



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO REGIONAL
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA SUCROALCOOLEIRA



CAMILA PEREIRA DA SILVA

**SIMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DA
CANA-DE-AÇÚCAR COM ÁCIDO DILUÍDO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL DE
SEGUNDA GERAÇÃO**

João Pessoa
Outubro/2023

CAMILA PEREIRA DA SILVA

SIMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DA
CANA-DE-AÇÚCAR COM ÁCIDO DILUÍDO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL DE
SEGUNDA GERAÇÃO

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Curso de Tecnologia em Produção
Sucroalcooleira do Departamento Tecnologia
Sucroalcooleira da UFPB.

Profª Drª: Angela Lucinia Urtiga Vasconcelos

João Pessoa
Outubro/2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586s Silva, Camila Pereira da.

Simulação e avaliação do pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com ácido diluído para produção de etanol de segunda geração / Camila Pereira da Silva. - João Pessoa, 2023.

31 f. : il.

Orientação: Angela Vasconcelos.

TCC (Graduação) - UFPB/CTDR.

1. Etanol. 2. Bagaço. 3. Pré-tratamento. I. Vasconcelos, Angela. II. Título.

UFPB/CTDR

CDU 633.61:604.2:661.722

SIMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DA
CANA-DE-AÇÚCAR COM ÁCIDO DILUÍDO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL DE
SEGUNDA GERAÇÃO

CAMILA PEREIRA DA SILVA

TCC aprovado em 09 / 11 / 23 como requisito para a conclusão do curso de Tecnologia em
Produção Sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:

Angela Lucínia U. Vasconcelos

PROF^a. DR^a. ANGELA LUCÍNIA URTIGA VASCONCELOS - (UFPB – Orientador)

Erika Adriana de Santana

PROF^a. DR^a. ERIKA ADRIANA DE SANTANA - (UFPB – Membro interno)

Solange Maria de Vasconcelos

PROF^a. DR^a. SOLANGE MARIA DE VASCONCELOS - (UFPB – Membro interno)

João Pessoa, 09 de Novembro de 2023.

Dedico este trabalho ao meu querido companheiro de vida Leonardo, pois sempre foi meu farol, iluminando o caminho, mesmo quando eu não compreendia o propósito em determinados momentos. Assim como neste trabalho desejo que possamos compartilhar para sempre nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento mais que especial a Camila do passado, que não desistiu desta graduação, e este trabalho é a prova que você é capaz de tudo que se propõe a fazer, não desista dos seus sonhos e boa sorte Camila do futuro.

Um agradecimento enorme aos meus amigos Rachel e Thiago que foram meus pilares de grande importância nesta graduação. Aos outros amigos e colegas meu muito obrigado, por dividirem suas vidas, sonhos, tristezas e felicidades.

Agradeço aos meus pais, por me dar as condições necessárias para conseguir chegar até aqui.

E por fim, mas não menos importante, um agradecimento a todos os meus professores da graduação, que me passaram o conhecimento que tinham a oferecer, e em especial a minha professora e orientadora Angela, que sempre foi ética, fiel e auxiliadora na minha vida acadêmica.

RESUMO

Esta pesquisa foi desenvolvida com intuito de testar a viabilidade da etapa de pré-tratamento ácido do bagaço de cana de açúcar para produção de etanol de segunda geração. Foi abordada a crescente dependência do sistema energético nacional e internacional de combustíveis fósseis, assim como a exaustão de reservas e os impactos ambientais negativos, como o aquecimento global. Tendo em vista que o etanol se tornou uma alternativa de biocombustível interessante e tem sido produzido em diversos países a partir de uma diversidade de matérias-primas, o presente trabalho teve intenção de desenvolver a modelagem, simulação e avaliação da etapa de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com ácido diluído para produção do etanol de segunda geração por intermédio de uma ferramenta de modelagem e simulação de processos industriais. Para o pré-tratamento do bagaço foram definidos quatro casos com cenários diferentes e, para cada caso, quatro relações de tempo e temperatura para o pré-tratamento ácido, sendo estes casos: caso 1 - 120 min e 100°C, caso 2 - 90 min e 110°C, caso 3 - 30 min e 120°C, caso 4 - 30 min e 130°C. O caso 3 foi o mais adequado e com melhores resultados que se viabiliza o processo, pois obteve conversão de Xilose e Glucose, baixa formação de furfural e hidroximetilfurfural, logo viabiliza o pré-tratamento e não atrapalha as etapas seguintes da produção de etanol, além de ter sido escolhido pois traz menor utilização de energia dentro do processo, logo melhorando a aceitação do processo na indústria.

Palavras-chave: Etanol, Bagaço de cana de açúcar, Pré-tratamento, Simulação.

ABSTRACT

This research was developed with the aim of testing the feasibility of the acid pretreatment stage of sugar cane bagasse for the production of second generation ethanol. The growing dependence of the national and international energy system on fossil fuels was addressed, as well as the depletion of reserves and negative environmental impacts, such as global warming. Considering that ethanol has become an interesting biofuel alternative and has been produced in several countries from a variety of raw materials, the present work intended to develop modeling, simulation and evaluation of the pre-treatment stage of ethanol. sugarcane bagasse with diluted acid for the production of second generation ethanol using an industrial process modeling and simulation tool. For bagasse pre-treatment, four cases were defined with different scenarios and, for each case, four time and temperature relationships for acid pre-treatment, these being: case 1 - 120 min and 100°C, case 2 - 90 min and 110°C, case 3 - 30 min and 120°C, case 4 - 30 min and 130°C. Case 3 was the most appropriate and with the best results that made the process viable, as it obtained conversion of Xylose and Glucose, low formation of furfural and hydroxymethylfurfural, therefore making pre-treatment viable and not disturbing the following stages of ethanol production, in addition to was chosen because it uses less energy within the process, thus improving the acceptance of the process in the industry.

