoridric acid (4M) and the chemical, with sodium hydroxide (4%) and sulfuric acid (3%), and the hydrothermal pre-treatments of sugarcane bagasse. The processes were conducted with control of time and temperature. Before and after the treatments application were determined the composition of the bagasse and textural properties of the clay, in addition the material was characterized by XRD, SEM, TG/DTG and DSC analysis. Regarding the composition of the bagasse, when using the chemical method of pre-treatment was achieved 75.88 and 73.88% solubilization of lignin and hemicellulose fractions, respectively, while for the hydrothermal method showed no significant alteration. The XRD analysis allowed to verify changes in crystallinity and SEM analysis showed changes in the morphology of bagasse, for the two types of pre-treatment. The TG / DTG and DSC analysis proven to degradation of hemicellulose and lignin, when using chemical pre-treatment. The characterization of vermiculite showed that acid treatment caused significant changes in the material making it amorphous, with higher surface area and pore volume. The natural clay presented surface area of 14.69 m²/g and treated with sulfuric and phosphoric acid 296.65 and 306.88 m²/g, respectively. The pore volume was 0.019 cm³/g to 0.273 and 0.297 cm³/g, respectively. However, there were no significant changes in thermal stability, the lamellar arrangement and diameter of pores, which presented an average value of 3.8 nm, classified as mesoporous materials. The catalytic tests using natural and activated with acid clay as a catalyst in the hydrolysis of commercial cellulose and *in nature* and pre-treated sugarcane bagasse were performed in autoclaves and greenhouse where it was evaluated the influence of temperature, time reaction and the amount of catalyst present in the reaction medium. The vermiculite showed catalytic activity in all reactions. The best results in the generation of fermentable sugars were observed when using treated with phosphoric acid clay in the hydrolysis of pretreated bagasse by hydrothermal method, achieving glucose and xylose yields of 38.02% and 80.26% respectively, for times of 2 and 1 h, 200 °C and the mass ratio of the catalyst and biomass 2:1.

Keywords: Biomass. Pretreatment. Hydrolysis. Clay. Solid catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da parede celular.....	5
Figura 2 – Esquema da estrutura lignocelulósica.....	6
Figura 3 – Representação da cadeia linear da celulose, formada de várias unidades consecutivas de celobiose.....	8
Figura 4 – Representação das ligações intra e intermoleculares da celulose.....	9
Figura 5 – Estrutura dos açúcares componentes das hemiceluloses.....	10
Figura 6 – Representação esquemática da hemicelulose.....	12
Figura 7 – Precursores básicos na formação da molécula de lignina.....	13
Figura 8 – Partes da planta da cana-de-açúcar.....	15
Figura 9 – Quantidade de bagaço gerado pelas usinas.....	16
Figura 10 – Esquema do fracionamento dos principais componentes dos materiais lignocelulósicos após a etapa de pré-tratamento.....	24
Figura 11 – Reações que ocorrem no processo de hidrólise ácida.....	33
Figura 12 – Estrutura da vermiculita.....	45
Figura 13 – Bagaço de cana como recebido (a) e moído em malha 30 mesh (b).....	52
Figura 14 – Moinho de facas utilizado para moer o bagaço de cana.....	52
Figura 15 – Reator utilizado no pré-tratamento do bagaço de cana.....	53
Figura 16 – Argila vermiculita <i>in natura</i> (a) e tratada com ácido (b).....	55
Figura 17 – Conjunto utilizado para determinação do teor de extrativos.....	57
Figura 18 – Almofariz e pistilo utilizados na determinação do teor de lignina.....	58
Figura 19 – Conjunto utilizado para determinação do teor de holocelulose.....	60

Figura 20 – Bagaço de cana recolhido no funil após o tratamento com hidróxido de sódio 17,5 % (a) e após secagem em estufa (b) na determinação do teor de α - celulose.....	61
Figura 21 – Composição (%) do BIN, BPTH e BPTQ.....	68
Figura 22 – Difratogramas de raios X do BIN, BPTH e BPTQ.....	71
Figura 23 – Micrografias do BIN com ampliação de (a) 50, (b) 100, (c) 500 e (d) 1000x.....	73
Figura 24 – Micrografias do BPTH com ampliação de (a) 50, (b) 100, (c) 500 e (d) 1000x.....	74
Figura 25 – Micrografias do BPTQ com ampliação de (a) 50, (b) 100, (c) 500 e (d) 1000x.....	75
Figura 26 – Curvas TG (---) e DTG (—) do BIN, BPTH e BPTQ, obtidas em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 700 °C.....	76
Figura 27 – Curvas DSC do BIN, BPTH e BPTQ, obtidas em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 700 °C.....	79
Figura 28 – Difratogramas de raios X da argila vermiculita natural e após o pré-tratamento.....	82
Figura 29 – Micrografias da argila VIN, com ampliação de (a) 500x e (b) 2000x, da argila VTF, com ampliação de (c) 500x e (d) 2000x, e da argila VTS, com ampliação de (e) 500x e (f) 2000x.....	83
Figura 30 – Isotermas de adsorção de N ₂ das argilas VIN (a), VTS (b) e VTF (c).....	85
Figura 31 – Distribuição de poros das argilas VIN (a), VTS (b) e VTF (c).....	87
Figura 32 – Curvas TG (---) e DTG (—) das argilas VIN, VTS e VTF, obtidas em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 700 °C.....	89

Figura 33 – Curvas DSC das argilas VIN, VTS e VTF, obtidas em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 700 °C.....	91
Figura 34 – Rendimentos médios em glicose (%), obtidos durante a hidrólise da celulose catalisada pela argila VIN.....	94
Figura 35 – Rendimentos médios em glicose (%), obtidos durante a hidrólise da celulose na presença das argilas VTS e VTF.....	96
Figura 36 – Rendimentos médios em glicose, obtidos durante os testes catalíticos de hidrólise do BIN na presença das argilas VIN ou VTS.....	99
Figura 37 – Rendimentos médios em xilose, obtidos durante os testes catalíticos de hidrólise do BIN na presença das argilas VIN ou VTS.....	99
Figura 38 – Rendimentos médios em glicose, obtidos durante os testes catalíticos na hidrólise do BIN na presença das argilas VTS e VTF.....	102
Figura 39 – Rendimentos médios em xilose, obtidos durante os testes catalíticos na hidrólise do BIN na presença das argilas VTS e VTF.....	102
Figura 40 – Rendimentos médios em glicose, obtidos durante os testes catalíticos na hidrólise do BPTH e do BPTQ na presença das argilas VTS e VTF.....	105
Figura 41 – Rendimentos médios em xilose, obtidos durante os testes catalíticos na hidrólise do BPTH e do BPTQ na presença das argilas VTS e VTF.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média do bagaço de cana em valores percentuais (%), apresentada por diversos autores.....	18
Tabela 2 – Composição das amostras em valores percentuais (%)......	67
Tabela 3 – Rendimento mássico (%) e solubilização (%) dos componentes presentes no bagaço de cana após a aplicação do pré-tratamento.....	68
Tabela 4 – Índice de cristalinidade do bagaço de cana antes e após o pré-tratamento.....	72
Tabela 5 – Dados obtidos nas curvas TG/DTG do BIN, BPTH e BPTQ.....	78
Tabela 6 – Dados obtidos na curva DSC do BIN, BPTH e BPTQ.....	80
Tabela 7 – Propriedades texturais das argilas VIN, VTS e VTF obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e pelo método BJH.....	88
Tabela 8 – Dados obtidos nas curvas TG/DTG das argilas VIN, VTS e VTF.....	90
Tabela 9 – Dados obtidos nas curvas DSC das argilas VIN, VTS e VTF.....	92
Tabela 10 – Concentrações (g/L) e rendimentos (%) médios em glicose obtidos na hidrólise da celulose na presença da argila VIN.....	94
Tabela 11 – Concentrações (g/L) e rendimentos (%) médios em glicose obtidos na hidrólise da celulose na presença das argilas VTS e VTF.....	95
Tabela 12 – Concentrações (g/L) e rendimentos (%) médios em glicose e xilose obtidos na hidrólise do BIN na presença das argilas VIN e VTS.....	98
Tabela 13 – Concentrações (g/L) e rendimentos (%) médios em glicose e xilose obtidos na hidrólise do BIN na presença das argilas VTS e VTF.....	101
Tabela 14 – Concentrações (g/L) e rendimentos (%) médios em glicose e xilose obtidos na hidrólise do BPTH e do BPTQ na presença das argilas VTS e VTF.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIL-SiO₂ – Catalisador de Sílica Sintetizado em Líquido Iônico

Ap-PS – Alofano Sulfonado

ART – Açúcares Redutores Totais

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BIN – Bagaço de Cana *In Natura*

BJH – Barret, Joyner e Halenda

BMIMCl – 1-butil-3-metilimidazolio cloreto

BPT – Bagaço de Cana Pré-tratado

BPTH – Bagaço de Cana Pré-tratado pelo Método Hidrotérmico

BPTQ – Bagaço de Cana Pré-tratado pelo Método Químico

CEL – Celulose Microcristalina

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DRX – Difractometria de raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Derivada da Análise Termogravimétrica

H-BEA – Zeólita Beta Protônica

HMF – Hidroximeifurfural

H-MOR – Zeólita Mordenita Protônica

H-USY – Zeólita USY Protônica

MA – Massa da Amostra

MAH – Massa da Amostra de Hemicelulose

MAU – Massa da Amostra Úmida

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MFA – Massa do Conjunto Funil/Amostra Seca

MFH – Massa do Funil Somada à Massa de Holocelulose

MFL – Massa do Papel de Filtro Somada à Massa de Lignina

MR – Massa do Recipiente

MRAC – Massa do Conjunto Recipiente/Amostra Calcinada

MRAS – Massa do Conjunto Recipiente/Amostra Seca

MRAU – Massa do Conjunto Recipiente/Amostra Úmida

MRE – Massa do Conjunto Recipiente/Extrativos
MRRS – Massa do Conjunto Recipiente/Resíduo de Solvente
Organosolv – Solventes Orgânicos
PB – Paraíba
PIB – Produto Interno Bruto
PMAH – Ácido Fosfomolibdico
PTAH – Ácido Fosfotungstico
PTSA – Ácido p-Toluenosulfônico
TA% – Teor de α -Celulose
TC% – Teor de Cinzas Totais
TE% – Teor de Extrativos
TG – Análise Termogravimétrica
TH% – Teor de Holocelulose
TLI% – Teor de Lignina Insolúvel
TU% – Teor de Umidade
UAEM – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
VIN – Vermiculita *In Natura*
VTF – Vermiculita Tratada com Ácido Fosfórico
VTS – Vermiculita Tratada com Ácido Sulfúrico
Zr/P/O – Catalisadores de Fosfato de Zircônio

LISTA DE SÍMBOLOS E FÓRMULAS

Al₂O₃ – Óxido de Alumínio

Al³⁺ – Íon Alumínio

C₁₆H₂PW – Heteropoliácido Micelar

Ca(OH)₂ – Hidróxido de Cálcio

Ca²⁺ – Íon Cálcio

CaFe₂O₄ – Ferrita de Cálcio

CMK-3 – Suporte Mesoporoso de Carbono

D_{BJH} – Diâmetro de Poro Obtido pelo Método BJH

Fe²⁺ – Íon Ferro II

Fe³⁺ – Íon Ferro III

H⁺ – Íon Hidrogênio

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

H₃O⁺ – Íon Hidrônio

H₃PO₄ – Ácido Fosfórico

K⁺ – Íon Potássio

Mg²⁺ – Íon Magnésio

MgO – Óxido de Magnésio

Mn/ZSM-5 – Catalisador de Manganês Suportado em ZSM-5

NaOH – Hidróxido de Sódio

NH₃-TPD – Dessorção de Amônia em Temperatura Programada

OH⁻ – Íon Hidroxila

P – Perda do Componente Macromolecular

PO₄³⁻ – Íon Fosfato

PrSO₃H-SiO₂ – Catalisador de Ácido n-propil-Sulfônico/Sílica

R_{PT} – Rendimento Mássico da Etapa de Pré-Tratamento

Ru/CMK-3 – Catalisador de Rutênio Suportado em CMK-3

SBA-15 – Sílica Mesoporosa SBA-15

S_{BET} – Área Superficial Obtida pelo Método Multiponto de BET

Si/Al – Razão Silício/Alumínio

Si⁴⁺ – Íon Silício

SiO₂ – Dióxido de Silício

Si-OH – Grupo Silanol

SO₃H-SiO₂ – Catalisador de Ácido Sulfônico/Sílica

TiO₂ – Dióxido de Titânio

V_p – Volume de Poro

ZrO₂ – Dióxido de Zircônia

ZSM-5 – Zeólita Socony Mobil-5

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1. BIOMASSA.....	4
3.1.1. Celulose.....	7
3.1.2. Hemicelulose.....	9
3.1.3. Lignina	12
3.2. BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	14
3.2.1. Xilitol.....	19
3.2.2. Etanol.....	21
3.3. PROCESSOS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DE PRODUTOS A PARTIR DA BIOMASSA	23
3.3.1. Os Processos De Pré-Tratamento.....	24
3.3.1.1. Tratamento Com Ácido Diluído	26
3.3.1.2. Tratamento Com Reagentes Alcalinos	28
3.3.1.3. Tratamento Hidrotérmico	30
3.3.2. Hidrólise Da Biomassa	32
3.3.2.1. Hidrólise Ácida.....	33
3.3.2.2. Hidrólise Enzimática	34
3.3.2.3. Hidrólise Com Catalisadores Sólidos	35
3.4. ARGILA VERMICULITA	44
3.4.1. Ativação Ácida	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1. MATERIAIS.....	51
4.2. PROCESSAMENTO DO BAGAÇO DE CANA.....	51
4.3. PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	52
4.4. ATIVAÇÃO ÁCIDA DA ARGILA	54
4.5. CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E DA ARGILA VERMICULITA	55

4.5.1. Determinação da Composição do Bagaço.....	55
4.5.1.1. Determinação Do Teor Umidade.....	55
4.5.1.2. Determinação Do Teor De Cinzas.....	56
4.5.1.3. Determinação Do Teor De Extrativos	57
4.5.1.4. Determinação Do Teor De Lignina	58
4.5.1.5. Determinação Do Teor De Holocelulose (Celulose + Hemicelulose).....	59
4.5.1.6. Determinação Do Teor De A-Celulose	61
4.5.2. Análise Textural.....	62
4.5.3. Caracterização Por Difractometria De Raios X (DRX)	62
4.5.4. Caracterização Por Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)	63
4.5.5. Caracterização Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	63
4.6. TESTES CATALÍTICOS	64
4.6.1. Hidrólise da Celulose Microcristalina	64
4.6.2. Hidrólise Do Bagaço de Cana <i>In Natura</i>.....	65
4.6.3. Hidrólise Do Bagaço De Cana Pré-Tratado	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	67
5.1.1. Determinação Da Composição Do Bagaço	67
5.1.2. Caracterização Por Difractometria De Raios X (DRX)	70
5.1.3. Caracterização Por Micrografia Eletrônica De Varredura (MEV).....	73
5.1.4. Caracterização Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	76
5.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA ARGILA VERMICULITA	81
5.2.1. Caracterização Por Difractometria De Raios X (DRX).....	82
5.2.2. Caracterização Por Micrografia Eletrônica De Varredura (MEV).....	83
5.2.3. Análise Textural.....	84
5.2.4. Caracterização Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	88
5.3. TESTES CATALÍTICOS	93
5.3.1. Hidrólise da Celulose.....	93
5.3.2. Hidrólise do Bagaço de Cana <i>In Natura</i>	97
5.3.3. Hidrólise do Bagaço Pré-Tratado pelos Métodos Hidrotérmico e Químico	104
6. CONCLUSÕES.....	108
REFERÊNCIAS	110

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento da economia mundial, diariamente um número maior de pessoas entra no mercado consumidor de alimentos e de bens de consumo, conseqüentemente, há um aumento significativo na demanda energética e uma preocupação cada vez maior com a degradação ambiental, principalmente com as mudanças climáticas e com o aquecimento global. Esses fatores, associados a questões econômicas e geopolíticas suscitam discussões em torno da necessidade da adoção de fontes renováveis de energia e de processos produtivos que agridam menos o meio ambiente.

As fontes renováveis de energia são aquelas que se encontram continuamente disponíveis na natureza como as fontes eólica, solar, hídrica e a proveniente da biomassa, que contribuem para a diminuição das emissões de gases de efeito estufa. A biomassa pode ser conceituada como qualquer tipo de matéria orgânica oriunda de fontes vegetais ou animais ou de seus processos de transformação e tem sido uma interessante fonte de energia renovável e matéria-prima, pois está disponível em grandes quantidades, possui baixo custo e se apresenta como uma alternativa viável tanto para conversão em produtos químicos de alto valor agregado quanto para produção de biocombustíveis (RODRIGUES, 2009).

O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto da produção de açúcar e álcool e vêm sendo utilizado pelas usinas na geração de calor e para produção de energia elétrica, porém, devido à grande quantidade produzida, ainda há um excedente que pode ser utilizado para outros fins. Por se tratar de um material lignocelulósico, é composto, principalmente, por celulose, hemicelulose e lignina. Devido à sua composição, o bagaço de cana apresenta grande potencial de aproveitamento, uma vez que, através do processo de hidrólise é possível extrair grande parte das pentoses e parte das hexoses da fração hemicelulósica, sendo que, através de processos fermentativos podem ser obtidos produtos de alto valor agregado como xilitol e etanol.

Diversos métodos têm sido empregados para a hidrólise dos componentes presentes nos materiais lignocelulósicos, tornando-os disponíveis para utilização em bioprocessos por meio da liberação de seus correspondentes açúcares fermentáveis.

A hidrólise da hemicelulose resulta em moléculas de arabinose e xilose (pentoses) e a da celulose gera glicose e celobiose (um dímero de glicose). Independentemente do método empregado, uma etapa de pré-tratamento é essencial, pois, se faz necessária a ruptura do complexo lignina-celulose-hemicelulose, além do aumento da porosidade e da área superficial do material, bem como o ataque a estrutura cristalina da fração celulose.

Existem vários métodos para este fim, dentre os quais: físico (explosão a vapor), químico (álcalis, ácidos e solventes), biológico (enzimas e fungos) e combinados.

O processo de hidrólise com ácidos minerais, tais como o sulfúrico (H_2SO_4) e o clorídrico (HCl), ainda é a principal rota estabelecida para tratar a lignocelulose, no entanto, problemas como a geração de resíduos ácidos, a necessidade de neutralizar os produtos, os riscos de corrosão e a dificuldade na recuperação do ácido utilizado tornam esta tecnologia difícil de ser gerida.

O tratamento com enzimas pode ser realizado em condições mais brandas e gerar melhores rendimentos em açúcares, mas, por outro lado, mostram limites em termos de custo das enzimas e a necessidade de longos tempos de tratamento devido à difícil acessibilidade as estruturas cristalinas da celulose e a baixa eficiência para adaptação a diferentes matérias-primas na alimentação do processo.

Uma nova forma de explorar eficazmente a biomassa e evitar empecilhos relacionados com as tecnologias utilizadas pode ser o uso de catalisadores sólidos. Os catalisadores sólidos podem ser mais vantajosos devido a sua fácil separação com os produtos, da possibilidade de reutilização, além de possuir elementos importantes para a sua modificação, como a elevada área superficial, grande quantidade de grupos hidroxila e alta estabilidade (LANZAFAME et al., 2012; FANG et al., 2011; OGAKI et al., 2011).

A argila vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro. Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem dela um material adequado para o uso como catalisador (NUNES, 2011).

Devido a disponibilidade e ao baixo custo da argila vermiculita e do bagaço de cana excedente, justifica-se o desenvolvimento deste trabalho sob o ponto de vista da necessidade da obtenção de produtos químicos por rotas que agridam menos o meio ambiente e com custos mais acessíveis, levando-se em consideração que o processo de hidrólise, atualmente, ainda é uma etapa crítica do processo, uma vez que existem problemas que dificultam a sua utilização em escala maior.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é avaliar a utilização da argila vermiculita como catalisador no processo de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Avaliar as propriedades físico-químicas do bagaço de cana a partir de sua caracterização;
- Aplicar e avaliar os métodos químico e hidrotérmico de pré-tratamento do bagaço de cana, visando à diminuição do teor de lignina e o ataque à estrutura cristalina da celulose;
- Avaliar as propriedades da argila vermiculita, por meio de sua caracterização;
- Realizar o tratamento ácido da argila vermiculita, visando à obtenção de um catalisador que apresente atividade no processo de hidrólise;
- Realizar testes catalíticos para avaliar a hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e pré-tratado na presença da argila vermiculita natural e tratada com ácido;
- Avaliar o material hidrolisado por meio de caracterização e as condições para a aplicação em um posterior processo fermentativo.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. BIOMASSA

O termo biomassa se refere a qualquer tipo de matéria orgânica oriunda de fontes vegetais ou animais, ou de seus processos de transformação naturais ou artificiais. Estes materiais têm em comum a origem direta ou indireta do processo de fotossíntese. Por esta razão, são formados periodicamente e sua produção não está limitada no tempo, isto é, são materiais renováveis (AGUIAR, 2010).

Dentre a matéria orgânica de origem vegetal, ou seja, biomassa vegetal, podem ser citadas: a biomassa natural, a biomassa alimentícia, a biomassa residual, e a biomassa de cultivos energéticos.

A biomassa tem a grande vantagem de ser abundante e de apresentar baixo valor agregado, além disso, resíduos de processos agrícolas, florestais ou industriais, que muitas vezes não teriam uma destinação adequada, podem ser utilizados como fonte de carbono, evitando-se assim prejuízos ambientais, devido ao desequilíbrio gerado pelo descarte inadequado desse material, bem como a competitividade com produtos que são utilizados para fins alimentícios (SILVA et al., 2012).

Outra característica relevante é que as plantas podem ser consideradas sistemas coletores de energia solar e armazenadores de energia química. Esse armazenamento de energia em uma forma que pode ser acessada mais tarde via conversão química ou enzimática é o que diferencia a biomassa de outras fontes renováveis de energia (GURGEL, 2010).

A partir da fotossíntese, as plantas que contêm clorofila transformam o dióxido de carbono e a água, produtos minerais sem valor energético, em materiais orgânicos com alto conteúdo energético e por sua vez servem de alimento a outros seres vivos. Mediante estes processos, a biomassa armazena em um curto período a energia solar em forma de carbono. A energia armazenada no processo fotossintético pode ser posteriormente transformada em energia térmica, elétrica ou em combustíveis de origem vegetal (RUEDA, 2010).

A fonte alternativa proveniente da biomassa, desde que sua exploração seja feita de forma sustentável, apresenta-se também com grande potencial no balanço de emissão e captura de carbono. Uma forma possível de estimar a contribuição da biomassa é quantificar as emissões lançadas na atmosfera em decorrência da sua combustão, as quais não são contabilizadas, uma vez que são absorvidas no processo de fotossíntese durante o crescimento das plantas, e não contribuem de forma significativa para o aumento do efeito estufa (CHRISTOFOLETTI, 2010).

Dentre as biomassas residuais, podemos destacar as de composição lignocelulósica (resíduos lignocelulósicos). A biomassa lignocelulósica constitui a maior fonte de carboidratos naturais do mundo e é formada por estruturas duras e fibrosas, compostas majoritariamente pelos polissacarídeos celulose e hemicelulose, cerca de 70% da massa seca, entremeados por outra macromolécula formada por álcoois aromáticos, a lignina, aos quais se encontram unidos por ligações covalentes e de hidrogênio. Em menores proporções, e dependendo da origem do vegetal, também podem ser encontrados resinas, ácidos graxos, fenóis, taninos, compostos nitrogenados e sais minerais, principalmente, de cálcio, potássio e magnésio (SILVA, N., 2010).

A Figura 1 representa o esquema das camadas da parede celular e a lignina envolvendo as células.

Figura 1 – Esquema da parede celular

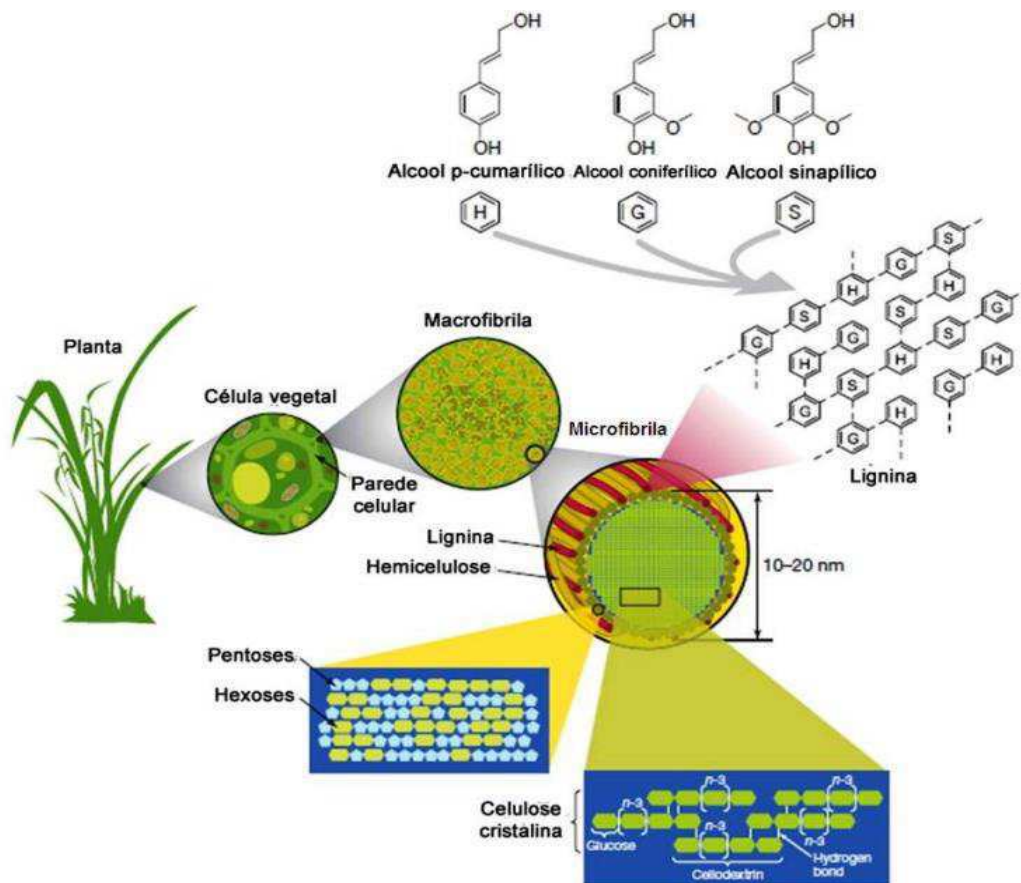


Fonte: OLIVEIRA (2012).

A parede celular dos materiais lignocelulósicos é subdividida em parede primária (P), parede secundária (S) e parede terciária (T). A parede secundária é constituída por três camadas: S1, S2 e S3, que se diferem por sua estrutura e composição. A lamela média (ML), que é uma camada fina, com no máximo 1 µm de espessura, tem a função de ligar as células. As distribuições da celulose, hemicelulose e lignina variam entre as camadas da parede celular vegetal, apresentando geralmente teor elevado de celulose na camada S2, de hemicelulose entre S1 e a camada exterior de S2, enquanto que a lignina se distribui por toda a estrutura, apresentando máxima concentração na lamela média (MARQUES, 2010; RUEDA, 2010; NASCIMENTO, 2011).

Através da Figura 2, observa-se a estrutura de um material lignocelulósico, onde é possível visualizar a estrutura de uma célula vegetal, a parede celular e uma microfibrila bem como os seus componentes, celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 2 – Esquema da estrutura lignocelulósica



Fonte: GURGEL, (2010).

A celulose se apresenta na forma de microfibrilas e os microcapilares que cercam a armação da parede celular são preenchidos com hemicelulose e lignina. A hemicelulose liga-se a celulose através de ligações de hidrogênio estabilizando a parede celular e a lignina por meio de ligações covalentes. Acredita-se que as interações entre hemicelulose e microfibrilas de celulose sejam mais fortes que as interações entre as hemiceluloses e a lignina. A presença da lignina confere rigidez e uma proteção natural à parede celular fornecendo resistência às pestes e às doenças (NASCIMENTO, 2011).

As características químicas e a composição desses três principais constituintes da biomassa lignocelulósica serão apresentadas a seguir.

3.1.1. Celulose

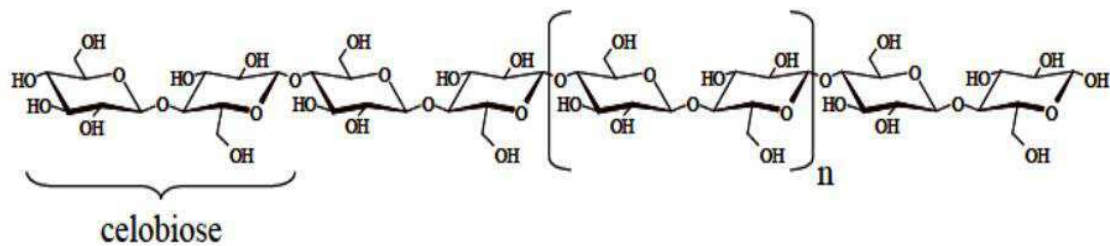
A celulose é a base estrutural das células das plantas e é o polímero orgânico mais abundante no planeta, respondendo isoladamente por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera, sendo a maior fonte deste elemento base dos componentes orgânicos. Está presente em todas as plantas, desde árvores altamente desenvolvidas até em organismos mais primitivos e seu conteúdo nestas espécies varia de 20 a 99% (AGUIAR, 2010).

Este polímero natural é um homopolissacarídeo linear constituído por unidades de monossacarídeo β -D-glicose unidas entre si por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4). As ligações glicosídicas são formadas pela eliminação de uma molécula da água, envolvendo os grupos hidroxílicos dos carbonos C1 e C4 de duas glicoses adjacentes. O dissacarídeo produzido recebe o nome de celobiose e é a unidade repetitiva da celulose (LORENCINI, 2013).

A fórmula empírica da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização que pode ser calculado pela razão entre a massa molar da celulose e a massa molar de uma unidade de glicose (CHRISTOFOLETTI, 2010). Na natureza, são encontradas moléculas com graus de polimerização variando de 100 até 15.000 (SIQUEIRA, 2011).

A Figura 3 representa a cadeia linear da celulose, formada de várias unidades consecutivas de celobiose (SILVA, O., 2010).

Figura 3 – Representação da cadeia linear da celulose, formada de várias unidades consecutivas de celobiose

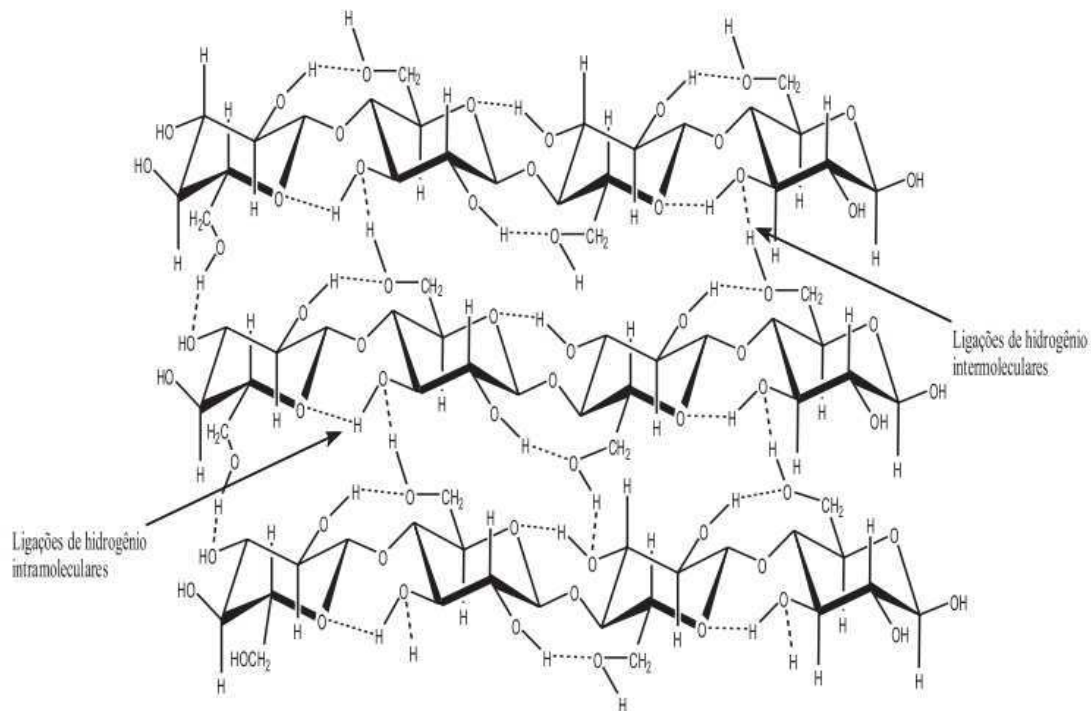


Fonte: SILVA, O., (2010).

A presença dos grupos hidroxila (OH) das unidades de glicose, por toda a extensão da cadeia celulósica, é responsável pela linearidade da estrutura e torna capaz a formação de ligações do tipo ponte de hidrogênio intra e intermoleculares, Figura 4. As ligações do tipo intramoleculares ocorrem entre unidades de glicose da mesma molécula, enquanto que as ligações do tipo intermoleculares ocorrem entre as unidades de glicose de moléculas adjacentes. As pontes de hidrogênio do primeiro tipo tornam a molécula de celulose mais rígida, enquanto que as do segundo tipo permitem a formação de uma complexa estrutura tridimensional que corresponde também ao aparecimento de regiões cristalinas (MARQUES, 2010; RUEDA, 2010; CHRISTOFOLETTI, 2010; NASCIMENTO, 2011).

Assim, os tipos de interações entre as moléculas de celulose resultam em duas regiões sendo uma cristalina e outra amorfa. A região cristalina apresenta forte interação e um grande número de ligações entre as moléculas de hidrogênio de forma ordenada, o que confere a fibra de celulose maior resistência à tração e insolubilidade em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente. A região amorfa é altamente ramificada e desordenada, conferindo elasticidade e flexibilidade à fibra, necessárias durante o crescimento (NASCIMENTO, 2011). Essas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor (RUEDA, 2010).

Figura 4 – Representação das ligações intra e intermoleculares da celulose



Fonte: SANTOS et al., (2012).

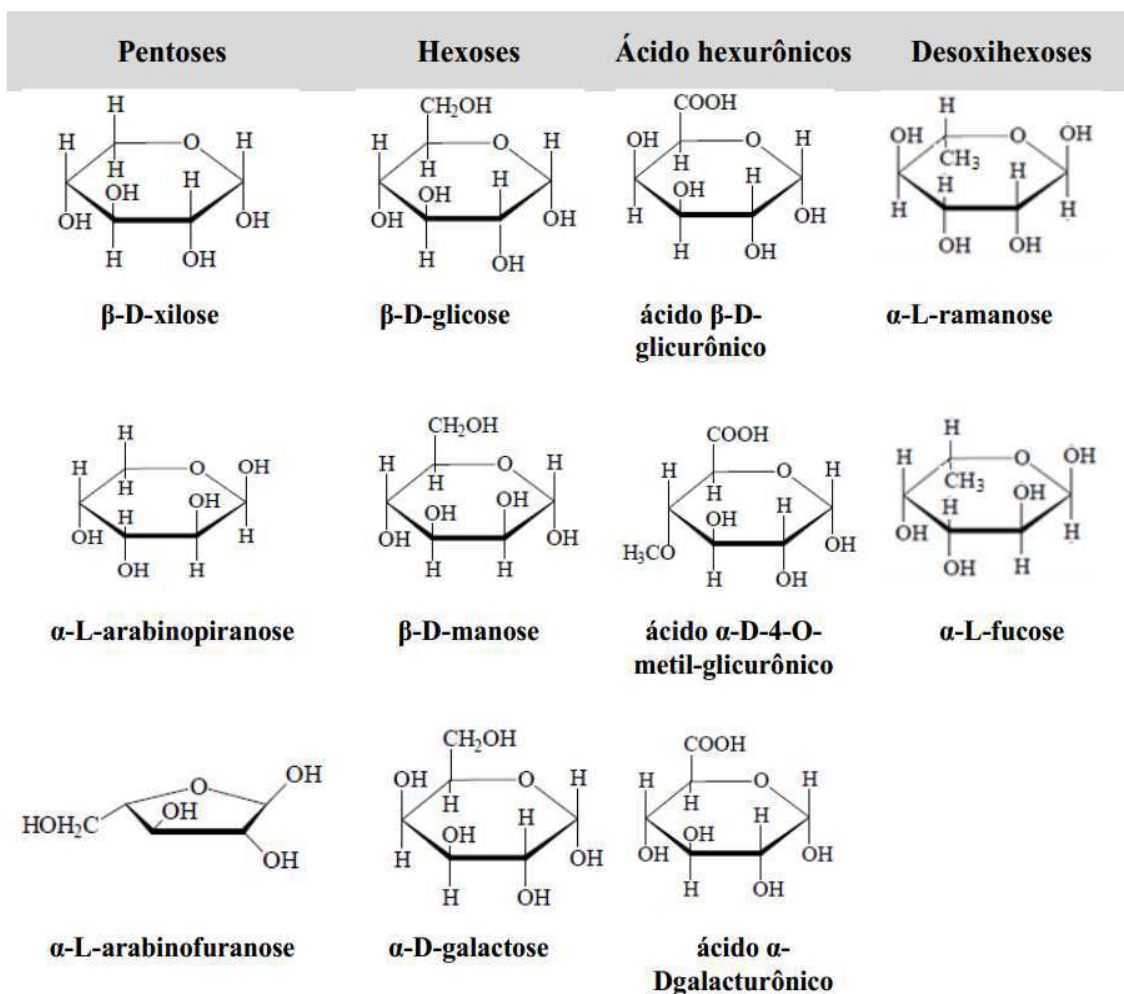
A maior parte da celulose está organizada em regiões cristalinas, com isso, aproximadamente, apenas 15% da microestrutura é composta por regiões amorfas (KIIPER, 2009). Devido à sua interação intermolecular e completa ausência de água na estrutura da microfibrila, a celulose apresenta estrutura bastante recalcitrante, difícil de ser desestruturada e convertida em monossacarídeos fermentescíveis (SANTOS et al., 2012).

3.1.2. Hemicelulose

O termo hemicelulose foi primeiramente utilizado baseado na crença de que elas eram precursoras da celulose (CHRISTOFOLETTI, 2010), porém, com a evolução do conhecimento, constatou-se que isso não era verdadeiro e que as rotas envolvidas na síntese desses dois polissacarídeos são distintas (KIIPER, 2009), com isso, as hemiceluloses (polioses) são definidas atualmente como um conjunto de polissacarídeos não amiláceos e não celulósicos que podem ser extraídos da parede celular dos vegetais superiores (AGUIAR, 2010).

Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente glicose, como unidade fundamental, as polioses são unidades poliméricas cuja composição é formada por uma ampla variedade de blocos, constituídos de pentoses, hexoses e ácidos urônicos (JARDINE et al., 2009). Há grandes diversificações na formação de cadeias poliméricas que podem ser classificadas como homopolimérica (unidades de um mesmo tipo de açúcar) e heteropolimérica (unidades diferentes de açúcar). Portanto, não é um composto químico definido, mas sim uma classe de compostos poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada um destes componentes propriedades peculiares (CHRISTOFOLETTI, 2010). Na Figura 5 pode-se observar os açúcares e ácidos presentes na formação das hemiceluloses.

Figura 5 – Estrutura dos açúcares componentes das hemiceluloses



Fonte: CHRISTOFOLETTI, (2010).

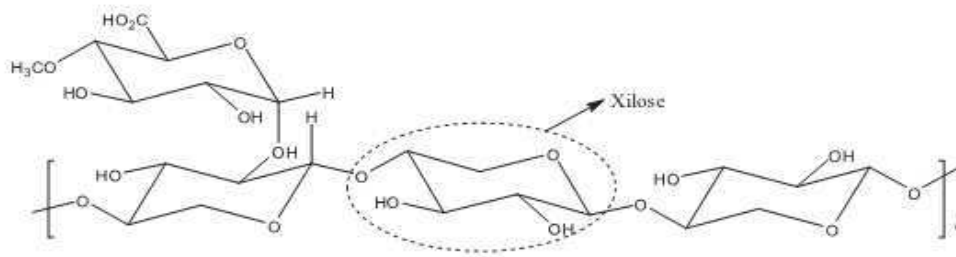
De acordo com as unidades de açúcares que as formam, as polioses podem ser classificadas como xilanas, mananas, arabinanas, galactanas, dentre outras classificações, conforme a composição e predominância de monossacarídeos. Em plantas perenes como a cana-de-açúcar as principais hemiceluloses são representadas pelas xilanas. A estrutura das xilanas tem um esqueleto linear consistindo de resíduos de β -1,4-D-xilanopiranosose ligados. Esses podem ser substituídos com ramificações contendo grupos acetila, arabinosila e glicoronosila, dependendo da fonte botânica (GURGEL, 2010).

Cerca de 30% dos polissacarídeos que constituem a parede celular dos vegetais referem-se a hemicelulose sendo este, portanto, um carboidrato abundante (RABELO, 2010). Comparadas com a celulose, as hemiceluloses apresentam baixo grau de polimerização (50 a 300), tem peso molecular menor, são mais solúveis em água, não formam arranjo fibroso, apresentam somente regiões amorfas e as ramificações de cadeias laterais são pequenas possibilitando maior acesso e suscetibilidade à hidrólise (OLIVEIRA, 2012; NASCIMENTO, 2011).

As hemiceluloses, Figura 6, estão presentes em todas as camadas da parede celular das plantas, mas concentram-se, principalmente, nas camadas primária e secundária, onde estão intimamente associadas à celulose e lignina. As interações entre a hemicelulose e a celulose são geralmente mais fortes do que as interações entre a hemicelulose e a lignina, e a composição e ligação das cadeias secundárias determinam as suas propriedades físicas e químicas (RABELO, 2010; MAGALHÃES, 2011).

São depositadas de forma intercalada nas microfibrilas de celulose em um estágio anterior à lignificação, dando elasticidade e flexibilidade ao agregado e impedindo que as microfibrilas de celulose se toquem. Além de se ligarem às superfícies das microfibrilas de celulose, as hemiceluloses também se ligam firmemente entre si, mantendo ligações cruzadas através de pontes de hidrogênio, em uma rede complexa (AGUIAR, 2010). Elas estabilizam a parede celular através de interações de hidrogênio com a celulose e ligações covalentes com a lignina. Acredita-se que as hemiceluloses estejam envolvidas na regulação da alongação e modificação da parede (NASCIMENTO, 2011). Essas complexidades estruturais e macromoleculares dificultam uma separação seletiva para quantificação dos diversos tipos de cadeias poliméricas que compõem o tecido vegetal (CHRISTOFOLLETTI, 2010).

Figura 6 – Representação esquemática da hemicelulose



Fonte: SANTOS et al., (2012).

3.1.3. Lignina

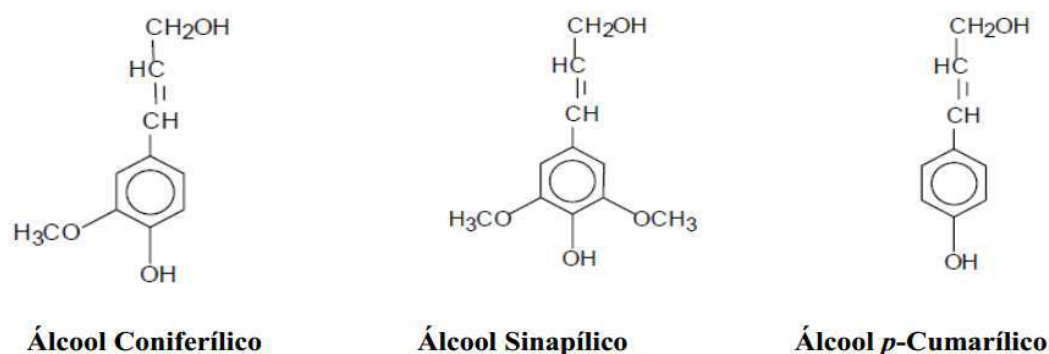
Após a celulose, a lignina é a substância orgânica natural mais abundante e a maior fonte de carbonos aromáticos, só não estando presente em vegetais primitivos e líquens não lignificados (CHRISTOFOLETTI, 2010; MAGALHÃES, 2011). Representa de 20 a 30% da massa total do material lignocelulósico e apresenta-se como um composto heterogêneo, possuindo regiões amorfas e estruturas globulares, de alto peso molecular, altamente insolúvel e recalcitrante (AGUIAR, 2010; SANTOS et al., 2012).

De natureza hidrofóbica, não polissacarídica, interage com a celulose e hemicelulose, conferindo rigidez à parede celular. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (NASCIMENTO, 2011). A presença de diferentes unidades precursoras e o elevado número de combinações possíveis entre essas unidades, faz com que a estrutura da macromolécula de lignina seja bem mais complexa que a apresentada pela celulose e pela hemicelulose (SIQUEIRA, 2011; MAGALHÃES, 2011).

É uma substância que vai sendo incorporada durante o crescimento do vegetal, sendo composta basicamente de unidades fenilpropano que formam uma macromolécula tridimensional (AGUIAR, 2010).

São formadas a partir de três precursores básicos, que são os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinápílico, (SILVA, O., 2010), Figura 7. A sua biossíntese se processa por via radicular a partir da reação destes três diferentes álcoois, que geram unidades p-hidroxibenzílicas, guaiacílicas e siringílicas, respectivamente (AGUIAR, 2010).

Figura 7 – Precursores básicos na formação da molécula de lignina



Fonte: CHRISTOFOLETTI, (2010).

Juntamente com a hemicelulose e a pectina, a lignina preenche os espaços entre as fibras de celulose, além de atuar como material ligante entre os componentes da parede celular (RODRIGUES, 2009). Age como material de incrustação e também desempenha múltiplos papéis essenciais para a planta. Pelo fato de promover a impermeabilização das paredes celulares, a lignina permite um eficiente transporte de nutrientes, água e metabólitos pelos tecidos vegetais. Adicionalmente, confere rigidez, impermeabilidade, resistência aos ataques de microrganismos e à degradação oxidativa (OLIVEIRA, 2012; CHRISTOFOLETTI, 2010; MAGALHÃES, 2011).

Este polímero é encontrado em muitas plantas, porém sua constituição não é a mesma em todas elas, portanto, não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim como uma classe de material correlato (JARDINE et al., 2009). Na parede celular de madeiras duras ocorre de 25 a 35%, madeiras macias de 18 a 25% e *Poaceae* de 10 a 30%, sendo neste último caso responsável, em parte, pela resistência mecânica do bagaço de cana, bem como no suporte para dispersão dos metabólicos exercidos pelas células (SILVA, O., 2010).

As ligninas são divididas em três grandes grupos, sendo este, baseado na proporção entre as unidades de fenilpropano. As denominadas ligninas (G) possuem como precursor o álcool coniferílico e estão presentes na maioria das madeiras de coníferas (gimnospermas). As ligninas guaiacila-siringila (GS) têm como precursores os álcoois sinapílico e coniferílico e estão presentes em madeiras de folhosas (angiospermas). As ligninas hidroxifenil-guaiacila-siringila (HGS) contém os três precursores em sua estrutura e são características de plantas anuais e *Poaceae* (SIQUEIRA, 2011; CHRISTOFOLETTI, 2010).

A composição e a estrutura da lignina variam dependendo da região de cultivo do vegetal, espécie, parte e idade da planta (SIQUEIRA, 2011; CHRISTOFOLETTI, 2010). Os diferentes tipos de lignina bem como as suas respectivas ligações determinam a escolha do método e das condições experimentais que serão usadas para isolamento, caracterização e estudo das suas propriedades químicas (GURGEL, 2010).

3.2. BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

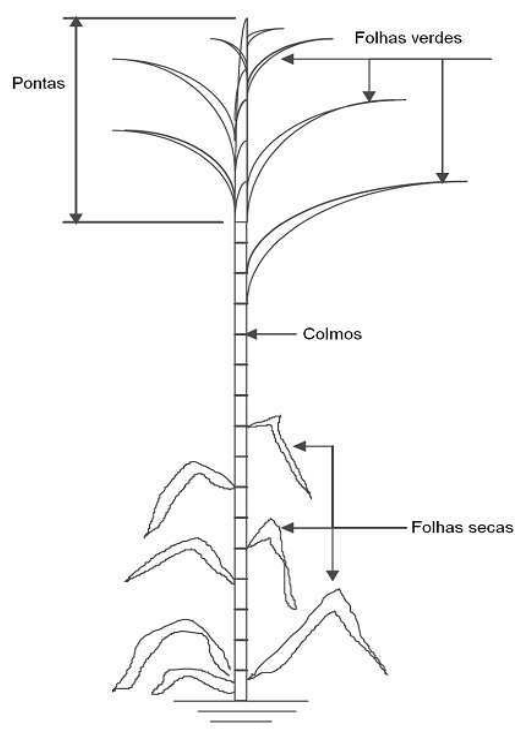
A provável origem da cana-de-açúcar deu-se na Ásia Meridional em regiões próximas a Índia e data de 6 mil A.C. (KIIPER, 2009), sendo introduzida no Brasil pelos portugueses no Início do Século XVI (RODRIGUES, 2011). A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum*, é uma *Poaceae* cultivada principalmente nos trópicos, embora também seja cultivada em áreas subtropicais (GURGEL, 2010). A planta, geralmente, é tolerante a altas temperaturas, produzindo em regiões com temperatura média de 37 °C, desde que empregada a irrigação. Temperaturas mais baixas, menores que 21 °C, diminuem o seu crescimento (RUEDA, 2010).

Representada na Figura 8, a planta pode ser dividida em: pontas, folhas (verdes e secas), colmos (que armazenam maior parte da sacarose) e sistema radicular. Os colmos da cana são utilizados como matéria prima para produção de açúcar e etanol, pois são ricos em sacarose. O bagaço da cana-de-açúcar é constituído por uma fração dos colmos e é obtido como subproduto do processamento da cana. As pontas, folhas verdes e secas compõem a palha da cana-de-açúcar (DIAS, 2011). Podendo atingir de 2 a 5 metros de altura é composta, principalmente, por água e açúcares, sendo a sacarose o carboidrato predominante. As fibras também são abundantes e estão distribuídas por todo vegetal (SAAD, 2010). Desde a sua origem ela vem passando por modificações, o que resultou em várias espécies, as quais diferem entre si principalmente quanto à quantidade de fibras e açúcares. Atualmente, a maior parte da cana cultivada é um híbrido da planta original com outras espécies da mesma família (RABELO, 2007).

Fisiologicamente pertencente ao grupo C4, a cana-de-açúcar possui um maior potencial de acúmulo de energia e rendimento em relação às outras culturas. A capacidade da cana-de-açúcar de produzir sacarose na proporção de cerca de 20% do caule maduro é um indicador para o seu potencial fotossintético, o qual é muito superior ao observado em outras plantas (GURGEL, 2010).

Além disso, a cana-de-açúcar é uma excelente lavoura, e, apesar de ser uma planta semitropical perene, suscetível às mudanças climáticas anuais (FUGITA, 2010), tem crescimento rápido, é resistente e pode ser colhida duas vezes ao ano por cinco anos consecutivos (OLIVEIRA, 2012).

Figura 8 – Partes da planta da cana-de-açúcar



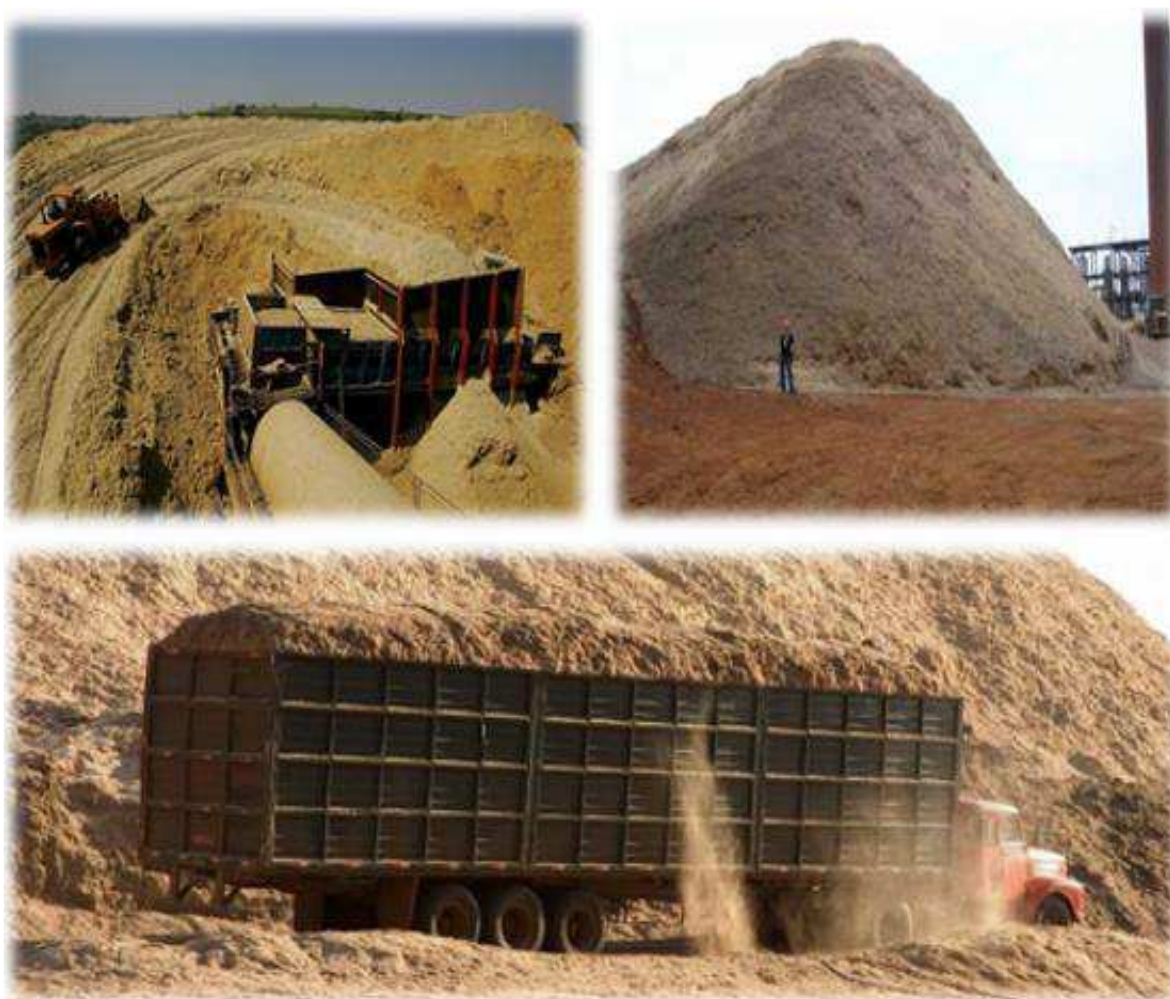
Fonte: DIAS, (2011).

No Brasil, a cana-de-açúcar é cultivada por quase 500 anos, sendo o país o maior produtor do mundo. Cerca de nove milhões de hectares foram destinados ao plantio para safra 2014/2015, sendo este resultado 3,3% superior em relação ao período anterior. Estas áreas encontram-se distribuídas em praticamente todas as partes do país, contudo, a região Centro-Sul concentra a maior parte da produção, representando aproximadamente 90% do total, sendo os outros 10% produzidos na região Norte-Nordeste. A produtividade média estimada para o período é de 72,44 t/ha e há a previsão de uma produção total de 659,1 milhões de toneladas, praticamente o mesmo volume da safra passada. Conseqüentemente, é uma cultura de suma importância para a economia nacional, tornando-se grande geradora de empregos e de energia (CONAB, 2014 a; HOFSETZ; SILVA, 2012; CONAB, 2014 b).

Nos últimos anos, o setor foi responsável por uma contribuição média de aproximadamente 7,5% do PIB nacional e pela geração de quase 4 milhões de vagas de trabalho diretas e indiretas (MOLINARI et al., 2011).

No processamento da cana-de-açúcar, após a separação da garapa, da qual são produzidos o açúcar e o etanol, o resíduo mais abundante é o bagaço, Figura 9, que em parte é queimado para a geração de calor e energia, utilizados pela própria usina (AGUIAR, 2010). Atualmente, elas já são autossuficientes em vapor e energia elétrica através da combustão do bagaço e algumas já possuem termoelétricas acopladas, gerando energia adicional para as concessionárias elétricas da região (OLIVEIRA, 2012).

Figura 9 – Quantidade de bagaço gerado pelas usinas



Fonte: GOOGLE IMAGENS, (2014).

No entanto, um grande excedente ainda é produzido e essa quantidade de bagaço não aproveitado se acumula na planta industrial ocasionando ocupação de espaço. A estocagem do bagaço nos pátios das usinas é um dos fatores que contribuem para a ineficiência de sua exploração, pois a organização física das pilhas é complicada devido as suas dimensões e, com isso, a deterioração da camada externa que protege as camadas internas, gera perdas de até 15%. No bagaço úmido, restam ainda cerca de 2 a 3% de açúcares que, devido ao alto teor de umidade e à ação microbiana, sofre fermentação, um processo exotérmico, provocando sua deterioração e afetando diretamente suas características, o que, muitas vezes, provoca combustões espontâneas e indesejadas (MAGACHO, 2009; SANTOS et al., 2011). Com isso, foi estimado que as usinas de açúcar e álcool podem liberar de 30 a 50% do bagaço produzido para usos alternativos (RABELO, 2007).

De cada tonelada de cana moída, obtêm-se cerca de 87% de caldo, restando de 260 a 280 Kg de bagaço, com 50% de umidade. Deste modo, a estimativa de disponibilidade para a safra 2014/2015 é de 197,7 milhões de toneladas, apenas no setor sucroalcooleiro (CONAB, 2014 a; HOFSETZ; SILVA, 2012; MORAIS; BROETTO, 2012). Estes valores fazem com que o bagaço de cana-de-açúcar seja o resíduo agroindustrial, de natureza lignocelulósica, mais abundante no Brasil (LORENCINI, 2013).

O bagaço de cana-de-açúcar é constituído fisicamente pelas frações fibra e medula que correspondem a mais de 90% dos componentes orgânicos e inorgânicos. A macroestrutura fibrosa é constituída principalmente por celulose (25-40%), hemicelulose (20-35%) e lignina (20-35%), com pequenas quantidades de extrativos e de compostos inorgânicos. Sua composição é variável em função da região, variedade de cana empregada, seu grau de maturidade, época e método de colheita utilizado e eficiência do processo industrial (RUEDA, 2010; CHRISTOFOLETTI, 2010; LORENCINI, 2013). Diversos autores têm estudado a aplicação do bagaço de cana e com isso realizado a sua caracterização. Dados apresentados na literatura, relativos a composição do bagaço de cana, se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição média do bagaço de cana em valores percentuais (%), apresentada por diversos autores

Autor	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas
RABELO, 2010	34,90	22,70	29,30	2,30	3,30
ZUÑIGUA, 2010	46,62	26,51	21,70	2,44	2,51
NASCIMENTO, 2011	38,80	29,40	21,70	5,10	4,90
ROCHA et al., 2011	45,50	27,00	21,10	4,60	2,20
RIBEIRO, 2013	42,00	29,00	22,00	6,00	1,00
BENJAMIN; CHENG; GÖRGENS, 2013	36,70	26,00	20,10	7,70	1,80
SILVA, 2013	46,00	28,70	22,60	2,04	2,80
OLIVEIRA, 2012	44,00	25,80	28,20	****	1,40
PIETROBON, 2008	54,55	26,75	10,44	****	****
SANTOS et al., 2011	41,00	25,00	20,00	****	****
SIQUEIRA, 2011	46,60	27,20	22,80	****	****
MORAIS; BROETTO, 2012	47,79	35,76	13,22	****	****
MARYANA et al., 2014	44,43	22,90	17,52	****	****

Esta composição rica em açúcares faz com que as frações constituintes do bagaço sejam amplamente estudadas como matérias-primas de diversos processos de transformação (FERRAZ, 2010). Conseqüentemente, seguindo a tendência mundial, a indústria sucroalcooleira brasileira tem manifestado interesse em tecnologias sustentáveis que possam ser agregadas à sua cadeia produtiva (CANILHA et al., 2010), assim, o bagaço de cana deixou de ser apenas um resíduo industrial e passou a ser matéria-prima de grandes aplicações como produto de alto valor agregado (CHRISTOFOLETTI, 2010).

Devido à grande quantidade produzida e às suas características físico-químicas, esse material encontra um vasto campo de utilização. A celulose pode ser utilizada na produção de etanol de segunda geração, membranas, compósitos e filmes óticos. A hemicelulose pode ser convertida em xilitol e xilooligossacarídeos, etanol de segunda geração, e a lignina pode ser utilizada na fabricação de esponjas de poliuretano, resinas e biodispersantes. Outras possíveis aplicações são na produção de ração animal, na fabricação de papel, papelão e aglomerados, como material alternativo na construção civil e na produção de biomassa microbiana (SIQUEIRA, 2011; SILVA, O., 2010).

3.2.1. Xilitol

Dentre as possibilidades de utilização do bagaço de cana em bioprocessos encontra-se a utilização da xilose presente na fração hemicelulósica desta matéria-prima como substrato para a produção de xilitol, um adoçante alternativo com importantes aplicações industriais (SARROUH, 2009).

O xilitol, ($C_5H_{12}O_5$), é um álcool pentahidroxilado, de cinco moléculas de carbono, com poder adoçante equivalente ao da sacarose e superior ao de polióis comuns, além de valor calórico reduzido. É uma substância encontrada em fontes naturais como frutas, cogumelos e legumes, além de ser também produzido em pequena quantidade no organismo de mamíferos como um produto intermediário no metabolismo de carboidratos (MAGACHO, 2009; SARROUH, 2009; FERRAZ, 2010; ARRUDA, 2011).

A grande variedade de aplicações do xilitol, devido ao seu potencial como substituto de açúcares convencionais, garante-lhe grande importância econômica e social, implicando grandes esforços por parte dos pesquisadores no desenvolvimento de novas formas de obtenção deste produto, sendo um dos fatores mais atraentes a possibilidade de sua obtenção a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Propriedades alimentícias, odontológicas e farmacológicas são as principais motivadoras na busca de tecnologias que tornem o xilitol um produto mais acessível à população (MAGACHO, 2009; FERRAZ, 2010; ARRUDA, 2011).

As principais propriedades odontológicas do xilitol são a sua atividade anticariogênica e a indução da remineralização do esmalte dos dentes.

Seu uso, também é indicado para pessoas diabéticas, uma vez que seu metabolismo é independente de insulina.

Tem sido indicado para pacientes com doenças biliares e renais, como também para pessoas obesas, já que, quando comparado a outros açúcares, pouco contribui para a formação de tecidos gordurosos. Dentre outras recentes aplicações, na área médica foi descoberto que ele atua como um agente de prevenção de otite média aguda em crianças.

O xilitol também não participa de reações do tipo Maillard por não apresentar grupos aldeídicos ou cetônicos em sua molécula, responsáveis por escurecimento e redução do valor nutricional de proteínas, o que possibilita seu uso na indústria alimentícia no processamento de produtos em que estas reações não são desejáveis (MAGACHO, 2009; SARROUH, 2009; FERRAZ, 2010; ARRUDA, 2011).

Assim, este poliálcool vem conquistando muitos mercados, havendo um crescente número de produtos sendo lançados, principalmente nos mercados asiático, europeu e norte-americano. No Brasil, observa-se um crescente interesse no uso do xilitol em diversos produtos. Alguns exemplos são os cremes dentais Fluotrat, os chicletes Trident e diet Valda e a bala Smints (MAGACHO, 2009; SARROUH, 2009).

A produção industrial do xilitol atualmente é feita pela redução catalítica da xilose pura obtida de fontes renováveis, principalmente de hidrolisados de madeira. Este processo apresenta inúmeras desvantagens, as quais encarecem o produto final, destacando-se o uso de altas pressões e temperaturas, além da necessidade de etapas de purificação (SARROUH, 2009; FERRAZ, 2010).

Os rendimentos do processo químico, bem como a qualidade do xilitol, são dependentes da pureza da solução inicial de xilose, uma vez que a presença de impurezas interfere no processo de catálise. Além disto, faz-se necessária a aplicação várias etapas de purificação para remoção de resíduos do catalisador de níquel, que é um metal tóxico e prejudicial à saúde humana, e de subprodutos gerados durante o processo de hidrogenação resultando no aumento de tempo de processamento e também contribuindo para o encarecimento do produto (ARRUDA, 2011).

Como alternativa ao processo químico, pesquisas têm sido conduzidas para o desenvolvimento de processos biotecnológicos, uma vez que a xilose presente em hidrolisados hemicelulósicos pode ser convertida a xilitol pela ação de determinados microrganismos. Geralmente se utiliza leveduras, pois elas são consideradas as melhores produtoras deste composto, sendo que as do gênero *Candida* têm se destacado, proporcionando a obtenção dos melhores resultados. (SARROUH, 2009; FERRAZ, 2010; ARRUDA, 2011).

Esses métodos apresentam vantagens como o uso de condições mais brandas de pressão e temperatura, a não formação de resíduos tóxicos, que precisariam ser removidos nas etapas de purificação, e a não necessidade de utilização de xilose pura, uma vez que os microrganismos são capazes de converter xilose em xilitol diretamente a partir do hidrolisado (SARROUH, 2009; FERRAZ, 2010; ARRUDA, 2011). Com isso, pesquisas têm sido realizadas no Brasil buscando a viabilização da produção biotecnológica de xilitol, principalmente utilizando o bagaço de cana-de-açúcar como matéria prima.

3.2.2. Etanol

O etanol (C_2H_5OH) é provavelmente o mais antigo produto obtido pela biotecnologia tradicional e comumente é utilizado em bebidas alcoólicas, como cerveja, vinho e aguardente, na indústria de perfumaria, na obtenção de produtos químicos e como combustível. De um modo geral, o etanol pode ser obtido pela fermentação de açúcares ou pela via química de síntese, a partir da hidratação do etileno, sendo o processo fermentativo responsável por cerca de 90% da produção mundial. Para este fim podem ser utilizadas diferentes matérias-primas, tais como os materiais ricos em açúcares (cana-de-açúcar ou beterraba), em amido (milho) e os lignocelulósicos (biomassa vegetal) (MAGACHO, 2009; OLIVEIRA, 2012; FERRAZ, 2010).

Considerando a produção com base em biomassa açucarada, como é o caso da cana-de-açúcar, o processo é mais simples envolvendo um número menor de operações unitárias, uma vez que os açúcares disponíveis na biomassa são diretamente fermentáveis, dispensando etapas de tratamento como a hidrólise, que é comum nas matérias-primas compostas fundamentalmente por amido (JARDINE et al., 2009).

No Brasil, o processo de obtenção de etanol para utilização como combustível se baseia na fermentação direta tanto do caldo quanto de misturas de caldo e melaço de cana, sendo esta última prática mais frequentemente utilizada (VAZ JR., 2011). A produção teve início na década de 70 após a criação do Programa Nacional do Álcool, Proálcool, que aconteceu devido à crise do petróleo ocorrida nesse período e a dependência brasileira em relação à importação desse importante insumo energético. O governo brasileiro foi motivado a criar o programa com o objetivo de estimular a produção do álcool combustível, visando atender as necessidades do mercado interno e externo, e também a política de combustíveis automotivos (GURGEL, 2010).

Nos anos 90 os produtores deste setor precisaram se reorganizar em virtude da dificuldade com a demanda do produto no país. O acréscimo da adição de álcool anidro na gasolina trouxe novas oportunidades de negócio para os produtores rurais e industriais, e junto com as novas oportunidades também a necessidade do aumento da produção para atender a demanda (SILVA, O., 2010).

Atualmente, o mercado brasileiro defronta-se com a perspectiva de um aumento significativo da demanda de etanol devido ao aumento interno do consumo pela introdução da alternativa flexfuel no mercado de veículos automotivos leves e pela expansão das exportações brasileiras de álcool em função do crescente interesse mundial pela mistura do etanol à gasolina, como forma de enfrentar o aquecimento global (RABELO, 2010).

O país é o segundo maior produtor do mundo, ficando atrás dos Estados Unidos, que tem sua produção em escala comercial a partir do milho, a qual vem sendo subsidiada por muitos anos. Juntos os dois países respondem em média por 70% da oferta global (SILVA, 2012; GOLDEMBERG, 2009). Contudo, em médio prazo, será inviável atender à essa crescente demanda do produto utilizando as tecnologias correntes (OLIVEIRA, 2012), conseqüentemente o Brasil necessita de uma política de expansão para a produção do etanol, não apenas para abastecer o mercado interno como também para suprir a demanda de outros países frente às novas exigências ambientais, estimulando cada vez mais a pesquisa e o desenvolvimento de novas matérias-primas, como a biomassa lignocelulósica (RABELO, 2010), que pela hidrólise de seus constituintes, promoverá a geração de glicose, a qual pode ser fermentada produzindo etanol (etanol de segunda geração) (OGEDA; PETRI, 2010).

O bagaço de cana é um material muito promissor para esse tipo de produção, pois, se encontra disponível na unidade industrial de produção de etanol de primeira geração, já que é um subproduto do processamento da cana-de-açúcar, e melhores tecnologias de cogeração permitem a geração de maiores quantidades de bagaço excedente. Além disso, a produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço pode compartilhar operações unitárias do processo de produção convencional de etanol da cana-de-açúcar, tais como fermentação e destilação, o que promove uma diminuição nos custos de equipamentos. O licor de açúcares obtido na hidrólise pode ser diluído no caldo da cana-de-açúcar, diminuindo desta forma o impacto de inibidores da fermentação eventualmente formados na etapa de pré-tratamento, tais como furfural e seus derivados (DIAS, 2011).

O uso do bagaço, também é uma forma de aumentar a produção do etanol, estima-se que em até 50%, sem a necessidade de aumentar a área plantada de cana no país (SILVA, 2012; JARDINE et al., 2009).

3.3. PROCESSOS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DE PRODUTOS A PARTIR DA BIOMASSA

Materiais lignocelulósicos, como o bagaço de cana, são fontes abundantes de compostos orgânicos, portanto, apresentam um grande potencial de uso como matéria-prima em processos industriais visando a obtenção de insumos químicos, combustíveis, enzimas e diversos bens de consumo (SARROUH, 2009).

Diferentes tecnologias são empregadas para o processamento da biomassa lignocelulósica (RODRIGUES, 2011). A alternativa mais utilizada para este fim é a hidrólise da celulose e da hemicelulose em seus monômeros de açúcares correspondentes. Estes açúcares são utilizados em processos de bioconversão para obtenção de produtos de interesse comercial (FERRAZ, 2010). Nesse contexto, processos fermentativos têm sido bastante estudados (SARROUH, 2009).

A complexa estrutura da parede celular do material lignocelulósico, geralmente, é resistente à bioconversão, com isso, a utilização da biomassa nesses processos tem sido dificultada pela sua recalcitrância. Devido à íntima associação que existe entre os três principais componentes que compõem esse tipo de material faz-se necessária a aplicação de uma etapa de pré-tratamento, visando à desagregação da estrutura física e química do vegetal e com isso proporcionar uma separação mais seletiva dos principais constituintes químicos para sua posterior utilização como matéria-prima fermentescível. Esta etapa também deve promover a desestruturação da fase cristalina da celulose e o aumento da porosidade do material, de maneira a torná-lo susceptível a hidrólise.

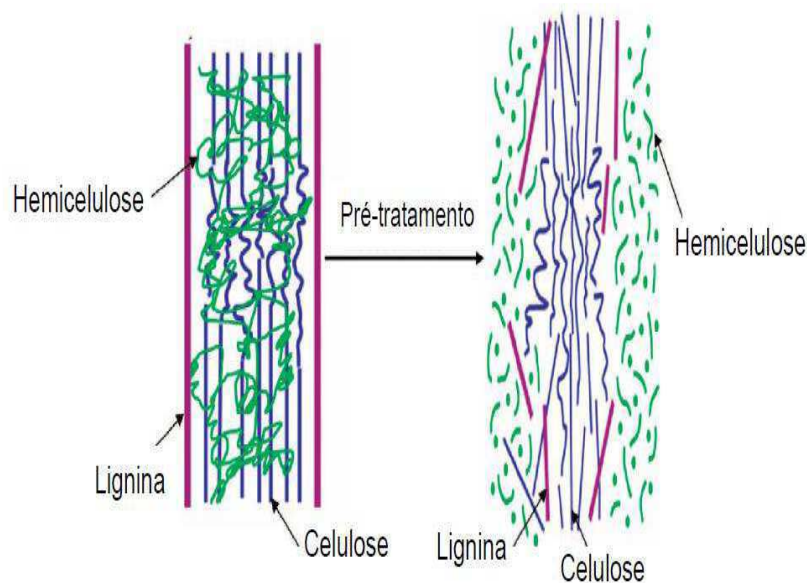
Com isso, a produção de biocombustíveis e de produtos químicos a partir da biomassa lignocelulósica, geralmente, compreende as seguintes etapas principais: colheita e lavagem do material, seguidas por um estágio de pré-tratamento, para que posteriormente seja realizada a aplicação do processo de hidrólise, visando a obtenção de açúcares fermentáveis e finalmente conversão desses açúcares em produtos de alto valor agregado por meio de processos fermentativos. No caso da produção de bioetanol, ainda se faz necessária a aplicação de uma etapa de destilação para obtenção do produto dentro das normas exigidas (QUINTERO-RAMIREZ, 2010).

3.3.1. Os processos de Pré-tratamento

Em termos gerais, os processos de pré-tratamento são empregados para desorganizar a estrutura lignocelulósica do vegetal, como pode ser visto na Figura 10, e, posteriormente, tornar possível a separação seletiva de seus constituintes (CHRISTOFOLETTI, 2010). A finalidade deste procedimento é destruir a estrutura celular da planta pelo rompimento do complexo celulose-hemicelulose-lignina e solubilizar a lignina e a hemicelulose, bem como, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade da fibra (MAGALHÃES, 2011).

Esta etapa é essencial à bioconversão devido às várias barreiras físico-químicas que inibem a suscetibilidade da lignocelulose aos processos de hidrólise e fermentação (SANTOS, 2013). A resistência da biomassa é explicada por vários fatores como a cristalinidade da celulose, a barreira física formada por ligninas ao redor das fibras celulósicas, a presença de complexas interações entre hemicelulose e celulose e entre estes polissacarídeos e ligninas, além da área superficial, ou seja, o relacionamento entre os fatores estruturais e composicionais que refletem a complexidade dos materiais lignocelulósicos. (NASCIMENTO, 2011; CHEMMÉS et al., 2013).

Figura 10 – Esquema do fracionamento dos principais componentes dos materiais lignocelulósicos após a etapa de pré-tratamento



Fonte: ARRUDA, (2011).

Um pré-tratamento efetivo deve obedecer uma série de características, tais como, resultar em uma elevada recuperação de todos os carboidratos, uma alta digestibilidade da celulose na hidrólise subsequente, resultar em uma concentração de sólidos superior, além de uma elevada concentração de açúcares livres na fração líquida, requerer uma baixa demanda energética, ter qualidade com higiene, simplicidade e segurança e que evite ou minimize a geração de compostos inibidores aos microrganismos usados na fermentação, bem como, requerer baixo investimento e custo operacional (SANTOS et al., 2012).

Existem vários métodos para este fim, dentre os quais: os pré- tratamentos físicos, físico-químico, biológicos, químicos, elétricos ou uma combinação entre eles, sendo que os diferentes métodos de pré-tratamento possuem diferentes ações sobre o material lignocelulósico (KIIPER, 2009; NASCIMENTO, 2011; LORENCINI, 2013).

Os pré-tratamentos físicos são baseados no uso de irradiação ou na redução do tamanho das partículas, através da moagem, trituração e da peneiração. Essas operações utilizam energia mecânica que permitem reduzir o grau de cristalinidade, diminuir o grau de polimerização, aumentar a fração solúvel em água e reduzir o tamanho das partículas aumentando a área superficial do material. A maior desvantagem associada a este método consiste no elevado consumo energético (AGUIAR, 2010; RUEDA, 2010; CHRISTOFOLETTI, 2010; LORENCINI, 2013).

Os processos físico-químicos de pré-tratamento utilizando ácido diluído, vapor de alta pressão ou água quente possibilitam a solubilização seletiva das hemiceluloses, produzindo soluções sacarídeas com elevado teor de pentoses e reduzido teor de lignina. Existem similaridades entre os principais métodos de pré-tratamento ácido da biomassa, uma vez que todos se fundamentam na ação combinada da água e do cátion hidrônio (H^+), sob diferentes proporções e severidades de processo (BAUDEL, 2007).

Os pré-tratamentos biológicos se baseiam na capacidade que alguns fungos e bactérias tem de produzirem enzimas, como lignina peroxidases e lacases, que ajudam a remover a lignina da matriz lignocelulósica de forma que ocorra o mínimo de perda de polissacarídeos. Contudo, os pré-tratamentos biológicos resultam em rendimentos não muito expressivos e por isto são frequentemente associados a outros tipos de pré-tratamentos físicos ou químicos (LORENCINI, 2013; MAGALHÃES, 2011). O uso de fungos de podridão branca também representa um tipo de pré-tratamento biológico (OLIVEIRA, 2012).

Os métodos químicos de tratamento incluem a hidrólise com ácido diluído, por meio alcalino, a deslignificação oxidativa e os processos que utilizam solventes orgânicos, organosolv. Nesse tipo de tratamentos ocorrem modificações estruturais e químicas na parede celular que se diferem de acordo com o tipo de reagente utilizado e dos mecanismos responsáveis por essas modificações. Geralmente, nos tratamentos com ácidos, a hemicelulose pode ser hidrolisada, enquanto nos tratamentos com álcalis pode ocorrer a remoção e a desestruturação da lignina e uma menor solubilização das hemiceluloses (OLIVEIRA, 2012; MAGALHÃES, 2011; BAUDEL, 2007).

