

## PRÉ-HIDRÓLISE ÁCIDA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SUA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA<sup>1</sup>

ALAINE PATRÍCIA DA SILVA MORAIS<sup>2</sup> & FERNANDO BROETTO<sup>3</sup>

**RESUMO:** A biomassa resultante do processamento da cana-de-açúcar como o bagaço, tem sido considerada como fonte de celulose com potencial para a produção de biocombustíveis. Este material lignocelulósico pode ser transformado em etanol desde que sua estrutura seja hidrolisada por processos químicos (ácidos) ou biotecnológicos (enzimas) gerando açúcares fermentescíveis. Este trabalho teve como objetivo a utilização de processos de pré-tratamento físico e químico para a pré-hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar. Para o delineamento experimental foi utilizado tratamento ajustado em fatorial 4 X 2, pela combinação do tempo de pré-hidrólise (15, 30, 45 e 60 minutos) e concentração do ácido sulfúrico (7,0 e 9,0 %) sendo que a incubação foi à temperatura de 121°C em autoclave. Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Os resultados obtidos mostraram que através do pré-tratamento ácido aplicado no material lignocelulósico houve quebra significativa das fibras do substrato, como celulose, hemicelulose e lignina.

**Palavras-chaves:** Biomassa, tratamento ácido, celulose.

## PRE-ACID HYDROLYSIS OF SUGARCANE BAGASSE AND ITS PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS

*SUMMARY: The biomass resulting from processing sugarcane bagasse has been considered a source of cellulose with the potential production of bio-fuels. This lignocellulose can be processed into ethanol since is hydrolyzed by chemical processes (acids) or biotechnology (enzymes) which generate sugars suit for fermentation. This study had the objective to utilize physical and chemical pre-treatment processes for pre-hydrolysis of sugarcane bagasse. The experimental treatment was adjusted at a factor of 4 X 2, by the combination of pre-hydrolysis timing (15, 30, 45 and 60 minutes) and sulfuric acid concentrations (7.0% and 9.0%) which was incubated at a temperature of 121° C in an autoclave. The treatment data was sub-*

---

1 Parte da dissertação de mestrado 1º autor intitulada: “Estudo do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar e caracterização físico-química”.

<sup>2</sup> Aluna do Curso de Pós-Graduação – Energia na Agricultura – FCA/UNESP – Botucatu/SP – Brasil.

<sup>3</sup> Orientador e Prof. Adjunto do Departamento de Química e Bioquímica, UNESP/Instituto de Biociências, Botucatu/SP, Brasil. Fone: (0xx14) 3811-6255, [broetto@ibb.unesp.br](mailto:broetto@ibb.unesp.br)

*jected to analysis of the variance and averages which were compared using the Tukey test with a probability of 5%. The results obtained showed that through pretreatment acid applied on the lignocellulose material, there was a significant break from the substrate fibers like cellulose, hemicellulose and lignin.*

**Keywords:** *Biomass, acid treatment, cellulose.*

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) seguido pela Índia e Austrália. A indústria sucroalcooleira apresentou previsão de esmagamento de 588,915 milhões de toneladas de cana para a safra 2011/2012, o que representa uma queda de 5,6 % em relação a safra 2010/2011 (Conab, 2011).

De cada tonelada de cana moída, obtêm-se cerca de 87% de caldo, restando de 260 a 280 Kg de bagaço. Desta forma, das cerca de 600 milhões de toneladas anuais de cana moídas nas usinas e destilarias do Brasil, são obtidos por volta de 475 a 480 milhões de ton de caldo extraído (eficiência entre 95 e 96%) e entre 130 e 150 milhões de ton de bagaço a 50 % de umidade (SILVA, 2010; BURGI, 1995). O bagaço de cana-de-açúcar consiste em uma fonte em potencial para a produção de etanol de segunda geração (a partir de biomassa lignocelulósica), sendo considerada a maior fonte no Brasil, em função do volume dessa biomassa (RABELO, 2007). Esse material lignocelulósico apresenta a vantagem de já estar processado na saída da moenda, além de estar disponível em grandes quantidades e com custo mínimo em relação ao transporte (OLIVÉRIO e HILST, 2005).