Keywords: Ethanol, Sugar cane, Bagasse, Pre treatment, Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Pré-tratamento hidrólise para produção de etanol	14
Figura 2 – Fluxograma do processo	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Componentes do processo produtivo adicionados a simulação	19
Tabela 2 – Especificações das correntes de alimentação do processo	21
Tabela 3 – Condições operacionais dos equipamentos do processo	22
Tabela 4 – Perfil de variação da extensão molar da xilose com o tempo na temperatura de reação de 100°C	23
Tabela 5 – Parâmetros da extensão das reações especificadas no reator	24
Tabela 6 – Resultado obtido das simulações	26

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 Objetivos.....	11
1.1.1 Objetivo Geral	11
1.1.2 Objetivos Específicos	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2.1 Biomassa	12
2.1.1 Modalidades de Biomassa celulósica.....	13
2.2 Produção de etanol de segunda geração (2G).....	13
2.3 Pré-tratamento.....	15
2.3.1 Modalidades de pré-tratamento	15
2.3.2 Pré-tratamento químico da biomassa.....	16
3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	17
3.1 Pesquisa Bibliográfica	17
3.2 Definição dos componentes do processo	17
3.3 Escolha dos modelos termodinâmicos adequados	18
3.4 Construção do fluxograma do processo	18
3.5 Definição das condições operacionais dos equipamentos e especificação das correntes de alimentação	18
3.6 Implementação das cinéticas de reações	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1 Definição dos componentes do processo	19
4.2 Escolha do modelo termodinâmico adequado	20
4.3 Construção do fluxograma do processo.....	20
4.4 Definição das condições operacionais dos equipamentos e especificação das correntes de alimentação.....	21
4.5 Implementação das reações químicas no reator	22
5. CONCLUSÃO	27
REFERÊNCIAS	28

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a cana-de-açúcar é o principal resíduo lignocelulósico utilizado para produção de bioenergia. As projeções do governo brasileiro indicam que, para atender às demandas do mercado, a produção deverá ser por volta de 43,81 bilhões de litros até 2026 (BRASIL, 2017). Desta forma, uma alternativa para aumentar a produção de etanol seria com o uso do bagaço de cana-de-açúcar na geração de etanol de segunda geração (2G) (GRAHAM-ROWE, 2011).

A iminente escassez das reservas de petróleo principal fonte energética mundial, foi observada e demonstra tendência a diminuir nos próximos anos, juntamente com as preocupações da sociedade com a preservação ambiental, são os principais motivos que levaram os governos a buscarem estratégias para uma maior produção e maior consumo de combustíveis que sejam renováveis e sustentáveis (KHESHGI *et al.*, 1999; HIMMEL *et al.*, 2007).

O etanol tornou-se, então, uma alternativa de biocombustível interessante e tem sido produzido em diversos países a partir de uma diversidade de matérias-primas (BES *et al.*, 2019).

Atualmente, o etanol obtido do caldo de cana-de-açúcar (etanol de primeira geração) é, até o momento, o único combustível com capacidade de atender à crescente demanda mundial por energia renovável de baixo custo e de baixo poder poluente. Deve-se considerar que as emissões de CO₂ com a queima de etanol são 60% menores do que a queima da gasolina, contudo, o CO₂ emitido é reabsorvido pela própria cana (FELIPE, 2010).

A obtenção de etanol de segunda geração a partir da biomassa seca, pode aumentar a produção em até cerca de 50% sem precisar aumentar a área plantada, nem competir com a produção de alimentos (ARAUJO, 2017; SILVA, 2012). Uma das maiores fontes de biomassa para fins de obtenção de etanol de segunda geração são os resíduos agroindustriais, que em muitos casos ainda são subutilizados (ROCHA; ALMEIDA; DA CRUZ, 2017; DE OLIVEIRA, *et al.*, 2020).

Assim, há um grande esforço da comunidade científica para o desenvolvimento de novos processos economicamente viáveis para o aproveitamento da componente lignocelulósica da biomassa (ZHENG *et al.*, 2009).

O processo produtivo de etanol de segunda geração é composto por quatro principais etapas: pré-tratamento da biomassa, hidrólise enzimática, fermentação dos açúcares e destilação (BES *et al.*, 2019).

O objetivo do pré-tratamento é, portanto, facilitar a acessibilidade das enzimas às frações de carboidratos, ou seja, chegar até a celulose, favorecendo assim a máxima hidrólise da macromolécula de açúcares fermentáveis, essa atividade provoca alterações na estrutura da parede celular da biomassa, aumentando a área de superfície e, conseqüentemente, a porosidade da biomassa (YANG; WYMAN, 2008).

Os pré-tratamentos incluem, métodos físicos (moagem e trituração), químicos (ácidos, alcalinos e solventes), físico-químicos (explosão a vapor, hidrotérmico e explosão com amônia diluída—AFEX) e biológicos (fungos decompositores), além de diversas combinações entre estes, removendo a lignina sem degradar a cadeia celulósica. Como a lignina está quimicamente ligada às hemiceluloses, uma degradação parcial das hemiceluloses ocorre no processo de pré-tratamento químico, que atualmente é um dos mais promissores para diferentes materiais e possui alto potencial para aplicação industrial (TALEBNIA; KARAKASHEV; ANGELIDAKI, 2010; MACHADO; FERRAZ, 2017; ZABED *et al.*, 2017). A depender do tipo de pré-tratamento empregado, a fração hemicelulósica pode ser hidrolisada já nesta etapa, resultando em um hidrolisado rico em pentoses e que pode ser empregado para a produção de etanol ou outros compostos (SANTOS, 2015).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Fazer a modelagem, simulação e avaliação da etapa de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com ácido diluído para produção do etanol de segunda geração, baseando-se em dados da literatura.

1.1.2 Objetivos específicos

- Selecionar os dados da literatura, necessários para desenvolver o modelo do pré-tratamento com ácido diluído no simulador.
- Apresentar as reações químicas que ocorrem no reator de pré-tratamento com ácido diluído.
- Construir o modelo do processo de pré-tratamento no simulador.
- Fazer uma análise de sensibilidade das principais variáveis do processo.
- Fazer uma avaliação técnica das características do processo estudado.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

As transformações ambientais na Terra remontam a eras antigas, influenciadas por fatores astronômicos e geológicos, possivelmente causando mudanças mais drásticas do que as observadas recentemente. No entanto, é a primeira vez na história que vemos a humanidade modificando os ecossistemas de maneira tão intensa, ampla e rápida. O século XX se destaca na história ambiental devido à aceleração de diversos processos ecológicos. Embora muitos desses processos não sejam novos, como a geração de resíduos, o cultivo de produtos agrícolas e a caça de animais, eles ocorreram em uma escala muito maior na era moderna. Isso resultou em mudanças significativas na qualidade ambiental, como evidenciado pelo aumento massivo na produção de resíduos que impacta a economia global e a química do meio ambiente. Nesse contexto, a biotecnologia ambiental emerge como uma solução para enfrentar essas mudanças e, potencialmente, restaurar a qualidade ambiental (VAN WYK, 2001).