Devido à alta eficiência no aumento da digestibilidade da biomassa os tratamentos químicos por meio de ácidos diluídos e bases são muito utilizados (NASCIMENTO, 2011). Suas principais vantagens são a possibilidade de remover a lignina sem degradar a cadeia celulósica, além de proporcionarem uma diminuição do grau de polimerização e cristalinidade da celulose associada com o inchaço da amostra, aumentando assim a sua porosidade (LORENCINI, 2013; SANTOS et al., 2012; RABELO, 2007).

3.3.1.1. Tratamento com ácido diluído

O pré-tratamento com ácido diluído é realizado embebendo o material utilizando uma solução ácida diluída (1 a 10% m/V) seguida por aquecimento a temperaturas entre 100 e 150 °C por um intervalo de tempo de até uma hora. Ácido sulfúrico, geralmente em concentrações abaixo de 4% em massa, tem sido muito utilizado neste tipo de processo devido ao seu baixo custo e efetividade, mas outros ácidos também são utilizados, como o clorídrico, o acético e o nítrico (CARDONA; QUINTERO; PAZ, 2010; GALBE; ZACCHI, 2010). As condições reacionais no processo são normalmente brandas para apenas hidrolisar a fração de hemiceluloses em seus açúcares (xilose, arabinose e outros) e não as demais frações como a celulose e a lignina (CHRISTOFOLETTI, 2010).

No tratamento com ácido, além de sua concentração, a temperatura também é fator determinante no controle da degradação de açúcares e formação de produtos tóxicos. Em temperaturas elevadas, as pentoses da hemicelulose e, em menor extensão, as hexoses, são degradadas rapidamente, produzindo potenciais inibidores da fermentação. O furfural é produto da desidratação das pentoses, o hidroximetilfurfural (HMF) é produto da desidratação das hexoses e o ácido acético é gerado a partir da hidrólise dos grupos acetil da hemicelulose (LORENCINI, 2013).

Durante a hidrólise com ácidos diluídos grupos acetil ligados à hemicelulose são clivados e também atuam como catalisadores da hidrólise, com isso, grande parte da hemicelulose é removida. Por outro lado, a remoção da lignina ocorre de maneira limitada. Embora haja fusão e despolimerização desta fração durante o pré-tratamento, também há repolimerização e redistribuição superficial intensa (CANILHA et al., 2010).

A maior vantagem desse processo é a alta obtenção de xilose solúvel e favorecimento da porosidade das fibras, que beneficia a alta eficiência na posterior hidrólise da celulose (KIIPER, 2009). Como desvantagens têm-se a difícil recuperação do ácido e seu poder corrosivo o que tornam o custo desse tipo de tratamento relativamente alto (SANTOS et al., 2012).

Rueda (2010) realizou estudos do pré-tratamento do bagaço de cana utilizando ácido sulfúrico com concentrações entre 0,5 e 10,0%, tempos de reação entre 15 e 180 minutos e temperatura de 121 °C. Os melhores resultados foram obtidos para a temperatura de 180 °C e concentração do ácido em 5%, onde, nessas condições, houve grande solubilização de hemicelulose, 63,14%, e de lignina, 46,20%. Propôs-se que a redução do teor de hemicelulose pode expor grandemente a estrutura da celulose e incrementar a sua fração solúvel, mas, que a lignina remanescente pode dificultar a etapa de hidrólise, posterior. Outro resultado importante foi que, nessas condições, houve à menor perda de celulose.

Rocha et al. (2011) aplicaram soluções de ácido sulfúrico (1%) e ácido acético (1%), conjuntamente, em um reator a 190 °C, por 10 minutos, também visando o pré-tratamento do bagaço de cana. Para uma razão massa:volume de 1:6, conseguiu-se a solubilização de 90,9% da hemicelulose presente na amostra, indicando a eficiência do método para redução do teor desse constituinte. Quanto a lignina, não houve remoção significativa, e 13,1% da celulose foi solubilizada, sendo proposto que essa fração correspondeu a região amorfa e de baixa cristalinidade da macromolécula. O aumento da relação entre a massa de bagaço e o volume da solução, para 1:10, não alterou significativamente os resultados.

Philippini (2012) também utilizou o ácido sulfúrico diluído (2%) no pré-tratamento do bagaço de cana. O processo foi conduzido por um período de 30 minutos sob temperatura de 150 °C. Nessas condições, foram conseguidos 80% de redução no teor de hemicelulose presente no bagaço, sendo também solubilizado um pequeno teor da fração celulose, devido as condições de operação.

Yu et al. (2013) realizaram o pré-tratamento do bagaço de cana com ácido clorídrico, a 1,25%, temperatura de 130 °C por 10 minutos. A aplicação desse método proporcionou 16% de remoção de lignina e 86,8% de solubilização de hemicelulose. Os resultados permitiram concluir que a aplicação do ácido, mesmo que em uma baixa concentração, associada a ação da temperatura, proporciona uma efetiva redução no teor da fração hemicelulose presente no bagaço de cana. Com isso, o índice de cristalinidade do material, calculado a partir dos difratogramas de raios X, passou de 52,4 para 61,3%, devido a maior exposição da fração cristalina da celulose.

Costa et al. (2014) aplicaram o pré-tratamento ao bagaço de cana utilizando ácido clorídrico, em concentrações que variaram entre 0,63 e 1,97 mol/L, tempos de reação entre 6,4 e 73,6 minutos e temperaturas entre 103,2 e 136,8 °C. A interação entre essas variáveis permitiu constatar que os melhores resultados, na solubilização da fração hemicelulose, foram conseguidos quando utilizou-se a maior temperatura, a menor concentração de ácido e o tempo mais curto.

Pol et al. (2015) utilizaram o ácido sulfúrico, na concentração 0,76%, durante 15 minutos a 170 °C, para realização do pré-tratamento do bagaço de cana. Os resultados obtidos após a aplicação do método permitiram concluir que o ácido proporciona a redução da fração hemicelulose, visualizada a partir do produto sólido e que grande parte dessa fração se encontra solubilizada no produto líquido como xilose. O bagaço pré-tratado apresentou 48% de celulose e apenas 4% de hemicelulose. A fração líquida do produto reacional apresentou teores de 600 g de açúcares por kg de bagaço.

3.3.1.2. Tratamento com reagentes alcalinos

Os processos alcalinos de pré-tratamento geralmente utilizam condições moderadas de temperaturas e pressões, quando comparados aos sistemas ácidos, e os reagentes podem apresentar baixo custo. Geralmente são utilizados os hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e amônio (MAGALHÃES, 2011; BAUDEL, 2007).

O principal efeito desse tratamento consiste na remoção da lignina da biomassa, promovendo maior reatividade à fibra. O uso de um álcali provoca a degradação do éster e das cadeias glicosídicas, resultando no inchaço e na alteração estrutural da lignina, e parcial de celulose, além da solubilização parcial da hemicelulose (NASCIMENTO, 2011; CHEMMÉS et al., 2013; BAUDEL, 2007).

O reagente básico age indiretamente como um agente de inchamento, sendo a água o agente de quebra. Pelo inchaço da biomassa, a superfície é aumentada proporcionando maior abertura da estrutura o que facilita a migração da água para o interior do material. Uma vez dentro da biomassa, a água rompe a ligação de hidrogênio entre a hemicelulose e a lignina e os efeitos são a diminuição da cristalinidade do material e a ruptura da lignina através da quebra das ligações aril-éter. A eficiência do processo depende da quantidade de lignina presente nos materiais (NASCIMENTO, 2011).

Comparando-se ao pré-tratamento ácido, o meio alcalino gera menores perdas de açúcares oriundos da celulose, mas, ainda apresenta os mesmos problemas de custo, equipamentos e poluição ambiental (MAGALHÃES, 2011).

Silva (2009), estudando a deslignificação do bagaço de cana pré-tratado pelo método hidrotérmico, utilizou o hidróxido de sódio a 1,0%, sob temperatura de 100 °C, por 1,0 hora. Nessas condições, tendo a amostra inicial 22,5% de lignina, foram conseguidos aproximadamente 81% de remoção dessa fração.

Nascimento (2011) também aplicou o hidróxido de sódio, visando a remoção de lignina presente no bagaço de cana, e variou as concentrações das soluções utilizadas, entre 1 e 4%, e o tempo de processo entre 15 e 60 minutos e pôde verificar que o tratamento proporcionou a remoção de aproximadamente 80% desse constituinte. Os resultados obtidos mostraram que maiores concentrações do álcali e tempos mais longos, apesar de proporcionarem a remoção dos grupos acetil e a adição de ar/oxigênio à mistura reacional melhorar a deslignificação da biomassa, essas condições mais severas também podem gerar uma maior perda de celulose, o que não é interessante para etapa de hidrólise.

Philippini (2012) alcançou um percentual de deslignificação do bagaço de cana, em média, de 58,7%, utilizando solução de hidróxido de sódio a 1%, tempo de 30 minutos e temperatura de 100 °C. Os resultados evidenciaram a eficaz remoção da lignina pelo tratamento empregado, assim como a baixa redução nos teores de celulose e da hemicelulose quando comparadas com o tratamento ácido.

Rocha et al. (2012) realizaram a deslignificação do bagaço de cana explodido a vapor e alcançaram 90% de redução no teor da fração de lignina presente no material. Para a aplicação do processo foi utilizado hidróxido de sódio, com concentração de 1%, por 1 hora, a 100 °C.

Yu et al. (2013) realizaram o pré-tratamento do bagaço de cana com hidróxido de sódio, a 0,18%, temperatura de 110 °C por 60 minutos. A aplicação do método, nessas condições, proporcionou 90,0% de remoção de lignina e 38,0% de solubilização de hemicelulose, sendo 37,9% de celulose mantidos. Devido à redução nos teores dessas frações, como a celulose remanescente torna-se mais exposta e apresenta uma estrutura altamente cristalina, o índice de cristalinidade, calculado a partir das análises de DRX, passou de 52,4 para 64,9%.

Maryana et al. (2014) também aplicaram o hidróxido de sódio, para a deslignificação do bagaço de cana, sendo utilizadas concentrações de 1 e 2 N, para tempos de 15 a 45 minutos e temperatura de 100 °C. Dentre todas condições aplicadas os resultados mais promissores foram alcançados para concentração de 1 N e tempo de 30 minutos, onde se alcançou a maior remoção de lignina e a menor perda da fração celulose. Os resultados obtidos por meio de análise em DRX mostraram que com a remoção da lignina, após a aplicação do pré-tratamento, houve diminuição da cristalinidade da celulose remanescente na amostra do bagaço de cana.

Costa et al. (2014) realizaram uma avaliação da influência da concentração do hidróxido de sódio (0,8 a 1,8 M), do tempo de reação (13 a 47 minutos) e da temperatura (116 a 184 °C) sobre o pré-tratamento do bagaço de cana e concluíram que o aumento da temperatura, associado a diminuição do tempo de processo e da concentração do álcali, favorece a redução do teor de lignina. Foi proposto que uma maior temperatura causa um decréscimo no grau de polimerização, isto é, aumenta a taxa de quebra das ligações, e causa a solubilização de fragmentos da lignina. Entretanto, o aumento excessivo desta variável pode causar a degradação da macromolécula gerando compostos fenólicos.

3.3.1.3. Tratamento hidrotérmico

O processo hidrotérmico assemelha-se ao tratamento com ácido, porém, utiliza água sob alta temperatura (150 a 230 °C) e/ou pressão, por curtos períodos, variando de minutos a uma hora, o que pode promover uma maior acessibilidade ou a solubilização da maior parte da hemicelulose, promovendo a formação de oligômeros ou monômeros de açúcares, e de parte da lignina. Neste caso, o ácido acético formado a partir da biomassa atua como catalisador das reações de hidrólise, promovendo a despolimerização da hemicelulose (DIAS, 2011; ZUÑIGUA, 2010; IBBETT et al., 2011).

Estas condições de temperatura promovem a clivagem das ligações do complexo lignina-carboidrato e a ruptura das ligações glicosídicas dos polissacarídeos, principalmente das hemiceluloses (ZUÑIGUA, 2010). Assim, é possível obter uma fase líquida composta essencialmente de derivados das hemiceluloses e uma polpa sólida composta por celulose e lignina (DIAS, 2011).

Neste processo não existe necessidade de se reduzir o tamanho das partículas da biomassa, as quais tendem a romper ao contato com a água durante o processo de “cozimento”. Aproximadamente, 50% da biomassa é dissolvida no processo (BAUDEL, 2007). A ausência de catalisadores ácidos previne a ocorrência de corrosão e a necessidade de etapas de neutralização e recuperação de catalisador, sendo uma vantagem do tratamento hidrotérmico em relação a outros processos de pré-tratamento (DIAS, 2011). A possível degradação da xilana em produto inibitório é sua principal desvantagem (SANTOS et al., 2012).

Silva (2009) aplicou o tratamento hidrotérmico ao bagaço de cana, variando a temperatura e o tempo de reação, e pôde constatar que temperaturas mais elevadas propiciam uma maior solubilização de hemicelulose, tendo sido alcançados 88,7%, para 195 °C, durante 10 minutos de processo. Em tratamentos hidrotérmicos conduzidos a elevadas temperaturas, o tempo de aquecimento do reator pode ser relativamente longo em comparação com a duração da reação, o que proporciona a solubilização da fração hemicelulose durante a fase de aquecimento.

Hongdan et al. (2013) avaliaram o pré-tratamento hidrotérmico do bagaço de cana, variando o tempo, de 0 a 40 minutos, e a temperatura de 160 a 200 °C. Após a interação entre essas variáveis foi mostrado que baixos tempos e temperaturas resultam em uma baixa eficiência na solubilização da hemicelulose e que condições mais severas causam a degradação dos açúcares. Os melhores resultados obtidos foram alcançados para 180 °C e 30 minutos, onde alcançou-se 61,0% de xilose presente no meio líquido.

Yu et al. (2013) realizaram a aplicação do método hidrotérmico de pré-tratamento do bagaço de cana em diversas temperaturas, por 20 minutos. Inicialmente, os resultados em recuperação de xilose foram melhorados com o aumento da temperatura, no entanto, para condições superiores a 180 °C iniciou-se a degradação do monossacarídeo causando a redução em sua recuperação. Os melhores resultados, quanto a solubilização das frações hemicelulose e lignina, foram 87,7 e 10,0%, respectivamente. O índice de cristalinidade, devido a essa redução, foi de 52,4 para 66,3%.

Costa et al. (2014) estudaram a influência da temperatura (150 a 200 °C) e do tempo (10 a 30 minutos) de reação na aplicação do mesmo método de tratamento do bagaço. Analisando os resultados obtidos, eles concluíram que a aplicação de temperaturas mais elevadas por períodos mais curtos proporcionou a obtenção das maiores solubilizações dos açúcares, sendo proposto que nessas condições há um acréscimo na concentração de ácido acético, originado a partir da quebra dos grupos acetil da hemicelulose. Foram conseguidos 61,0% de eficiência na solubilização da hemicelulose, quando se aplicou 200 °C por 10 minutos.

Pol et al. (2015) utilizaram o tempo de 45 minutos e uma temperatura de 170 °C para tratar o bagaço de cana hidrotermicamente. Os resultados obtidos após a aplicação do método mostraram a redução da fração hemicelulose, visualizada a partir do produto sólido, e que grande parte dessa fração se encontrou solubilizada no produto líquido como xilose. O bagaço pré-tratado apresentou 48% de celulose e apenas 4% de hemicelulose. A fração líquida do produto reacional apresentou teores de 500 g de açúcares por kg de bagaço utilizado.

Vallejos et al. (2015) alcançaram 70,0% de redução no teor da fração hemicelulose do bagaço de cana, ao aplicar o método hidrotérmico de tratamento, sob temperatura de 170 °C por 40 minutos. Quando foram utilizados temperatura de 160 °C e tempo de 90 minutos, conseguiu-se a solubilização de 62,0% da hemicelulose, em relação a composição inicial do bagaço. Aumentando-se o tempo para 240 minutos e a temperatura para 180 °C a solubilização do açúcar foi seguida pela sua degradação, o que prejudicou sua recuperação.

3.3.2. Hidrólise da Biomassa

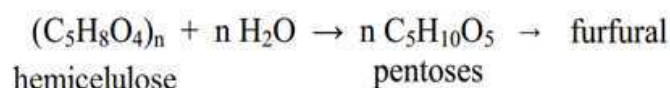
Após o pré-tratamento, o material lignocelulósico deve ser submetido ao processo de hidrólise onde ocorre a quebra das ligações das cadeias de hemicelulose e celulose que liberam seus respectivos açúcares (RIBEIRO, 2013). Esse processo pode ser realizado por métodos químicos ou biológicos (FERRAZ, 2010). Dentre esses, os processos que utilizam ácidos minerais e enzimas são os mais aplicados comercialmente e, ainda, apresentam elevados percentuais de conversão em monossacarídeos (SILVA et al., 2012). O sucesso dessas operações depende essencialmente da eficiência alcançada na aplicação do pré-tratamento (LIMAYEM; RICKE, 2012).

3.3.2.1. Hidrólise Ácida

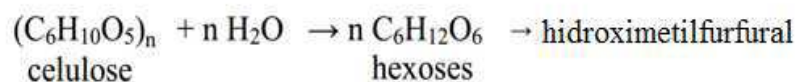
A hidrólise ácida é uma técnica conhecida há muitos anos e pode ser realizada utilizando soluções com ácido concentrado ou diluído (CENTI; LANZAFAME; PERATHONER, 2011). Para esse fim, são amplamente utilizados o ácido sulfúrico e o clorídrico (KIIPER, 2009). Durante o processo são gerados dois tipos de açúcares: as pentoses e as hexoses. As pentoses são provenientes da hidrólise da fração hemicelulose e as hexoses são geradas na degradação de parte das hemiceluloses e da hidrólise da celulose (FUGITA, 2010). De forma geral, as reações na hidrólise ácida podem ser representadas de acordo com o esquema presente na Figura 11:

Figura 11 – Reações que ocorrem no processo de hidrólise ácida

- 1ª etapa de hidrólise.



- 2ª etapa de hidrólise



Fonte: SILVA, O., (2010).

Na hidrólise com ácido concentrado, a hemicelulose e a celulose presentes na biomassa são quebradas em baixas temperaturas (≤ 100 °C) e produzem elevados rendimentos, cerca de 90% do rendimento teórico de glicose. A principal desvantagem dessa técnica é que requer equipamentos altamente resistentes à corrosão, aumentando assim o custo do produto. Tipicamente, a fração de hemicelulose é hidrolisada mais rapidamente que a fração de celulose, e os monossacarídeos liberados a partir desse constituinte são expostos no meio reacional por muito tempo, o que leva a sua degradação havendo a formação de furfural. A recuperação do ácido usado no processo é essencial por razões econômicas e devido a problemas ambientais (AGUIAR, 2010).

No processo com ácido diluído, o consumo de ácido é menor, entretanto, temperaturas mais elevadas são requeridas para a obtenção de taxas de conversão aceitáveis. Adicionalmente, as altas temperaturas empregadas aumentam as taxas da decomposição dos açúcares liberados a partir da hemicelulose, produzindo furfural e também ácido acético, que é gerado a partir da hidrólise dos grupos acetil da hemicelulose. Em menor extensão, também pode ocorrer a degradação da celulose gerando como produto o hidroximetilfurfural (HMF). (GURGEL, 2010; CHRISTOFOLETTI, 2010).

Esses produtos da degradação dos açúcares podem causar a inibição no estágio de fermentação, subsequente. O rendimento máximo em glicose é obtido com o uso de temperatura elevada e baixo tempo de reação, mas, mesmo nestas situações, os resultados situam-se entre 50% e 60% do valor teórico, quando a reação é realizada em batelada. Um lado positivo é que a quantidade de ácido utilizada é geralmente tão pequena que a recuperação não se faz necessária (GURGEL, 2010; CHRISTOFOLETTI, 2010).

Processos em dois estágios também vem sendo desenvolvidos com o intuito de diminuir a degradação dos açúcares hidrolisados. O primeiro estágio envolve a hidrólise da hemicelulose e é conduzido em condições mais brandas, com separação do licor hidrolisado de pentoses para evitar a decomposição dos açúcares gerados a furfural. A aplicação em condições menos severas (temperatura inferior a 160 °C em processo por batelada e alto teor de sólidos, 10% a 40%) pode proporcionar altas taxas de conversão de xilana em xilose. No segundo estágio, temperaturas mais altas são aplicadas, buscando otimizar a hidrólise da fração celulósica. Este procedimento associa rendimentos de glicose na faixa de 50% e dos demais açúcares na faixa de 70 a 98%, com minimização da produção de furfural, hidroximetilfurfural e de outros produtos das reações de degradação dos açúcares correlatos (GURGEL, 2010; DIAS, 2011; NUNES et al., 2013; BOEIRA, 2013).

3.3.2.2. Hidrólise Enzimática

A hidrólise enzimática é uma reação heterogênea catalisada pelas celulases, sendo distinguida por um substrato insolúvel e um catalisador solúvel. A completa hidrólise da celulose requer a ação combinada de múltiplas enzimas (celulases) com diferentes especificidades ao substrato (SILVA, O., 2010).

As celulasas empregadas na hidrólise enzimática constituem uma mistura de grupos de enzimas, como endoglucanases, exoglucanases e β -glicosidases, que interagem com a estrutura cristalina da celulose, removendo a celobiose da cadeia e hidrolisando-a a glicose (DIAS, 2011). Essa classificação ocorre de acordo com seu local de atuação no substrato celulósico, sendo que endoglucanases, clivam ligações internas da fibra celulósica, exoglucanases, atuam na região externa da celulose e β -glicosidases, hidrolisam oligossacarídeos solúveis em glicose (LORENCINI, 2013).

As condições aplicadas durante o processo são mais suaves, quando comparadas as utilizadas no processo de hidrólise ácida. Geralmente, aplicam-se temperaturas próximas de 50 °C, pH na faixa de 4,5 – 6,0 e pressão atmosférica, o que resulta em uma menor quantidade de subprodutos liberada, proporcionando um alto rendimento de açúcares fermentescíveis, com a obtenção de resultados próximos dos 100%. Porém, para atingir uma alta conversão da celulose, além do tempo empregado ser alto, geralmente alguns dias, são necessárias altas concentrações das enzimas, o que aumenta o custo de produção (OLIVEIRA, 2012; AGUIAR, 2010).

Alguns dos fatores que podem interferir durante a hidrólise enzimática, tornando o processo lento e pouco econômico, são o acesso a área de superfície devido à porosidade do material, a presença de fibras cristalinas na celulose e a presença de lignina e hemicelulose, que dificultam o acesso da enzima à celulose (PIETROBON, 2008). Além disso, a estrutura capilar das fibras de celulose e a presença de metais também diminuem a eficiência da hidrólise enzimática (RODRIGUES, 2007).

3.3.2.3. Hidrólise com Catalisadores Sólidos

Como alternativa ao processo com enzimas e ácidos minerais, têm-se estudado a aplicação de catalisadores sólidos com características ácidas como heteropoliácidos, óxidos metálicos de metais de transição, zeólitas e materiais mesoporosos. Esse tipo de catalisador apresenta vantagens como a alta seletividade e atividade, boa estabilidade, capacidade de ser facilmente separado do produto reacional, podem ser reutilizados, causam baixo nível de desgaste dos equipamentos industriais, proporcionam menor geração de efluentes, além de o produto obtido não necessitar de neutralização (SILVA et al., 2012; SHEN et al., 2014; LIU et al., 2014; RAMLI e AMIN, 2014).

Cheng et al. (2011) avaliaram a hidrólise de celulose comercial utilizando como catalisador o heteropoliácido micelar $C_{16}H_2PW$. Seus estudos mostraram que na presença do catalisador a conversão da celulose aumentou de 29,0% para 48,5% quando a temperatura utilizada foi aumentada de 160 °C para 180 °C e o tempo de reação foi de 4 para 8 horas. Estes resultados confirmaram a interação entre o catalisador e a celulose e a influência do tempo e da temperatura. Ao mesmo tempo, constatou-se que a quantidade do catalisador também é um parâmetro importante, sendo esse aspecto atribuído à quantidade de sítios catalíticos disponíveis no meio reacional. O aumento do uso de catalisador de 0,04 mmol até 0,08 mmol, proporcionou um aumento nas conversões de celulose que eram de 33,1% e chegaram a 45,7%.

Chen et al. (2011) também avaliaram a reação de degradação da celulose pura, mas utilizando como catalisador o reagente heterogêneo de Fenton, composto por peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisador Mn/ZSM-5 e ácido fosfórico. Foi proposto que a quebra das ligações de hidrogênio presentes na celulose ocorreu devido a presença dos íons $H_4PO_4^+$, resultado da autoprotólise do ácido, e a interação desses com o grupo –OH da macromolécula, que conduzem a destruição das ligações intra e intermolecular. Quanto a temperatura, para condições abaixo de 90 °C não se obteve bons resultados e as maiores quantidades de produtos geradas foram alcançadas a 130 °C, sendo sugerido que uma temperatura maior ajuda a superar a energia de ativação para reação.

Para a hidrólise de bambu, cedro japonês e palha de arroz Ogaki et al. (2011) utilizaram como catalisador alofano sulfonado (Ap-PS). A reação foi avaliada em tempos de 1 a 6 horas, a 150 °C. Na presença do catalisador, 40,9% em peso da hemicelulose presente no pó de bambu foi convertido em xilose, ao passo que pouca glicose foi detectada no produto líquido. Este resultado indica que a xilana da hemicelulose do bambu foi seletivamente hidrolisada. Outra observação importante é que após o tempo de 4 horas ocorreu a diminuição na produção de xilose, indicando com isso que após esse tempo iniciou-se a sua decomposição e a formação de outros produtos. O cedro japonês e a palha de arroz produziram rendimentos menores em xilose, sendo esse fato explicado pela menor presença de hemicelulose em suas estruturas, além de o cedro japonês apresentar um alto teor de lignina (33,0%) e a palha de arroz apresentar um alto teor de cinzas (13,9%), composta principalmente por sílica, tornando esses dois materiais mais resistentes a ação do catalisador.

Namchot et al. (2014) produziram três tipos de biocarvão a partir de bagaço de cana, lignina e celulose e avaliaram a utilização desses materiais como catalisadores na hidrólise de bagaço de cana. Após o processo, nenhum traço de glicose foi detectado para reação a 140°C durante 3 horas. Na hidrólise do bagaço de cana deslignificado o rendimento máximo de glicose atingindo foi de 8,5%, e em xilose 17,5%. Os melhores resultados na obtenção de glicose foram alcançados em condições mais severas de reação, 180 °C e 2 h e 160 °C e 3 horas. Para a obtenção de xilose, a aplicação de condições mais brandas proporcionou o alcance do melhor rendimento. Os resultados indicaram que a xilose foi decomposta ou transformada em produtos secundários em temperaturas acima de 140 °C. A obtenção de baixos rendimentos pode ser explicada pela permanência de 18,6% de lignina no material após o pré-tratamento, e com isso o selo formado por esse constituinte interrompe substancialmente a adsorção dos polissacarídeos no catalisador sólido impedindo-os de ter acessibilidade para reagir com os sítios ácidos do catalisador sólido, que por sua vez levam a diminuição da eficiência da hidrólise catalítica.

Ormsby, Kastner e Miller (2012) estudaram a hidrólise da hemicelulose e também utilizaram biocarvão como catalisador sólido da reação. O material utilizado para síntese foi aparas de pinho que foi submetido a pirólise a 400 °C e em seguida sulfonado em solução concentrada de ácido sulfúrico. Os melhores resultados foram alcançados nas temperaturas de 111 e 120 °C quando obtiveram entre 80,0 e 90,0% de conversão da hemicelulose em um tempo de 5 horas. As reações com tempo mais prolongado proporcionaram uma quantidade menor de xilose o que pôde ser explicado pela reação de desidratação deste monômero gerando outros produtos.

Li et al. (2013) também aplicaram o biocarvão sulfonado, a base de biomassa, na hidrólise da palha de milho, de aparas de grama e de celulose comercial. A atividade e seletividade desse material na hidrólise da biomassa foram semelhantes as alcançadas quando se utiliza o ácido sulfúrico. Os rendimentos em xilose foram significativamente maiores do que os relativos a glicose, provavelmente devido a estrutura da hemicelulose não apresentar a cristalinidade encontrada na celulose. Na hidrólise da biomassa, foram alcançados 80,0% de conversão em ART, enquanto que a conversão para a hidrólise da celulose pura foi de apenas 24,0%. Supôs-se que isso ocorre pelo fato da celulose ser mais facilmente adsorvida na superfície do biocarvão, uma vez que a hemicelulose é mais hidrófila, assim dificultando a reação.

Lanzafame et al. (2012) compararam vários materiais sólidos como catalisador da reação de hidrólise da celulose pura. A seleção dos catalisadores baseou-se na possibilidade de eles apresentarem diferentes acidez de Brønsted e de Lewis e diferentes modalidades de interação com a celulose. Para se alcançar boas conversões as interações sólido-sólido entre a celulose e o catalisador são primordiais e foi explicado que elas dependem de fatores como a área da superfície externa e a morfologia do catalisador, além das interações químicas e das forças de Van der Waals, que são favorecidas quando não há agitação do meio. Com isso, observou-se que razões em massa de 1:10 entre o catalisador e a celulose e tempos de reação entre 1 e 2 horas, maximizaram a produção de glicose, enquanto que razões mais baixas e tempos mais longos promoveram reações secundárias e uma geração maior de subprodutos.

No mesmo estudo, realizado por Lanzafame et al. (2012), as zeólitas H-BEA e H-MOR apresentaram maior seletividade em HMF, devido a correlação existente entre a quantidade de sítios ácidos e a reação de desidratação, que ocorre quando se utiliza catalisadores desse tipo. Uma quantidade maior de sítios propiciou um aumento na seletividade em HMF. Quanto a conversão da celulose, a acidez mais baixa do PMAH em relação ao PTAH, limitou reações secundárias, e por isto a formação de glicose foi mais alta, para o segundo, alcançando-se 19% de conversão. Os catalisadores de zircônia sulfatada suportados em sílica mesoporosa SBA-15 mostraram baixa formação de glicose, apenas 6% de conversão da celulose, nenhuma produção de HMF e grande geração de oligômeros solúveis. Isso pode ter ocorrido devido ao tamanho do poro desse material ser grande e com isso as reações secundárias de degradação da glicose ocorreram mais facilmente. Em materiais microporosos a seletividade de forma, limita essas reações e com isso, pode-se alcançar melhores resultados.

Zhang e Fang (2012) estudaram a síntese do catalisador sólido CaFe_2O_4 que foi aplicado com sucesso para hidrolisar a celulose comercial em glicose. Durante a realização dos experimentos foi estudado o comportamento da reação em diferentes tempos de reação, razões em peso de celulose/água e temperaturas, e observou-se que o rendimento em glicose aumentou quase que linearmente com o tempo até o máximo de 24 horas a uma temperatura de 150 °C. O rendimento máximo da hidrólise foi de 36,9% para glicose com uma seletividade de 74,1%, após o pré-tratamento da celulose com líquido iônico. O catalisador foi separado do meio reacional e usado por mais quatro vezes, mostrando apenas uma ligeira diminuição na atividade.

Chareonlimkun et al. (2010) estudaram a aplicação de catalisadores a base de zircônia e titânio sintetizados com ácido sulfúrico, em concentrações de 0,75, 1,8 e 2,5%, e sais de nitrato e cloreto, nas reações de hidrólise e desidratação da xilose, glicose, celulose e do bagaço de cana. Os rendimentos mais elevados em produtos líquidos foram alcançados com a temperatura de 250 °C para todos os catalisadores. Além disso, o tipo de catalisador, o sal precursor e a temperatura de calcinação também afetaram fortemente no desempenho do catalisador. Observou-se uma maior reatividade para os catalisadores preparados a partir de precursores à base de cloreto. De acordo com os resultados, uma maior densidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), obtidas em menores temperaturas de calcinação, foi mais importante de que a quantidade de sítios ($\mu\text{mol}/\text{g}$), uma vez que os catalisadores que apresentaram essa característica proporcionaram os melhores rendimentos em produtos líquidos para reações de desidratação.

No mesmo estudo, ao utilizarem o bagaço como material a ser hidrolisado, Chareonlimkun et al. (2010) obtiveram os mesmos produtos, indicando a ocorrência de reações de hidrólise, isomerização e desidratação. A principal diferença observada entre as reações foi a produção mais elevada de furfural na reação da lignocelulose, o que ocorre principalmente devido à hidrólise e desidratação da hemicelulose presente no bagaço.

Gliozzi et al. (2014) realizaram uma análise da reatividade de catalisadores de fosfato de zircônio, Zr/P/O, na hidrólise do pó de madeira de coníferas. Para avaliar a performance do catalisador em estudo, as reações também foram conduzidas na presença de outros catalisadores e seus comportamentos puderam ser comparados. Os resultados mostraram que os maiores rendimentos em monossacarídeos foram obtidos com Zr/P/O, sulf-Zr/P/O e Amberlyst 15. Estes catalisadores apresentaram uma grande afinidade por glucanas e xilanas e com isso desenvolvem uma interação eficiente com oligômeros, permitindo que posteriormente ocorresse a transformação em monossacarídeos.

A análise da hidrólise da celulose microcristalina e tratada em moinho de bolas também foi realizada por Gliozzi et al. (2014). As reações foram conduzidas a 150 °C por períodos de 5 h, para celulose tratada por 20 horas, e de 24 horas, para celulose submetida ao tratamento por 48 horas. O tratamento melhorou o acesso dos sítios ácidos para o substrato, com uma hidrólise de glucanas mais eficiente, à custa de um efeito de solubilização simples. Foram alcançados 30,0% de rendimento em glicose e 59,0% de conversão de celulose, para a celulose tratada por tempo mais longo.

Komanoya et al. (2011) utilizaram o catalisador de rutênio, suportado na estrutura mesoporosa de carbono CMK-3, para hidrólise da celulose comercial pré-tratada em moinho de bolas. Para reação sem catalisador foi observada uma pequena formação de glicose, 4,6% de rendimento, mostrando que as condições de operação podem proporcionar a hidrólise da celulose pelos íons H_3O^+ e OH^- ou pelo ataque direto das moléculas de água. Ao utilizarem o suporte CMK-3 houve um aumento nos rendimentos em glicose, sendo alcançados 16,0%. Essa promoção da hidrólise da celulose foi atribuída aos grupos funcionais ácido-oxigenados presentes no suporte, que podem adsorver β -glucanas. Quando o catalisador Ru/CMK-3 foi utilizado os resultados foram melhorados, sendo obtidos rendimentos de 24,0, 26,0 e 31,0% para os catalisadores com 2,0, 5,0 e 10,0% de rutênio, respectivamente.

Amarasekara e Owereh (2010) utilizaram catalisadores de sílica, sintetizados em meio líquido iônico ácido, 1-butil-3-metilimidazólio cloreto (BMIMCl), na reação de hidrólise da celulose microcristalina pura. O processo foi conduzido em reator batelada a temperatura de 80 °C. O catalisador foi adicionado em concentrações entre 5,0 e 10,0% em vários tempos. Os autores relataram que os melhores resultados, 67,0% de rendimento em ART e 27,0% em glicose, foram alcançados a 70 °C por 6 horas, quando uma maior quantidade de catalisador estava presente no meio, justificando que uma maior atividade foi conseguida devido as interações entre o íon cloreto e o hidrogênio dos grupos OH presentes na celulose.

Também utilizando um catalisador de sílica sintetizado em líquido iônico, AIL-SiO₂, Wiredu e Amarasekara (2014) estudaram a sua aplicação na hidrólise da celulose pura e compararam a performance obtida com a dos catalisadores ácido sulfônico sílica (SO₃H-SiO₂) e ácido n-propil-sulfônico sílica (PrSO₃H-SiO₂). Os melhores resultados foram alcançados em reações conduzidas a 190 °C, onde alcançou-se 48,1% de rendimento em açúcares redutores totais e 21,9% de rendimento em glicose. Comparando esses resultados com os rendimentos obtidos na utilização dos outros catalisadores foi observado que o catalisador AIL-SiO₂ proporcionou melhor produção, tanto de ART quanto de glicose, sendo justificado que a maior atividade desse catalisador ocorre devido as interações entre o cloreto de imidazólio e os grupos hidroxila da celulose. A reutilização desse tipo de catalisador foi testada e foi constatado que sua aplicação na hidrólise da celulose pode ocorrer por pelo menos quatro vezes, com pequena diminuição da atividade.

Wang et al. (2012) utilizaram um catalisador de sílica sintetizado pelo método de auto moagem induzida por evaporação para a hidrólise catalítica seletiva da celulose pura em glicose. Observou-se que este catalisador de sílica exibiu uma atividade mais elevada do que outros óxidos preparados pelo mesmo método, tal como ZrO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 .

Usando sílica sintetizada como catalisador, celulose pré-tratada em moinho de bolas por 4 dias e água, com a reação sendo conduzida em autoclaves por um tempo de 12 horas a uma temperatura de 160 °C, Wang et al. (2012) observaram que a celulose foi seletivamente hidrolisada em glicose sendo alcançado um elevado rendimento de 50%. Avaliando os resultados de dessorção de amônia em temperatura programada (NH_3 -TPD) e as propriedades texturais foi possível indicar que o efeito sinérgico entre uma forte acidez, 1,96 mmol/g, uma elevada área superficial, 671,4 m²/g, e um diâmetro de poro adequado, 3,512 nm, do catalisador de sílica, podem ser responsáveis pela sua elevada atividade. Além disso, o catalisador foi reciclado e apresentou excelente estabilidade durante as reações catalíticas de reciclagem.

Zhou et al. (2013) demonstraram que a zeólita H-USY preparada por tratamento com ácido oxálico pode ser um catalisador eficaz na hidrólise da hemicelulose. O rendimento em açúcares redutores totais (ART) aumentou notavelmente para 55,7% em comparação com os 5,8% obtidos com a zeólita antes do tratamento, sob as mesmas condições de reação. Os mesoporos/macroporos criados pelo tratamento com ácido desempenharam um papel importante na elevação do rendimento, que não só melhorou a acessibilidade dos sítios ácidos, mas também facilitou a difusão do produto para fora do catalisador e, assim, impediu a sua posterior conversão em subprodutos.

No mesmo estudo, tempos superiores a 6 horas e temperaturas acima de 140 °C, resultaram rendimentos menores, pois, essas condições favoreceram a degradação dos monossacarídeos. Zhou et al. (2013) observaram que, com o aumento da massa de catalisador, num primeiro momento, o rendimento em ART aumentou e, em seguida, diminuiu. Essa redução ocorreu devido à maior quantidade de sítios ácidos disponíveis no meio reacional, o que acelerou a transformação dos açúcares produzidos em subprodutos. O rendimento também foi menor à medida que o teor de hemicelulose na mistura foi aumentado. A razão proposta para esse comportamento foi a de que o maior teor de substrato, também aumenta a formação de açúcares, que podem sofrer reações entre duas ou mais moléculas para formar produtos secundários indesejados.

Zhou et al. (2013) também testaram a zeólita como catalisador nas reações de hidrólise de palha de trigo, haste de milho, casca de arroz e álamo. Os resultados mostraram que o material também pode ser efetivo na conversão seletiva da hemicelulose, presente em materiais lignocelulósicos, em açúcares redutores, especialmente para casca de arroz, onde obteve-se 93,3% de rendimento em ART. Além disso, nas condições de reação utilizadas, a celulose praticamente não foi afetada e os rendimentos em glicose obtidos foram baixos, para todos os materiais investigados.