Resíduos como aparas de madeira, bagaço de cana ou sabugo de milho são formados basicamente por celulose e podem transformar-se em biocombustíveis desde que sua estrutura seja hidrolisada por processos químicos (ácido/alcalino) ou biotecnológicos (enzimas) para a sua hidrólise, gerando açúcares fermentescíveis. Pela fermentação alcoólica é possível a produção de etanol a partir da mistura de açúcares liberados da massa lignocelulósica. A composição da biomassa vegetal, por se tratar de um material lignocelulósico, é constituída por celulose, hemicelulose e lignina que podem variar de concentração dependendo do material analisado.

A hidrólise tem como objetivo converter a celulose em glicose, após a quebra das ligações glicosídicas, conforme fórmula:  $[(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O \rightarrow n C_6H_{12}O_6]$ . Este processo pode ser catalisado pelo tratamento com diferentes tipos de ácidos diluídos ou concentrados, além da hidrólise enzimática (celulase). Considerando-se que o rendimento do processo é baixo (inferior a 20%), é possível aumentar sua eficiência adotando-se procedimentos de pré-tratamento (HAMELINCK et al. 2005), visando expor as estru-

turas lignocelulolíticas para aumentar a eficiência hidrolítica. A matéria-prima deve ser processada de forma que ocorra redução do tamanho de suas partículas, a fim de facilitar seu manuseio e aumentar a superfície de contato (BASTOS NETO, 2009; GARCIA, 2009).

Segundo Sousa (1984), a hidrólise ácida diluída é a tecnologia mais antiga para a conversão de biomassa a etanol. Na Alemanha (década de 30), Sholler foi o idealizador do primeiro processo em batelada de hidrólise com ácido diluído utilizando a madeira como matéria-prima. Para este fim, utilizou as seguintes condições de operação: 0,5 a 0,8 de  $H_2SO_4$ ; razão licor/madeira (1,25/1 a 4/1);  $170^\circ C$  no período de 16 a 20 horas. Ao final, o pesquisador encontrou baixa taxa de rendimento de hidrólise (45-55%).

A hidrólise ácida diluída é interessante, pois a corrosão das partes metálicas durante o processo deve ser menor que na hidrólise ácida concentrada, sendo adequada para a operação em larga escala. Entretanto, esse processo também tem vários problemas. A desvantagem é que o processo do ácido diluído não induz ao inchamento da região cristalina da celulose (RODRIGUES, 2007), o que provavelmente seria a causa do baixo rendimento do método.

Duarte (1989) observou altas taxas de sacarificação de bagaço de cana-de-açúcar, quando o material foi submetido à hidrólise com ácido clorídrico concentrado (39,0 %), que foram efetuadas a  $50^\circ C$  durante 20 minutos. O autor relata que a desvantagem do processo é a relação do tempo de reação com a formação de inibidores de fermentação no meio industrial. Enfim, a hidrólise de biomassa com ácido concentrado é limitante devido à corrosão dos equipamentos.

Alguns autores vêm mostrando a eficiência da hidrólise enzimática em relação à hidrólise ácida. No caso da hidrólise enzimática, o pré-tratamento do bagaço foi essencial, mas altas pressões não foram requeridas. O hidrolisado enzimático apresentou uma conversão de 92% do substrato quando usado no bagaço o pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino a 2,5% (w/v). A formação dos açúcares foi obtida a  $50^\circ C$  e pH 4,5, usando celulase de *T. reesei* com 40 FPU/g substrato em 48 h. A produção de álcool foi mais elevada realizando a fermentação do hidrolisado enzimático do que do hidrolisado ácido. Embora os processos de hidrólise ácida estejam mais desenvolvidos tecnologicamente e tenham maiores chances de se tornarem economicamente viáveis em um futuro próximo, espera-se que os processos enzimáticos tenham seus custos bastante reduzidos com o avanço da tecnologia envolvida e venham a ser a melhor opção no futuro (RABELO, 2007).