2.1 Biomassa

Os resíduos agrícolas gerados durante ou após o processamento das colheitas são uma valiosa fonte de biomassa rica em lignocelulose, utilizável na produção de energia e entre outros usos. Esses resíduos não requerem novas áreas de cultivo, consumo de recursos hídricos ou energia adicional e não têm impacto direto na segurança alimentar. São classificados como uma fonte de energia renovável e podem ser agrupados em quatro categorias principais: resíduos agrícolas e florestais, culturas destinadas à produção de energia e resíduos celulósicos (REZANIA *et al.*, 2020)

Quando se considera a quantidade de matéria orgânica proveniente de resíduos agrícolas, como talos de milho, folhas, palha de trigo de instalações de processamento de trigo, bem como serragem e outros resíduos de madeiras, percebe-se que essa fração dos resíduos sólidos pode se tornar um recurso fundamental para o desenvolvimento biológico. Esses materiais orgânicos são denominados biomassa, uma expressão que descreve substâncias energéticas originárias de fontes biológicas. A biomassa é de extrema relevância para o progresso sustentável, pois é uma fonte renovável, ao contrário de materiais não orgânicos e combustíveis fósseis (VAN WYK, 2001).

2.1.1 Modalidades de Biomassa celulósica

Biomassa celulósica se refere a materiais ricos em celulose usados na produção de biocombustíveis e produtos químicos. Os tipos incluem resíduos agrícolas como: palha de trigo, talos de milho, cascas de arroz, fibra de coco, algodão, palha de cana de açúcar, bagaço de cana de açúcar, resíduos florestais: madeira, galhos e serragem provenientes de florestas e atividades de manejo florestal, resíduos da indústria de papel, biomassa cultivada, resíduos alimentares, de jardim e algas. Esses recursos renováveis têm potencial para produzir energia e produtos sustentáveis (ZHENG,2007;SANTOS,2012).

No processo de produção das agroindústrias sucroalcooleiras, são gerados produtos como álcool e açúcar, juntamente com subprodutos, tais como vinhaça, levedura e bagaço. O bagaço, que costumava ser considerado um resíduo problemático, agora é aproveitado de diversas maneiras, incluindo ração animal, fertilizante, matéria-prima para a indústria química, co-geração de energia, sendo esta última uma das principais utilizações (SILVA, 2012;OLIVEIRA;NUNES;SOUZA, 2020;SILVEIRA, 2010). Este bagaço tem como composição média 40 % de celulose, 35% de hemicelulose e 15 % de lignina (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

Um resíduo fibroso proveniente do processo de extração do caldo de cana através das moendas chama-se bagaço e sua quantidade gerada é influenciada pelo teor de fibra presente na cana processada, com uma média de 46% de fibra e 50% de umidade, resultando em cerca de 280 quilogramas de bagaço por tonelada de cana processada. O bagaço é muito importante para a indústria sucroalcooleira devido à sua quantidade (EMBRAPA, 2022). No entanto, sua composição química está sujeita a diversos fatores, incluindo, o tipo de solo, variedade da cana-de-açúcar, procedimentos de colheita e práticas de manejo adotadas (RODRIGUES;CAMARGO, 2008).

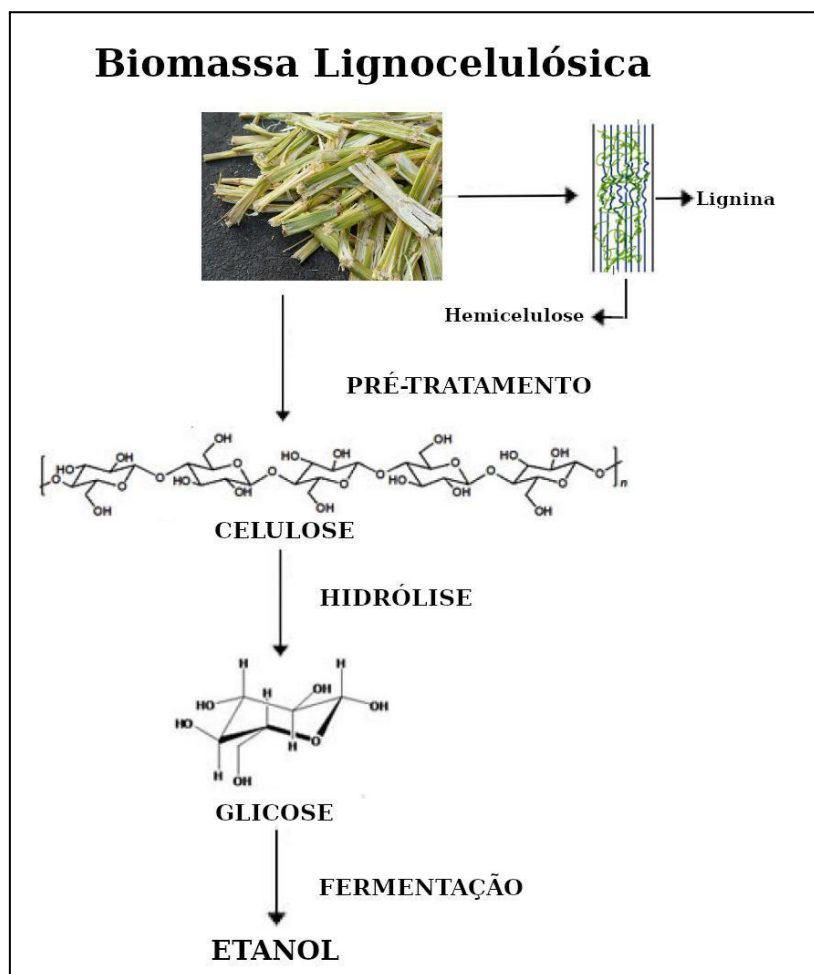
2.2 Produção de etanol de segunda geração (2G)

A relevância da produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica no contexto brasileiro, isso se deve a várias vantagens desse biocombustível, incluindo a redução das emissões de gases de efeito estufa, dada as quantidades geradas de matéria-prima renovável e sustentável, bem como a sua capacidade de substituir os combustíveis fósseis mais poluentes. O Brasil, líder na produção de cana-de-açúcar e etanol de primeira geração, detém um considerável potencial na produção de etanol de segunda geração, utilizando o bagaço de

cana como fonte de biomassa lignocelulósica, a qual é caracterizada pela presença de celulose, hemicelulose e lignina em sua composição. Isso possibilita um aumento na produção de biocombustíveis sem a necessidade de expandir a área de cultivo (ANDRADE *et al*, 2018; OLIVEIRA, NUNES; SOUZA, 2020)