Utilizando a mesma zeólita H-USY, Xu et al. (2013) realizaram a sulfonação com tolueno e peróxido de hidrogênio, obtiveram o catalisador H-USY-meso-SO₃H e avaliaram a sua aplicação na hidrólise da hemicelulose e da celulose comercial e também obtiveram bons resultados, comprovando a eficiência e a boa atividade da zeólita nas reações. Na hidrólise da hemicelulose, foram alcançados 78,0% de rendimento em ART, e concluiu-se que a forte acidez e a grande quantidade de meso/macroporos foram os dois fatores determinantes para que o catalisador proporcionasse esse elevado rendimento em açúcares. Para esse tipo de reação, o tempo de residência, a temperatura de operação, a quantidade de catalisador utilizada e a quantidade de hemicelulose apresentaram o mesmo comportamento observado no estudo realizado por Zhou et al. (2013), exposto acima, sendo o melhor resultado obtido a 150 °C, por um período de 9 horas e razão entre as massas de hemicelulose e catalisador igual a 0,5, ou seja, para cada grama de hemicelulose foi adicionado 2 gramas do catalisador.

Na hidrólise da celulose pura, Xu et al. (2013) observaram que a presença de meso/macroporos e de uma maior acidez também foram determinantes na atividade do catalisador, bem como a aplicação de maiores temperaturas e de um maior controle no tempo de reação. Os melhores resultados obtidos foram 24,0% e 22,4% de rendimento em açúcares e glicose, respectivamente, para um tempo de reação de 6 horas a 180 °C e razão entre as massas de hemicelulose e catalisador igual a 1,0. Nos dois estudos o catalisador foi reutilizado, por pelo menos quatro vezes, e os resultados obtidos foram semelhantes aos da primeira utilização, provando que seu reaproveitamento é viável.

Fang et al. (2011) sintetizaram nanopartículas de hidrotalcita, que foram ativadas com solução saturada aquosa de Ca(OH)₂, e aplicadas como catalisador na hidrólise da celulose microcristalina. Uma autoclave com 500 mL de volume foi utilizada como reator onde foram inseridos 150 mL de água destilada, 0,45 g de celulose e 0,5 g do catalisador, sendo aquecido a 150 °C e mantido sob agitação de 400 rpm por um período de 24 horas.

Um rendimento máximo de 40,7% e uma seletividade de 85,8%, para glicose, foram obtidos após a ativação da hidrotalcita, do tratamento da celulose em moinho de bolas e quando a quantidade de catalisador utilizada foi aumentada para 2,0 g. O catalisador foi estável e facilmente separado da mistura de reação sendo reutilizado por pelo menos quatro vezes. Quando o catalisador foi reutilizado, semelhantes rendimentos e seletividades para glicose foram obtidos.

Tong et al. (2013) avaliaram a hidrólise da celulose pura em meio aquoso utilizando uma série de catalisadores sólidos, incluindo a zeólita H, a montmorilonita e a montmorilonita ativada com ácido. Ao avaliar a atividade dos catalisadores os autores perceberam que a montmorilonita tratada com os ácidos fosfórico (H_3PO_4), p-toluenosulfônico (PTSA) e sulfúrico (H_2SO_4) apresentaram maior atividade catalítica sendo alcançados 78,5, 83,3 e 91,2%, respectivamente, em conversão de celulose. Para estes catalisadores, os sítios ácidos de Brønsted presentes nas interlamelas da montmorilonita estavam mais livremente disponíveis para a hidrólise da celulose.

Avaliando a influência da concentração do ácido do tratamento da argila, na hidrólise da celulose, Tong et al. (2013) constataram que as conversões de celulose, aumentaram à medida que a força de ácido foi aumentada, até um ponto em que majorando ainda mais essa força houve diminuição na conversão. O rendimento em ART também mostrou uma tendência semelhante, sendo os melhores resultados obtidos para a montmorilonita tratada com H_3PO_4 (10%), PTSA (10%) e H_2SO_4 (10%), respectivamente. Propôs-se que a conversão da celulose está diretamente relacionada com a elevada concentração de sítios ácidos presentes nas interlamelas da montmorilonita e que os ânions adsorvidos em sua superfície apresentam um efeito positivo sobre essa conversão, sendo deduzido que os íons PO_4^{3-} contribuíram de forma decisiva para a maior formação dos açúcares, por parte da argila tratada com o ácido fosfórico.

As condições de reação também foram investigadas e foi comprovado que a conversão da celulose aumentou gradualmente com o aumento do tempo de reação, partindo de 43,5% para 73,4% entre 2 e 10 horas. Porém, a variação foi pequena após o tempo de reação ter ultrapassado 4 h, devido à formação de subprodutos. Quanto a temperatura, a conversão da celulose e o rendimento em ART foram significativamente aumentados quando a temperatura de reação foi de 200 °C, ficando evidente a influência direta da temperatura, e que a hidrólise da celulose necessita de uma temperatura de reação relativamente alta.

A reação de hidrólise da celulose pura e da biomassa catalisada por catalisadores sólidos desperta grande interesse, uma vez que, estes sistemas catalíticos têm apresentado um enorme potencial em termos de atividade e seletividade ou ainda no desenvolvimento de produtos e/ou processos químicos que estejam associados ao uso de tecnologias limpas, além de serem separados do meio reacional com facilidade e poderem ser reutilizados.

3.4. ARGILA VERMICULITA

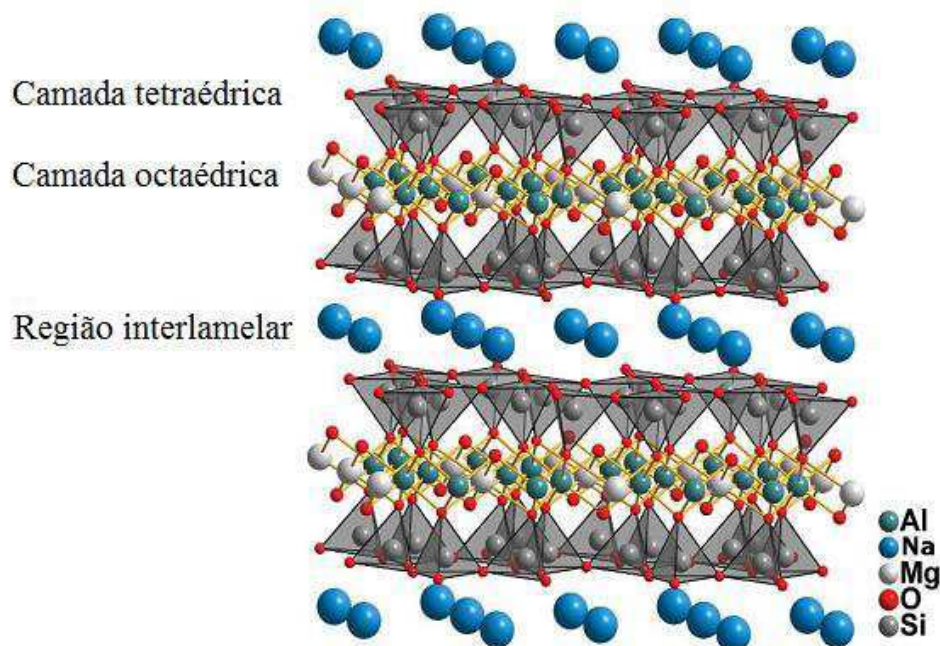
A vermiculita é um alumino silicato hidratado de magnésio, ferro e alumínio com aparência micácea, estrutura lamelar e com diferentes composições químicas e propriedades físicas (SILVA, A.P., 2010, PERALTA, 2009).

É um argilomineral existente na natureza na forma de macro e microcristais, sendo pertencente à classe dos silicatos e a família dos filossilicatos (FERREIRA, 2009; PURCENO, 2010). O nome deriva do latim *vermiculus*, que significa pequeno verme, e foi empregado devido ao fato deste mineral se expandir sob aquecimento, durante o qual suas partículas movimentam-se de forma semelhante a vermes (FERNANDES 2010).

Uma representação geral de sua fórmula estrutural pode ser, aproximadamente, $(\text{Mg,Ca})_{0.7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6.0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4.8\text{H}_2\text{O}$, sendo o Mg^{2+} ou Ca^{2+} os cátions interlamelares trocáveis. Esses cátions estão rodeados de certa quantidade de moléculas de água, que variam dependo do estado de hidratação (OLIVEIRA, M., 2012; PERALTA, 2009).

Estruturalmente, é composta por uma camada octaédrica de magnésio, ou alumínio, entre duas camadas tetraédricas de silicato, formando uma lamela do tipo 2:1, Figura 12, que são unidas pela interação entre os átomos de oxigênio (da camada tetraédrica) com as hidroxilas (da camada octaédrica), através de ligações covalentes, o que a torna estável (JIN; DAI, 2012, AVELINO, 2009; SANTOS 2012). Caracteriza-se por um elevado grau de substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} e/ou Fe^{3+} nas folhas tetraédricas, e Mg^{2+} por Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} nas folhas octaédricas. Devido a isso, são sólidos ácidos muito atraentes com elevada estabilidade térmica, superior em comparação com outras argilas semelhantes (FERNANDES; SILVA, 2014)

Figura 12 – Estrutura da vermiculita



Fonte: AVELINO, (2009).

O espaçamento entre as camadas estruturais pode variar entre 10 e 15 Å, apresentando alta porosidade e baixa densidade, potencializando certas propriedades características das argilas, dentre as quais a capacidade de troca catiônica e a facilidade de formar complexos com substâncias orgânicas (SILVA, A.P., 2010). A excelente capacidade de troca catiônica, da ordem de 100-150 meq/100g, ocorre devido as ligações de íons positivos, como Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , presentes no espaço entre as camadas, serem relativamente fracas, o que permite sua remoção e substituição estequiométrica sem alteração da estrutura de tais camadas (FERNANDES, 2010; LIMA, 2013). Essa é uma propriedade importante dos argilominerais, pois, pela troca de cátions pode-se modificá-los quimicamente influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e tornando possível a sua aplicação em processos tecnológicos (SANTOS, 2012).

Outra característica marcante que esse mineral apresenta é sua capacidade de expansão, quando submetida a temperaturas elevadas, devido à liberação rápida das moléculas de água na forma de vapor, desta forma a vermiculita aumenta seu volume, diminui sua densidade, aumenta a sua área superficial e diminui sua capacidade de troca de cátions significativamente (AVELINO, 2009; PERALTA, 2009).

Os tradicionais produtores mundiais de vermiculita são África do Sul, Estados Unidos, Brasil, China, Rússia, Quênia e Austrália. No Brasil, os principais depósitos situam-se nos estados de Goiás, Bahia, Piauí e Paraíba. Os depósitos de vermiculita na Paraíba foram descobertos na década de 60 e a exploração atualmente ocorre ao sul do município de Santa Luzia, localizado 125 Km ao oeste de Campina Grande e 250 km de João Pessoa, o que facilita o transporte náutico do minério pelo Porto de Cabedelo, para atender a todos os mercados. (OLIVEIRA, M., 2012; FERNANDES, 2010).

Embora seja comercializada na sua forma não expandida, a vermiculita é utilizada em maior parte na forma expandida (PERALTA, 2009). Este mineral é um material lamelar muito interessante com um enorme potencial para aplicações industriais e ambientais, podendo ser empregada como isolante térmico e acústico, material de proteção para produtos frágeis, agregado para concreto ultraleve, flocos para retenção de água aplicados na agricultura, como corretivo e condicionador de solos, misturado para argamassa e como agente para remoção de óleos e contaminantes orgânicos em casos de derramamentos (PURCENO, 2010). Quando modificada por tratamentos físicos ou químicos a vermiculita adquire propriedades catalíticas interessantes podendo ser aplicada em diversas reações (LIMA, 2013).

3.4.1. Ativação Ácida

Os argilominerais possuem diversas características interessantes, descritas anteriormente, sendo que possuem baixa capacidade para reações catalíticas em meios polares ou não polares. Atualmente, diversas propriedades destes materiais estão sendo exploradas e melhoradas por intermédio de modificações de diversas naturezas. Estas modificações podem ser oriundas de um tratamento ácido, tratamento térmico, pilarização, silanização, adsorção e intercalação de espécies inorgânicas e orgânicas (AVELINO, 2009; LIMA 2013; SANTOS, 2012). O interesse no uso das argilas quimicamente modificadas vem ganhando força devido à abundância das reservas mundiais, ao seu baixo preço e à busca por materiais que não agridam o meio ambiente quando descartados (SALES, 2009).

A ativação ácida é a modificação química mais utilizada para modificar as propriedades físicas e químicas de argilominerais, sendo empregada em aplicações industriais e científicas (SANTOS et al., 2015).

Este método, simples, eficaz e de baixo custo, consiste em reagir o silicato com um ácido forte, como o ácido clorídrico, sulfúrico ou nítrico, com o intuito de aumentar a sua área superficial, sua acidez, sua porosidade, volume de poro e até mesmo sua estabilidade térmica (JIN; DAI, 2012; OLIVEIRA, M., 2012). Adicionalmente, há a formação de grupos Si-OH na superfície, que podem influenciar na interação da argila com outras espécies em solução (SANTOS et al., 2015).

O ataque ácido promove uma dissolução parcial do silicato, caracterizada por uma substituição inicial de cátions interlamelares por H^+ , seguida pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e subsequente lixiviação dos cátions estruturais causando desagregação das partículas, eliminação de impurezas minerais e dissolução das camadas externas, alterando deste modo a composição química e a estrutura cristalina do argilomineral (OLIVEIRA, M., 2012; SANTOS, 2012).

A escolha da concentração do ácido, da temperatura e do tempo de tratamento é realizada de acordo com a aplicação do material, de modo que suas propriedades sejam ajustadas da melhor maneira. Em catálise, por exemplo, pode haver a necessidade de um material com alta acidez de Brønsted. As melhores condições de acidez e de atividade catalítica são comumente obtidas quando as argilas são submetidas a tratamentos ácidos brandos. (SALES, 2009; LIMA, 2013).

Mudanças estruturais, físico-químicas, texturais e nas propriedades superficiais da argila vermiculita durante a aplicação do tratamento ácido têm sido reportadas por diversos autores.

Ferreira (2009) aplicou a ativação ácida à argila vermiculita, de Santa Luzia, PB, utilizando soluções de ácido nítrico a 1 e 3 M, com razão massa:volume de 1:10, temperatura de 95 °C, por 4 horas. A caracterização do material lixiviado demonstrou que o ácido em maiores concentrações, proporciona uma maior dissolução dos metais gerando uma maior razão Si/Al.

Lima (2013) realizou o tratamento ácido na argila vermiculita, da mesma procedência, utilizando o ácido clorídrico a 6 M, razão 1:10 (m/v), por 2 horas e temperatura de 90 °C. Os difratogramas de raios X permitiram observar que houve uma redução nos espaçamentos interlamelares e na fase da vermiculita, quando comparada com a natural, tendo sido provavelmente gerada devido a modificação estrutural da argila ocorrida através da troca dos cátions Al^{3+} e Mg^{2+} pelo íon H_3O^+ do ácido. Foi verificado que o tratamento também proporcionou aumento na razão Si/Al.

Santos (2012) realizou a ativação de uma amostra da argila vermiculita, proveniente da região de Santa Luzia, PB, utilizando o ácido nítrico em concentrações de 0,3; 0,5 e 0,8 mol/L, na proporção de 10 mL por grama de argila, por um período de 4 horas, a 90 °C e sob agitação. Nessas condições, foi possível verificar que, em relação ao material de partida, houve diminuição da cristalinidade, manutenção da estabilidade térmica e que o ácido mais concentrado proporcionou um maior aumento da razão Si/Al, devido a dissolução dos metais presentes na estrutura da argila. Observou-se também, por meio da caracterização textural, que houve aumento da área superficial, passando de 16 para 134 m²/g, e do volume dos poros, alcançando-se 0,158 cm³/g, além da alteração de seus diâmetros, sendo possível verificar a formação de mesoporos.

Oliveira, M. (2012) também utilizou a argila vermiculita proveniente de Santa Luzia, PB, e a submeteu ao processo de ativação nas mesmas condições utilizadas por Santos (2012), apresentadas anteriormente. Foi possível verificar, comparando-se com o material de partida, que houve aumento da razão Si/Al, manteve-se a estabilidade térmica e que além da perda da cristalinidade, houve também uma diminuição no espaçamento interlamelar. Os resultados das análises de área superficial confirmaram que o tratamento ácido ampliou as propriedades texturais, sendo obtidos maiores área superficial, volumes e diâmetros de poro.

Jin e Dai (2012), utilizando amostras de argila vermiculita provenientes de Xinjiang, China, avaliaram a ativação do mineral por meio dos ácidos sulfúrico e nítrico, em diferentes concentrações a temperatura ambiente, por 24 horas, e depois a submeteram a calcinação a 600 °C. Os resultados obtidos após a ativação demonstraram que o ácido sulfúrico, em concentração mais elevada, proporcionou o maior aumento na área superficial do material, sendo alcançado 375,9 m²/g, e maiores diâmetro e volume de poros, onde alcançou-se 0,31 cm³/g e 32,71 nm, respectivamente.

Santos et al. (2015) estudaram a ativação ácida de duas amostras da argila vermiculita, das jazidas da Paraíba, utilizando o ácido nítrico em diferentes concentrações, por 4 horas e temperatura de 80 °C. Após a caracterização da argila, verificou-se que soluções ácidas mais concentradas, além de terem proporcionado aumento da razão Si/Al, reduziram drasticamente a cristalinidade da vermiculita, tornando-a um material amorfo, em alguns casos. Análises texturais indicaram que após a ativação houve aumento da área superficial, passando de 14 para até 673 m²/g, além da obtenção de maior porosidade, indicado pelo aumento do volume poroso.

Alves (2009) estudaram a ativação da argila vermiculita utilizando ácido nítrico, em diversas concentrações, a 90 °C e durante 4 horas. Após a análise química da argila, foi possível verificar que à medida que se eleva a concentração do ácido, a lixiviação dos metais se torna mais acentuada, havendo apenas a preservação do silício no esqueleto inorgânico. Por meio de análise de DRX, notou-se que o material vai perdendo a cristalinidade, tornando-se completamente amorfo a partir do tratamento com ácido a 3 mol/L. A análise textural permitiu constatar que o produto final do tratamento ácido é um aluminossilicato poroso lamelar que contém microporos formados após a lixiviação dos metais, onde as ligações Si-O-Si formam a estrutura dos poros, fornecendo uma elevada área superficial ao produto final.

Alves et al. (2010) utilizaram a mesma metodologia descrita anteriormente, e puderam verificar que à medida que se eleva a concentração do ácido a lixiviação dos metais se torna mais acentuada, sendo acompanhada pelo aumento da área superficial do material sendo alcançados 673 m²/g. Quando se aplicou o ácido em concentrações muito elevadas houve o aumento da retirada de átomos da estrutura da argila vermiculita e, com isso, mesoporos foram formados pela coalizão dos microporos. Como consequência, o aumento da quantidade de mesoporos, gerou uma diminuição da área superficial no material lixiviado.

Hundáková et al. (2011) utilizaram o ácido clorídrico para ativar a argila vermiculita, em concentração de 0,5 e 1,0 mol/L, por 14 horas a temperatura ambiente e por 10 horas a 80 °C. Análises em DRX mostraram que a ação do ácido provocou alterações na estrutura basal da vermiculita, alterando a intensidade dos picos. Por meio da análise textural verificou-se também que houve aumento da área superficial, chegando a 665 m²/g, quando se utilizou o ácido 1,0 mol/L.

Oliveira et al. (2014) também verificaram que houve maior aumento da área superficial da argila ativada, quando foram utilizadas soluções mais concentradas de ácido clorídrico, na lixiviação da vermiculita, onde o valor máximo obtido foi de 163,5 m²/g.

Em todos os estudos apresentados acima, a partir dos resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura, pôde-se constatar que independente das condições operacionais aplicadas durante a ativação, não houveram alterações significativas na morfologia da vermiculita, sendo mantidas suas características, principalmente o arranjo lamelar.

Nesse contexto, a argila vermiculita, que possui depósitos e jazidas na cidade de Santa Luzia - PB, devido as suas propriedades de superfície e ao baixo custo, se apresenta como um material com potencial para uso como catalisador na hidrólise das frações celulose e hemicelulose presentes na biomassa. O tratamento da argila com ácidos minerais poderá produzir alterações importantes em sua estrutura, maior acidez superficial, e conseqüentemente melhorar as suas propriedades catalíticas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este projeto foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Bioquímica da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, em parceria com os Laboratórios de Análise Térmica, de Síntese de Materiais Cerâmicos e de Caracterização Microestrutural da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, na Universidade Federal de Campina Grande – PB.

4.1. MATERIAIS

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes reagentes e matérias-primas:

- ✓ Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) P. A. da marca Qhemis com 95-98% de pureza;
- ✓ Ácido Fosfórico (orto) (H_3PO_4) P. A. da marca Vetec com 85% de pureza;
- ✓ Ácido Acético Glacial da marca Neon com 99,8% de pureza;
- ✓ Hidróxido de Sódio (NaOH) lentilhas P. A. da marca Vetec com 97% de pureza;
- ✓ Clorito de Sódio da marca Sigma-Aldrich com 85% de pureza;
- ✓ Álcool etílico P. A. da marca Anidrol com 95% de pureza;
- ✓ Ciclohexano P. A. da marca Anidrol com 99% de pureza;
- ✓ Bagaço de cana-de-açúcar proveniente da destilaria GIASA;
- ✓ Argila Vermiculita proveniente do município de Santa Luzia-PB.

4.2. PROCESSAMENTO DO BAGAÇO DE CANA

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado durante a realização do projeto foi cedido pela destilaria GIASA, Figura 13 (a). Após o recebimento, o bagaço foi moído e peneirado, em malha 30 mesh, em um moinho de facas, modelo MA048 da Marconi, Figura 14. Após o processo de moagem e peneiramento, Figura 13 (b), o bagaço foi submetido à secagem e foi designado como bagaço *in natura*, BIN.

Figura 13 – Bagaço de cana como recebido (a) e moído em malha 30 mesh (b)

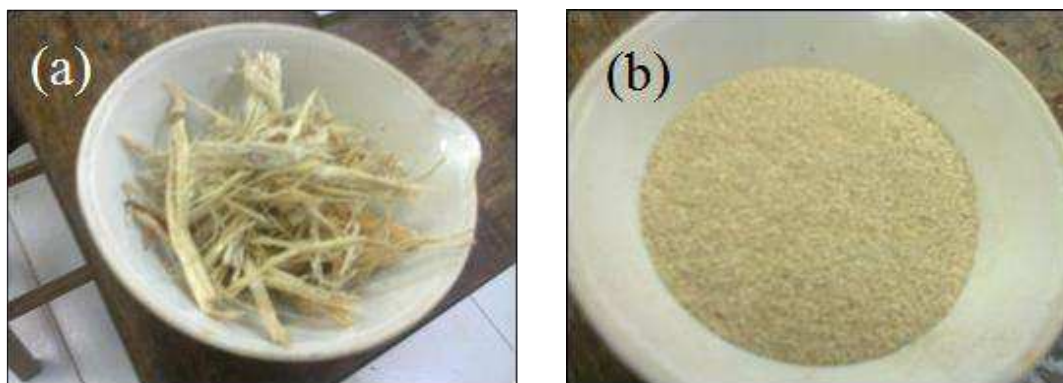


Figura 14 – Moinho de facas utilizado para moer o bagaço de cana



Fonte: Registradas pelo autor (2014).

4.3. PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A aplicação de métodos físico-químicos de pré-tratamento do bagaço de cana, sendo eles o hidrotérmico e por meio de reagentes químicos, designado como tratamento químico, foram realizados em um forno MAITEC com um reator de aço inox de alta pressão, com capacidade de 750 mL, com sistema de controle de temperatura interna e externa, Figura 15.

Para o tratamento hidrotérmico utilizou-se o bagaço *in natura* sem umidade e uma razão de massa de bagaço/volume de água destilada de 1/15. O tempo de reação foi de 20 minutos a uma temperatura de 160 °C. O material resultante foi lavado até pH neutro e seco em estufa até massa constante. Em seguida realizou-se a pesagem do bagaço seco.

Figura 15 – Reator utilizado no pré-tratamento do bagaço de cana



Fonte: Registrada pelo autor (2014).

Visando a produção de glicose, realizou-se o pré-tratamento do bagaço *in natura* utilizando reagentes químicos, com o objetivo de reduzir os teores de hemicelulose e lignina presentes na biomassa. A metodologia utilizada para o pré-tratamento baseou-se na técnica empregada por Leão (2014). No processo, utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 4% (m/V) na razão de massa de bagaço/volume de solução de 1/15. O tempo de reação foi de 60 minutos e a temperatura de 120 °C. O material obtido foi lavado até pH neutro, seco em estufa à 105 °C, pesado e transferido para o reator onde se adicionou uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 3% na razão de massa de bagaço/volume de solução de 1/15. O tempo de reação foi de 60 minutos e a temperatura de 120 °C. O material resultante foi lavado até pH neutro e seco em estufa até massa constante. Em seguida realizou-se a pesagem do bagaço pré-tratado.

Os rendimentos mássicos das etapas de pré-tratamento aplicadas foram calculados utilizando a equação 1 (SILVA, 2009):

$$R_{PT} = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (1)$$

Em que: R_{PT} = rendimento mássico da etapa de pré-tratamento (%);
 $m_{inicial}$ = massa inicial do bagaço de cana seco (g);
 m_{final} = massa final do bagaço de cana seco (g);

A perda do componente macromolecular (celulose, hemicelulose ou lignina), ou solubilização, foi calculada pela equação 2:

$$P=100x\left(\frac{M_i \cdot y_i - M_f \cdot R_{PT} \cdot y_f}{M_i \cdot y_i}\right) = 100x\left(1 - R_{PT} \frac{y_f}{y_i}\right) \quad (2)$$

Em que: P = perda do componente macromolecular (%);
M_i = massa inicial do bagaço de cana seco (g);
M_f = massa final do bagaço de cana seco (g);
y_i = teor do componente macromolecular no bagaço *in natura*, determinado na caracterização;
y_f = teor do componente macromolecular no bagaço tratado, determinado na caracterização.

4.4. ATIVAÇÃO ÁCIDA DA ARGILA

A ativação ácida foi realizada partindo-se de uma amostra de argila vermiculita, moída em moinho de bolas e peneirada em malha 115 Mesh, designada vermiculita *in natura*, VIN, Figura 16 (a). A argila, proveniente do município de Santa Luzia-PB, foi cedida por pesquisadores do Laboratório de Armazenagem do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, sendo sua composição química em maior parte SiO₂ (40,31%), Al₂O₃ (14,16%) e MgO (23,48%), com diâmetro médio das partículas de 22,75 µm e capacidade de troca catiônica (CTC) de 115,0 meq/100g (SILVA, A., 2012).

A metodologia utilizada baseou-se nos procedimentos utilizados por Alves (2009), na ativação ácida da vermiculita. Adicionou-se 10 mL de solução de ácido por grama da argila, mantida sob agitação a 95 °C durante 2,0 horas. Os ácidos utilizados foram o sulfúrico (H₂SO₄) a 3 mol/L e o fosfórico (H₃PO₄) a 4 mol/L. Em seguida a mistura foi decantada e o sólido obtido foi filtrado a vácuo, lavado exaustivamente com água destilada, sendo utilizados aproximadamente 5 litros, até pH neutro, e seco em estufa por 24 h a 105 °C, Figura 16 (b).

Figura 16 – Argila vermiculita *in natura* (a) e tratada com ácido (b)



Fonte: Registrada pelo autor (2014).

4.5. CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E DA ARGILA VERMICULITA

Antes e após a aplicação dos tratamentos foram determinadas a composição do bagaço e as propriedades texturais da argila, além da caracterização dos materiais por meio de análises de DRX, MEV, TG/DTG e DSC.

4.5.1. Determinação da Composição do Bagaço

A determinação da composição do bagaço de cana, antes e após os pré-tratamentos, foi realizada no Laboratório de Engenharia Bioquímica, na UFCG. Foram determinados os teores de umidade, cinzas, extrativos, holocelulose (celulose + hemicelulose), α -celulose e lignina de acordo com os procedimentos para análise lignocelulósica utilizados por Moraes et al. (2010) e Santos, T., (2012).

4.5.1.1. Determinação do Teor Umidade

Nesta metodologia foram utilizados cadinhos de porcelana, que depois de lavados e secos em estufa a 105 °C foram mantidos em dessecador por 20 minutos, e em seguida, pesados em balança analítica obtendo-se assim a massa de cada recipiente.

As amostras foram colocadas nos cadinhos e pesadas, sendo utilizados entre 7,0 e 9,0 g de material vegetal. Com isso, o conjunto material-recipientes foi levado à estufa onde permaneceu a 105 °C, por 24 horas.

Posteriormente à permanência na estufa, o conjunto foi retirado e posto em um dessecador, para resfriar a temperatura ambiente por 30 minutos. Concluído esse tempo, o conjunto foi pesado, sua massa foi anotada, e o mesmo retornou ao dessecador, para ser utilizado nas etapas seguintes de caracterização. Este procedimento foi realizado em triplicata.

Com o conhecimento dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra úmida (MAU), da massa do conjunto recipiente/amostra úmida (MRAU) e da massa do conjunto recipiente/amostra seca (MRAS), foi possível a determinação do teor de umidade (TU%) em percentagem, de acordo com a equação 3:

$$TU(\%) = \frac{(MRAU - MRAS)}{MAU} \times 100\% \quad (3)$$

4.5.1.2. Determinação do Teor de Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas totais, foram utilizados um forno mufla e cadinhos de porcelana. As amostras foram colocadas nos cadinhos e pesadas, sendo utilizados aproximadamente 1,0 g de material vegetal.

O conjunto foi colocado, inicialmente, no forno mufla à temperatura ambiente, e para o aquecimento da amostra utilizou-se uma rampa de aquecimento de aproximadamente 10 °C/min, para que a temperatura de trabalho de 600 °C fosse atingida em aproximadamente 2 horas de aquecimento. Essa temperatura foi mantida por três horas, e, ao final desse tempo, decaiu para 200 °C em 2 horas.

Em seguida, removeu-se o conjunto cadinho-amostra calcinada. O conjunto foi colocado em um dessecador, onde permaneceu por 30 minutos, e depois foi pesado em uma balança analítica para a verificação da massa de cinzas. Com o conhecimento dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra (MA) e da massa do conjunto recipiente/amostra calcinada (MRAC), foi possível o cálculo da determinação do teor de cinzas totais (TC%) em percentagem, de acordo com a equação 4:

$$TC(\%) = \frac{(MRAC - MR)}{MA} \times 100 \quad (4)$$

4.5.1.3. Determinação do Teor de Extrativos

Inicialmente, pesou-se um papel filtro previamente seco em estufa a 105 °C por 24 horas e resfriado à temperatura ambiente em dessecador, de um dia para o outro, e anotou-se sua massa. Em seguida, foram pesados cerca de 5,0 g de matéria vegetal bruta e seca, e este material foi colocado dentro do papel filtro. O conjunto papel-material foi dobrado e depositado dentro de um Soxhlet. Foi feito um sistema de extração, unindo-se o aparelho de Soxhlet a um condensador de bolas e um balão volumétrico de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 100 mL de álcool etílico e 100 mL de hexano ao sistema. Após isso, o conjunto foi colocado em uma manta aquecedora, permanecendo assim por um período de 6 horas de extração, Figura 17.

Figura 17 – Conjunto utilizado para determinação do teor de extrativos



Fonte: Registrada pelo autor (2014).

Depois desse tempo, o balão com o solvente e os extrativos, foi removido, e o solvente recuperado. O cartucho de papel foi posto em uma estufa a 105 °C por 24 horas. Posteriormente, este foi colocado em dessecador por uma hora para que se atingisse a temperatura ambiente, e em seguida, o cartucho de papel foi pesado em balança analítica. O procedimento foi realizado em triplicata.

Com o conhecimento dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra (MA), da massa do conjunto recipiente/extrativos (MRE) e da massa do conjunto recipiente/resíduo de solvente (MRRS), é possível o cálculo da determinação do teor de extrativos (TE%) em percentagem, de acordo com a equação 5:

$$TE(\%) = \frac{(MRES - MRRS)}{MA} \times 100 \quad (5)$$

4.5.1.4. Determinação do Teor de Lignina

Na determinação de lignina utilizou-se cerca de 1,0 g de amostra moída, na sua forma sem extrativos. O material foi colocado em um almofariz, Figura 18, onde foram adicionados 17,0 mL de ácido sulfúrico 72% (v/v), resfriado em geladeira a 15 °C, antes do uso. Após a adição do ácido, o material foi triturado por 15 minutos cuidadosamente com o pistilo, até que não houvesse mais partículas visíveis não solubilizadas. Findado este procedimento, deixou-se o material em descanso por 24 horas, para o início da próxima etapa. Este procedimento foi realizado em triplicata.

Decorridas às 24 horas para o processo de digestão, adicionaram-se 306 mL de água destilada ao almofariz para diluir o ácido sulfúrico a 4% (v/v). Feito isso, se transferiu quantitativamente o conteúdo para um balão de 500 mL, em várias porções. Depois, o balão foi conectado a um condensador de bolas, permanecendo este sistema ligado a uma manta aquecedora. O material foi mantido sob aquecimento e refluxo por 4 horas, contadas a partir do início da fervura. Findado o tempo de refluxo, desligou-se o aquecimento e esperaram-se alguns minutos até o balão atingir a temperatura ambiente.

Figura 18 – Almofariz e pistilo utilizados na determinação do teor de lignina



Fonte: Registrada pelo autor (2014).

Para o processo de filtração, papéis de filtro foram colocados em uma estufa a 105 °C, por 24 horas. Após isso, foram removidos com pinças e guardados em um dessecador, até o momento da utilização, quando se mediu a sua massa.

Para a realização da filtração a vácuo, o material foi transferido aos poucos para o funil, com uma agitação constante, para evitar a perda de precipitado. Após a transferência de todo o material contido no balão volumétrico, este foi lavado com água destilada, para que nenhum resíduo de lignina insolúvel fosse perdido.

O precipitado recolhido no papel de filtro foi enxaguado com água destilada até um pH próximo ao da água utilizada. Posteriormente, o papel de filtro foi levado para uma estufa a 105 °C onde permaneceu por 24 horas. Após a secagem, o conjunto papel-lignina foi resfriado em dessecador por 30 minutos, e mediu-se a massa do papel somada à massa de lignina, em uma balança analítica.

Com base na massa do papel de filtro limpo e seco (MF); na massa da amostra (MA); na massa do papel de filtro somada à massa de lignina, após a secagem em estufa (MFL) e no teor de cinzas das amostras (TC%) pode-se calcular o teor de lignina insolúvel (TLI%), conforme a equação 6:

$$TLI(\%) = \left[\frac{(MFL - MF)}{MA} \times 100\% \right] - TC(\%) \quad (6)$$

4.5.1.5. Determinação do Teor de Holocelulose (α -Celulose + Hemicelulose)

Em um erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se 3,0 g do material vegetal, sem umidade nem extrativos. Em seguida, acrescentou-se 120 mL de água destilada. Em uma capela de exaustão, preparou-se um banho-maria, mantendo-se a temperatura constante a 70 °C. Ao erlenmeyer, foram acrescentados 2,5 g de clorito de sódio (NaClO_2), com pureza aproximada de 80%, e 1 mL de ácido acético glacial, com pureza $\geq 99,85\%$. O conjunto erlenmeyer-reagentes foi tampado com um erlenmeyer de 25 mL, mergulhado no banho, aquecido por uma hora, e mantido sobre agitação magnética, Figura 19.

Após esse tempo, realizou-se uma nova adição de 1 mL de ácido acético e 2,5 g de clorito de sódio, e em seguida, depois de mais uma hora realizou-se uma nova adição dos reagentes ao conjunto, que permaneceu em aquecimento e agitação por mais três horas. Com o período de reação finalizado, o conteúdo do erlenmeyer foi transferido para o sistema de filtração a vácuo com uma agitação constante evitando assim a perda de precipitado no interior do erlenmeyer. Para a realização da filtração foram utilizados funis de vidro sinterizado previamente lavados, secos em estufa e pesados em balança analítica.

Figura 19 – Conjunto utilizado para determinação do teor de holocelulose



Fonte: Registrada pelo autor (2014).

Após esta etapa, o precipitado recolhido no funil foi lavado com água destilada e, por fim, levado para uma estufa a 105 °C, onde permaneceu por 24 horas, a fim de que o material obtido fosse completamente seco.

Posteriormente à secagem, levou-se o conjunto funil-holocelulose até um dessecador, onde este permaneceu por 30 minutos, e mediu-se a massa do funil somada à massa de holocelulose, em uma balança analítica.

Com base na massa do funil limpo e seco (MF), na massa da amostra (MA), e na massa do funil somada à massa de holocelulose, após a secagem em estufa (MFH), pode-se calcular o teor de holocelulose (TH%), conforme a equação 7:

$$TH(\%) = \frac{(MFH - MF)}{MA} \times 100\% \quad (7)$$

Como esses dados se referem à massa da amostra seca e sem extrativos, logo, foi necessário realizar mais um cálculo, a partir da equação 8, a fim de corrigir os valores do material original.

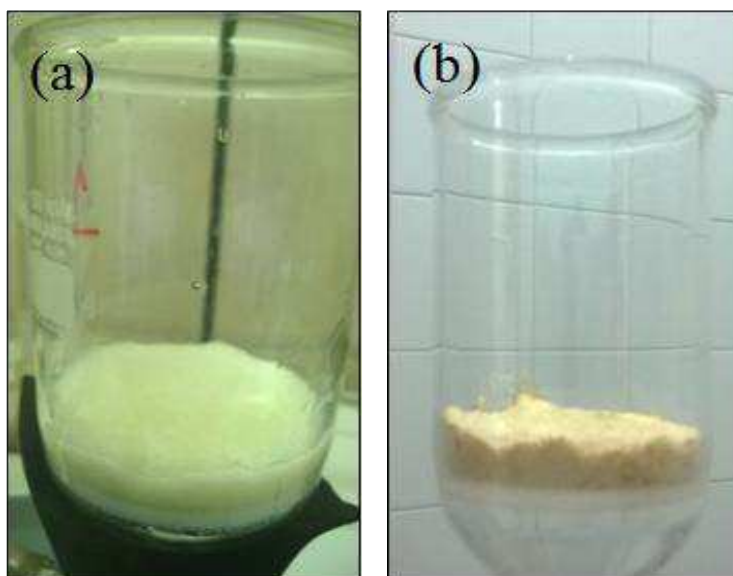
$$TH(\%)_{\text{Corrigido}} = \frac{TH(\%) \times [100 - (TE(\%) + TU(\%))]}{100} \quad (8)$$

4.5.1.6. Determinação do Teor de α -Celulose

Inicialmente, as amostras foram pesadas a partir de cerca de 1,0 g da holocelulose seca obtida, no procedimento anterior e em seguida, estas foram colocadas em um almofariz, à temperatura ambiente. Adicionaram-se 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5% (m/v), e aguardou-se dois minutos de contato entre a solução e o material. Após esse contato, começou-se a triturar o material por um período de oito minutos. Após o término desse tempo, foram acrescentados 40 mL de água destilada ao almofariz, e o conteúdo foi transferido para o funil com agitação constante. Lavou-se bem o almofariz com água destilada, transferindo todo o material para o funil, e em seguida, iniciou-se a filtração a vácuo. Enxaguou-se o precipitado recolhido no funil diversas vezes com água destilada.