Segundo Marques (2010), na hidrólise ácida é preciso melhorar a eficiência do processo, que não permite um controle tão preciso da quebra das ligações químicas. O ácido sulfúrico destrói parte do açúcar formado; o ácido clorídrico, mais eficiente, tem um problema ligado à corrosividade dos equipamentos. No caso do processo de hidrólise enzimática, o entrave é o custo das enzimas, além da quantidade necessária para o desdobramento da celulose em glicose. Visando contribuir para a melhoria dos processos hidrolíticos de fontes lignocelulósicas, o presente ensaio tem como objetivos a otimização de processos de

pré-hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar. Para tanto, aplicou-se estratégias a partir de tratamentos com soluções ácidas e temperaturas elevadas, bem como a influencia do tempo de contato e granulometria das amostras.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Preparação do bagaço de cana-de-açúcar (BCA)

O BCA utilizado nos ensaios foi proveniente da usina Comanche Biocombustíveis de Canitar Ltda - Ourinhos, SP. O material (100 kg) recebido em uma lona de plástico foi homogeneizado, quarteado e embalado em sacos de papéis de 2 kg para secagem. Os sacos, fechados e contendo bagaço com umidade média de 50 % foram levados para estufa com circulação de ar a 60 °C durante 72 h. Em seguida o bagaço foi processado em moinho de facas, peneirado até passar por peneiras com malhas de 1,1 e 2,5 mm, de onde foram feitas separações granulométricas e denominado bagaço *in natura*. Este BCA foi armazenado em embalagens de 2 kg em local arejado.

### 2.2 Pré-lavagem e pré-tratamento ácido do bagaço de cana-de-açúcar

Após as separações granulométricas foi feita uma lavagem do BCA. Nesta lavagem, 50 g de bagaço foram misturados a 1 L de água destilada sendo a mistura aquecida em banho-maria a 70 °C e mantida nesta temperatura por uma hora com agitação em intervalos de 10 minutos. Em seguida, o material foi filtrado em Nylon e lavado com 250 mL de água destilada. O aquecimento e posterior lavagem foram repetidos duas vezes e teve a finalidade de remover resíduos de terra, cinzas e principalmente açúcar residual e outros glicídios hidrossolúveis de baixa massa molecular. Após a operação de lavagem, a massa do BCA foi filtrada e seca em estufa a 60 °C por 24 h. Este BCA seco e lavado foi armazenado em sacos plásticos de 2 kg e guardado em local arejado.

Para o tratamento ácido do BCA, foram avaliados os seguintes parâmetros em quadruplicata: tempo de hidrólise a 15, 30, 45 e 60 minutos e concentração do ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a 7,0 e 9,0 %, submetidos à mesma temperatura/pressão de 1 atmosfera a 121 °C, em autoclave.

As amostras de bagaço seco (1,0 g) foram tratadas com as duas concentrações de ácido sulfúrico, utilizando-se água destilada para o tratamento controle. Todos os tratamentos foram conduzidos na razão  $BCA/H_2SO_4$  (1:40 m/m). Os tempos de autoclavagem e a temperatura foram idênticos aos quatro tratamentos.

Após o tratamento ácido, os tubos de ensaio foram retirados da autoclave e o bagaço foi transferido para erlenmeyer de 500 mL, passando por filtragem em papel de filtro qualitativo, seguida de lavagem com 230 mL de água destilada. Os resíduos sólidos separados foram secos em estufa e utilizados para as determinações dos teores de celulose (CEL), hemicelulose (HEMICEL) e lignina (LIG). A metodologia empregada foi proposta por Van Soest (1965) e descrito por Silva e Queiroz (2002), com modificações na granulometria do bagaço (feitas a 1,1 e 2,2 mm) diferentes da metodologia original citada.