A produção de etanol a partir de biomassa compreende três fases distintas. A primeira fase seria o pré-tratamento que é responsável por tratar e facilitar as fases seguintes, a segunda envolve a hidrólise dos polissacarídeos, resultando na formação de monossacarídeos e dissacarídeos e a terceira sendo a fermentação dos monossacarídeos e dissacarídeos para a produção de etanol, como é exemplificado na Figura 1. Durante a hidrólise da celulose, ocorre a geração de glicose e celobiose, enquanto a hidrólise da lignina e da hemicelulose produz açúcares e diversos subprodutos, incluindo, predominantemente, difenóis, derivados de fenilpropano, cetonas, furfural e ácido acético, os quais frequentemente exercem efeito inibitório sobre o processo de fermentação microbiana (ODEGA, PETRI, 2010; WYMAN *et al.*, 2005; LORA *et al.*, 2002).

Figura 1: Pré-tratamento hidrólise para produção de etanol



2.3 Pré-tratamento

A celulose é uma longa cadeia de moléculas de glicose, ligadas principalmente por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$; a simplicidade da estrutura da celulose significa que ela pode ser degradada. Para converter a celulose em glicose, a hidrólise é um passo necessário. A hidrólise é normalmente realizada usando ácido concentrado ou enzimas. O uso de resíduos biológicos como matéria-prima pode ampliar as opções da indústria química, tornando-a mais flexível e com uma gama de aplicações mais ampla (VAN WYK, 2001; ZHENG *et al.*, 2007).

Os processos hidrolíticos são desafiadores devido às complexas interações entre hemicelulose, celulose e lignina presente na parede celular. Um pré-tratamento é necessário para a desorganização da lignina, reduzir a cristalinidade da celulose e hidrolisar a hemicelulose. Isso permite a obtenção de glicose a partir do acesso a celulose (ODEGA, PETRI, 2010).

Hemicelulose e lignina constituem elementos da matriz da parede celular de materiais biológicos. As hemiceluloses são polímeros ramificados compostos por diversas unidades de açúcares, desempenhando um papel crucial na coesão das fibras de celulose, formando microfibrilas que contribuem para a integridade estrutural da parede celular. Além disso, estabelecem conexões intermoleculares com a lignina, criando uma complexa rede de ligações que dá resistência à parede celular. No entanto, essa intrincada estrutura torna a parede celular desafiadora de degradar (LADISCH *et al.*, 1983).

Ao contrário de outros biopolímeros predominantes, a biodegradação da lignina é limitada a um conjunto restrito de microrganismos. Sua importância é derivada de seu papel central no ciclo do carbono terrestre, uma vez que a lignina é a segunda substância mais abundante, logo após a celulose (KIRK; FARRELL, 1987).

2.3.1 Modalidades de pré-tratamento

O pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar é um estágio fundamental na produção de etanol de segunda geração, visando tornar a biomassa mais suscetível à hidrólise enzimática. Diversos métodos de pré-tratamento estão disponíveis, no método químico: ácidos diluídos, soluções alcalinas, líquidos iônicos, solvente orgânico; método físico: ozônio, explosão a vapor; método biológico: fungos e bactérias; e método combinado. Cada método tem o propósito de desestruturar a biomassa, eliminando componentes como lignina e hemicelulose para facilitar o acesso à celulose. A escolha do método a ser adotado depende

das características intrínsecas da biomassa e dos objetivos específicos do processo de produção (BES *et al.*, 2019).

2.3.2 Pré-tratamento químico da biomassa

Para aproveitar os carboidratos presentes em materiais de resíduos biológicos, é essencial converter a celulose que eles contêm em açúcares, como a glicose. Esses açúcares podem servir como matérias-primas iniciais na produção de vários bioprodutos. Esse processo de conversão pode ser realizado por meio de catálise ácida ou enzimática. O método de utilização de ácido concentrado para gerar açúcares remonta a 1883. Essa abordagem quebra as ligações de hidrogênio nas cadeias de celulose e, após a descrystalização, torna a celulose altamente suscetível à hidrólise. Além disso, o ácido diluído foi introduzido no processo como um agente de pré-tratamento, visando à remoção do conteúdo de hemicelulose da biomassa antes de descrystalizar e hidrolisar a fração de celulose (VAN WYK, 2001).

O pré-tratamento com ácido diluído é amplamente utilizado para tornar a lignocelulose mais acessível à hidrólise e à digestão enzimática. O ácido sulfúrico diluído é um dos catalisadores mais comuns nesse processo. Sob temperaturas de 120-215°C e pressões até 10 atm, o ácido diluído promove a quebra da hemicelulose, a modificação da lignina e a solubilização parcial da celulose, melhorando a acessibilidade desta última às enzimas. Isso resulta em uma hidrólise eficiente da celulose, com rendimentos superiores a 90%, o que é essencial para a produção de biocombustíveis a partir de lignocelulose (JUNG, 2015).

3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

3.1 Dados da pesquisa Bibliográfica

Os dados utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram retirados de livros, teses de doutorado, dissertações de mestrado e artigos científicos, para compreensão do tema estudado e para o levantamento dos dados necessários à simulação. A pesquisa por artigos científicos foi realizada em plataformas confiáveis como a Periódicos Capes, Web of Science TM, Thomson Reuters, New York, USA), ScienceDirect® (Elsevier Inc, Waltham, MA, USA) e Scopus® (Elsevier Inc, Waltham, MA, USA) e Google Acadêmico.

3.2 Definição dos componentes do processo

A composição química da biomassa lignocelulósica escolhida para esse trabalho, o bagaço de cana, foi obtida em artigos científicos disponíveis na literatura.

Nesta etapa, especificou-se no simulador todos os componentes químicos necessários para desenvolver o modelo no simulador.

Alguns componentes que fazem parte da composição do bagaço de cana, como a celulose, hemicelulose e lignina, não estão presentes nas bases de dados dos simuladores de processos. Portanto, foi necessária a criação de componentes hipotéticos através da inserção, no simulador, de algumas propriedades químicas fundamentais como o estado físico, fórmula molecular, densidade, massa molecular, temperatura de ebulição, pressão crítica, temperatura crítica, volume crítico e fator acêntrico.