Realizada a filtração, o funil foi levado para uma estufa a 105 °C, Figura 20 (a), onde passou por secagem por um tempo de 24 horas, Figura 20 (b). Após a secagem, depositou-se o conjunto funil-holocelulose em um dessecador, onde este permaneceu por 30 minutos, para atingir a temperatura ambiente, e mediu-se a massa do funil somada à massa de α -celulose, em uma balança analítica.

Figura 20 – Bagaço de cana recolhido no funil após o tratamento com hidróxido de sódio 17,5% (a) e após secagem em estufa (b) na determinação do teor de α - celulose.



Fonte: Registrada pelo autor (2014).

Com o conhecimento dos valores da massa do funil (MF), da massa da amostra de hemicelulose (MAH), da massa do conjunto recipiente/amostra úmida (MRAU) e da massa do conjunto funil/amostra seca (MFA), foi possível a determinação do teor de α -celulose (TA%) em percentagem, de acordo com a equação 9:

$$TA(\%) = \frac{(MFA - MF)}{MAH} \times 100\% \quad (9)$$

O teor corrigido de α -celulose (TA(%)_{corrigido}), com base no teor corrigido de holocelulose (TH(%)_{corrigido}), foi calculado a partir da equação 10:

$$TA(\%)_{\text{Corrigido}} = \frac{(TH(\%)_{\text{Corrigido}} \times TA(\%))}{100} \quad (10)$$

4.5.2. Análise Textural

A análise textural da argila vermiculita, antes e após a ativação, foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. Com a análise foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção das amostras, a área superficial, o volume de poros, o diâmetro de poros e sua distribuição.

Para a realização das análises as amostras foram secas em estufa sem circulação de ar a 105 °C por 24 horas. A área superficial específica foi determinada pelo método de BET, o qual se baseia nos dados de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P₀) de 0,05 a 0,30.

O diâmetro e a distribuição de poros foram determinados usando o método de BJH e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P₀ igual a 0,95.

4.5.3. Caracterização por Difractometria de raios X (DRX)

Amostras do bagaço e da argila antes e após os tratamentos foram avaliadas por DRX utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XD3A com varredura entre 5° e 70° (2 θ) e velocidade de 0,033°/s. O índice de cristalinidade do bagaço de cana, relativo a fração celulose, foi calculado pela equação 11 (TRACHE et al., 2014).

$$I_c = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (11)$$

Em que:

I_c = Índice de cristalinidade referente a fração celulose

I_{002} = Intensidade do pico do plano cristalino 002 ($2\theta = 22,6^\circ$)

I_{am} = Intensidade do pico na fase amorfa ($2\theta = 18,0^\circ$)

4.5.4. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das amostras de bagaço de cana e argila vermiculita foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (Superscan SSX-550, Shimadzu) com detector OXFORD (elétron secundário) a uma potência do feixe de elétrons de 20 kV (disponível no Laboratório de Caracterização Microestrutural II/UAEM/UFCG), utilizando-se o software LEO, versão 3.01. As amostras foram dispostas de forma que fosse possível observar as modificações superficiais das fibras dos materiais.

As amostras foram fixadas com fita adesiva de carbono dupla face condutora convencional em suporte de alumínio (stubs) depois foram metalizadas com uma liga de ouro/paládio de 10 nm em metalizador Quick Coater SC-701 (Sanyu Electron, Tóquio, Japão) e, posteriormente, foram mantidas em dessecador até o momento da análise. As microscopias foram realizadas com ampliação de faixa de 50 a 3.000 vezes.

4.5.5. Caracterização Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras de bagaço de cana e argila vermiculita foram obtidas em analisador térmico Shimadzu DTG-60H, em atmosfera de ar sintético, massa de até 10, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 700°C . As curvas calorimétricas (DSC) foram obtidas em calorímetro exploratório diferencial Shimadzu DSC-60, em atmosfera de ar sintético, massa de $5 \pm 0,5$ mg, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 700°C .

4.6. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram conduzidos em autoclaves de politetrafluoretileno revestidas por peças de aço inox, sendo as reações conduzidas em estufa variando-se a temperatura de operação, o tempo da reação e as massas de argila vermiculita e de substrato, sendo utilizados a celulose microcristalina, CEL, o bagaço de cana *in natura*, BIN, e o bagaço de cana pré-tratado, BPT. As argilas tratadas com ácido, utilizadas como catalisador, foram nomeadas como argila VTS, para argila tratada com ácido sulfúrico, e argila VTF, para a argila tratada com ácido fosfórico. A argila vermiculita *in natura* foi nomeada como argila VIN.

Ensaio foram conduzidos sem a presença do catalisador com o objetivo de visualizar a quantidade de açúcares obtida e em seguida, por meio de comparação, verificar se os resultados para a reação na presença da argila confirmariam sua atividade catalítica.

4.6.1. Hidrólise da Celulose Microcristalina

Inicialmente, foram realizados testes, em duplicata, utilizando como substrato a celulose microcristalina na ausência e na presença de 1,0 g da argila VIN, como forma de verificar se o argilomineral apresentaria atividade catalítica na hidrólise da macromolécula. A influência da temperatura sobre a reação também foi investigada, aplicando-se valores de 160, 180 e 200 °C. O volume de água destilada foi mantido fixo em 20 mL, a massa de substrato utilizada foi de 1,0 g e o tempo de reação foi de 2 horas.

Na sequência, foram realizados testes, em duplicata, com a celulose pura e na presença das argilas tratadas com ácido, VTS e VTF. Nesses testes, realizou-se a variação do tempo de reação, 1, 2 e 3 horas, e, com relação aos experimentos anteriores, alterou-se a proporção entre as massas de celulose e catalisador, como forma de avaliar a influência dessas variáveis no processo, além de verificar se o tratamento ácido realizado nas argilas proporcionaria a obtenção de melhores resultados. A massa de substrato utilizada foi de 0,25 g e quando se utilizou catalisador a massa de argila foi de 0,5 g. O volume de água destilada foi mantido em 20 mL e a temperatura de operação em 200 °C.

4.6.2. Hidrólise do Bagaço de Cana *In Natura*

Após a avaliação dos resultados obtidos nos primeiros experimentos, realizaram-se testes visando investigar a atividade catalítica da argila, antes e após o tratamento com ácido, na hidrólise do BIN. Fixou-se o volume de água destilada em 20 mL, a massa de catalisador em 0,5 g e o tempo de reação em 2 horas. Com o objetivo de avaliar a influência das variáveis temperatura e massa de bagaço, aplicou-se diferentes condições durante a realização dos experimentos. As temperaturas aplicadas foram 170 e 190 °C e as massas de bagaço 0,25 e 0,75 g.

Em seguida, foram realizados testes em duplicata com o BIN na ausência e na presença de 0,75 g das argilas VTS e VTF, como forma de verificar qual das duas apresentaria maior atividade catalítica e proporcionaria melhores conversões em xilose e glicose na hidrólise do BIN. O volume de água destilada utilizado foi de 30,0 mL a massa de bagaço foi de 0,75 g e o tempo de reação de 2 horas. Aplicaram-se temperaturas de 160, 180 e 200 °C.

4.6.3. Hidrólise do Bagaço de Cana Pré-Tratado

Visando uma maior disponibilização das frações celulose e hemicelulose presentes no bagaço, realizou-se o pré-tratamento pelos métodos hidrotérmico e aplicando reagentes químicos. Após a aplicação desse processo, foram conduzidos testes, em duplicata, com o BPTQ e o BPTH e as argilas VTS e VTF. Nesses testes, realizou-se a variação do tempo de reação, aplicando 1, 2 e 3 horas, como forma de avaliar sua influência no processo, e manteve-se a temperatura em 200 °C, o volume de água destilada de 20,0 mL e a massa de bagaço de 0,25 g. A massa de catalisador foi de 0,5 g.

O produto obtido ao término dos testes catalíticos foi filtrado e o sobrenadante foi analisado quanto ao teor de açúcares (glicose, xilose, arabinose) e inibidores (ácido acético, furfural e HMF) (mg/L) por cromatografia líquida de alta eficiência, (CLAE). O equipamento consiste de uma bomba ProStar 210 (Varian; vazão de 0,6 mL min⁻¹; fase móvel H₂SO₄ 0,05M) acoplada a um detector de índice de refração, coluna analítica de aço inox Hi-Plex (Varian; 300 x 7,7 mm). Foram utilizados como padrões glicose, xilose, arabinose, ácido acético, furfural e 5-hidroximetilfurfural com alto teor de pureza da marca Vetec.

Foram calculados os rendimentos em glicose e xilose, conforme as equações 12 e 13 (XU, et al., 2013).

$$r_{\text{glicose}}(\%) = \frac{0,9.V.C}{W} \quad (12)$$

$$r_{\text{xilose}}(\%) = \frac{0,88.V.C}{W} \quad (13)$$

Em que:

V = volume no meio reacional;

C = concentração de glicose ou xilose após a hidrólise;

W = massa de celulose ou hemicelulose presentes no material antes da hidrólise.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

5.1.1. Determinação da Composição do Bagaço

O bagaço de cana utilizado foi caracterizado antes e após a aplicação dos métodos de pré-tratamento. Os dados relativos à umidade e quantidade de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas presentes nas amostras se encontram na Tabela 2.

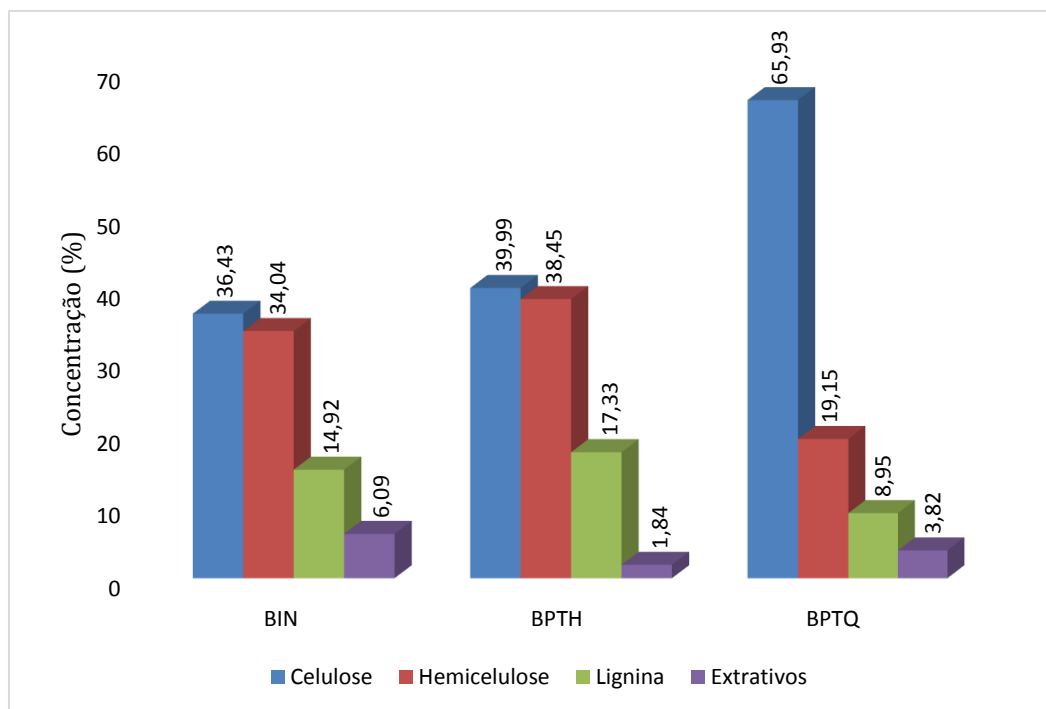
Tabela 2 – Composição das amostras em valores percentuais (%)

Bagaço	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas	Umidade
BIN	36,43 ± 0,69	34,04 ± 1,10	14,92 ± 0,48	6,09 ± 0,17	0,89 ± 0,12	7,68 ± 0,16
BPTH	39,99 ± 0,20	38,45 ± 0,88	17,33 ± 0,80	1,84 ± 0,09	0,70 ± 0,15	6,56 ± 0,18
BPTQ	65,93 ± 0,69	19,15 ± 1,38	8,95 ± 0,38	3,82 ± 0,30	0,17 ± 0,01	3,52 ± 0,14

Conforme os resultados dispostos na Tabela 2, comparando-se com os dados apresentados na Tabela 1, verifica-se que o bagaço de cana *in natura* apresentou uma composição condizente com as encontradas na literatura. Considerando os principais constituintes, observa-se que o teor de celulose se encontra no mesmo patamar que os valores apresentados nos estudos realizados por Nascimento (2011), Rabelo (2010) e Benjamin; Cheng; Görgens (2013), entre 34,90 e 38,80%, enquanto que para concentração em hemicelulose verifica-se maior semelhança com níveis encontrados por Morais e Broetto (2012), Nascimento (2011), Ribeiro (2013) e Silva (2013), variando entre 28,70 e 35,76%. O teor de lignina foi semelhante aos apresentados por Morais e Broetto (2012), Pietrobon (2008) e Maryana et al. (2014), com valores entre 10,44 e 17,52%. De forma geral, os valores presentes na Tabela 1, referentes aos principais constituintes do bagaço de cana, se encontram dentro do mesmo patamar, sendo observado um teor médio de 43,76% de celulose, de 27,13% de hemicelulose e de 20,82% de lignina. As variações observadas podem ocorrer devido a fatores como a variedade da espécie da cana, o clima em que foi cultivada, o método e a época do plantio e da colheita, bem como, os diferentes métodos usados para a determinação de sua composição.

A Figura 21 apresenta os resultados para composição em celulose, hemicelulose, lignina e extrativos obtidos pela caracterização do bagaço de cana antes e após a etapa e pré-tratamento.

Figura 21 – Composição (%) do BIN, BPTH e BPTQ



A partir da Figura 21 e dos resultados presentes na Tabela 2 é possível visualizar que o pré-tratamento químico causou uma maior alteração na composição do bagaço, quando comparado com os dados referentes ao material *in natura*, sendo observada redução nos teores de hemicelulose e lignina, que passaram de 34,04 e 14,92% para 19,15 e 8,95%, respectivamente. Por conseguinte, houve aumento na quantidade de celulose disponível, verificando-se que o valor de 36,4% presente no BIN passou a ser de 65,93%, para o BPTQ. Quando se aplicou o método hidrotérmico, não houve alteração significativa na composição do bagaço, quando comparado com o BIN, sendo observada apenas a redução no teor de extrativos que foi de 6,09 para 1,84% no BPTH.

Após a etapa de pré-tratamento, nas condições estabelecidas, o bagaço de cana foi lavado com água destilada, para remoção de hemicelulose residual, e submetido a secagem e em seguida a pesagem. Os dados obtidos foram utilizados para calcular os rendimentos em massa (R_{PT}) e a porcentagem solubilizada de cada constituinte macromolecular (P). Os resultados obtidos, para os dois métodos aplicados, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Rendimento mássico (%) e solubilização (%) dos componentes presentes no bagaço de cana após a aplicação do pré-tratamento

Tipo de tratamento	Rendimento (%)	Solubilização (%)		
		Celulose	Hemicelulose	Lignina
Químico	40,20	27,24	77,38	75,88
Hidrotérmico	86,23	5,34	2,59	0,15

Foram obtidos rendimentos mássicos de 86,23 e 40,20% para os pré-tratamentos hidrotérmico e químico, respectivamente. Isso significa que, após a submissão do bagaço a esses métodos, a porcentagem de massa remanescente é igual ao valor de rendimento apresentado, ou seja, tomando por base 100 g de BIN submetido a essa etapa, restariam no reator, após o término do processo, 86,23 e 40,20 g de BPTH e BPTQ, respectivamente.

Analisando os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3, referentes ao bagaço pré-tratado, pôde-se verificar que o método químico proporcionou uma redução de 40% no teor de lignina e de 43% no teor de hemicelulose, com relação a porcentagem inicial desses componentes. Foram alcançados 75,88% e 77,38% de solubilização de lignina e hemicelulose, respectivamente, com relação a massa do constituinte presente no BIN. A utilização do ácido sulfúrico e do hidróxido de sódio auxiliaram na solubilização da hemicelulose e tiveram importante papel na deslignificação do bagaço de cana, o que pode tornar a estrutura da celulose mais acessível para etapa de hidrólise.

Silva (2009) estudou a deslignificação do bagaço de cana tratado pelo método hidrotérmico utilizando hidróxido de sódio 1,0% a 100 °C por 1 hora e alcançou aproximadamente os mesmos resultados na solubilização dessa fração. Para diferentes variedades do bagaço de cana, Philippini (2012) realizou a etapa de pré-tratamento utilizando a concentração do ácido a 2,0%, com temperatura de 150 °C e tempo de residência de 30 minutos, e em seguida hidróxido de sódio a 1,0%, com temperatura de 100 °C e mesmo tempo e obteve uma redução semelhante nos teores de hemicelulose e lignina. Em estudos utilizando ácido sulfúrico com concentração de 2,0%, temperatura de 121 °C e tempo de reação de 97,5 minutos, seguido do tratamento com hidróxido de sódio na concentração de 4,0%, temperatura de 120 °C e tempo de 30 minutos Rueda (2010) alcançou remoção total da fração hemicelulose, e de praticamente toda lignina, presente em amostras do bagaço de cana.

A utilização do pré-tratamento hidrotérmico manteve a composição do bagaço praticamente inalterada, sendo observada apenas uma redução no teor de extrativos. A pequena alteração na composição do bagaço de cana em estudo pode ser explicada pelo fato da temperatura utilizada no pré-tratamento hidrotérmico ter sido de 160 °C, por um curto período de tempo. Segundo Oliveira (2012), a aplicação de uma temperatura abaixo de 180 °C não permite um maior efeito desta variável na ruptura dos grupos acetil presentes na hemicelulose e, por conseguinte, a auto hidrólise das ligações glicosídicas dos carboidratos é prejudicada. Entretanto, a manutenção de altas concentrações de hemicelulose pode ser interessante quando se pretende a obtenção de xilose por meio do processo de hidrólise. A conversão da hemicelulose provavelmente será facilitada, pois, devido a ação da temperatura aplicada no meio reacional, a estrutura do bagaço pode ter sofrido alterações, tornando-se mais susceptível a reação de decomposição.

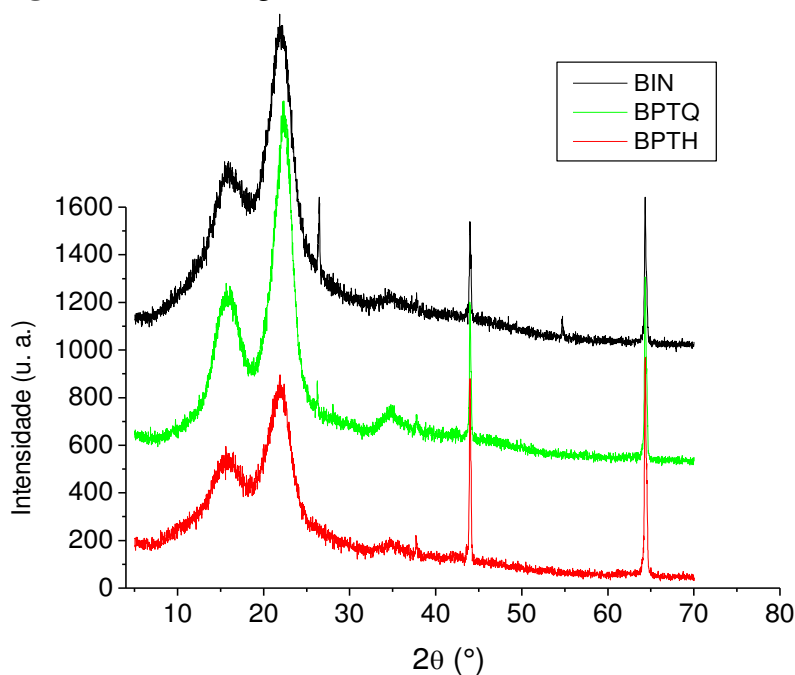
Oliveira (2012) estudou o pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana, que apresenta composição semelhante à do bagaço, nas temperaturas de 180 a 195 °C, por períodos de 10 e 15 minutos e obteve alta redução no teor da hemicelulose. O autor observou que condições mais severas produziram uma maior degradação da hemicelulose, sendo esta, iniciada preferencialmente a partir dos 180 °C. Silva (2009) também estudou a aplicação do tratamento hidrotérmico do bagaço, em temperaturas entre 180 e 195 °C por 10 minutos, e também alcançou elevada solubilização de hemicelulose na fração líquida do pré-tratado, sendo esse resultado conseguido na condição de temperatura mais elevada. Porém, devido à alta temperatura, houve também uma pequena solubilização das frações celulose e lignina, comprovando a importância dessa variável no método hidrotérmico de pré-tratamento.

Amostras do bagaço, antes e após os tratamentos, foram submetidas a análises por DRX, MEV e TG/DTG como forma de investigar de forma mais precisa o que ocorre na microestrutura e morfologia do material após a aplicação de cada método de pré-tratamento.

5.1.2. Caracterização por difratometria de raios X (DRX)

Pode ser visto na Figura 22 o perfil de difração de raios X das amostras do BIN, BPTH e BPTQ, que permite o entendimento das mudanças específicas na celulose em nível macromolecular.

Figura 22 – Difratogramas de raios X do BIN, BPTH e BPTQ



Na Figura 22 pode-se observar que os três difratogramas apresentaram os picos característicos das regiões amorfa e cristalina da celulose, localizados em ângulos de 18 ± 1 e $22 \pm 1^\circ$, respectivamente. A identificação das duas fases da celulose no bagaço, antes e após o pré-tratamento, ratifica os resultados obtidos na determinação da composição do material, onde verificou-se que não houve remoção desse constituinte, sendo a porcentagem majorada em 1,8 vezes para o BPTQ e mantida sem alterações significativas para o BPTH, comparando-se ao BIN. Esses picos podem ser identificados tanto para materiais lignocelulósicos, como o bagaço de cana estudado por Chen; Ye; Sheen (2012) e Binod et al. (2012), quanto para celulose microcristalina comercializada pura, estudada por Trache et al. (2014).

Os picos com melhor definição, apresentados para as três amostras, quando os valores de 2θ foram 44 e 64° , podem ser relacionados a presença de quartzo e sílica. Segundo Harison et al. (2013) a presença destes picos ocorre, provavelmente, devido a contaminação do bagaço por parte do solo ou areia, devido ao contato entre este material e a biomassa durante o processamento da cana na usina. Faria et al. (2012), estudando as cinzas do bagaço de cana, também observou os picos em 44 e 64° , sendo estes relacionados à presença de quartzo, proveniente do solo. Esses mesmos picos foram identificados nos difratogramas apresentados por Mulinari et al. (2009) e Guilherme et al. (2015), entretanto nenhuma explicação foi sugerida.

Antes e após a aplicação do pré-tratamento, foi determinado o índice de cristalinidade do material. Sabe-se que o índice de cristalinidade mede a quantidade relativa da celulose cristalina no sólido. À medida que a proporção da fração amorfa presente na biomassa é solubilizada, observa-se um aumento deste parâmetro. Segundo Rabelo (2010), para efetuar uma correção dos índices calculados, deve-se levar em consideração o rendimento da etapa de pré-tratamento, gerando o novo índice de cristalinidade corrigido. Na Tabela 4 são apresentados os valores do índice de cristalinidade, antes e após a correção pelo rendimento da etapa de pré-tratamento.

Tabela 4 – Índice de cristalinidade do bagaço de cana antes e após o pré-tratamento

Bagaço	Índice de Cristalinidade (%)	Rendimento do Pré-tratamento (%)	Cristalinidade do material (corrigido pelo rendimento) (%)
BIN	58,13	-	58,13
BPTH	55,24	86,23	47,63
BPTQ	73,72	40,20	29,63

Podemos avaliar os resultados obtidos por duas perspectivas diferentes, onde uma considera o índice de cristalinidade e outra a cristalinidade corrigida pelo rendimento do pré-tratamento.

Avaliando os resultados referentes ao índice de cristalinidade, quando se utilizou o método hidrotérmico de pré-tratamento, observa-se que o resultado obtido apresentou uma leve diminuição, quando comparado ao índice do bagaço *in natura*. Dado que a solubilização das frações no meio foi muito pequena, quando o bagaço foi submetido a este método, essa leve redução pode ser associada a heterogeneidade do material, como foi relatado por Zuñigua (2010).

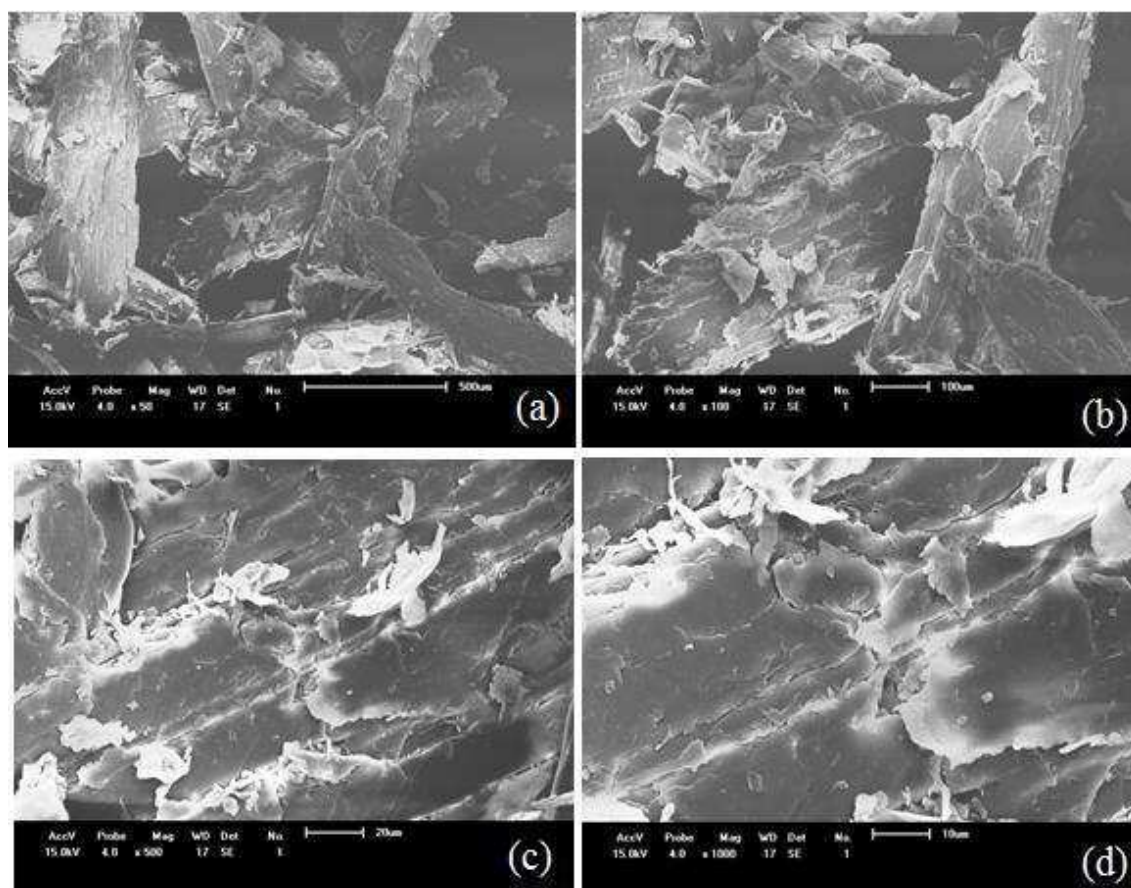
Para o método químico, ao realizar a mesma comparação, percebe-se que houve aumento do índice, o que pode ser explicado pela remoção de parte das frações amorfas, hemicelulose e lignina, evidenciando que grande parte da celulose remanescente é de natureza cristalina. Mesmo que o processo tenha atacado a estrutura da celulose, como houve uma grande redução no teor dos outros constituintes, o cálculo do índice gera um valor mais elevado pelo fato da fração cristalina está mais exposta e em maior proporção no bagaço pré-tratado por esse método. Resultados e discussão semelhantes foram relatados por Cao e Aita (2013), Harison et al. (2013) e Guilherme et al. (2015).

Levando em consideração os valores corrigidos, presentes na Tabela 4, constatamos que a cristalinidade do bagaço submetido a etapa de pré-tratamento diminuiu, para os dois métodos aplicados. Observa-se que o químico propiciou uma maior redução, o que condiz com os resultados apresentados na Tabela 3, para solubilização das frações constituintes do bagaço. Este fato comprova os efeitos favoráveis proporcionados pela aplicação dos métodos de pré-tratamento, dentre eles o provável aumento da área superficial disponível, causado pela fragmentação da lignina, além de mudanças na microestrutura, incluindo a perda de cristalinidade e desfibrilação (SILVA, 2009).

5.1.3. Caracterização por Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação das modificações ocorridas na morfologia do bagaço foi realizada por análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram submetidas ao método amostras do bagaço antes e após a etapa de pré-tratamento. A Figura 23 apresenta as micrografias do bagaço de cana *in natura*, com 50, 100, 500 e 1000x de magnificação.

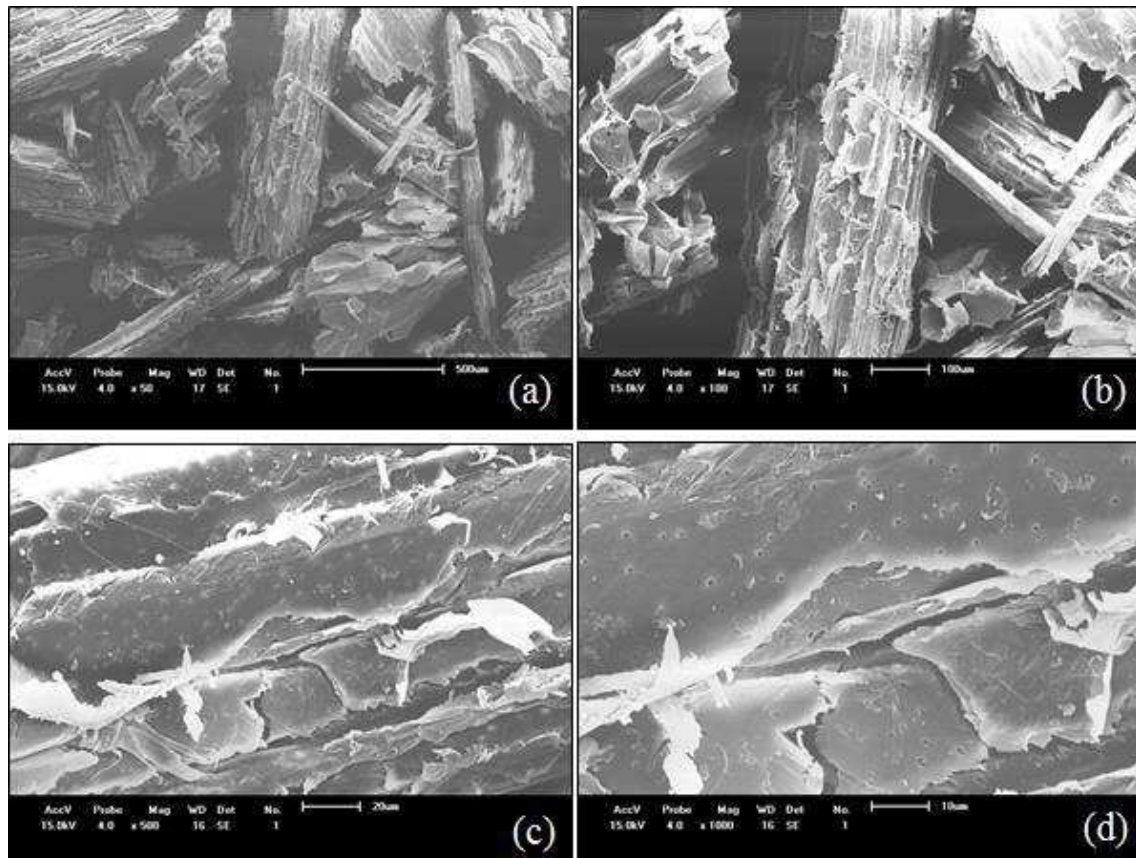
Figura 23 – Micrografias do BIN com ampliação de (a) 50, (b) 100, (c) 500 e (d) 1000x



As micrografias do bagaço *in natura* revelam duas estruturas morfológicas principais, fibra e medula, conforme identificadas por Lorencini (2013). Nas Figuras 23 (a) e (b) observa-se que a fibra é formada por listras paralelas e nas Figuras 23 (c) e (d) a presença de uma cobertura opaca na região superficial do material que, segundo Cunha et al. (2011), corresponde a presença de extrativos. Verifica-se também uma aparência parcialmente porosa da medula e ampla variedade de formas e tamanhos das fibras, que caracteriza a grande heterogeneidade do bagaço, relatada por Gurgel et al. (2012). Apesar do material ser heterogêneo, a superfície se apresenta de certa forma compacta e organizada, sendo a mesma organização diagnosticada por Chen; Ye; Sheen (2012).

Na Figura 24 são apresentadas as micrografias do BPTH com 50, 100, 500 e 1000x de magnificação.

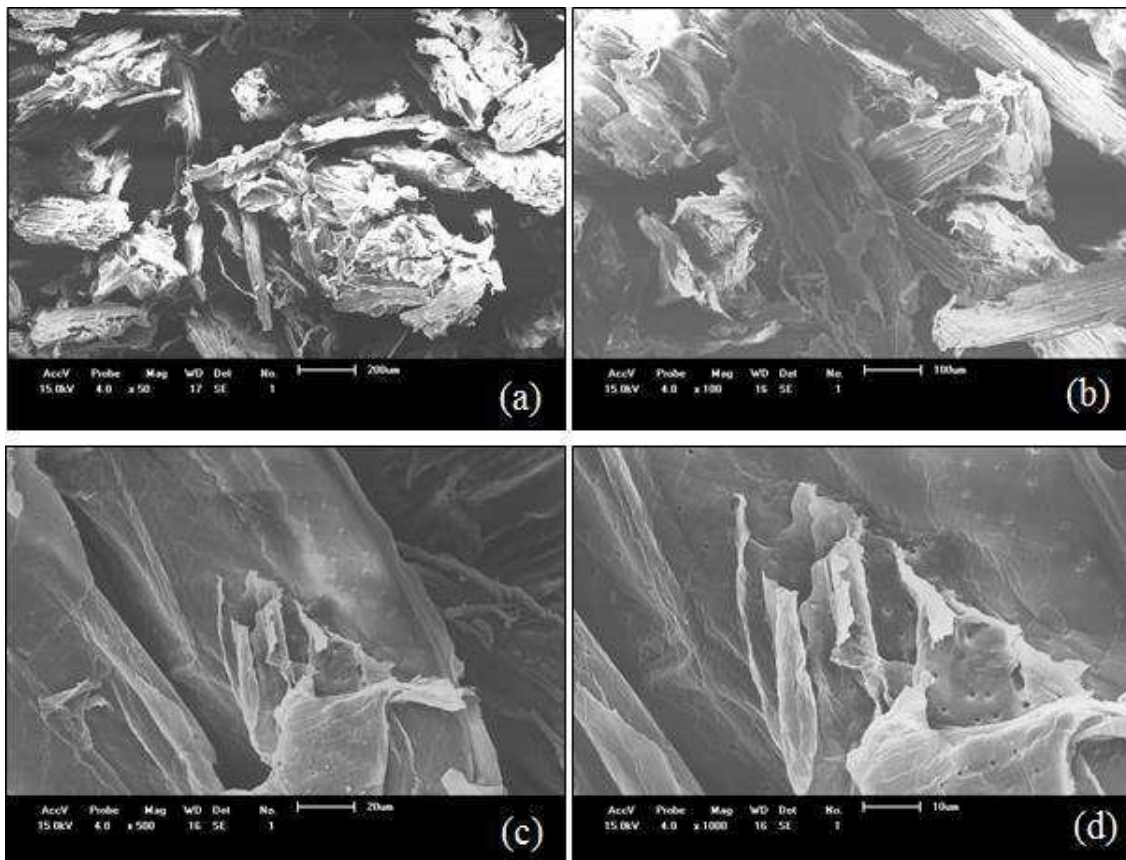
Figura 24 – Micrografias do BPTH com ampliação de (a) 50, (b) 100, (c) 500 e (d) 1000x



Comparando as imagens 23 e 24, observa-se que, após o tratamento hidrotérmico, não houve alterações significativas na morfologia do bagaço, sendo destacado, nas Figuras 24 (c) e (d), a grande diminuição da presença de regiões opacas em sua superfície, o que caracteriza a redução do teor de extrativos, e que permitiu uma melhor visualização dos poros presentes na medula. Essa diminuição no teor de extrativos do BPTH foi confirmada pela análise composicional realizada anteriormente, quando observou-se redução de 61% no teor desse constituinte, com relação a porcentagem presente no BIN. Verifica-se também, a partir das Figuras 24 (a) e (b), uma leve desorganização e diminuição da compactação do material que permite afirmar que houve um pequeno aumento da área superficial, contudo grande parte do material se mantém unida.

A partir da Figura 25 pode-se observar as micrografias do BPTQ com 50, 100, 500 e 1000x de magnificação.

Figura 25 – Micrografias do BPTQ com ampliação de (a) 50, (b) 100, (c) 500 e (d) 1000x

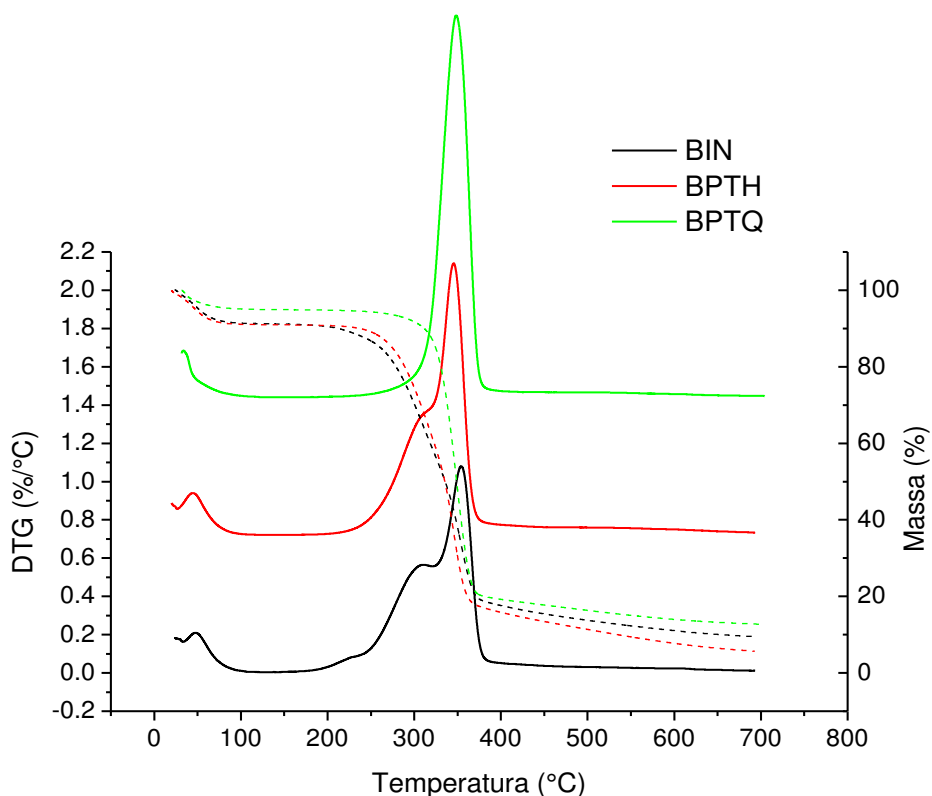


A partir das Figuras 25 (a) e (b) é possível visualizar que, após o pré-tratamento químico, houve uma maior desorganização das fibras do bagaço, caracterizando a abertura e fragmentação da sua estrutura morfológica. Esse mesmo comportamento foi relatado por Nascimento (2011). Nas Figuras 25 (c) e (d) são evidenciadas a presença de tecido medular distorcido, também diagnosticado por Zuñiga (2010). Observa-se ainda que houve um aumento significativo da área superficial, além das fibras se apresentarem de forma mais nítida e acessível, provavelmente pela diminuição dos teores de hemicelulose e lignina, da mesma forma que apresentado por Silva (2009).