Alíquotas de 250 mL foram transferidas para béquer, ajustou-se o pH para 4,0 - bagaço *in natura* e 6,0 -para o bagaço *pré-lavado* com uma solução de hidróxido de sódio a 50 %. Deste volume retirou-se alíquota de 4 mL que foi transferida para balão volumétrico (100 mL), completado-se o volume com água destilada. Esta solução foi utilizada para a determinação da percentagem de açúcares redutores (AR) conforme método de SOMOGYI, adaptado por NELSON (1944).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Açúcares redutores (AR) obtidos no pré-tratamento ácido

Analisando-se o comportamento das amostras em relação ao tempo (Tabela 1: T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> e T<sub>4</sub>), verificou-se que o melhor tratamento para a liberação de AR após o pré-tratamento do bagaço foi aos 30 e 45 min., independentemente da granulometria do bagaço. Além disso, as concentrações de 7,0 e 9,0 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> resultaram na liberação de 6,89 e 6,60 g L<sup>-1</sup> de AR, respectivamente não diferindo significativamente entre si. Estes dados apontam que o tratamento induziu ao aumento de 22,4 e 17,1 vezes a concentração de AR, quando comparado à amostra considerada como controle (tratada apenas com água destilada). No T<sub>3</sub>, os rendimentos atingiram valores próximos, menores que os apresentados para o T<sub>1</sub>, na ordem de 6,71 e 6,26 g L<sup>-1</sup> de AR, com um aumento de 13,938 e 12,99 vezes, respectivamente. Estes resultados demonstraram que, quanto menor a granulometria e concentração do ácido, maior será o rendimento de AR obtido após o pré-tratamento do bagaço. Constatou-se também que, no pré-tratamento com duração de 60 min., as concentrações de AR obtidas não aumentaram quando comparados com os resultados observados na hidrólise por 45 min., indicando que um aumento de 15 min. no tempo de autoclavagem não incrementou o rendimento de açúcar obtido. Kiipper (2009) demonstrou uma deslignificação feita através do pré-tratamento do bagaço de cana a 120°C e procedimento *organosolv* (água, acetona e etanol, 2:1:1, v/v/v), concentração ácida de 1,0% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tempo de reação de 60 minutos. Considerando-se que a concentração ácida deverá ser neutralizada para fermentação, esta foi a melhor condição de pré-tratamento para a hidrólise ácida do bagaço. Após este pré-tratamento ácido, o autor acrescentou 500 mL de etanol (96°), água e o ácido sulfúrico (1,0; 5,0; e 10,0% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com o tempo de reação (90; 120 e 150 minu-

tos) a 121°C e 1 atm. Com estes tratamentos, observou aumento gradual no teor de AR das amostras após 90 minutos, conforme a concentração ácida foi aumentada. Embora tenha sido encontrado um aumento de AR em função do aumento da concentração ácida (reação de 90 minutos), este não foi expressivo, demonstrando que a faixa de concentração ácida utilizada teve pouca influência na reação da hidrólise. No entanto, foi observado na hidrólise de maior concentração ácida (10,0% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/150min.) um teor alto em relação aos outros hidrolisados, de 9,75 g L<sup>-1</sup> de AR.

**Tabela 1 - Teores de açúcares redutores (AR) obtidos na combinação entre tempo de autoclavagem à 121 °C e concentração ácida para a hidrólise de bagaço de cana em diferentes granulometrias.**

Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	AR (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
1,1 mm bagaço la- vado	3,22 C	água (controle)	2,60**	3,29**	3,84**	3,07**	3,36**
	53,25 A	7,0	2,88**	62,11**	66,44**	68,91**	65,95**
	51,73 B	9,0	2,75**	61,27**	66,03**	64,23**	64,40**
C.V.(%)= 4,65							
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	AR (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
1,1 mm <i>in natura</i>	20,99 C	água (controle)	17,04**	19,96**	23,57**	20,75**	23,64**
	58,59 A	7,0	22,26**	66,05**	66,96**	69,41**	68,26**
	54,76 B	9,0	23,75**	63,65**	67,97**	60,38**	55,06**
C.V.(%)=9,71							
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	AR (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
2,5 mm bagaço la- vado	7,37 B	água (controle)	6,02**	11,24**	4,87**	4,82**	9,85**
	51,22 A	7,0	7,88**	61,43**	63,02**	67,18**	56,6**
	48,22 A	9,0	6,45**	54,7**	61,36**	62,61**	57,97**
C.V. (%) = 9,64							
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	AR (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
2,5 mm <i>in natura</i>	20,75 C	água (controle)	20,47**	19,02**	21,44**	21,18**	21,65**
	58,47 A	7,0	21,31**	64,53**	67,48**	71,52**	67,54**
	53,51 B	9,0	20,64**	61,37**	69,23**	59,1**	57,22**
C.V. (%) = 5,26							

\*\*significativo a 5% de probabilidade. As médias (n=4) seguidas de letras iguais não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Comparativamente, no presente ensaio e com base no tempo do pré-tratamento e concentração ácida (7,0 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), atingiu-se melhor rendimento aos 45 minutos de autoclavagem, da ordem de 6,89 g de AR L<sup>-1</sup>. Ainda de acordo aos resultados encontrados, após este tempo de 45 minutos, a eficiência na liberação de açúcares redutores permanece estável.

### 3.2 Teor de lignina

Os resultados mostrados na Tabela 2 considerando-se o teor de lignina no bagaço hidrolisado em função do tempo indicam que houve um acréscimo no teor de lignina para todos os tempos de reação e respectivas concentrações ácidas. Os valores foram semelhantes obtendo-se entre 1,1 a 2,72 vezes de aumento.

A partir dos resultados apresentados é possível verificar que o ácido sulfúrico é responsável por um pequeno aumento no teor da fração de lignina e que as diferentes concentrações ácidas em função do tempo utilizadas neste estudo são significativas nos tratamentos T<sub>1</sub>, T<sub>3</sub> e T<sub>4</sub> (Tabela 2).

A lignina total engloba as frações solúveis e insolúveis presentes no material lignocelulósico do bagaço de cana de açúcar. O termo lignina é empregado para denominar um grupo de substâncias com unidades químicas semelhantes, com estrutura complexa pouco definida. O tratamento ácido aliado a exposição por autoclavagem pode elevar o teor aparente da lignina, devido à formação do complexo hemicelulose e proteína com a lignina (SILVA e QUEIROZ, 2002).

**Tabela 2 -** Teor de lignina (%) em função do tempo de reação (autoclavagem a 121° C) em diferentes concentrações ácidas e granulometrias do bagaço de cana de açúcar.

Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	LIGNINA (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
1,1mm bagaço lavado	12,43 C	água (controle)	14,94**	11,89**	12,34**	11,84**	11,14**
	21,86 B	7,0	10,75**	21,25**	24,88**	26,26**	26,19**
	22,78 A	9,0	14,04**	23,86**	25,29**	25,09**	25,61**
CV (%) = 5,87							
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	LIGNINA (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
1,1 mm <i>in natura</i>	11,89 B	água (controle)	11,25**	11,51**	12,76**	10,94**	12,97**
	22,21 A	7,0	15,91**	22,67**	24,52**	25,73**	22,21**
	23,31 A	9,0	12,03**	25,55**	26,29**	27,50**	25,17**
CV (%) = 10,53							
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	LIGNINA (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
2,5 mm bagaço lavado	13,22 C	água (controle)	12,92**	14,1**	16,83**	10,18**	12,09**
	21,82 B	7,0	10,91**	24,04**	24,35**	25,54**	24,27**
	24,74 A	9,0	13,00**	27,37**	29,66**	25,68**	27,97**
CV (%) = 17,10							
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	LIGNINA (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
2,5 mm <i>in natura</i>	11,40 C	água (controle)	10,91**	12,14**	11,25**	10,97**	11,75**
	20,98 A	7,0	9,88**	23,78**	20,95**	25,10**	25,19**
	24,81 B	9,0	13,84**	28,30**	25,39**	29,82**	26,69**
CV (%) = 18,04							