Segundo Tizazu e Moholkar (2018) para a criação de componentes sólidos é necessário fornecer somente o peso molecular (MM) e a densidade (ρ). Para o caso de componentes não sólidos (líquidos ou sólidos em solução) é necessário fornecer também o ponto de ebulição. Em ambos casos é também possível fornecer a fórmula molecular, o que permite que o simulador estime valores de algumas propriedades do composto, como por exemplo, temperatura crítica (T_c) e fator acêntrico (ω), o qual é utilizado para representar adequadamente o comportamento termodinâmico de gases com estruturas moleculares complexas.

3.3 Escolha dos modelos termodinâmicos adequados

Pesquisou-se na literatura, o modelo termodinâmico mais adequado ao processo de pré-tratamento do bagaço de cana com ácido diluído e especificou-se, no ambiente de propriedades do simulador, o modelo que foi adotado para calcular as propriedades do sistema.

A seleção adequada de modelos termodinâmicos para realizar a simulação do processo é extremamente importante para que os resultados obtidos na simulação sejam confiáveis e, portanto, representem a realidade.

3.4 Construção do fluxograma do processo

Após as etapas de especificação das propriedades, iniciou-se a construção do fluxograma do processo de pré-tratamento. O simulador apresenta um banco com diversos modelos de equipamentos que são utilizados nas indústrias.

Baseado em dados disponíveis na literatura e nos modelos de equipamentos disponíveis no banco do simulador, construiu-se o fluxograma do processo de pré-tratamento do bagaço.

Além de posicionar a sequência de equipamentos que faziam parte do fluxograma do processo estudado, foi necessário adicionar as correntes que indicavam o fluxo de matéria entre os equipamentos e faziam a conexão entre eles.

3.5 Definição das condições operacionais dos equipamentos e especificação das correntes de alimentação

A etapa seguinte da metodologia consistiu em especificar as condições operacionais exigidas para cada equipamento presente no fluxograma do processo construído no simulador.

As correntes de alimentação do sistema estudado também foram especificadas. Neste caso, especificou-se a temperatura, pressão, vazão e composição.

3.6 Implementação das cinéticas de reações

Consultou-se na literatura, as reações químicas que ocorrem durante o pré-tratamento com ácido diluído e as implementou no simulador. Portanto, nesta etapa, foram especificadas todas as reações que ocorrem no reator, os reagentes, os produtos formados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Definição dos componentes do processo

Nesta etapa, foram especificados no simulador todos os componentes químicos que fazem parte do processo de hidrólise ácida do bagaço de cana, então foi necessário especificar os componentes químicos que fazem parte da composição do bagaço de cana, os reagentes utilizados no processo de hidrólise ácida e os produtos formados nas reações químicas da hidrólise ácida.

Foram adicionados alguns componentes necessários no simulador, já que não constam no banco de dados dos simuladores de processo. Os componentes adicionados no simulador foram a celulose, hemicelulose, butanol e lignina, juntamente com algumas propriedades químicas fundamentais como o estado físico, fórmula molecular, densidade, massa molecular, temperatura de ebulição, pressão crítica, temperatura crítica, volume crítico e fator acêntrico.

Os componentes químicos especificados e seus respectivos nomes no simulador foram descritos nas Tabelas 1 a seguir:

Tabela 1: Componentes do processo produtivo adicionados a simulação

Componente químico	Nome do componente em inglês	Fórmula	Tipo
Água	Water	H ₂ O	Convencional
Furfural	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	Convencional
Acetato de butila	Butyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂₋₁	Convencional
Ácido acético	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂₋₁	Convencional
Ácido sulfúrico	Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	Convencional
Butanol	1-butanol	C ₄ H ₁₀ O-1	Convencional
Celulose	Cellulos	C ₆ H ₁₀ O ₅	Sólido
Lignina	Lignin	C ₉ O _{2,9} H _{8,6} (OCH ₃)	Sólido
Hemicelulose	Xylan	C ₅ H ₈ O ₄	Sólido
Cinzas	Silicon-dioxide	SiO ₂	Sólido
Glucose	Dextrose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Convencional
Hidroximetilfurfural	5-hydroxymethylfurfural	C ₆ H ₆ O ₃ -N5	Convencional
Xilose	Xylose	C ₅ H ₁₀ O ₅	Convencional

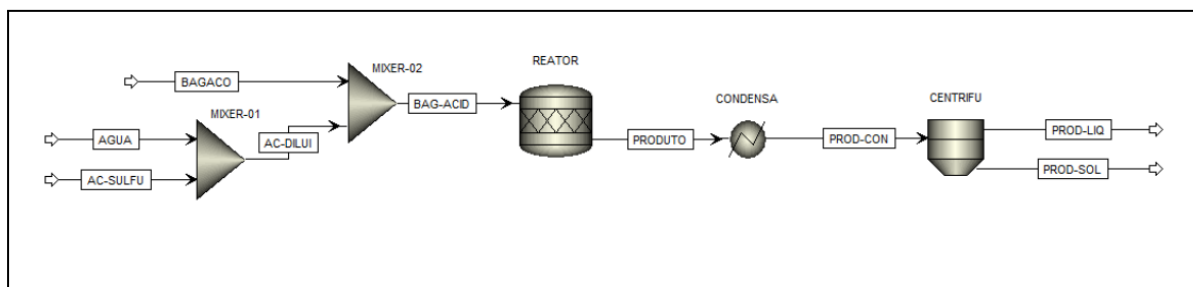
4.2 Escolha do modelo termodinâmico adequado

A seleção adequada do modelo termodinâmico para realizar a simulação do processo é extremamente importante para que os resultados obtidos na simulação sejam confiáveis e, portanto, representem a realidade. Assim, o modelo termodinâmico escolhido foi o NRTL, pois ele colabora melhor com a pesquisa adequando-se mais ao processo de pré-tratamento com ácido diluído.

4.3 Construção do fluxograma do processo

Após as etapas de especificação das propriedades, deu-se início a construção do fluxograma do processo de pré-tratamento. O simulador apresenta um banco com diversos modelos de equipamentos que são utilizados nas indústrias. Baseado em dados disponíveis na literatura e nos modelos de equipamentos disponíveis no banco do simulador, foi construído o fluxograma do processo de pré-tratamento do bagaço. A Figura 2 representa o fluxograma do processo de hidrólise ácida do bagaço de cana que foi construído no simulador.