5.1.4. Caracterização Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das amostras do bagaço, antes e após o pré-tratamento, pôde ser avaliado a partir da análise termogravimétrica (TG) e de sua derivada (DTG). Na Figura 26, encontram-se as curvas TG/DTG referentes ao BIN, BPTH e BPTQ.

Figura 26 – Curvas TG (---) e DTG (—) do BIN, BPTH e BPTQ, obtidas em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 700 °C



Analisando as curvas, presentes na Figura 26, é possível visualizar que a aplicação do pré-tratamento, principalmente o químico, provocou alterações nos perfis térmicos das amostras. A análise das curvas de DTG permite uma melhor percepção dessas alterações.

Para as três amostras, é possível verificar a presença de picos localizados entre 20 e 145 °C, sendo estes relativos a remoção da umidade presente no bagaço. Nota-se também que, embora a maior perda de massa tenha ocorrido até, aproximadamente, 450°C, uma perda contínua acima desta temperatura, até o final da análise, foi observada, sendo esta relativa a decomposição da fração lignina. Porém, esta perda não produziu nenhum pico nas curvas de DTG.

A curva de DTG para o BIN apresentou três picos acima dos 145 °C, com valores máximos em 224, 308 e 354 °C. O pico a 224 °C está relacionado aos resíduos de extrativos presentes na amostra, enquanto que os picos localizados a 308 e 354 °C representam, respectivamente, as frações hemicelulose e celulose presentes no BIN.

Para o BPTH a curva DTG apresentou dois picos, acima de 145 °C, com os valores máximos em 307 e 346 °C, representando, respectivamente, a presença de hemicelulose e celulose na amostra. A presença desses picos, juntamente com a ausência do pico próximo aos 225 °C, referente aos resíduos de extrativos, corrobora os resultados obtidos na caracterização composicional do material, apresentados na seção 5.1, que indicam que a aplicação do pré-tratamento hidrotérmico causou pouca alteração nas quantidades dos três principais constituintes do bagaço, celulose, hemicelulose e lignina, e proporcionou remoção de grande parte dos extrativos.

A curva DTG para o BPTQ apresentou apenas um pico, acima de 145 °C, com máximo em 348 °C, referente a celulose presente no bagaço. A ausência dos picos referentes a extrativos e a hemicelulose, confirma a remoção de parte desses constituintes, ocorrida devido a aplicação do pré-tratamento químico. Os resultados obtidos a partir das análises termogravimétricas confirmaram o comportamento apresentado na composição das amostras do bagaço, determinada antes e após o pré-tratamento.

A partir das curvas e com o auxílio do Software TA Universal Analysis© foi possível determinar o número de etapas de perda de massa, o intervalo de temperatura em que elas aconteceram e a porcentagem de massa perdida associada a cada uma delas. Os dados obtidos se encontram disponíveis na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados obtidos nas curvas TG/DTG do BIN, BPTH e BPTQ

Amostra	Etapas	Temperaturas (°C)	Atribuições	Perda de massa (%)
BIN	1	23,8 – 119,4	Umidade	8,7
	2	119,4 – 240,5	Resíduos de extrativos	3,5
	3	240,5 – 323,2	Decomposição da hemicelulose	30,5
	4	323,2 – 446,9	Decomposição da celulose	41,8
	5	446,9 – 688,5	Decomposição da lignina	6,0
BPTH	1	20,0 – 143,2	Umidade	9,0
	2	143,2 – 320,5	Decomposição da hemicelulose	29,3
	3	320,5 – 410,5	Decomposição da celulose	46,4
	4	410,5 – 693,4	Decomposição da lignina	9,6
BPTQ	1	31,6 – 120,5	Umidade	5,0
	2	120,5 – 413,5	Decomposição da hemicelulose e da celulose	76,2
	3	413,5 – 991,1	Decomposição da lignina	8,9

Observando a Tabela 5, verifica-se que para o BIN foram identificadas cinco etapas de perda de massa. A primeira etapa, atribuída à umidade presente na amostra, ocorreu no intervalo de temperatura de 23,8 a 119,4 °C, indicando perda de massa de 8,7%. A segunda etapa, ocorrida entre 119,4 e 240,5 °C, representando uma perda de massa de 3,5%, pode ser relacionada a resíduos de extrativos presentes na amostra. A terceira etapa, atribuída à decomposição da hemicelulose, aconteceu entre 240,5 e 323,2 °C, indicando 30,5% de perda de massa. A quarta etapa, relativa à decomposição da celulose, ocorreu no intervalo de temperatura de 323,2 a 446,9 °C, indicando 41,8% de perda de massa. A quinta etapa, observada entre 446,9 e 688,5 °C, relacionada a degradação da lignina, resultou uma perda de massa de 6,0%.

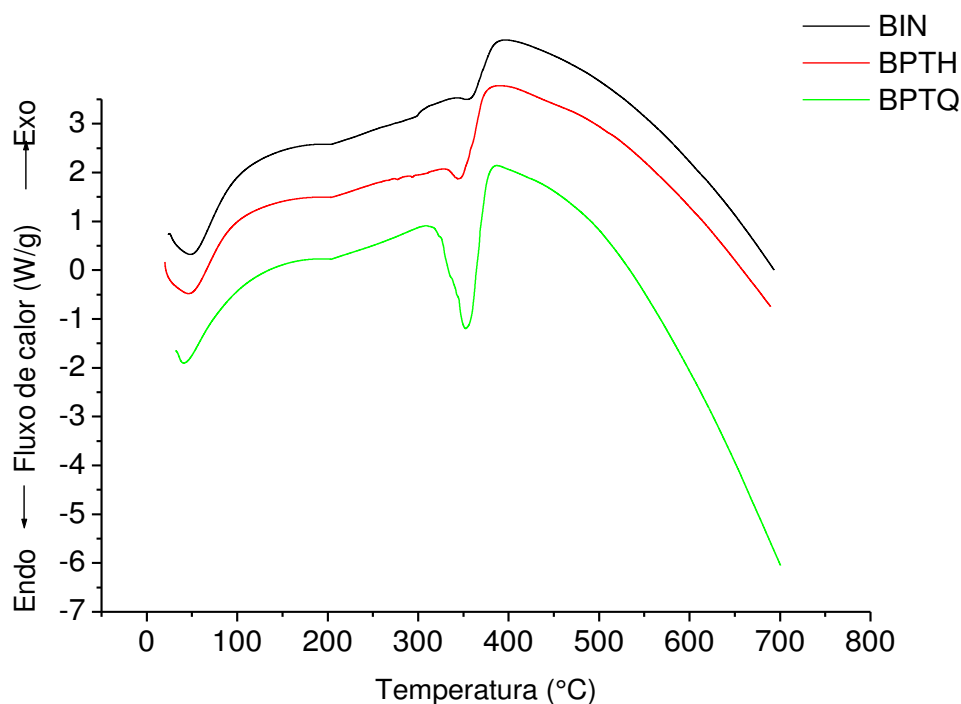
Para o BPTH, foram observadas quatro etapas. Nota-se que a primeira etapa, atribuída à umidade, ocorreu entre 20,0 a 143,2 °C, indicando perda de massa de 9,0%. A segunda etapa, ocorrida entre 143,22 e 320,5 °C, representando uma perda de massa de 29,3%, pode ser relacionada à decomposição da hemicelulose. No intervalo de temperatura e 320,5 a 410,5 °C, ocorreu a terceira etapa, onde verificou-se 46,4% de perda de massa, relativa à decomposição da celulose. A quarta etapa, observada entre 410,5 e 693,4 °C, relacionada a degradação da lignina, resultou uma perda de massa de 9,6%.

O BPTQ apresentou apenas três etapas de perda de massa, sendo possível visualizar que a primeira etapa, atribuída à umidade, ocorreu no intervalo de temperatura de 31,5 a 120,5 °C, indicando perda de massa de 5,0%. A segunda etapa, ocorrida entre 120,5 e 413,5 °C, representando uma perda de massa de 76,2%, pode ser relacionada à decomposição das frações hemicelulose e celulose. A terceira etapa, observada no intervalo entre 413,5 e 991,1 °C, relacionada a degradação da lignina, resultou uma perda de massa de 8,9%.

Através dos dados apresentados, pôde-se verificar que os tratamentos realizados alteraram o perfil térmico do bagaço em relação ao número de etapas observadas nas curvas termogravimétricas. Verificou-se também a redução da temperatura máxima de decomposição para a segunda etapa de perda de massa devido à alteração dos teores de hemicelulose e lignina provocada, principalmente, pelo tratamento químico realizado.

Realizou-se também a análise das amostras por calorimetria exploratória diferencial. As curvas de DSC para o BIN, BPTH e BPTQ se encontram na Figura 27.

Figura 27 – Curvas DSC do BIN, BPTH e BPTQ, obtidas em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 700 °C



Através das curvas de calorimetria exploratória diferencial e com o auxílio do Software TA Universal Analysis®, pôde-se identificar as transições ocorridas nas amostras durante a análise e se as mesmas envolvem absorção ou liberação de energia, ou seja, se elas foram endotérmicas ou exotérmicas. Os dados obtidos se encontram disponíveis na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados obtidos na curva DSC do BIN, BPTH e BPTQ

Amostra	Transições	Temperaturas (°C)	Atribuições
BIN	1	32 - 180	Endotérmica associada à remoção de umidade
	2	321 - 344	Exotérmica associada à decomposição da hemicelulose
	3	344 - 367	Endotérmica associada à decomposição da celulose
	4	367 - 505	Exotérmica associada à decomposição da lignina
BPTH	1	20 – 180	Endotérmica associada à remoção de umidade
	2	313 – 337	Exotérmica associada à decomposição da hemicelulose
	3	337 – 356	Endotérmica associada à decomposição da celulose
	4	356 – 546	Exotérmica associada à decomposição da lignina
BPTQ	1	32 – 171	Endotérmica associada à remoção de umidade
	2	320 – 371	Endotérmica associada à decomposição da hemicelulose e da celulose
	3	371 – 534	Exotérmica associada à decomposição da lignina

A partir dos dados presentes na Tabela 6, observa-se a presença de quatro transições, para o BIN. A primeira transição foi endotérmica, associada à energia necessária para que ocorra remoção da umidade da amostra, com início em 32 °C. A segunda transição, exotérmica, está associada a decomposição térmica da hemicelulose com início em 321 °C. A terceira, endotérmica, referente a decomposição da celulose, ocorreu entre 344 e 367 °C. A quarta transição foi exotérmica, e se refere a decomposição da lignina, que teve início a 367 °C. Não foi possível identificar a transição referente a remoção de extrativos identificada nas curvas TG/DTG, presente na Figura 26.

Os dados relativos ao BPTH permitem visualizar a presença de quatro transições, sendo a primeira endotérmica, associada à remoção da umidade, com início em 20 °C. A segunda transição é exotérmica e está associada a decomposição térmica da hemicelulose, sendo possível observar uma diminuição no pico, quando comparado à curva referente ao BIN, provavelmente pela facilidade na decomposição deste constituinte após a aplicação do pré-tratamento. A terceira transição, foi endotérmica e refere-se à decomposição da celulose, com início em 321 °C, e a quarta, exotérmica, referente a decomposição da lignina, com início a 367 °C.

Para o BPTQ, observa-se a presença de três transições, sendo a primeira endotérmica, associada à remoção da umidade da amostra. A segunda, também endotérmica, associada à decomposição térmica das frações hemicelulose e celulose, com início em 320 °C. A terceira transição, exotérmica, referente a decomposição da lignina, iniciou-se em 371 °C. Quando comparado às outras amostras, nota-se que, não houve a transição referente a decomposição da hemicelulose, uma vez que seu teor foi reduzido no BPTQ, e também que o pico referente a degradação da lignina foi menor, devido à grande remoção deste constituinte por parte do pré-tratamento.

Os eventos de perda de água e decomposição térmica das fibras apresentados nas análises TG/DTG, para as três amostras, estão coerentes com os resultados apresentados na Figura 27 e na Tabela 6, referentes às análises realizadas por DSC.

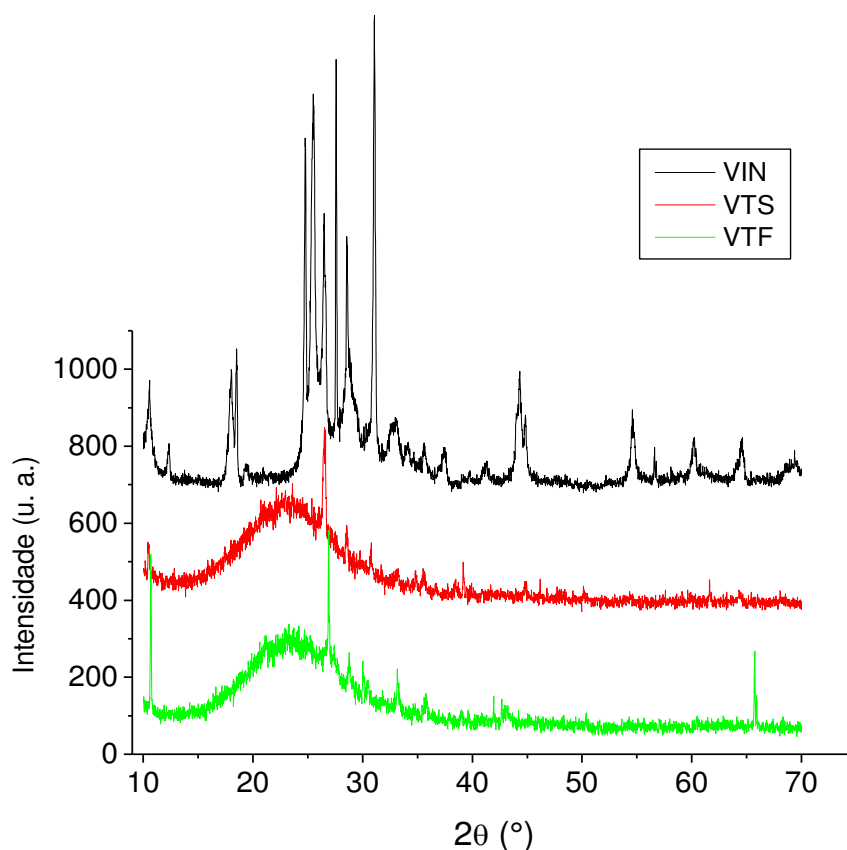
5.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA ARGILA VERMICULITA

Amostras da argila, antes e após o tratamento, foram submetidas a análises de DRX, MEV, TG/DTG, DSC e análise textural, como forma de investigar de forma mais precisa o que ocorre na microestrutura e morfologia do material após a ativação ácida.

5.2.1. Caracterização por Difratoimetria de Raios X (DRX)

Com o objetivo de verificar as fases cristalinas, assim como detectar impurezas, amostras das argilas VIN, VTS e VTF foram analisadas por difratometria de raios X. A Figura 28 apresenta os difratogramas obtidos após a realização da análise de DRX.

Figura 28 – Difratoogramas de raios X da argila vermiculita natural e após o pré-tratamento



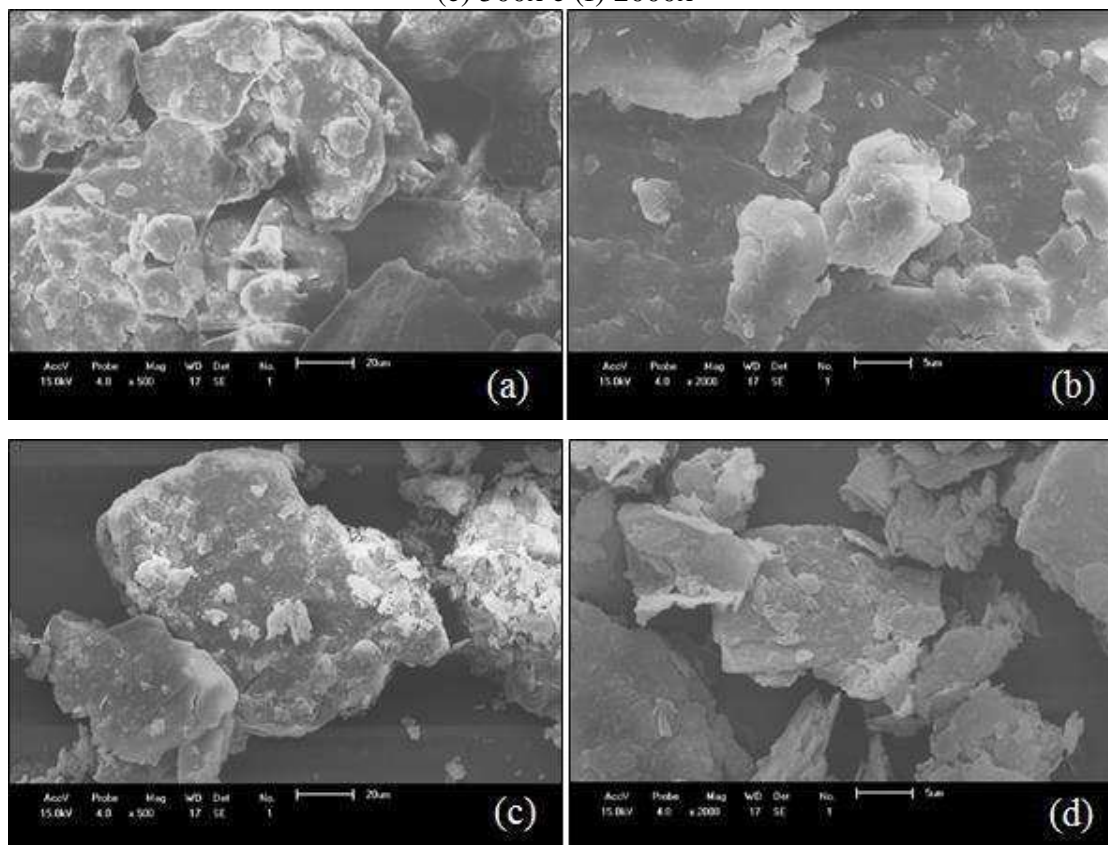
Verificou-se através dos difratogramas, presentes na Figura 28, que a argila natural apresentou maior ordenação cristalográfica. Os picos característicos para vermiculita também foram detectados, sendo esses relacionados aos minerais constituintes da argila. Os picos se encontram a $12,32^\circ$ (ferrato de cálcio), $18,5^\circ$ (ferrisilicita), $24,74^\circ$ (piropo), $31,06^\circ$ (piogenita), além dos picos referentes a coesita ($35,88^\circ$), calcita ($37,44^\circ$), quartzo ($41,26^\circ$ e $64,6^\circ$), faialita ($44,13^\circ$ e $54,56^\circ$) e ferrato de cálcio ($60,22^\circ$ e $69,34^\circ$). Estes resultados também foram encontrados por Silva, A. P. (2010) e Peralta (2009).

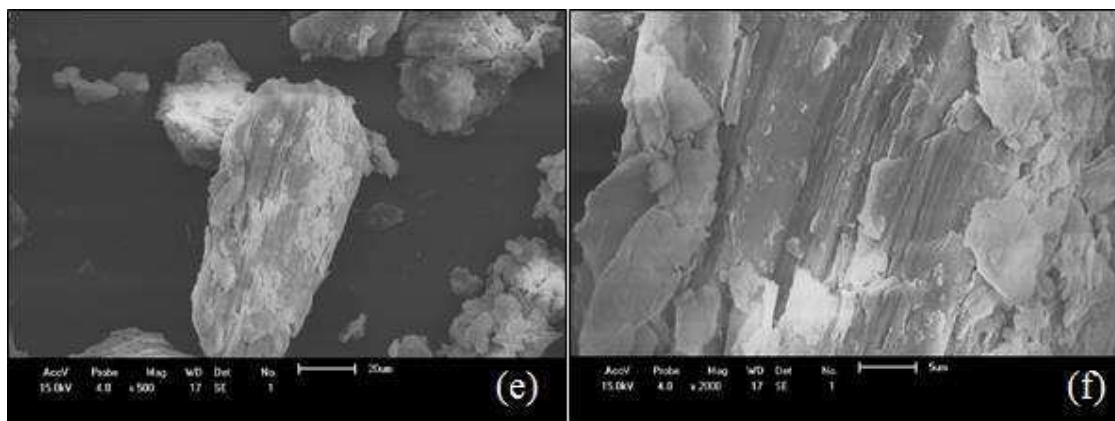
Ao analisar os difratogramas das argilas tratadas, nota-se que houve uma perda significativa da cristalinidade, sendo esse comportamento atribuído a dissolução do alumínio e do ferro estruturais, em meio ácido, levando a destruição parcial ou total da estrutura cristalina da vermiculita. Segundo Alves (2009) e Wanderley (2009), que também estudaram o tratamento ácido da vermiculita, a lixiviação conduz a esfoliação das lamelas e a uma menor organização da estrutura devido a retirada dos metais da estrutura inorgânica e ao desmoronamento das camadas, levando a uma estrutura semelhante à do talco, que é caracterizada por camadas empilhadas sem água ou cátions de intercalação.

5.2.2. Caracterização por Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras antes e após o tratamento ácido foi acompanhada por microscopia eletrônica de varredura, MEV. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 29.

Figura 29 – Micrografias da argila VIN, com ampliação de (a) 500x e (b) 2000x, da argila VTF, com ampliação de (c) 500x e (d) 2000x, e da argila VTS, com ampliação de (e) 500x e (f) 2000x



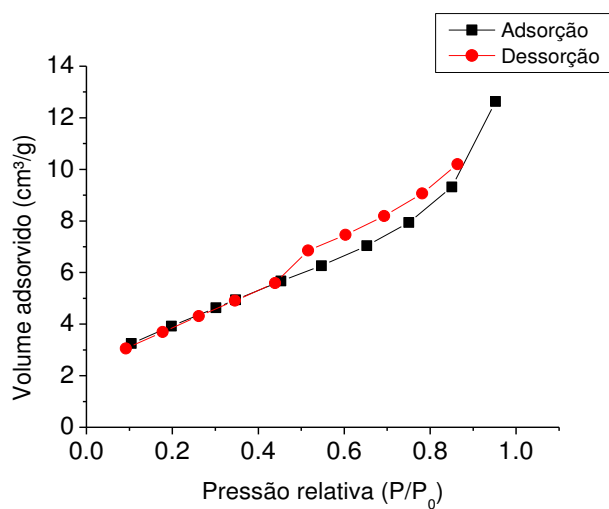


Analisando a Figura 29, observa-se uma estrutura lamelar típica do mineral vermiculita, sendo sugerida uma morfologia em formas de placas, o que possibilita que outras moléculas difundam para o seu interior e incorporem em sua estrutura. Observa-se, também, que as placas de vermiculita apresentam superfícies com elevado grau de alteração ou intemperização e pouca uniformidade mineralógica e algumas vezes a superfície exposta é mais lisa e em outras observa-se frequentemente as placas compondo estruturas semelhantes a agregados. Conforme são observados, mesmo após a lixiviação dos metais do suporte, o empilhamento das lamelas se mantém. O tempo de contato com o ácido induziu a uma leve esfoliação do material caracterizada pela remoção de água do espaço interlamelar. Percebe-se também uma deformação da superfície do sólido provavelmente devido à desidratação. Características equivalentes foram encontradas por Alves (2009), Silva, A. P. (2010), Wanderley (2009), Vieira e Souza (2007) e Vieira (2004).

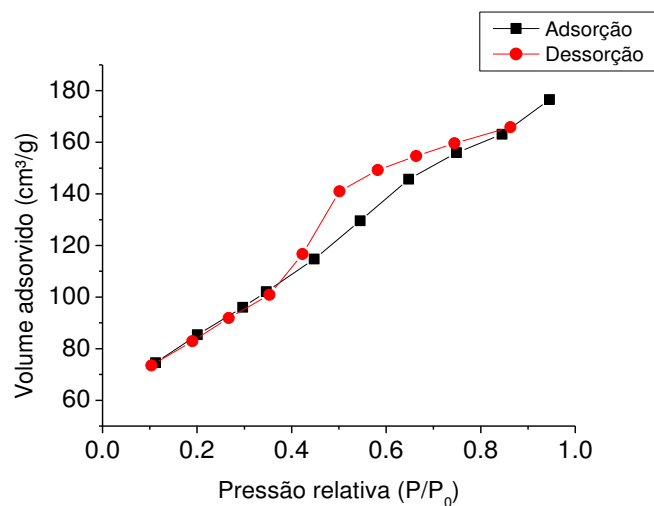
5.2.3. Análise textural

A caracterização textural dos sólidos foi realizada por adsorção e dessorção de N_2 . As isotermas de adsorção e dessorção gasosa permitem determinar propriedades como área superficial, volume de poros, morfologia e tamanho de poro. A área superficial foi calculada pelo método BET e a distribuição do tamanho de poros foi obtida pelo método BJH, um dos mais utilizados e importantes para o estudo da estrutura porosa, podendo fornecer uma descrição mais detalhada das regiões de mesoporos dos sólidos (OLIVEIRA, M., 2012; WANDERLEY, 2009). Na Figura 30, encontram-se as isotermas de adsorção das argilas VIN (a), VTS (b) e VTF (c).

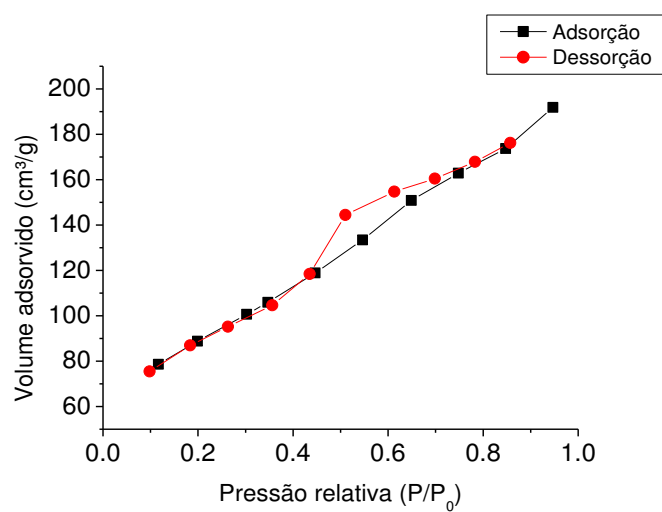
Figura 30 – Isotermas de adsorção de N₂ das argilas VIN (a), VTS (b) e VTF (c)



(a)



(b)



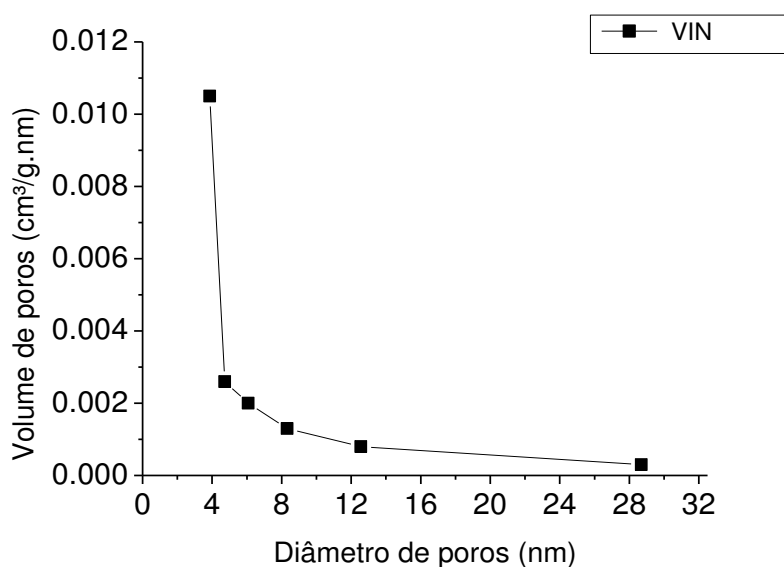
(c)

A Figura 30 permite verificar que, de acordo com a classificação da IUPAC, todas as isotermas obtidas apresentam comportamento característico do tipo IV, típico de materiais mesoporosos. De acordo com Teixeira et al. (2001), a isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. Segundo Hostert (2013) esse fenômeno ocorre devido as pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros, com isso, as curvas de adsorção e dessorção não coincidem.

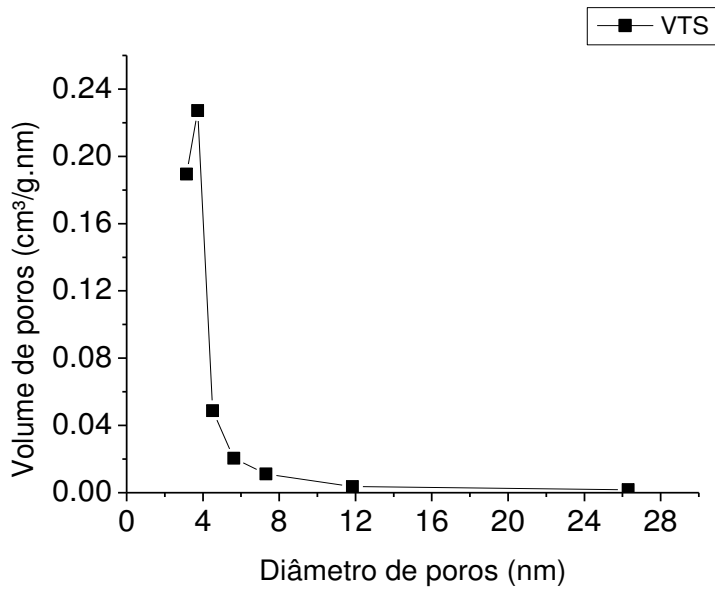
Conforme a classificação da IUPAC, na isoterma da argila VIN, verifica-se a presença de histerese do tipo H3, típica de materiais lamelares que possuem poros do tipo fenda. Para as isotermas das argilas VTS e VTF, verifica-se histerese do tipo H4, característica de materiais com poros tipo fenda com microporosidade, sendo essa alteração na morfologia dos poros associada ao tratamento com ácido. Esse diagnóstico coincide com o abordado por Bertella et al. (2010). Segundo Amgarten (2006), a presença de histereses desses tipos é uma evidência clara de que as argilas não possuem estruturas mesoporosas bem definidas e, portanto, não se aconselha tentar obter a distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir das isotermas.

Na figura 31, encontram-se as curvas de distribuição de poros, obtidas pelo método BJH, das argilas VIN (a), VTS (b) e VTF (c).

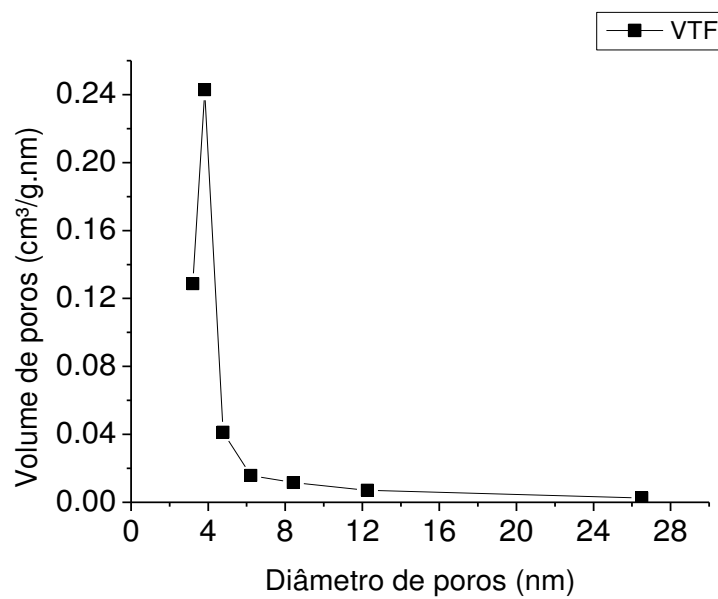
Figura 31 – Distribuição de poros das argilas VIN (a), VTS (b) e VTF (c)



(a)



(b)



(c)

A análise da distribuição de poros, na Figura 31, mostra que a vermiculita, antes e após a ativação ácida, apresenta um maior volume de poros com diâmetro de aproximadamente 4,0 nm, classificando todas as amostras da argila como materiais mesoporosos. Verifica-se também a presença de diâmetros levemente maiores para argila VIN e um maior volume de poros para as argilas VTS e VTF.

Na Tabela 7, encontram-se os resultados obtidos a partir da análise textural da argila natural e tratada, onde S_{BET} , refere-se a área superficial obtida pelo método multiponto de BET, V_p ao volume de poro obtido pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P0 igual a 0,95 e D_{BJH} ao diâmetro de poro obtido pelo método BJH.

Tabela 7 – Propriedades texturais das argilas VIN, VTS e VTF obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e pelo método BJH

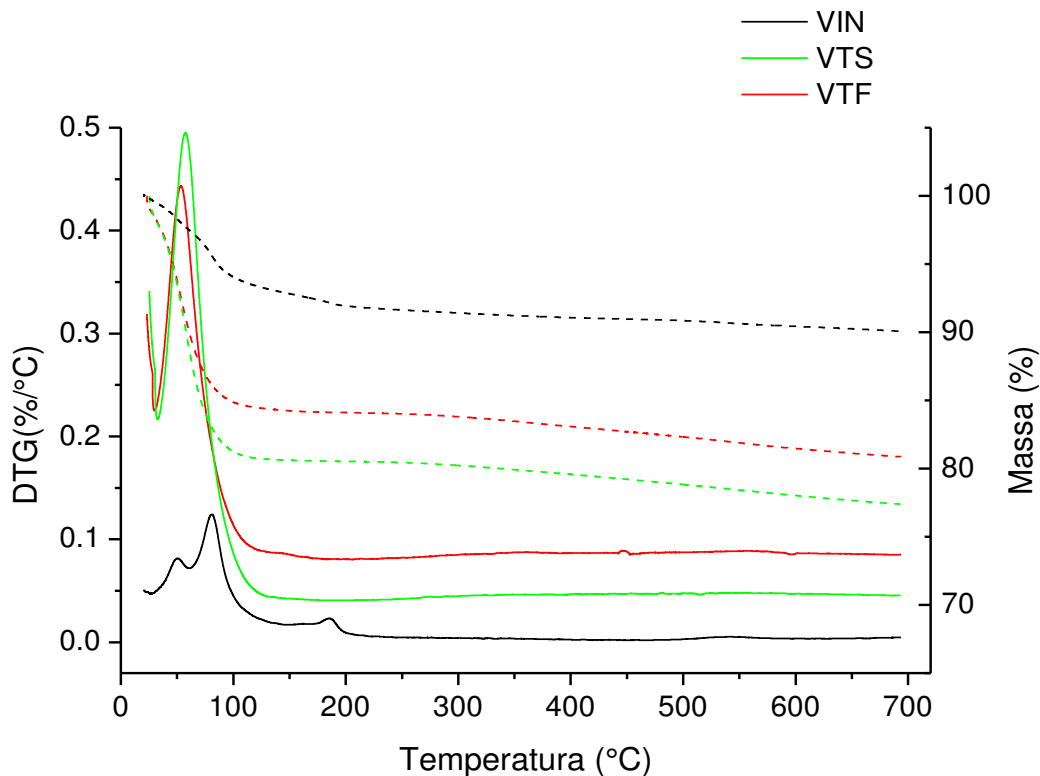
Amostra	S_{BET} (m²/g)	V_p (cm³/g)	D_{BJH} (nm)
VIN	14,69	0,019	3,859
VTS	296,95	0,273	3,725
VTF	306,88	0,297	3,814

A avaliação dos resultados, dispostos na Tabela 7, revelou que a ativação ácida da argila proporcionou o aumento da área superficial e do volume poroso do material, em relação ao inicial, alcançando-se áreas de 296,95 e 306,88 m²/g e volumes de 0,273 e 0,297 cm³/g, para as argilas VTS e VTF, respectivamente. Esse comportamento também foi observado por Chmielarz et al., (2014), que constataram que o aumento desses parâmetros depende das condições aplicadas durante o tratamento com ácido, sendo que, até certo ponto, concentrações, tempos e temperaturas mais elevadas causam uma maior lixiviação dos minerais, e proporcionam o surgimento de área superficial e volume de poros mais elevados que os presentes no material de partida. Os diâmetros médios de poro não apresentaram alteração significativa, onde todos se apresentam com valores próximos a 4,0 nm.

5.2.4. Caracterização Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises termogravimétricas foram realizadas como forma de avaliar a estabilidade térmica da argila natural e após o tratamento ácido. As curvas TG/DTG das argilas VIN, VTS e VTF se encontram na Figura 32.

Figura 32 – Curvas TG (---) e DTG (—) das argilas VIN, VTS e VTF, obtidas em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 700 °C



A partir das curvas termogravimétricas, presentes na Figura 32, é possível verificar que o tratamento com ácido alterou os perfis térmicos das argilas VTS e VTF, quando comparado com a argila VIN. Observa-se que houve uma maior perda de massa para os sólidos ativados, sendo que esse fato pode estar associado ao aumento na quantidade de água adsorvida na superfície da argila, devido ao aumento da área superficial e do volume de poros causado pelo tratamento ácido.