\*\* significativo a 5% probabilidade. As médias (n=4) seguidas de letras iguais não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Filho (2008) descreve a eficiência da hidrólise do bagaço em diferentes tratamentos: *in natura* (controle), 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,5 NaOH, 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1,5% NaOH na proporção de 1:10 (m/v) em autoclave a 121°C por 15 min. Segundo o autor o acréscimo no teor de lignina em alguns tratamentos é por promoverem o rompimento das fibras de lignina e celulose presentes na parte interna do bagaço. Porém, sendo liberadas ou solubilizadas não fazem mais parte das fibras do bagaço.

Outra forma de pesquisa da hidrólise do bagaço de cana foi feito por Pietrobon (2008), na qual o bagaço foi submetido ao pré-tratamento com ácido sulfúrico 0,5% e hidróxido de cálcio 3% submetidos à autoclavagem a 121°C por 30min. O resultado obtido em seu trabalho no bagaço sem pré-tratamento foi de 10,44% de lignina. Apesar de não ter ocorrido redução na porcentagem de lignina em seu trabalho o autor afirma que é necessária uma etapa de pré-tratamento para que haja hidrólise eficiente quando se trabalha com materiais lignocelulósicos, pois tem como vantagem um maior acesso às fibras de celulose promovendo modificações em sua cristalinidade (PIETROBON, 2008 e HAHN-HAGERDAL et al. 2006).

No presente trabalho, pode-se concluir que com base no tempo de pré-tratamento e concentração ácida, a porcentagem no teor de lignina no bagaço hidrolisado apresentados na reação permaneceu praticamente a mesma em todos os tratamentos, atingindo o maior aumento na fração lignina de 2,72 vezes em relação ao controle.

### 3.3 Teor de hemicelulose

Neste trabalho pode-se notar que após o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com aplicação das duas concentrações ácidas, em relação à amostra considerada como controle houve uma redução no teor de hemicelulose em todos os tratamentos (Tabela 3).

Considerando-se o teor de hemicelulose em função do tempo de autoclavagem, observou-se que houve diminuição no teor desta unidade quando tratada a 9% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em taxas de até 34,04 vezes quando comparado ao controle, cujo valor foi 1,08%.

Constatou-se ainda que em 15 minutos de tratamento a 1 atm, houve redução da porcentagem de hemicelulose para valores baixos (aproximadamente 3%), os quais mantiveram-se constantes em todos os tratamentos. Com base no tempo de pré-tratamento e concentração ácida, pode-se concluir que a redução no teor das hemiceluloses foi obtida em todos os tratamentos.

Segundo Pietrobon (2008) a alteração no teor de hemicelulose ocorre pelo tratamento ácido. Este tratamento age rompendo as fibras de hemicelulose e gerando outros tipos de açúcares (como a xilose e arabinose em maiores quantidades). O pré-tratamento utilizando ácido diluído possibilita a remoção seletiva das hemiceluloses e produz soluções sacarídeas, pré-hidrolisados, elevando-se o teor de pentose e reduzindo o teor de lignina (FASANELLA, 2008).

**Tabela 3** - Efeito do pré-tratamento ácido e granulometria, para análise da quantificação do teor de hemicelulose à 121 °C, 1 atm no BCA.

Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	HEMICELULOSE (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
1,1mm bagaço lavado	35,37 A	água (controle)	35,43**	37,16**	34,00**	34,53**	35,72**
	6,85 C	7,0	21,76**	5,02**	1,98**	1,99**	3,50**
	9,23 B	9,0	33,89**	2,85**	4,34**	2,84**	2,24**
CV (%) = 5,72							
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	HEMICELULOSE (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
1,1 mm <i>in natura</i>	35,49 A	água (controle)	34,90**	35,24**	37,19**	35,13**	35,02**
	10,36 B	7,0	37,55**	3,89**	3,28**	3,90**	3,16**
	9,38 C	9,0	34,25**	3,26**	2,41**	3,91**	3,06**
CV (%) = 6,36							
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	HEMICELULOSE (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
2,2mm bagaço lavado	35,69 <sup>a</sup>	água (controle)	36,77**	36,83**	34,18**	36,75**	33,91**
	10,17B	7,0	36,65**	4,30**	3,29**	3,15**	3,46**
	9,71B	9,0	38,15**	3,06**	2,84**	1,08**	3,40**
CV (%) = 5,60							
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	HEMICELULOSE(%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
2,2 mm <i>in natura</i>	35,76 A	água (controle)	36,68**	36,81**	33,50**	36,93**	34,87**
	9,73 B	7,0	38,43**	3,62**	2,44**	2,30**	1,88**
	9,87 B	9,0	33,64**	3,60**	3,98**	4,65**	3,49**
CV (%) = 6,12							

\*\* significativo a 5% probabilidade. As médias (n=4) seguidas de letras iguais não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

### 3.4 Celulose

Observou-se que houve aumento liberação do teor de celulose em todos os tratamentos (Tabela 4). O T<sub>3</sub> (9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15min destacou-se entre os demais, como o que aumentou a fração de celulose nas amostras em taxas de 1,48 vezes comparado ao controle. Este resultado demonstra que as concentrações ácidas em função do tempo trabalhadas nesta pesquisa não incrementaram a hidrólise da fração celulose.

Ainda analisando a Tabela 4, observou-se que no T<sub>1</sub> (15, 30 e 60 min.), apesar da diferença de concentração ácida utilizada (7,0 e 9,0% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), obteve-se o mesmo valor de aumento neste intervalo de

tempo após o pré-tratamento. Este aumento da fração de celulose foi de 1,4 vezes (para o T<sub>1</sub>, 15min.), 1,33 vezes (para o T<sub>1</sub>, 30min.) e 1,32 vezes (para o T<sub>1</sub>, 60min.).

Segundo Garcia (2009), quanto maior o teor de celulose melhor o resultado, significando que parte da celulose não foi degradada, sendo um bom resultado para que, conseqüentemente, o teor de glicose após a hidrólise seja mais elevado, o que pode gerar, na fermentação subsequente, maior rendimento de etanol.

**Tabela 4** - Teor de celulose em função do tempo de reação em diferentes concentrações ácidas.

Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	CELULOSE (%) / Tempo (minutos)				
			0	15	30	45	60
1,1mm bagaço lavado	46,98 C	água (controle)	43,52**	45,44**	48,50**	48,86**	48,15**
	62,76 A	7,0	58,23**	63,75**	64,64*	63,64**	63,52**
	60,06 B	9,0	43,71**	62,58**	64,55**	66,02**	63,44**
	CV <sup>1</sup> (%) 3,45						
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	0	15	30	45	60
1,1 mm <i>in natura</i>	45,23 B	água (controle)	44,50**	45,75**	45,74**	46,53**	43,63**
	57,80 A	7,0	39,58**	62,98**	63,04**	62,72**	60,68**
	57,79A	9,0	40,42**	62,44**	62,91**	60,97**	62,22**
	CV <sup>1</sup> (%) 6,20						
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	0	15	30	45	60
2,2mm bagaço lavado	47,79B	água (controle)	44,34**	45,00**	50,61**	48,79**	50,22**
	61,25A	7,0	48,21**	64,24**	64,81**	63,91**	65,11**
	59,87A	9,0	45,61**	66,01**	58,40**	65,56**	63,74**
	CV <sup>1</sup> (%) 4,45						
Amostra	Média	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	0	15	30	45	60
2,2 mm <i>in natura</i>	46,61 B	água (controle)	45,14**	46,30**	46,58**	47,96**	47,05**
	59,81 A	7,0	47,29**	63,43**	61,46**	64,43**	61,42**
	58,93 A	9,0	43,93**	61,17**	64,51**	64,35**	60,68**
	CV <sup>1</sup> (%) 4,86						