Figura 2: Fluxograma do processo



Fonte: Autor 2022

A partir da Figura 2 é possível observar que o fluxograma do processo de hidrólise ácida construído é composto por 5 equipamentos, dois misturadores (MIXER-01 e MIXER-02), um reator químico (REATOR), um condensador (CONDENA) e uma centrífuga (CENTRIFU).

As correntes de água (AGUA) e ácido sulfúrico (AC-SULFU) são misturadas no misturador MIXER-01 para a realização da diluição do ácido sulfúrico até a concentração de 2%. Em seguida, o bagaço de cana no estado sólido, presente na corrente BAGACO, é misturado ao ácido diluído no misturador MIXER-02. A mistura de bagaço e ácido sulfúrico

diluído é enviada, em seguida, para o reator onde serão processadas as reações químicas de hidrólise ácida do bagaço de cana. A mistura com os produtos formados nas reações químicas e os reagentes que não foram consumidos é enviada para o condensador CONDENSE, pois sai do reator no estado (vapor+sólido), com isso é necessário o resfriamento dessa mistura para retornar ao estado líquido. A mistura que sai do condensador é enviada, posteriormente, para a centrífuga CENTRIFU para realizar a separação dos componentes líquidos dos componentes no estado sólido.

4.4 Definição das condições operacionais dos equipamentos e especificação das correntes de alimentação

Nesta etapa da pesquisa, todas as correntes de entrada do processo (BAGACO, AGUA, AC-SULFU) foram especificadas com os dados apresentados na Tabela 2 e todos os equipamentos, que compõem o fluxograma do processo, foram especificados com as condições operacionais dispostas na Tabela 3.

Tabela 2: Especificações das correntes de alimentação do processo

Especificações	BAGACO	ÁGUA	AC-SULFU
Temperatura (°C)	30	30	30
Pressão (bar)	1,0132	1,0132	1,0132
Vazão mássica (kg/h)	90904	2.644.560,45	97.743,20
Componentes	Fração mássica	Fração mássica	Fração mássica
Hemicelulose (xylan)	0,3013	-	-
Celulose	0,4027	-	-
Lignina	0,215	-	-
Água	-	1	-
Xilose	-	-	-
Furfural	-	-	-
Acetato de butila	0,071	-	-
Ácido sulfúrico	-	-	1
Ácido acético	-	-	-
Glucose	-	-	-
Hidroximetilfurfural	-	-	-
Butanol	-	-	-
Cinzas	0,01	-	-

Fonte: Autor 2022

Tabela 3: Condições operacionais dos equipamentos do processo

Propriedades	Equipamentos				
	MIXER-01	MIXER-02	REATOR	CONDENSA	CENTRIFU
Temperatura	-	-	100°C, 110°C, 120°C, 130°C	30°C	-
Pressão	1,0132 bar	1,0132 bar	1,0342 bar	1,0132 bar	1,0132 bar
Umidade residual	-	-	-	-	0,1

Fonte: Autor 2022

4.5 Implementação das reações químicas no reator

Utilizamos o modelo de reator estequiométrico (RStoic), portanto foi necessário especificar a estequiometria de todas as reações químicas que ocorrem no reator e suas respectivas extensões molares.

Tizazu e Moholkar (2018), estudaram as características cinéticas e termodinâmicas da hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar e apresentaram os dados experimentais da variação das concentrações de xilose, glucose, arabinose, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural com o tempo (0-120 minutos) e com a temperatura (100°C, 110°C, 120°C e 130°C). A partir desses dados experimentais, das estequiometrias das reações e da vazão de saída do produto do reator (PRODUTO) foi possível calcular os valores da variação das extensões molares da xilose, glucose, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural com o tempo (0-120 minutos) e com a temperatura (100°C, 110°C, 120°C e 130°C).

A Tabela 4 mostra o resultado do cálculo do perfil de variação da extensão da reação de formação da xilose variando com o tempo, na temperatura de 100°C.

Tabela 4: Perfil de variação da extensão molar da xilose com o tempo na temperatura de reação de 100°C

Tempo (minutos)	Extensão molar da reação de formação da xilose (kmol/h)
0	0
10	97,9955
20	136,6245
30	157,5818
40	163,5973
50	169,0368
60	174,9829
70	178,9932
80	183,0728
90	187,0138
100	190,6561
110	194,3678
120	197,5036

Fonte: Autor 2022

A partir da Tabela 4, é possível observar que a reação de hidrólise da hemicelulose e formação da xilose, quando a temperatura do reator é de 100°C, apresenta um maior valor de extensão molar (197,5036 kmol/h) quando o tempo de residência, ou tempo de permanência dos reagentes no reator, é de 120 minutos. Portanto, conclui-se que nestas condições ocorre uma maior dissolução da hemicelulose e formação da xilose. Dessa forma, as extensões molares das demais reações foram escolhidas considerando um tempo de residência de 120 minutos.

Este mesmo procedimento foi realizado para as temperaturas de 110°C, 120°C e 130°C. A Tabela 5 apresenta os valores das extensões molares das reações que foram escolhidas após as análises das melhores condições de tempo de residência e temperatura do reator. Foram estes os valores especificados no reator do simulador.

Tabela 5: Parâmetros da extensão das reações especificadas no reator

Parâmetros: Temperatura = 100°C e Tempo de residência = 120min				
Especificações do tipo	Extensão molar	Unidad e	Conversão fracionária e componente	Estequiometria
Extensão molar	197,504	Kmol/hr	-	$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$
Extensão molar	22,7074	Kmol/hr	-	$C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3H_2O$
Extensão molar	42,1657	Kmol/hr	-	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$
Extensão molar	6,6477	Kmol/hr	-	$C_6H_{12}O_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 2C_4H_{10}O$
Conversão fracionária	-	-	0,9166 N - But - 01	
Parâmetros: Temperatura = 110°C e Tempo de residência = 90min				
Especificações do tipo	Extensão molar	Unidad e	Conversão fracionária e componente	Estequiometria
Extensão molar	201,04	Kmol/hr	-	$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$
Extensão molar	21,8749	Kmol/hr	-	$C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3 H_2O$
Extensão molar	47,9275	Kmol/hr	-	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$
Extensão molar	7,4378	Kmol/hr	-	$C_6H_{12}O_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 2 C_4H_{10}O$
Conversão fracionária	-	-	0,9038 N - But - 01	
Parâmetros: Temperatura = 120°C e Tempo de residência = 30min				
Especificações do tipo	Extensão molar	Unidad e	Conversão fracionária e componente	Estequiometria
Extensão molar	172,966	Kmol/hr	0,8343 Xylan	$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$
Extensão molar	10,7107	Kmol/hr	-	$C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3 H_2O$
Extensão molar	43,1385	Kmol/hr	-	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$