A análise das curvas com o auxílio do Software TA Universal Analysis© possibilitou a determinação do número de etapas de perda de massa, o intervalo de temperatura em que elas aconteceram e a porcentagem de massa perdida associada a cada uma delas, durante a realização da caracterização termogravimétrica. Os dados obtidos se encontram disponíveis na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados obtidos nas curvas TG/DTG das argilas VIN, VTS e VTF

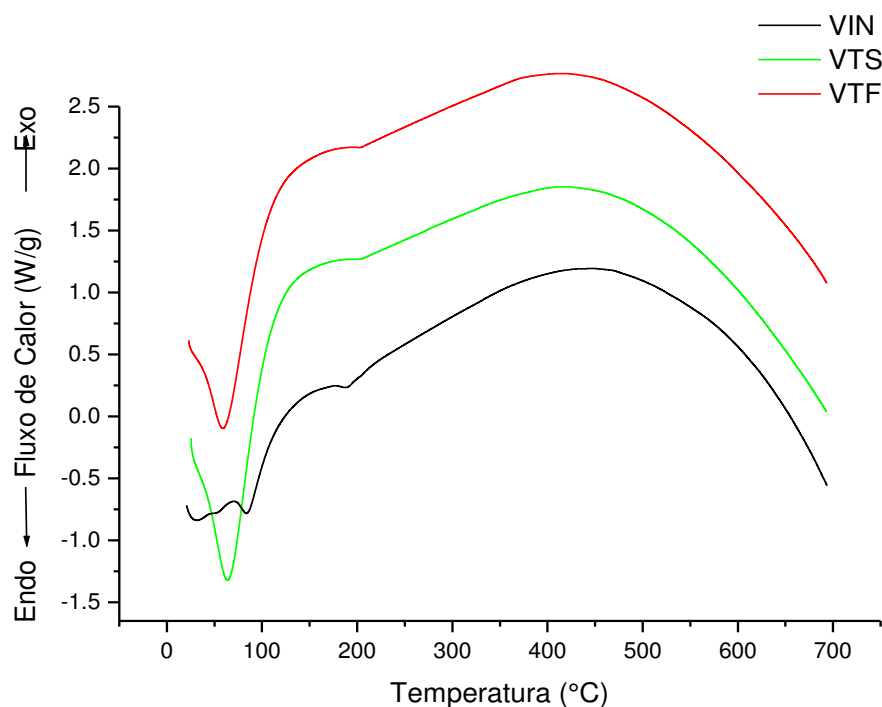
Amostra	Etapas	Temperaturas (°C)	Atribuições	Perda de massa (%)
VIN	1	20,64 – 61,17	Água adsorvida	2,6
	2	61,17 – 145,86	Água adsorvida	4,6
	3	145,86– 259,68	Água de coordenação	1,3
	4	259,68 – 690,45	Hidroxilas	1,5
VTS	1	25,38 – 184,24	Água adsorvida	19,4
	2	184,24 – 692,43	Água de coordenação e hidroxilas	3,1
VTF	1	23,12 – 131,31	Água adsorvida	15,6
	2	131,31 – 690,45	Água de coordenação e hidroxilas	3,5

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) da vermiculita *in natura*, Figura 32, apresentaram quatro etapas de perda de massa. A primeira e segunda etapas, atribuídas à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície através de ligações de hidrogênio, ocorreram nos intervalos de temperatura de 21 a 61 °C e entre 61 e 146 °C, indicando perdas de massa de 2,6 e 4,6%, respectivamente, e que resultou um percentual de 7,2% de remoção de água adsorvida. A terceira etapa, que ocorreu entre 146 e 260 °C, indicou uma perda de 1,3% em massa, e pode ser atribuída às pequenas quantidades de água de coordenação presentes no espaço interlamelar. A quarta etapa, indicou uma perda de massa de 1,5%, associada a perda de hidroxilas, e ocorreu entre 260 e 690 °C. Os dados obtidos encontram-se na Tabela 8.

Para os sólidos ativados, as curvas apresentaram comportamento bastante semelhante, com duas etapas de decomposição. A primeira etapa, indicou que houve perdas de massa de 19,4 e 15,6% acontecendo de 25 a 184 °C e de 23 a 131 °C, para as argilas VTS e VTF, respectivamente. Estas perdas estão relacionadas com a eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas. A segunda perda, que vai até aproximadamente 690 °C, refere-se à água absorvida entre as camadas do argilomineral, que ocorre entre 250-300 °C, e a desidroxilação, entre 450-690 °C. Esperava-se uma diminuição no teor de água, devido à lixiviação ácida, que proporciona a saída da água e dos cátions hidratados no espaço interlamelar, porém, o que se pôde observar, a partir dos dados presentes na Tabela 8, foi que a quantidade de água adsorvida aumenta consideravelmente, sendo esse fato associado ao aumento da área superficial e a formação de poros, causado pela lixiviação ácida.

Realizou-se também a análise das amostras por calorimetria exploratória diferencial. As curvas DSC das argilas VIN, VTS e VTF se encontram na Figura 33.

Figura 33 – Curvas DSC das argilas VIN, VTS e VTF, obtidas em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 700 °C



Através das curvas de calorimetria exploratória diferencial e com o auxílio do Software TA Universal Analysis© pôde-se identificar as transições ocorridas nas amostras durante a análise e se as mesmas foram endotérmicas ou exotérmicas. Os dados obtidos se encontram disponíveis na Tabela 9.

Para a argila VIN observa-se a presença de quatro transições, sendo a primeira e segunda endotérmicas, associada à remoção da água adsorvida fisicamente a superfície da amostra, ocorrendo entre em 21,5 e 71,09 °C e 71,09 e 92,27 °C, respectivamente. A terceira transição, também endotérmica, está associada a vaporização de pequenas quantidades de água de coordenação presentes no espaço interlamelar da argila, ocorrendo entre 176,30 e 214,02 °C. A quarta transição, foi exotérmica e pode ser relacionada à decomposição das hidroxilas, com início em 214,02 °C.

Verifica-se um comportamento semelhante para as duas argilas tratadas com ácido, VTS e VTF, sendo observada a presença de três transições. A primeira transição, endotérmica, é relativa à remoção da água fisicamente adsorvida a superfície dos minerais lixiviados. A segunda transição, também endotérmica, está associada às pequenas quantidades de água de coordenação presentes no espaço interlamelar das argilas, ocorrendo entre 179,29 e 245,80 °C, para argila VTS, e 176,81 e 246,43 °C, para argila VTF. A terceira transição, foi exotérmica e refere-se à decomposição das hidroxilas, com início em 245,80 e 246,43 °C, para as argilas VTS e VTF, respectivamente.

Tabela 9 – Dados obtidos nas curvas DSC das argilas VIN, VTS e VTF

Amostra	Transições	Temperaturas (°C)	Atribuições
VIN	1	21,5 – 71,09	Endotérmica associada à remoção de água adsorvida
	2	71,09 – 92,27	Endotérmica associada à remoção de água adsorvida
	3	176,30 – 214,02	Endotérmica associada à remoção de água de coordenação
	4	214,02 – 573,33	Exotérmica associada à decomposição de hidroxilas
VTS	1	25,38 – 179,29	Endotérmica associada à remoção de água adsorvida
	2	179,29 – 245,80	Endotérmica associada à remoção de água de coordenação
	3	245,80 – 558,47	Exotérmica associada à decomposição de hidroxilas
VTF	1	23,27 – 176,81	Endotérmica associada à remoção de água adsorvida
	2	176,81 – 246,43	Endotérmica associada à remoção de água de coordenação
	3	246,43 – 542,93	Exotérmica associada à decomposição de hidroxilas

Os resultados obtidos nas análises de DSC para as argilas VIN, VTS e VTF, são condizentes com os observados nas análises termogravimétricas (TG/DTG), confirmando-se as etapas de remoção de água fisicamente adsorvida na superfície do argilomineral e também presente nos espaços interlamelares, além das transições referentes a remoção de hidroxilas.

Verificou-se também que o tratamento ácido proporcionou alteração nas curvas de DSC dos materiais acidificados, com relação a argila VIN, sendo verificado o aumento na intensidade dos picos endotérmicos relativos a remoção de água adsorvida. Esse fato pode ser associado ao aumento da área superficial e a formação de poros causado pela ação dos ácidos utilizados durante o tratamento da argila. As soluções ácidas agem sobre a argila proporcionando uma substituição inicial de cátions interlamelares por H^+ , seguida pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e subsequente lixiviação dos cátions estruturais. Essas alterações na estrutura, provavelmente, facilitaram a adsorção de água na superfície da argila durante o tratamento, provocando a alteração na intensidade dos picos observados nas curvas DSC das argilas VTS e VTF, quando comparado com os resultados obtidos para a argila VIN.

5.3. TESTES CATALÍTICOS

Após a caracterização dos materiais foram realizados testes catalíticos como forma de avaliar a aplicabilidade da vermiculita como catalisador na reação de hidrólise dos polissacarídeos presentes na estrutura do bagaço.

5.3.1. Hidrólise da celulose

Inicialmente, foram realizados testes com a celulose microcristalina pura e utilizando a argila VIN como catalisador das reações de hidrólise. Os resultados referentes a quantidade de glicose obtidos após a análise do produto líquido, em HPLC, e também os rendimentos médios em glicose, para todos os experimentos, se encontram dispostos na Tabela 10.

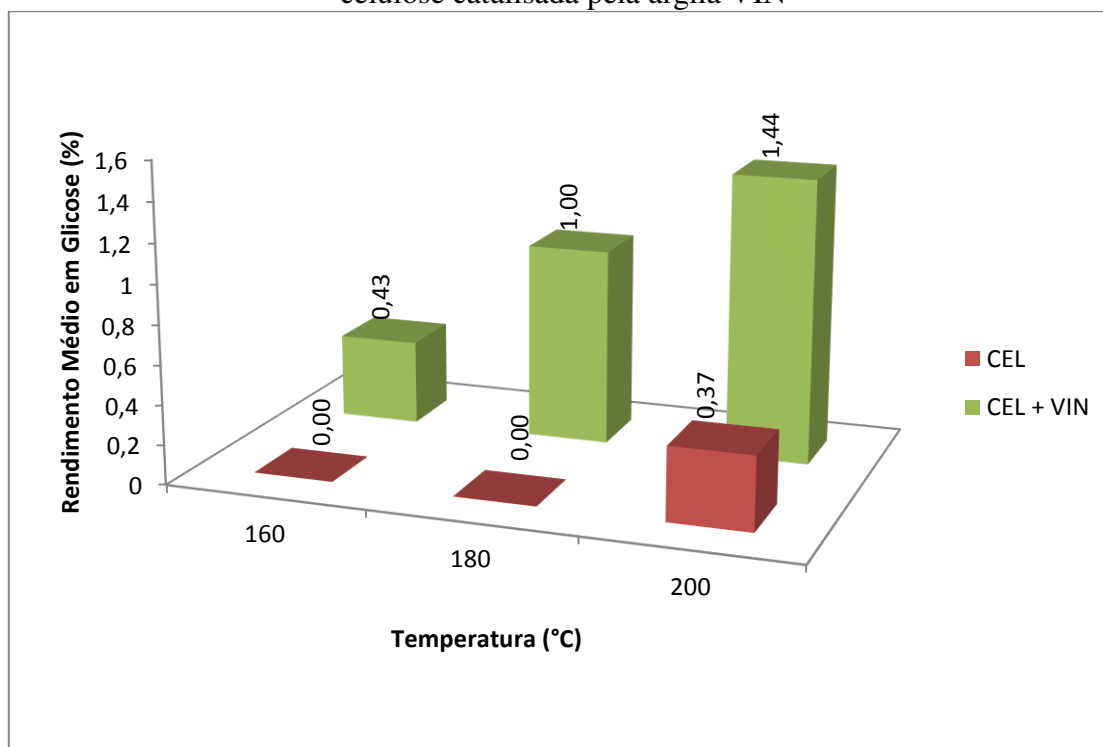
Levando em consideração as condições aplicadas e a estequiometria na reação de degradação da celulose, para um rendimento de 100%, a concentração teórica de glicose que poderia ser obtida é de 59,94 g/L.

Tabela 10 – Concentrações (g/L) e rendimentos (%) médios em glicose obtidos na hidrólise da celulose na presença da argila VIN

Amostra	Temperatura (°C)	Glicose (g/L)	Rendimento (%)
CEL	160	0,0000	0,0000
CEL	180	0,2037	0,3705
CEL	200	0,5509	1,0017
CEL + VIN	160	0,0007	0,0013
CEL + VIN	180	0,2371	0,4311
CEL + VIN	200	0,7932	1,4422

Na Figura 34 estão dispostos os rendimentos em glicose obtidos quando as reações de hidrólise da celulose microcristalina foram conduzidas, na presença e na ausência da argila VIN, nas temperaturas de 160, 180 e 200 °C, por um período de 2 horas.

Figura 34 – Rendimentos médios em glicose (%), obtidos durante a hidrólise da celulose catalisada pela argila VIN



Ao avaliar a Figura 34 e os resultados presentes na Tabela 10, observa-se que a temperatura influencia diretamente a degradação da celulose. É possível visualizar também que na reação em branco apenas traços de glicose foram detectados, sendo relatado por Komanoya et al. (2011) que essa produção pode ser proporcionada pelas condições de operação, que auxiliam a quebra da macromolécula pelos íons H_3O^+ e OH^- e pelo ataque direto das moléculas de água. A geração de outros produtos foi insignificante, sendo detectados apenas traços de furfural e HMF. A presença da argila VIN no meio reacional, mesmo produzindo baixos rendimentos, sendo o máximo de 1,44 %, proporcionou a geração de produtos, com isso, nas condições em estudo, o material apresentou atividade catalítica.

Como ficou comprovada a participação da argila VIN na hidrólise da celulose, novos testes foram realizados aplicando uma maior quantidade de catalisador em relação a massa de substrato e variando-se o tempo de reação, objetivando avaliar a influência dessas variáveis no processo. Devido aos baixos rendimentos alcançados, utilizou-se as argilas VTS e VTF como forma de avaliar se o tratamento ácido possibilitaria melhores condições para reação e um incremento na obtenção de glicose.

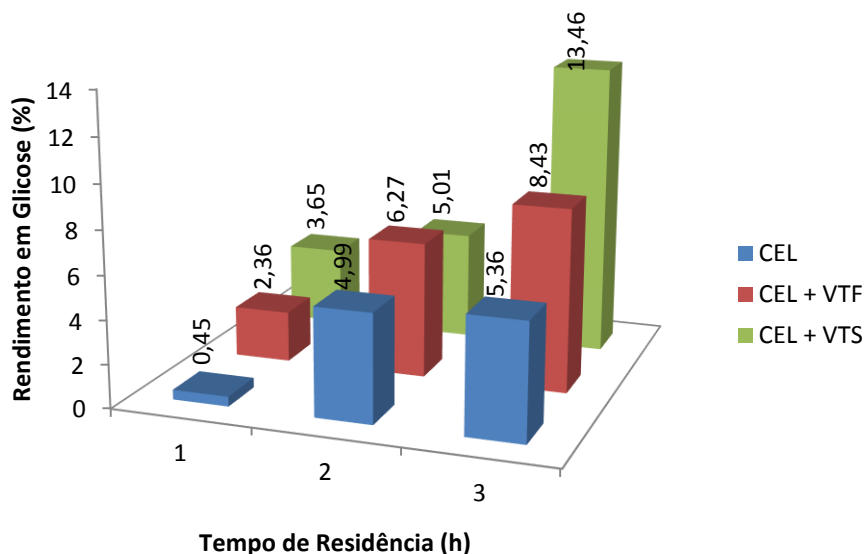
Os resultados obtidos em concentração de glicose (g/L) e os rendimentos calculados a partir desses dados, se encontram dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Concentrações (g/L) e rendimentos (%) médios em glicose obtidos na hidrólise da celulose na presença das argilas VTS e VTF

Amostra	Tempo (h)	Glicose (g/L)	Rendimento (%)
CEL	1	0,063	0,454
CEL	2	0,692	4,991
CEL	3	0,744	5,363
CEL + VTF	1	0,327	2,358
CEL + VTF	2	0,869	6,267
CEL + VTF	3	1,170	8,433
CEL + VTS	1	0,506	3,646
CEL + VTS	2	0,695	5,008
CEL + VTS	3	1,867	13,459

Teoricamente, a máxima concentração de glicose que se pode obter a partir da decomposição da celulose, nas condições de reação aplicadas, é de 13,73 g/L. Os rendimentos em glicose alcançados após a realização dos testes se encontram na Figura 35.

Figura 35 – Rendimentos médios em glicose (%), obtidos durante a hidrólise da celulose na presença das argilas VTS e VTF



Ao observar a Figura 35, conforme os dados presentes na Tabela 11 e comparando-se com a Figura 34, nota-se que na presença das argilas VTS e VTF os rendimentos alcançados foram maiores do que quando se utilizou a argila VIN. Uma razão para esse fato foi proposta por Tong e et al. (2013) que ao avaliar a atividade de catalisadores sólidos na hidrólise da celulose perceberam que a montmorilonita tratada com os ácidos fosfórico (H_3PO_4), p-toluenosulfônico (PTSA) e sulfúrico (H_2SO_4) apresentaram maior atividade catalítica que o material sem o tratamento. Foi afirmado que os sítios ácidos de Brønsted presentes nos espaços interlamelares da montmorilonita se apresentaram mais livremente disponíveis para a hidrólise da celulose e que os íons adsorvidos em sua superfície, durante o tratamento ácido, têm papel importante na produção de glicose. Xu et al. (2013), utilizando a zeólita H-USY como catalisador, constataram que o material tratado, também produziu maiores quantidades de glicose. Foi relatado que o tratamento do material introduz uma maior quantidade de meso/macroporos e aumenta a sua acidez, fatores que facilitam a reação de hidrólise.

Observa-se também que, nas condições em estudo, o aumento do tempo de reação proporciona uma maior degradação da celulose gerando assim melhores rendimentos em glicose. Em estudos realizados por Xu et al. (2013) e Tong et al. (2013) ficou comprovado que o aumento do tempo de reação, para temperaturas entre 180 e 200 °C, permite que as reações aconteçam de forma mais eficiente, gerando mais glicose, até o ponto que essa produção se torna constante e posteriormente apresenta declínio devido a formação de subprodutos.

Nota-se, também, que os resultados obtidos para temperatura de 200 °C e tempo de 2 horas, foram maiores que os alcançados anteriormente, Figura 34. Contudo deve-se levar em consideração que as massas de catalisador e substrato utilizadas agora foram menores e que a razão entre elas foi de 2:1, ou seja, uma maior quantidade de íons e sítios ácidos se encontrava disponível para reações, facilitando a degradação da estrutura cristalina da celulose. Nessas condições foram alcançados $8,43 \pm 0,43$ e $13,46 \pm 1,53\%$ de rendimento em glicose, quando utilizou-se as argilas VTF e VTS, respectivamente. Avaliando a influência dessa razão mássica, Amarasekara e Owereh (2010) conseguiram alcançar um rendimento de 27,0% em glicose, quando se utilizou maiores quantidades de catalisadores de sílica para hidrólise da celulose. Cheng et al. (2011) também relataram o mesmo comportamento utilizando o dobro da massa do catalisador heteropoliácido micelar $C_{16}H_{2}PW$, tendo conseguido elevar o rendimento em glicose de 33,1 para 45,7%.

Quanto a formação de subprodutos, para as reações catalisadas por um tempo de 3 horas, foi possível detectar pequenas quantidades de HMF presentes no produto líquido, sendo o valor máximo de 0,29 g/ L. Conforme discutido anteriormente, uma possível razão para essa formação é que um maior tempo de exposição pode permitir o acontecimento de reações secundárias que irão produzir produtos indesejáveis.

5.3.2. Hidrólise do Bagaço de Cana *In Natura*

Como forma de avaliar a performance da argila vermiculita como catalisador na hidrólise do bagaço de cana, foram realizados testes na presença do argilomineral. O objetivo é comprovar a sua participação nas reações, além de avaliar a influência da temperatura e da massa de substrato no processo. Devido à baixa taxa de conversão apresentada pela argila VIN, na hidrólise da celulose, também foram realizados experimentos com a argila VTS.

As concentrações em glicose e xilose e os rendimentos, para os dois açúcares, se encontram na Tabela 12.

Tabela 12 – Concentrações (g/L) e rendimentos (%) médios em glicose e xilose obtidos na hidrólise do BIN na presença das argilas VIN e VTS

Amostra	Temperatura (°C)	Massa de bagaço (g)	Glicose (g/L)	Rendimento em glicose (%)	Xilose (g/L)	Rendimento em xilose (%)
BIN + VIN	170	0,25	0,209	4,141	0,354	7,311
BIN + VIN	170	0,75	0,158	1,039	0,288	1,985
BIN + VIN	190	0,25	0,301	5,940	0,449	9,290
BIN + VIN	190	0,75	0,387	2,548	0,384	2,645
BIN + VTS	170	0,25	0,782	15,465	0,651	13,463
BIN + VTS	170	0,75	0,550	3,621	0,443	3,051
BIN + VTS	190	0,25	1,221	24,124	1,664	34,416
BIN + VTS	190	0,75	0,771	5,082	0,790	5,444

A partir da estequiometria da reação de degradação das frações celulose e hemicelulose, sabe-se que 1,0 g de celulose pode produzir 1,1 g de glicose e que 1,0 g de hemicelulose pode gerar 1,12 g de xilose. Com isso, foi possível calcular as concentrações teóricas para cada um dos açúcares, admitindo um rendimento de 100%. Os resultados mostram que é possível alcançar 5,009 e 15,027 g/L de glicose e 4,766 e 14,297 g/L de xilose, quando se utiliza 0,25 e 0,75 g de bagaço, respectivamente. Os rendimentos em glicose e xilose obtidos após os experimentos encontram-se nas Figuras 36 e 37, respectivamente.

Figura 36 – Rendimentos médios em glicose, obtidos durante os testes catalíticos de hidrólise do BIN na presença das argilas VIN ou VTS

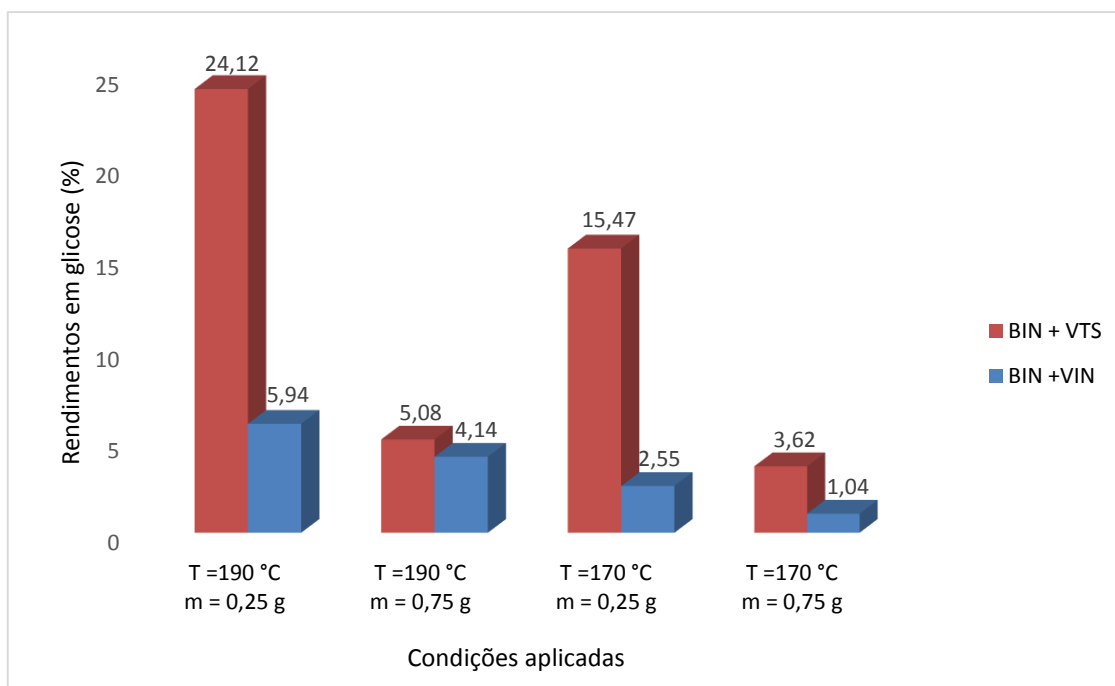
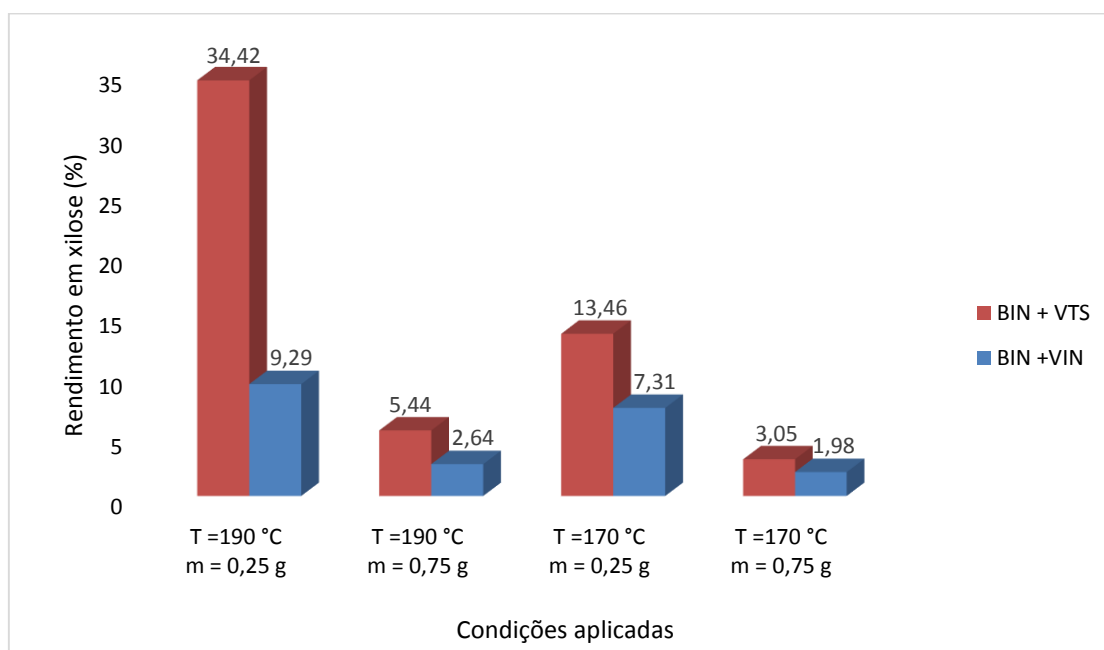


Figura 37 – Rendimentos médios em xilose, obtidos durante os testes catalíticos de hidrólise do BIN na presença das argilas VIN ou VTS



Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, e as Figuras 36 e 37, podemos observar que a argila VTS proporcionou uma melhor produção de glicose e xilose que a argila VIN, sendo alcançados 24,12 e 34,42% de rendimento, em glicose e xilose, respectivamente. Além da justificativa apresentada por Tong et al. (2013), discutida anteriormente para hidrólise da celulose, essa maior atividade do catalisador sólido tratado com ácido também foi reportada por Zhou et al. (2013) que afirmaram que o tratamento da zeólita H-USY com ácido oxálico criou mesoporos/macroporos e esses desempenharam um papel importante na elevação do rendimento em xilose, na hidrólise da hemicelulose presente em materiais lignocelulósicos, pois essa criação não só melhorou a acessibilidade dos sítios ácidos, mas também facilitou a difusão do produto para fora do catalisador e, assim, impediu a sua posterior conversão em subprodutos.

É possível notar também, a partir das Figuras 36 e 37, que os resultados apresentaram tendências semelhantes, para as duas argilas, e que os melhores rendimentos, tanto para glicose como para xilose, foram alcançados com a aplicação de maior temperatura e menor massa de bagaço. Com relação a influência da massa de substrato no meio, Zhou et al. (2013) investigaram a quantidade de hemicelulose no meio reacional e puderam concluir que o rendimento em xilose diminuiu à medida que o teor de substrato na mistura aumentou. A razão proposta para esse comportamento foi a de que quantidades maiores da hemicelulose, também aumentam a formação de açúcares, que podem sofrer reações secundárias e formar produtos indesejados. Outro fator a ser considerado é que como a massa de catalisador foi mantida constante, para uma menor massa de bagaço, uma maior quantidade de íons e sítios ácidos se encontram disponíveis, e com isso, as reações são facilitadas.

Sobre a influência da temperatura, como a decomposição da estrutura cristalina da celulose, para baixos tempos de residência, ocorre em condições acima de 180 °C, a aplicação de condições mais severas pode produzir melhores rendimentos em glicose, contudo há de se levar em consideração que a obtenção de xilose pode ser reduzida devido a sua possível degradação.

Levando em consideração os resultados obtidos por análise do produto líquido, em HPLC, quanto a presença de subprodutos, apenas traços foram detectados.

Após o tratamento da vermiculita utilizando ácido fosfórico 4 M, foram realizados ensaios da hidrólise do BIN na presença das argilas VTS e VTF, visando comparar qual amostra de vermiculita ativada apresentaria maior atividade, produzindo uma quantidade mais elevada de açúcares. A massa de substrato foi mantida na proporção 1:1, com relação a massa de catalisador, como forma de avaliar se o comportamento apresentado anteriormente, para quantidade de bagaço no meio reacional, se confirmaria. Novamente variou-se a temperatura, sendo aplicadas as condições de 160, 180 e 200 °C. Os resultados referentes a concentração de glicose e xilose e os respectivos rendimentos obtidos se encontram apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Concentrações (g/L) e rendimentos (%) médios em glicose e xilose obtidos na hidrólise do BIN na presença das argilas VTS e VTF

Amostra	Temperatura (°C)	Glicose (g/L)	Rendimento em glicose (%)	Xilose (g/L)	Rendimento em xilose (%)
BIN	160	0,132	1,303	0,420	4,345
BIN	180	0,168	1,659	0,994	10,283
BIN	200	0,455	4,493	1,111	11,492
BIN + VTF	160	0,409	4,042	0,445	4,599
BIN + VTF	180	0,725	7,160	1,966	19,379
BIN + VTF	200	1,135	11,214	2,354	24,338
BIN + VTS	160	0,482	4,767	0,423	4,377
BIN + VTS	180	0,517	5,110	1,079	11,172
BIN + VTS	200	0,802	7,924	2,310	23,887

Como apresentado anteriormente, pela razão estequiométrica, para uma massa de 0,75 g de BIN e volume de 30,0 mL, as concentrações máximas teóricas para glicose e xilose que podem-se obter a partir da reação de hidrólise são 10,018 e 9,532 g/L, respectivamente.

Nas Figuras 38 e 39 foram disponibilizados os rendimentos em glicose e xilose obtidos após a realização dos testes.

Figura 38 – Rendimentos médios em glicose, obtidos durante os testes catalíticos na hidrólise do BIN na presença das argilas VTS e VTF

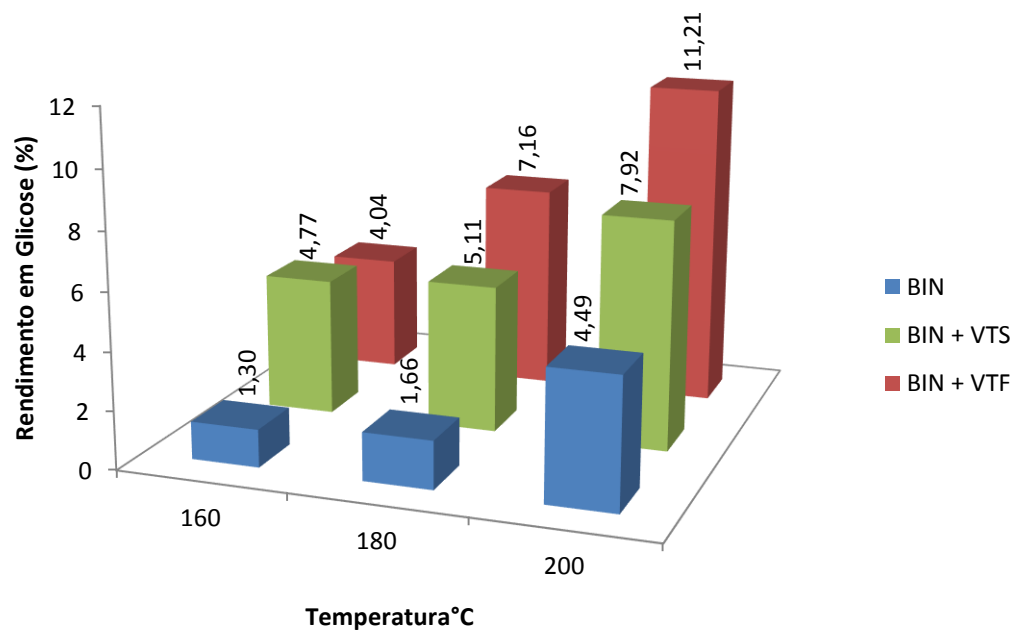
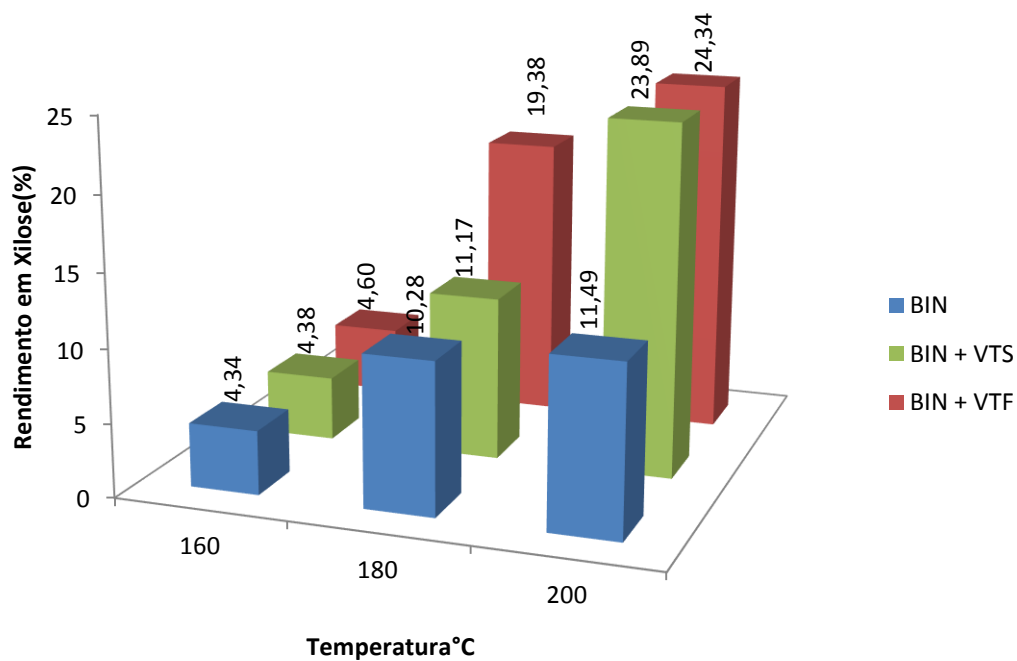


Figura 39 – Rendimentos médios em xilose, obtidos durante os testes catalíticos na hidrólise do BIN na presença das argilas VTS e VTF



Avaliando os resultados apresentados, na Tabela 13, e a partir da visualização das Figuras 38 e 39, verifica-se que a presença da argila ativada proporcionou melhores resultados, que quando a reação ocorreu em sua ausência, sendo alcançados rendimentos em glicose e em xilose de, respectivamente, $11,21 \pm 0,47$ e $24,38 \pm 0,40\%$, para argila VTF, e $7,92 \pm 0,38$ e $23,88 \pm 1,43\%$ para argila VTS. Entretanto, os rendimentos alcançados foram inferiores aos obtidos quando a massa de catalisador foi maior que a do bagaço. Esse comportamento confirma as suposições apresentadas anteriormente, sobre a influência dessa variável na reação de hidrólise da celulose e hemicelulose em meio aquoso, ficando comprovado que, nas condições de processo estudadas, uma massa maior de substrato, em relação a massa de catalisador, pode gerar rendimentos inferiores em glicose e xilose.

De acordo com o as Figuras 38 e 39, é possível constatar, também, que a aplicação de maiores temperaturas, para as condições de processo em estudo, gerou melhores rendimentos, sendo essa tendência condizente com os resultados apresentados anteriormente, mostrando que, até certo limite, maiores temperaturas podem reduzir a energia de ativação necessária para que a reação de hidrólise ocorra, e que a maior área superficial e volume de poros proporcionados pela lixiviação ácida, além da maior quantidade de íons e sítios ácidos disponíveis, em decorrência da presença de uma maior massa de catalisador com relação a massa de substrato, apresentam uma influência positiva no desenvolvimento das reações.

Nessa etapa pôde-se constatar que a formação de produtos indesejáveis foi mais elevada, sendo observadas concentrações de até 2,0 g/L de ácido acético e 1,4 g/L de furfural quando utilizou-se a argila tratada com ácido fosfórico para temperatura de 200 °C. Essa maior formação de subprodutos pode ser explicada pelo alto teor de hemicelulose presente no BIN, pela alta temperatura aplicada no processo e pela ação dos íons depositados na superfície da argila durante o pré-tratamento, que segundo Chen et al. (2011) interage com os grupos -OH presentes nas macromoléculas e conduzem a destruição das ligações de hidrogênio, facilitando a degradação e desidratação da hemicelulose.

5.3.3. Hidrólise do Bagaço Pré-Tratado pelos Métodos Hidrotérmico e Químico

Como os resultados obtidos anteriormente se mostraram próximos, não se pôde indicar qual argila pode gerar melhores quantidades de glicose e xilose, todavia, nas condições aplicadas, houve uma leve diferença a favor da argila tratada com ácido fosfórico, por isso, outros testes foram realizados, usando como substrato o BPTH e o BPTQ com o objetivo de alcançar maiores rendimentos para os açúcares.

Com o intuito de analisar a influência da variável Tempo durante o processo, testes foram conduzidos a 200 °C, por períodos de 1, 2 e 3 horas. Utilizou-se como catalisadores as argilas VTS e VTF. Na Tabela 14 se encontram os resultados obtidos após a aplicação das reações, sendo expressos em concentração (g/L) e rendimentos (%) em glicose e xilose.

Tabela 14 – Concentrações (g/L) e rendimentos (%) médios em glicose e xilose obtidos na hidrólise do BPTH e do BPTQ na presença das argilas VTS e VTF

Amostra	Tempo (h)	Glicose (g/L)	Rendimento em glicose (%)	Xilose (g/L)	Rendimento em xilose (%)
BPTH + VTF	1	1,084	19,511	4,383	80,258
BPTH + VTF	2	2,112	38,024	2,282	41,787
BPTH + VTF	3	0,668	12,022	2,256	34,044
BPTH + VTS	1	1,190	21,428	4,101	75,096
BPTH + VTS	2	1,351	24,326	3,479	63,706
BPTH + VTS	3	1,015	18,267	1,314	24,052
BPTQ + VTF	1	0,845	9,232	0,537	19,732
BPTQ + VTF	2	0,731	7,989	0,922	33,891
BPTQ + VTF	3	0,890	8,529	1,230	45,204
BPTQ + VTS	1	0,481	5,207	1,256	46,179
BPTQ + VTS	2	0,573	6,258	1,175	43,203
BPTQ + VTS	3	0,989	10,803	0,734	26,981

Nas Figuras 40 e 41 encontram-se os rendimentos em glicose e xilose alcançados durante os testes catalíticos.