\*: \*\* significativo a 1 e 5% probabilidade. As médias (n=4) seguidas de letras iguais não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

#### 4 CONCLUSÕES

Os valores dos açúcares redutores e da composição química do bagaço de cana-de-açúcar após o tratamento ácido aliado a temperatura, estão de acordo com os valores relatados na literatura. De maneira geral, o pré-tratamento ácido contribuiu para liberar açúcares redutores.

O pré-tratamento ácido diluído mostrou-se bastante eficiente na separação dos três principais componentes do bagaço de cana. Pode-se concluir que a porcentagem no teor de lignina permaneceu pra-

ticamente a mesma em todos os tratamentos, atingindo um aumento nesta fração com a aplicação do ácido sulfúrico em relação ao controle.

Ainda, o pré-tratamento químico realizado no bagaço, apresentou uma quebra nas fibras do substrato: a celulose aumentou em comparação ao controle e fez o teor de hemicelulose baixar em todos os tratamentos, demonstrando um bom resultado como pré-tratamento para a posterior hidrólise.

## 5 REFERÊNCIAS

BASTOS NETO, O. Integração das principais tecnologias de obtenção de etanol através do processamento de celulose (2ª geração) nas atuais usinas de processamento de cana-de-açúcar (1ª geração). Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BURGI, R. Utilização de resíduos culturais e de beneficiamento na alimentação de bovinos. In: ANAIS DO 6º SIMPÓSIO SOBRE NUTRIÇÃO DE BOVINOS DA FEALQ, 1995, Piracicaba . Anais, p.153 – 169.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. Brasil bate mais um recorde na produção de cana. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conabweb/>>. Acesso em: 23 nov. 2009.

FASANELLA, C.C. A ação das enzimas ligocelulolíticas produzidas por *Aspergillus niger* e *Penicillium* sp. In: Bagaço de cana-de-açúcar tratado quimicamente. 2008. (Dissertação) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

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

HAHN-HAGERDAL, B.; GALBE, M.; GORWA-GRAUSLUND, M.F.; LIDÉN, G.; ZACCHI, G. Bioethanol-the fuel of tomorrow from the residues of today. Trends in Biotechnology, v.24, n.12, 2006. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science>>. Acesso em: 15 janeiro 2010.

HAMENLICK, C.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAL, A. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short, middle and long-term. Biomass and Bioenergy, v. 28, 2005, p. 384-410.

KIIPPER, PABLO GOMES. Estudo da pré-hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar e fermentação alcoólica do mosto de xilose por *Pachysolen tannophilus*. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, Rio Claro, 2009.

MARQUES, F. O alvo é o bagaço. Pesquisa FAPESP, n.163, p.17-25, set. 2009.

NELSON, N.A. Photometric adaptation of Somogyi method for determination of glucose. Journal Biological Chemistry, v.31, n.2, p.159-161, 1944.

OLIVÉRIO, J.L.; HILST, A.G.P. DHR - Dedini Hidrólise Rápida – revolutionary process for producing alcohol from sugar cane bagasse. International Sugar Journal, v. 106, p.168-172, 2004.

PIETROBON, V. C. Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido e álcali utilizando enzima microbianas comerciais. Dissertação (Mestrado) - . Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2008.

RABELO, S.C. Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. 2007. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2007.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. Análise de alimentos. 3.ed. Viçosa: UFV, 2002.

SILVA, O. G. Produção de etanol com a utilização do bagaço de cana-de-açúcar-- Araçatuba, SP: Fatec, 2010. 45f.