Extensão molar	4,7849	Kmol/hr	-	$C_6H_{12}O_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 2$
Conversão	-	-	0,9191 N - But	$C_4H_{10}O$
fracionária	-	-	- 01	
Parâmetros: Temperatura = 130°C e Tempo de residência= 30min				
Especificações do tipo	Extensão molar	Unidad e	Conversão fracionária e componente	Estequiometria
Extensão molar	181,817	Kmol/hr	-	$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$
Extensão molar	14,0386	Kmol/hr	-	$C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3 H_2O$
Extensão molar	48,1183	Kmol/hr	-	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$
Extensão molar	5,3601	Kmol/hr	-	$C_6H_{12}O_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 2$
Conversão	-	-	0,9679 N - But	$C_4H_{10}O$
fracionária	-	-	- 01	

Fonte: Autor 2022

A partir da Tabela 5 é possível observar que foram simulados 4 casos no simulador: Caso 1 (Temperatura = 100°C e Tempo de residência = 120min), Caso 2 (Temperatura = 110°C e Tempo de residência = 90min), Caso 3 (Temperatura = 120°C e Tempo de residência = 30min) e Caso 4 (Temperatura = 130°C e Tempo de residência = 30min). Os resultados das simulações dos casos 1 a 4 estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultado obtido das simulações

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Temperatura (°C)	100°C	110°C	120°C	130°C
Tempo de residência (min)	120 min	90 min	30 min	30 min
Conversão da hemicelulose	0,9527	0,9697	0,8343	0,877
Vazão mássica de xilose (kg/h)	26242,15787	26898,07768	24359,32859	25188,61244
Vazão mássica de furfural (kg/h)	2181,723932	2101,740362	1029,08247	1348,83374
Vazão mássica de glucose (kg/h)	6396,7964	7292,200298	6907,477656	7700,763737
Vazão mássica de hidroximetilfurfural (kg/h)	838,2761341	937,9066664	603,3813335	675,90384
Vazão mássica ácido acético (kg/h)	3060,008971	3017,042562	3068,118124	3231,219498
Consumo de energia no reator (cal/s)	54335818,2	445826177	4,54E+08	459309173
Consumo de energia por tempo de residência (cal)	3,91E+11	2,41E+12	8,18E+11	8,27E+11

Fonte: Autor 2022

A partir da análise dos resultados da Tabela 6 é possível observar que o Caso 1 apresenta a maior vazão de furfural que os demais casos, que o Caso 2 apresenta a maior vazão de hidroximetilfurfural que os demais casos, que o Caso 4 apresenta a maior vazão de ácido acético que os demais casos. Além disso, é possível observar que o Caso 3 apesar de apresentar a menor conversão de hemicelulose, comparada aos demais casos, apresenta as menores vazões de furfural e hidroximetilfurfural.

Considerando o tempo de residência dos reagentes no reator, o menor consumo de energia foi observado no Caso 1 e o maior consumo de energia foi observado no Caso 2.

5. CONCLUSÃO

O caso 3 foi o mais adequado e com melhores resultados que se viabiliza o processo, pois obteve conversão de Xilose e Glucose, baixa formação de furfural e hidroximetilfurfural, logo viabiliza o pré-tratamento e não atrapalha as etapas seguintes da produção de etanol, além de ter sido escolhido pois traz menor utilização de energia dentro do processo, logo melhorando a aceitação do processo na indústria.

A partir desse trabalho foi possível realizar a simulação e modelagem de um fluxograma industrial, baseado na literatura, e por meio dos resultados podemos observar que os objetivos de produção de Xilose a partir da Xilana, foram alcançados.

A produção de etanol de segunda geração por meio de biomassa (bagaço), se torna promissora, utilizando o pré-tratamento químico para obtenção de uma quebra da lignina e hemicelulose, restando apenas a celulose para ser utilizada, e posteriormente conduzir essa celulose para a etapa de hidrólise enzimática, se torna cada vez mais viável com os estudos na área de simulação e modelagem que estão sendo realizados e em áreas afins.

As análises que foram realizadas, através da simulação realizada, mostraram que há formação de Xilose no processo, porém a degradação dessa Xilose gera o Furfural que é um produto indesejado no processo de pré-tratamento, pois resulta em complicações nas próximas etapas, assim como na conversão da glucose obtida, inclusive também observou-se a formação de Hidroximetilfurfural, gerado pela degradação da glucose no processo. Portanto, podemos observar, através das simulações realizadas, que o caso 3 apresentou os melhores parâmetros dentre as condições escolhidas: formação de Xilose a partir da Xilana, menor formação de furfural (degradado da Xilose), formação de glucose, menor formação de Hidroximetilfurfural (degradação da glucose) e menor consumo de energia por tempo de residência em (cal), trazendo bons resultados em relação a menor custo de produção, pois apresentou o menor consumo de energia.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, T. C. C. et al. Análise Da Influência Do Pré-Tratamento Químico E Físico Sob A Caracterização Das Frações Celulose E Lignina De Diferentes Biomassas E Seu Potencial Para Produção De Etanol De Segunda Geração. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente*, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 955 - 974, 2018.
- ARAUJO, R. F. Etanol versus bioeletricidade: aplicação dos conceitos de fronteira eficiente de Markowitz para o aproveitamento do bagaço residual do setor sucroenergético. UFRJ/COPPE, p. 5–11, 2017.
- BES, K., LEMÕES, J. S., SILVA, C. F. L. E, & SILVA, S. D. DOS A. E. (2019). Extração e caracterização da lignina proveniente do pré-tratamento de biomassa para produção de etanol de 2ª geração. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 24(1), 55–60. doi:10.1590/s1413-41522019156352
- BRASIL, 2017. - Plano Decenal De Expansão De Energia. Ministério Minas e Energia. p. 195-214 , 2017
- DE OLIVEIRA, M.H.R.;SOUSA, A.E.C.;DE OLIVEIRA, R.S.;AGUAS, M.A.;ÁVILA, E.A.S.;DA SILVA, W.R.;PEREIRA, D.R.M.;DO COUTO, C.A.Gestão dos resíduos pós colheita da cana-de-açúcar no cerrado: uso da palhada versus contribuição econômica. *Braz. J. of Develop.*, v. 6, n. 1, p. 3406-3421, 2020.
- FELIPE, M. G. A. Em Bioetanol de Cana-de-Açúcar: P&D para Produtividade Sustentabilidade;Cortez, L. A. B., ed.;Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 2010, cap. 3 parte 4.
- GRAHAM-ROWE, D. Agriculture: Beyond food versus fuel. *Nature* 474, S6–S8 (2011). <https://doi.org/10.1038/474S06a>. Acesso: 02/11/2023 às 15:00.
- HIMMEL, M. E.;Ding, S. Y.;Johnson, D. K.;Adney, W. S.;Nimlos, M. R.;Brady, J. W.;*Science* 2007, 315, 804.
- [HTTPS://WWW.EMBRAPA.BR/AGENCIA-DE-INFORMACAO-TECNOLOGICA/CULTIVOS/CANA/POS-PRODUCAO/PROCESSAMENTO-DA-CANA-DE-ACUCAR/OUTROS-PRODUTOS#:~:TEXT=A%20QUANTIDADE%20PRODUZIDA%20DEPENDE%20DO,POR%20TONELADA%20DE%20CANA%20PROCESSADA](https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/cana/pos-producao/processamento-da-cana-de-acucar/outros-produtos#:~:text=A%20QUANTIDADE%20PRODUZIDA%20DEPENDE%20DO,POR%20TONELADA%20DE%20CANA%20PROCESSADA). ACESSO: 02/11/2023 ÀS 15:00.
- JUNG, Y. H., & KIM, K. H. (2015). ACIDIC PRETREATMENT. PRETREATMENT OF BIOMASS, 27–50. DOI:10.1016/B978-0-12-800080-9.00003-7