Figura 40 – Rendimentos médios em glicose, obtidos durante os testes catalíticos na hidrólise do BPTH e do BPTQ na presença das argilas VTS e VTF

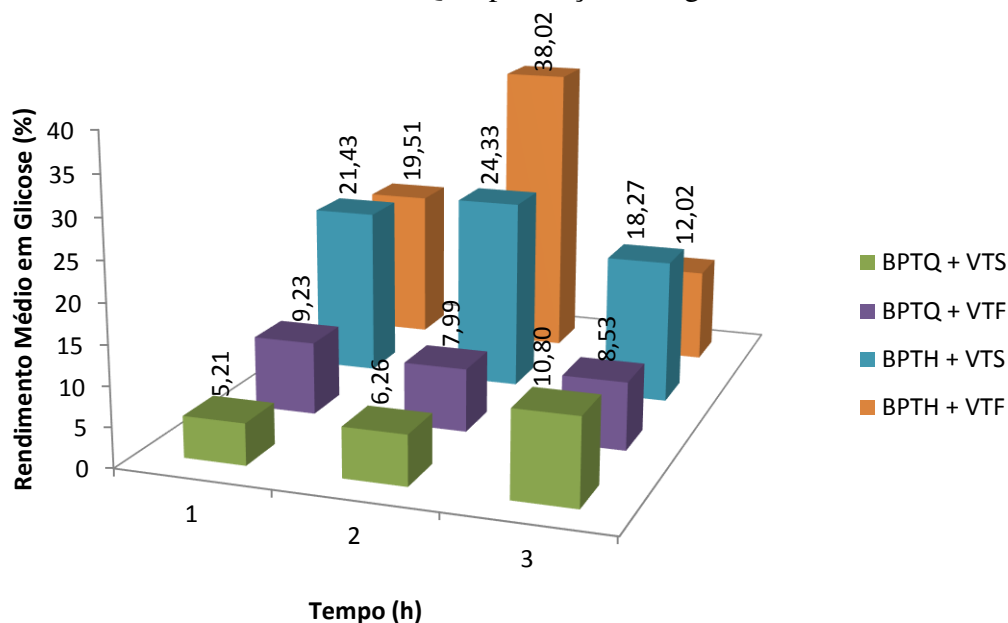
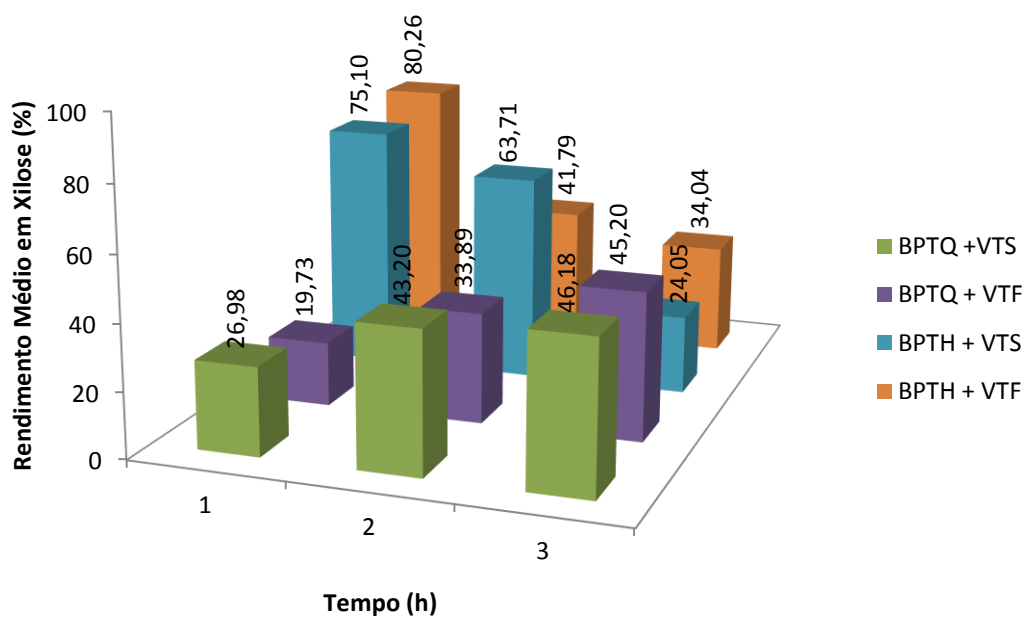


Figura 41 – Rendimentos médios em xilose, obtidos durante os testes catalíticos na hidrólise do BPTH e do BPTQ na presença das argilas VTS e VTF



As concentrações teóricas em glicose, para as condições de processo aplicadas, considerando-se que toda celulose fosse convertida em glicose, para o BPTH e BPTQ, respectivamente são 5,486 e 9,065 g/L. Também considerando que toda hemicelulose fosse convertida em xilose, pôde-se determinar a concentração teórica para esse açúcar, sendo o teor máximo para o BPTH de 5,383 g/L e para o BPTQ de 2,681 g/L.

Os resultados apresentados na Tabela 14, e as Figuras 40 e 41, permitem visualizar que quando se utilizou o BPTH foram obtidos rendimentos em glicose e xilose superiores aos obtidos para o BPTQ. Verifica-se também, que para o BPTH alcançou-se o rendimento máximo em glicose no tempo de 2 horas, para as duas argilas, sendo obtidos $24,33 \pm 0,43$ para argila VTS e $38,02 \pm 0,002$ para argila VTF. Em relação ao rendimento em xilose, os valores máximos foram alcançados ainda mais cedo, sendo o tempo de 1 hora o que proporcionou maiores quantidades do açúcar, nas condições de reação em estudo. Conseguiu-se $75,09 \pm 3,01$ para argila VTS e $80,26 \pm 3,60$ para argila VTF.

Percebe-se que com o aumento do tempo de reação os rendimentos diminuíram. Essa redução pode ter acontecido pelo início da formação de produtos da degradação dos açúcares, principalmente da xilose, devido ao alto teor de hemicelulose presente no BPTH. Foram observados baixos teores de subprodutos quando se utilizou a argila VTS, entretanto, concentrações de 1,7 g/L de ácido acético, 1,4 g/L de furfural e 0,4 g/L de HMF, foram detectados quando se utilizou a argila VTF. Essa geração de produtos indesejáveis pode ter ocorrido, possivelmente, pelo catalisador apresentar maior seletividade em subprodutos, o que pode proporcionar diminuição da atividade para reação de hidrólise. Esse comportamento foi observado por Lanzafame et al. (2012) na hidrólise da celulose utilizando as zeólitas H-BEA e H-MOR como catalisador.

Quando se utilizou o BPTQ notou-se que os rendimentos em glicose sofrem pequenas alterações com o tempo e que os valores alcançados foram inferiores aos alcançados para o BPTH. Os baixos resultados podem ser explicados pela maior quantidade de celulose presente em sua composição, que apresenta em sua estrutura regiões com alta cristalinidade, tornando-se mais difícil de ser hidrolisada, bem como, pela necessidade da aplicação de maiores tempos de reação, conforme discutido anteriormente, na seção de hidrólise da celulose.

É possível visualizar que os rendimentos em xilose diminuem com o passar do tempo, e que seus valores são menores que os obtidos na hidrólise do BPTH, uma vez que, os teores da hemicelulose em sua estrutura foram bastantes reduzidos.

Com isso, observou-se também uma baixa formação de subprodutos sendo detectados apenas traços de furfural e HMF.

Como a hidrólise da fração celulose se torna mais complicada devido a presença dos outros constituintes e pela sua cristalinidade, o estudo mais minucioso de variáveis como quantidade de catalisador, tempo e temperatura de reação se faz necessário.

Inicialmente, o objetivo da etapa de pré-tratamento seria a redução das frações hemicelulose e lignina, visando uma maior acessibilidade à estrutura da celulose e uma maior produção de glicose, entretanto, ao realizar os testes catalíticos, notou-se que as reações também poderiam produzir quantidades significativas de xilose, devido à grande quantidade de hemicelulose presente no bagaço de cana. Com isso, decidiu-se aplicar o método hidrotérmico por tempos mais curto e temperaturas moderadas, abaixo de 180 °C, de forma que fossem realizadas modificações na estrutura do material sem a perda das frações celulose e hemicelulose, e se possível a dissolução de parte da lignina. Como mostrado e discutido anteriormente, na seção de caracterização do material, ficou claro que o pré-tratamento promoveu essa modificação e, mesmo sem a remoção de lignina, justifica-se o alcance dos bons resultados em xilose, quando utilizou-se o bagaço pré-tratado por esse método, devido a manutenção nos teores de hemicelulose.

6. CONCLUSÕES

Com relação a etapa de pré-tratamento, nas condições aplicadas, o método químico foi mais efetivo, proporcionando maior solubilização das frações hemicelulose e lignina, 77,38 e 75,88%, respectivamente, além de modificações mais significativas na morfologia, no índice de cristalinidade e no perfil térmico do bagaço, sendo esses resultados atribuídos a ação do ácido sulfúrico e do hidróxido de sódio.

A caracterização da argila vermiculita permitiu concluir que o tratamento com ácido provocou alterações significativas no material, tornando-o amorfo e com maior área superficial, sendo esta elevada de 14,69 m²/g, na argila natural para 296,65 e 306,88 m²/g para as argilas tratadas com ácido sulfúrico e fosfórico, respectivamente. O volume de poros também foi majorado, passando de 0,019 cm³/g para 0,273cm³/g e 0,297 cm³/g, respectivamente. O diâmetro de poros das amostras, apresentou valores de 3,859 nm para argila natural e 3,725 nm e 3,814 nm para as argilas ativadas com ácido sulfúrico e fosfórico, respectivamente, sendo o material classificado como mesoporoso.

Os testes catalíticos para hidrólise da celulose microcristalina e do bagaço de cana, antes a após o pré-tratamento, mostraram que a vermiculita apresentou atividade catalítica durante o processo, comprovada pela maior geração de produtos quando a argila se encontrava no meio reacional. Os melhores resultados foram obtidos quando se aplicou temperatura de 200 °C, razão entre as massas de catalisador e substrato de 2:1 e na presença dos sólidos ativados. Nessas condições, para a hidrólise da celulose, a utilização da argila ativada com ácido sulfúrico, por um tempo de reação de 3 horas, gerou 13,46% de rendimento em glicose. Para as reações de hidrólise do bagaço de cana *in natura*, foram alcançados rendimentos em glicose e xilose, respectivamente, de 11,21 e 24,38%, para argila VTF, e 7,92 e 23,88%, para argila VTS.

Quando se realizou a hidrólise do bagaço de cana pré-tratado, para o BPTH, conseguiu-se os melhores rendimentos em glicose, para o tempo de 1 hora, e em xilose, para o tempo de 2 horas, alcançando-se, respectivamente, 24,33% e 75,09% para argila VTS e 38,02% e 80,26% para argila VTF. Com o aumento do tempo de reação até 3 horas os rendimentos diminuíram, sendo essa redução atribuída ao início da formação de produtos da degradação dos açúcares, principalmente da xilose.

Para o BPTQ, notou-se que os rendimentos em glicose sofreram pequenas variações com o tempo, alcançando-se para o tempo de 3 horas, o máximo de 10,80%, quando utilizou-se a argila VTS. Os rendimentos em xilose diminuíram com o tempo, sendo alcançados 46,18%, para o tempo de 1 hora e argila VTS.

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se realizar a aplicação de um planejamento fatorial visando a otimização do processo, como forma de obter melhores rendimentos na produção de xilose e glicose, além de avaliar a aplicabilidade de outras argilas como catalisador nas reações de hidrólise da biomassa. Outra possibilidade a ser avaliada é a realização do tratamento ácido da argila com a solução ácida em concentrações inferiores e superiores às aplicadas durante este projeto, como forma de avaliar a influência dessa variável no processo de hidrólise da biomassa. Também pode-se avaliar a possibilidade de reutilização do catalisador, verificando a variação da sua atividade e estrutura após as reações, e avaliar a aplicabilidade da fração líquida proveniente da hidrólise em processos fermentativos, visando a obtenção de produtos com alto valor agregado, como xilitol, etanol e outros.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, C. M. **Hidrólise Enzimática de Resíduos Lignocelulósicos Utilizando Celulases Produzidas pelo Fungo *Aspergillusniger***, Dissertação de Mestrado, UNIOESTE, Toledo-PR, 2010.
- ALVES, A. P. de M. **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas**, Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa – PB, 2009.
- ALVES, A. P. DE M., GERMANO, A. F. DE S., ARAKAKI, L. N. H., FONSECA, M. da ARAUJO, A. S. **Influência da Ativação Ácida na Estabilidade Térmica de Híbridos Vermiculita/Epóxido**, **VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, ABRATEC, São Pedro – SP, 2010.
- AMARASEKARA, A. S., OWEREH, O. S. **Synthesis of a sulfonic acid functionalized acidic ionic liquid modified silica catalyst and applications in the hydrolysis of cellulose**, **Catalysis Communications**, 11, p. 1072–1075, 2010.
- AMGARTEN, D. R. **Determinação do Volume Específico de Poros de Sílicas Cromatográficas por Dessorção de Líquidos em Excesso**, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas – SP, 2006.
- ARRUDA, P. V. de **Avaliação do Processo Biotecnológico de Obtenção de Xilitol em Diferentes Escalas a partir do Hidrolisado Hemicelulósico de Bagaço de Cana-de-açúcar**, Tese de Doutorado, USP, Lorena-SP, 2011.
- AVELINO, M. C. **Vermiculita organofuncionalizada com Moléculas surfactantes como adsorventes para herbicidas em solução aquosa**, Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa – PB, 2009.
- BAUDEL, Henrique Macedo, **III Workshop Tecnológico sobre: Hidrólise para Produção de Etanol**, Sessão 2: Pré-tratamento e Hidrólise, UNICAMP, 2007.
- BENJAMIN, Y., CHENG, H., GÖRJENS, J. F. **Evaluation of bagasse from different varieties of sugarcane by dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis**, **Industrial Crops and Products**, 51, p. 7–18, 2013.
- BERTELLA, F., SCHWANKE, A. J., WITTEE LOPES, C. W., PENHA, F. G. **ESTUDO DA ATIVAÇÃO ÁCIDA DE UMA ARGILA BENTONITA**, **PERSPECTIVA**, Erechim. v.34, n.127, p. 105-111, 2010.
- BINOD, P., SATYANAGALAKSHMI, K., SINDHU, R., JANU, K. U. SUKUMARAN, R. K., PANDEY, A. **Short duration microwave assisted pretreatment enhances the enzymatic saccharification and fermentable sugar yield from sugarcane bagasse**, **Renewable Energy**, V. 37, p. 109-116, 2012.

BOEIRA, I. H. N. **PRODUÇÃO DE ETANOL E XILITOL POR *Spathaspora arborariae* e *Candida guilliermondii* A PARTIR DE HIDROLISADO DE CASCA DE SOJA**, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre – RS, 2013.

CANILHA, L., MILAGRES, A. M. F., SILVA, S. S., FELIPE, M. G. A., ROCHA, G. J. M., FEREAZ, A., CARVALHO, W. Sacarificação da Biomassa Lignocelulósica através de Pré-Hidrólise Ácida Seguida por Hidrólise Enzimática: Uma Estratégia de “Desconstrução” da Fibra Vegetal, **Revista Analytica**, N°44, p. 48-54, 2010.

CAO, S., AITA, M. Enzymatic hydrolysis and ethanol yields of combined surfactante and dilute ammonia treated sugarcane bagasse, **Bioresource Technology**, V. 131, p. 357–364, 2013.

CARDONA, C. A., QUINTERO, J. A., PAZ, I. C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives, **Bioresource Technology**, 101, p. 4754–4766, 2010.

CENTI, G., LANZAFAME, P., PERATHONER, S. Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials, **Catalysis Today**, 167, p. 14–30, 2011.

CHAREONLIMKUN, A., CHAMPREDA, V., SHOTIPRUK, A., LAOSIRIPOJANA, N. Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts, **Fuel**, 89, p. 2873–2880, 2010.

CHEMMÉS, C. S., SILVA, F. C. da, SOUZA, L. S., AZEVEDO Jr., R. A. de, CAMPOS, L. M. A. Estudo de Métodos Físico-Químicos no Pré-Tratamento de Resíduos Lignocelulósicos para Produção de Etanol de Segunda Geração, **XII SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, UNIFACS, 2013.

CHEN, W. H., YE, S. C., SHEEN, H. K. Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment, **Applied Energy**, 93, p. 237-244, 2012.

CHEN, Y., LI, G., YANG, F., ZHANG, S. M. Mn/ZSM- 5 participation in the degradation of cellulose under phosphoric acid media, **Polymer Degradation and Stability**, 96, p. 863-869, 2011.

CHENG, M., SHI, T., GUAN, H., WANG, S., WANG, X., JIANG, Z. Clean production of glucose from polysaccharides using a micellar heteropolyacid as a heterogeneous catalyst, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.107, p.104-109, 2011.

CHMIELARZ, L., RUTKOWSKA, M., JABŁOŃSKA, M., WĘGRZYN, A., OWALCZYK, A., BOROŃ, P., PIWOWARSKA, Z., MATUSIEWICZ, A. Acid-treated vermiculites as effective catalysts of high-temperature N₂O decomposition, **Applied Clay Science**, 101, p. 237–245, 2014.

CHRISTOFOLETTI, G. B. **Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**, Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos-SP, 2010.

Companhia Nacional de Abastecimento, **Acompanhamento da Safra Brasileira de Cana-de-Açúcar**, Vol. 1, N. 2, Segundo Levantamento, CONAB, Brasília - DF, 2014, (b). Disponível em: <http://www.conab.gov.br>

Companhia Nacional de Abastecimento, **Perspectivas para a Agropecuária**, Vol. 2, Safra 2014/2015, CONAB, Brasília - DF, 2014, (a). Disponível em: <http://www.conab.gov.br>

COSTA, A. G., PINHEIRO G. C., PINHEIRO, F. G. C., SANTOS, A. B. dos, SANTAELLA, S. T., LEITÃO, R. C. The use of thermochemical pretreatments to improve the anaerobic biodegradability and biochemical methane potential of the sugarcane bagasse, **Chemical Engineering Journal**, 248, p. 363–372, 2014.

CUNHA, J. A., PEREIRA, M. M., VALENTE, L. M. M., PISCINA, P. R. de la, HOMS, N., SANTOS, M. R. L. Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments, **Biomass and Bioenergy**, 35, p. 2106-2116, 2011.

DIAS, M. O. de S. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar**, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas-SP, 2011.

FANG, Z., ZHANG, F., ZENG, H. Y., GUO, F. Production of glucose by hydrolysis of cellulose at 423 K in the presence of activated hydrotalcite nanoparticles, **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8017-8021, 2011.

FARIA, K. C. P., GURGEL, K. N. F., HOLANDA, J. N. F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks, **Journal of Environmental Management**, V. 101, p. 7-12, 2012.

FERNANDES, M. V. da S. **INFLUÊNCIA DO LANTÂNIO SOBRE A POROSIDADE E A ACIDEZ DE UMA VERMICULITA MESOPOROSA E SUA IMPORTÂNCIA NA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO**, Tese de Doutorado, UFCE, Fortaleza – CE, 2010.

FERNANDES, M. V. da S., SILVA, L. R. D. Síntese e caracterização de vermiculita mesoporosa obtida por modificação com sais complexos de alumínio e lantânio, **Cerâmica**, 60, p. 205-210, 2014.

FERRAZ, F. de O. **Influência de diferentes métodos de destoxificação sobre a composição e fermentabilidade do hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar à xilitol e etanol**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2010.

FERREIRA, M. J. D. **ARGILOMINERAIS PURO E QUIMICAMENTE MODIFICADOS COMO ADSORVENTES PARA CORANTES CATIÔNICOS**, Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa – PB, 2009.

FUGITA, T. P. L. **Desempenho de Leveduras que Metabolizam Xilose para Produção de Etanol em Hidrolisado Hemicelulósico de Bagaço de Cana**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal - SP, 2010.

GALBE, M., ZACCHI, G. Produção de Etanol a Partir de Materiais Lignocelulósicos, **Bioetanol de Cana-de-açúcar P&D para Produtividade e Sustentabilidade**, p.697, Editora Blucher, São Paulo, 2010.

GLIOZZI, G., INNORTA, A., MANCINI, A., BORTOLO, R., PEREGO, C., RICCI, M., CAVANI, F. Zr/P/O catalyst for the direct acid chemo-hydrolysis of non-pretreated microcrystalline cellulose and softwood sawdust, **Applied Catalysis B: Environmental**, 145, p. 24-33, 2014.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia, **Química Nova**, Vol. 32, No. 3, p. 582-587, 2009.

GOOGLE IMAGENS, Consulta realizada em 20 de dezembro de 2014, disponível em: <https://www.google.com.br/search?q=baga%C3%A7o+de+cana+excedente&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=9RTVVPr9KoiJNtadhOgB&ved=0CAgQAUoAQ&biw=1366&bih=633>

GUILHERME, A. A., DANTAS, P. V. S., SANTOS, E. F., FERNANDES, F. A. N., MACEDO, G. R. Evaluation of Composition, Characterization and Enzymatic Hydrolysis of Pretreated Sugar Cane Bagasse, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 32, No. 01, pp. 23 - 33, 2015.

GURGEL, L. V. A., **Hidrólise Ácida do Bagaço da Cana-de-açúcar: Estudo Cinético de Sacarificação de Celulose para Produção de Etanol**, Tese de Doutorado, USP, São Carlos-SP, 2010.

GURGEL, L. V. A., MARABEZI, K., RAMOS, L. A., CURVELO, A. A. da S. Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis (ELA) of sugarcane bagasse cellulose: Effects of degree of polymerization, crystallinity and crystallite size on thermal decomposition, **Industrial Crops and Products**, 36, p. 560-571, 2012.

HARISON, M. D., ZHANG, Z., SHAND, K., O'HARA, I. M., DOHERTY, W. O. S., DALE, J. L. Effect of pretreatment on saccharification of sugar cane bagasse by complex and simple enzyme mixtures, **Bioresource Technology**, V. 148, p. 105–113, 2013.

HOFSETZ, K., SILVA, M. A. Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption, **Biomass and Bioenergy**, V. 46, p.564-573, 2012.

HONGDAN, Z., SHAOHUA, X., SHUBIN, W. Enhancement of enzymatic saccharification of sugarcane bagasse by liquid hot water pretreatment, **Bioresource Technology**, 143, p. 391–396, 2013.

HOSTERT, L. **CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Cu-K₂O/M_xO_y-Nb₂O₅ (M=Ce, La e Al): PELA TÉCNICA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N₂**, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2013.

HUNDÁKOVÁ, M., VALÁŠKOVÁ, M., PAZDZIORA, E., MATĚJOVÁ, K., ŠTUDENTOVÁ, S. Structural and Antibacterial Properties of Original Vermiculite and Acidified Vermiculite with Silver, **NANOCON**, Brno, Czech Republic, 2011.

IBBETT, R., GADDIPATI, S., DAVIES, S., HILL, S. TUCKER, G. The mechanisms of hydrothermal deconstruction of lignocellulose: New insights from thermal–analytical and complementary studies, **Bioresource Technology**, 102, p. 9272–9278, 2011.

JARDINE, J. G., Dispatto, I., Peres, M. R. Considerações Sobre o Bioetanol Lignocelulósico para Subsidiar a Elaboração de Conteúdo da Árvore do Conhecimento Agroenergia, **Documentos-EMBRAPA**, N°95, ISSN 1677-9274, Embrapa Informática Agropecuária, Campinas-SP, 2009.

JIN, L., DAI, B. TiO₂ activation using acid-treated vermiculite as a support: Characteristics and photoreactivity, **Applied Surface Science**, 258, p. 3386–3392, 2012.

KIIPER, P. G. **Estudo da Pré-Hidrólise Ácida do Bagaço de Cana-de-Açúcar e Fermentação Alcoólica do Mosto de Xilose por *Pachysolen tannophilus***, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Rio Claro - SP, 2009.

KOMANOYA, T., KOBAYASHI, H., HARA, K., CHUN, W. J., FUKUOKA, A. Catalysis and characterization of carbon-supported ruthenium for cellulose hydrolysis, **Applied Catalysis A: General**, 407, p. 188–194, 2011.

LANZAFAME, P., TEMI, D. M., PERATHONER, S., SPADARO, A. N., CENTI, G. Direct conversion of cellulose to glucose and valuable intermediates in mild reaction conditions over solid acid catalysts, **Catalysis Today**, v.179, p.178-184, 2012.

LEÃO, D. A. S. **Potencialidade de Obtenção de Etanol a Partir da Fibra do Sisal**, Tese de Doutorado, UFCG, Campina Grande – PB, 2014.

LI, S., GU, Z., BJORSON, B. E., MUTHUKUMARAPPAN, A. Biochar based solid acid catalyst hydrolyze biomass, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1, p. 1174–1181, 2013.

LIMA, E. G. **Avaliação do Desempenho da Argila Vermiculita como Suporte e Catalisador na Reação de Transesterificação dos Óleos de Soja e Algodão**, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande – PB, 2013.

- LIMAYEM, A., RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects, **Progress in Energy and Combustion Science**, 38, p. 449-467, 2012.
- LIU, Z., FU, X., TANG, S., CHENG, Y., ZHU, L., XING, L., WANG, J., XUE, L. Sulfonated magnetic carbon nanotube arrays as effective solid acid catalysts for the hydrolyses of polysaccharides in crop stalks, **Catalysis Communications**, 56, p. 1–4, 2014.
- LORENCINI, P. **Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana para a sua utilização como substrato na produção biológica de hidrogênio**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto – SP, 2013.
- MAGACHO, A. L. F. **Avaliação de técnicas de separação combinadas para a purificação de xilose visando a obtenção de bioprodutos**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2009.
- MAGALHÃES, T. da S. **Estudo de pré-tratamentos de bagaço de cana para produção de etanol celulósico por hidrólise enzimática**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto – SP, 2011.
- MARQUES, M. P. **Estudo da Hidrólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar por Fungos Filamentosos**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Araraquara – SP, 2010.
- MARYANA, R., MA'RIFATUN, D., WHENI, A. I., RIZAL, W. A., SATRIYO, K. W. Alkaline Pretreatment on Sugarcane Bagasse for Bioethanol Production, **Energy Procedia**, 47, p. 250 – 254, 2014.
- MOLINARI, H. B. C., SILVA, A. S da, TEIXEIRA, R. S. S., BARCELOS, PEREIRA Jr., C. A. N., BOM, E. P. S., LEITÃO, V. F. Matérias-primas Sacarinas e Lignocelulósicas para Biorrefinarias, **Biorrefinarias: Cenários e Perspectivas**, Embrapa Agroenergia, Brasília – DF, 2011.
- MORAIS, A. L. de S., BROETTO, F. Pré-Hidrólise Ácida de Bagaço de Cana-de-Açúcar e sua Caracterização Físico-Química, **Revista Energia na Agricultura**, vol. 27, n.4, p.01-12, Botucatu, 2012.
- MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M.; Procedimentos para Análise Lignocelulósica, **Embrapa – Documentos – 236**, Embrapa algodão, Campina Grande – PB, 2010.
- MULINARI, D. R., VOORWALD, H. J. C., CIOFFI, M. O. H., SILVA, M. L. C. P. da, CRUZ, T. G. de, SARON, C. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion, **Composites Science and Technology**, V. 69, p. 214–219, 2009.
- NAMCHOT, W., PANYACHARAY, N., JOGLERTJUNIA, W., SAKDARONARONG, C. Hydrolysis of delignified sugarcane bagasse using hydrothermal technique catalyzed by carbonaceous acid catalysts, **Fuel**, 116, p. 608–616, 2014.

NASCIMENTO, V. M. **Pré-Tratamento Alcalino (NaOH) do Bagaço de Cana-de-Açúcar para a Produção de Etanol e Obtenção de Xilooligômeros**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2011.

NUNES, B. R. P., **Remoção de Furfural e HMF, Produzido na Hidrólise Ácida de Biomassas Lignocelulósicas, por Adsorção**, Dissertação de Mestrado, UFCG, Campina Grande – PB, 2011.

NUNES, R. de M., GUARDA, E. A., SERRA, J. C. V., MARTIN, A. A. Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil, **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 14, n. 22, p. 113-238, 2013.

OGAKI, Y., SHINOZUKA, Y., HARA, T., ICHIKUNI, N., SHIMAZU, S. Hemicellulose decomposition and saccharides production from various plant biomass by sulfonated allophane catalyst, **Catalysis Today**, v. 164, p.415-418, 2011.

OGEDA, T., PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa, **Química Nova**, vol. 33, nº7, p. 1549-1558, 2010.

OLIVEIRA, J. L. F., BATISTA, L. M. B., GUEDES, A. P. M. A., EUSTÁQUIO, H. M. B., ARAÚJO, A. S., SOUZA, L. Di Aplicação da Argila Vermiculita Natural e Ativada na Adsorção do Azul de Metileno, **X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, Guarujá – SP, 2014.

OLIVEIRA, L. R. M. **Estudo de alternativas de pré-tratamento e hidrólise do bagaço e palha de cana-de-açúcar para obtenção de etanol a partir de celulose**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2012.

OLIVEIRA, M. M. De **Magadeíta e Vermiculitas Modificadas com Grupos Orgânicos Contendo Nitrogênio e Enxofre como Adsorventes**, Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa – PB, 2012.

ORSMBY, R., KASTNER, J. R., MILLER, J. Hemicellulose hydrolysis using solid acid catalysts generated from biochar, **Catalysis Today**, 190, p. 89–97, 2012.

PERALTA, M. M. C. **Tratamento Químico de uma Vermiculita Visano seu Uso em Compósito de Polipropileno**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2010.

PHILIPPINI, R. R., **Variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar: caracterização química e hidrólise enzimática em condições de pré-tratamento diferenciadas**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2012.

PIETROBON, V. C. **Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido e álcali utilizando enzimas microbianas comerciais**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Piracicaba – SP, 2008.

POL, E. W. D., BAKKER, R., ZEELAND, A. V., GARCIA, D. S., PUNT, A., EGGINK, G. Analysis of by-product formation and sugar monomerization in sugarcane bagasse pretreated at pilot plant scale: Differences between autohydrolysis, alkaline and acid pretreatment, **Bioresource Technology**, 181, p.114–123, 2015.

PURCENO, A. D., **Crescimento Catalítico de Carbono Nanoestruturado na Superfície de Vermiculita: Nanoesponjas para Aplicações Ambientais**, Dissertação de Mestrado, UFOP, Ouro Preto – MG, 2010.

QUINTERO-RAMIREZ, R. Hidrólise da Biomassa Lignocelulósica, **Bioetanol de Cana-de-açúcar P&D para Produtividade e Sustentabilidade**, p.717, Editora Blucher, São Paulo, 2010

RABELO, S. C. **Avaliação de Desempenho do Pré-Tratamento com Peróxido de Hidrogênio Alcalino para a Hidrólise Enzimática de Bagaço de Cana-de-Açúcar**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2007.

RABELO, S. C. **Avaliação e Otimização de Pré-tratamentos e Hidrólise Enzimática do Bagaço de Cana-de-açúcar para a Produção de Etanol de Segunda Geração**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2010.

RAMLI, N. A. S., AMIN, N. A. S. Catalytic hydrolysis of cellulose and oil palm biomass in ionic liquid to reducing sugar for levulinic acid production, **Fuel Processing Technology**, 128, p. 490–498, 2014.

RIBEIRO, M. A., **Pré-Tratamento do Bagaço de Cana Utilizando o Processo de Oxidação Avançada por Feixe de Elétrons para Hidrólise Enzimática da Celulose**, Tese de Doutorado, IPEN, São Paulo – SP, 2013.

ROCHA G. J. De M., MARTIN, C., SOARES, I. B., MAIOR, A. M. S., BAUDEL, H. M., ABREU, C. A. M. De, Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production, **Biomass na Bioenergy**, 35, p. 663-670, 2011.

ROCHA, G. J. M., GONÇALVES, A. R., OLIVEIRA, B. R., OLIVARES, E. G., ROSSELL, C. E. V. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production, **Industrial Crops and Products**, 35, p. 274–279, 2012.

RODRIGUES, F. de A. **Avaliação da Tecnologia de Hidrólise Ácida de Bagaço de Cana**, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas-SP, 2007.

RODRIGUES, J. A. R., Do Engenho à Biorrefinaria. A Usina de Açúcar como Empreendimento Industrial para a Geração de Produtos Bioquímicos e Biocombustíveis, **Química Nova**, Vol. 34, No. 7, p. 1242-1254, 2011.

RODRIGUES, R. S. **Produção de Enzimas e Avaliação do Pré-Tratamento Ácido de Biomassas para Produção de Bioetanol**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2009.

RUEDA, S. M. G., **Pré-tratamento e Hidrólise Enzimática do Bagaço de Cana-de-açúcar**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2010.

SAAD, M. B. W. **Avaliação Técnica e Econômica Preliminar da Produção de Etanol via Hidrólise Enzimática de Bagaço de Cana-de-açúcar**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2010.

SALES, H. B., **SnO₂ Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel**, Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa – PB, 2009.

SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H. de, COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A., GUIMARÃES, V. M., REZENDE, S. T. **Potencial da Palha de Cana-de-açúcar para Produção de Etanol**, *Química Nova*, vol. 35, nº5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, M. L. dos, LIMA, O. J. de, NASSAR, E. J., CLUFFI, K. J., CALEFI, P. S. **Estudo das Condições de Estocagem do Bagaço de Cana-de-Açúcar por Análise Térmica**, *Química Nova*, Vol. 34, No. 3, 507-511, 2011.

SANTOS, S. S. G., SILVA, H. R. M., SOUZA, A. G. De, ALVES, A. P. M., SILVA FILHO, E. C. Da, FONSECA, M. G. **Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid**, *Applied Clay Science*, 104, p. 286–294, 2015.

SANTOS, S. S. G., **Vermiculitas quimicamente modificadas com grupos orgânicos contendo cloro e nitrogênio como adsorventes para cátions de cobre (II) em solução aquosa**, Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa – PB, 2012.

SANTOS, T. S. S. Dos, **Análises Lignocelulósicas de Casquilho de Algodão**, Trabalho de Conclusão de Curso, UFCG, Campina Grande – PB, 2012.

SANTOS, V. E. M. **Proposta Metodológica para a Criação de Biorrefinaria de Bagaço de Cana Produtora de Bioplataformas Químicas: Um Ensaio Preliminar como Parte de um Sistema de Simbiose Industrial em Campos dos Goytacazes-RJ**, Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2013.

SARROUH, B. F. **Estudo da Produção Biotecnológica de Xilitol em Reator de Leito Fluidizado Utilizando Bagaço de Cana-de-açúcar e Células Imobilizadas: Avaliação de Parâmetros Operacionais e Viabilidade Econômica**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2009.

SHEN, S., WANG, C., HAN, Y., CAI, B., LI, H., **Influence of reaction conditions on heterogeneous hydrolysis of cellulose over phenolic residue-derived solid acid**, *Fuel*, 134, p. 573–578, 2014.

SILVA, A. L. **Obtenção de Organovermiculita Visando sua Aplicação na Adsorção de Contaminantes Orgânicos**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 2012.

SILVA, A. P. O. de **Preparação e Caracterização de um Material Híbrido, à base de Vermiculita Modificada com Quitosana, para a Remoção de Íons de Chumbo Presentes em fluentes Sintéticos**, Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal – RN, 2010.

SILVA, A. S., **Pré-Tratamento Do Bagaço De Cana-De-Açúcar Com Líquidos Iônicos: Efeito Na Desestruturação Da Parede Celular E Na Eficiência Da Hidrólise Enzimática**, Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2013.

SILVA, A. S., SILVA, F. L. H. da, CARVALHO, W. N. C., PEREIRA, K. R. de O. Hidrólise de celulose por catalisadores mesoestruturados NiO-MCM-41 E MoO₃-MCM-41, **Química Nova**, vol. 35, n°4, p. 683-688, 2012.

SILVA, F. V. Panorama e perspectivas do etanol lignocelulósico, **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 13, n. 20, p. 01-, jul./dez. 2012.

SILVA, N.L.C. **Produção de Bioetanol de Segunda Geração a Partir de Biomassa Residual da Indústria de Celulose**, Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2010.

SILVA, O. G. **Produção de Etanol com a Utilização do Bagaço de Cana-de-Açúcar**, Trabalho de Graduação, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba – SP, 2010.

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

SIQUEIRA, G. A. **Hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar deslignificado e distribuição topoquímica da lignina e dos ácidos hidroxicinâmicos na parede celular**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2011.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S., Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno, **Química Nova**, Vol. 24, N° 6, p. 808-818, 2001.

TONG, D. S., XIA, X., LUO, X. P., WU, L. M., LIN, C. X., YU, W. H., ZHOU, C. H., ZHONG, Z. K. Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts, **Applied Clay Science**, 74, p. 147-153, 2013.

TRACHE, D., DONNOT, A., KHIMECHE, K., BENELMIR, R., BROSSE, N., Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres, **Carbohydrate Polymers**, V.104, p. 223–230, 2014.

VALLEJOS, M. E., FELISSIA, F. E., KRUYENISKI, J., AREA, M. C. Kinetic study of the extraction of hemicellulosic carbohydrates from sugarcane bagasse by hot water treatment, **Industrial Crops and Products**, 67, p. 1–6, 2015.

VAZ JR., S. **Biorrefinarias: Cenários e Perspectivas**, Embrapa Agroenergia, Brasília – DF, 2011.

VIEIRA, E. V. Caracterização e Processamento de Vermiculitas para Fluidos de Perfuração de Petróleo, **Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo**, Cap. 4, p. 62-79, 2003.

VIEIRA, E. V., SOUZA, M. M. de ESTUDO MINERALÓGICO E PROPRIEDADES DE ESFOLIAÇÃO TÉRMICA DA VERMICULITA DE SANTA LUZIA-PB, **Ambiente Mineral**, p. 62-68, 2007.

WANDERLEY, A. F. **Vermiculitas Reestruturadas por Tratamento Ácido como Suportes para Silanos, Aminas Alifáticas e Aromáticas para Fins Adsorptivos**, Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa – PB, 2009.

WANG, H., ZHANG, C., HE, H., WANG, L., Glucose production from hydrolysis of cellulose over a novel silica catalyst under hydrothermal conditions, **Journal of Environmental Sciences**, 24 (3), p. 473-478, 2012.

WIREDU, B., AMARASEKARA, A. S. Synthesis of a silica-immobilized Brønsted acidic ionic liquid catalyst and hydrolysis of cellulose in water under mild conditions, **Catalysis Communications**, 48, p. 41-44, 2014

XU, J., ZHOU, L., LIU, Z., SHI, M., DU, S., SU, Y., YANG, X., Sulfonated hierarchical H-USY zeolite for efficient hydrolysis of hemicellulose/cellulose, **Carbohydrate Polymers**, 98, p. 146-151, 2013.

YU, Q., ZHUANG, X., LV, S., HE, M., ZHANG, Y., YUAN, Z., QI, W., WANG, Q., WANG, W., TAN, X. Liquid hot water pretreatment of sugarcane bagasse and its comparison with chemical pretreatment methods for the sugar recovery and structural changes, **Bioresource Technology**, 129, p. 592–598, 2013.

ZHANG, F., FANG, Z. Hydrolysis of cellulose to glucose at the low temperature of 423 K with CaFe_2O_4 -based solid catalyst, **Bioresource Technology**, v. 124, p. 440-445, 2012.

ZHOU, L., SHI, M., CAI, Q., WU, L., HU X., YANG, X., CHEN, C., XU, J., Hydrolysis of hemicellulose catalyzed by hierarchical H-USY zeolites – The role of acidity and pore structure, **Microporous and Mesoporous Materials**, 169, p. 54–59, 2013.

ZÚÑIGUA, U. F. R. **Desenvolvimento de um Bioprocesso para Produção de Celulases Específicas na Cadeia Produtiva do Etanol de Segunda Geração**, Tese de Doutorado, USP, São Carlos-SP, 2010.