KHESHGI, H. S.;PRINCE, R. C.;MARLAND, G.;ANNU. REV. ENERGY ENVIRON. 2000, 25, 1999.

KIRK, T. K., & FARRELL, R. L. (1987). Enzymatic “Combustion”: The Microbial Degradation of Lignin. *Annual Review of Microbiology*, 41(1), 465–501. Doi : 10.1146/annurev.mi.41.100187.002341

LORA, J. S.;Glasser, W. G.;J. Polym. Environ. 2002, 10, 39.

LADISCH, M.R. et al. (1983) Process considerations in the enzymatic hydrolysis of biomass. *Enzyme Microb. Technol.* 5, 82–102

MACHADO, A. S.;FERRAZ, A. Biological pretreatment of sugarcane bagasse with basidiomycetes producing varied patterns of biodegradation. *Bioresource Technology*, v. 225, p. 17–22, 2017.

OLIVEIRA, R. M. M.;NUNES, M. T. A. S.;SOUSA, R. M. S. Pré-Tratamento Químico e Caracterização do Bagaço da Cana: uma Perspectiva para Produção de Etanol a partir de Resíduos Agroindustriais. *Brazilian Journal of Development*, [s. l.], v. 6, n. 11, 2020.

OGEDA, Thais Lucy; PETRI, Denise F. S.. Hidrólise Enzimática de Biomassa. *Química Nova*. 2010, vol.33, n.7.

ROCHA, M. S. R. S.;ALMEIDA, R. M. R. G.;DA CRUZ, A. J. G. Avaliação do potencial energético de resíduos agroindustriais provenientes de diferentes regiões brasileiras. *Engvista*, v. 19, n.1, p. 217-235, 2017.

RODRIGUES, C.P.;CAMARGO, J.A. Bagaço de cana de açúcar como potencial para co-geração de energia elétrica e etanol celulósico. São Joaquim da Barra: Colégio Iara Coimbra, 2008.

REZANIA, S., Oryani, B., Cho, J., Talaiekhosani, A., Sabbagh, F., Hashemi, B., ... Mohammadi, A. A. (2020). Different pretreatment technologies of lignocellulosic biomass for bioethanol production: An overview. *Energy*, 199, 117457. doi.org/10.1016/j.energy.2020.117457

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

SANTOS, F. A.;QUEIRÓZ, J. H.;COLODETTE, J. L.;FERNANDES, S. A.;GUIMARÃES, V. M.;REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Quím. Nova*, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS FA, QUEIRÓZ JH DE, COLODETTE JL, FERNANDES SA, GUIMARÃES VM, REZENDE ST. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Quím Nova*. 2012;35(5):1004–10. Available from: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>. Acesso: 02/11/2023 às 15:00.

SANTOS, V. T. O. Ação do pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído em híbridos de cana-de-açúcar e seus efeitos na conversão enzimática da glucana. 2015. 113 p. Tese (Doutorado) – Escola Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2015.

SILVEIRA, R. F. M. Atividades biológicas de xilana de sabugo de milho. Dissertação (Mestrado) apresentada ao Programa de Pós Graduação em Bioquímica – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2010.

TALEBNIA, F.;KARAKASHEV, D.;ANGELIDAKI, I. Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4744–4753, 2010.

TEIXEIRA, F.A.;VELOSO, C.M.;PIRES, A.J.;SILVA, F.F.;NASCIMENTO, P.V.N. Perdas na ensilagem de capim-elefante aditivado com farelo de cacau e cana-de-açúcar. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, v.60, n.1,p.227-233, 2008.

VAN WYK, J. P. . (2001). Biotechnology and the utilization of biowaste as a resource for bioproduct development. *Trends in Biotechnology*, 19(5), 172–177. doi:10.1016/s0167-7799(01)01601-8

YANG, B.;WYMAN, C. E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 2, p. 26–40, 2008.

WYMAN, C. E.;DECKER, S. R.;HIMMEL, M. E.;BRADY, J. W.;SKOPEC, C. E.;VIAKARI, L. EM POLYSACCHARIDES: Structural Diversity and Functional Versatility;Dumitriu, S., ed.;Dekker: New York, 2005, cap. 43.

ZABED, H. et al. Bioethanol production from renewable sources: current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 71, p. 475–501, 2017.

ZHENG Y, PAN Z, ZHANG R, LABAVITCH JM, WANG D, TETER SA, JENKINS BM. Evaluation of different biomass materials as feedstock for fermentable sugar production. *Appl Biochem Biotechnol*. 2007 Apr;137-140(1-12):423-35. doi: 10.1007/s12010-007-9069-8. PMID: 18478406.

ZHENG, Y. I.;PAN, Z.;ZHANG, R.;WANG, D.;Appl. Energy 2009, 86, 2459.