



EDUARDO DE ALMEIDA

**“ESTUDO DA SEPARAÇÃO PNEUMÁTICA DE
FRAÇÕES DE BAGAÇO DE CANA E SUA INFLUÊNCIA
NA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA”**

***“STUDY OF THE PNEUMATIC SEPARATION OF
SUGARCANE BAGASSE FRACTIONS AND ITS
INFLUENCE ON ENZYMATIC HYDROLYSIS”***

CAMPINAS

2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

EDUARDO DE ALMEIDA

**“ESTUDO DA SEPARAÇÃO PNEUMÁTICA DE FRAÇÕES DE BAGAÇO
DE CANA E SUA INFLUÊNCIA NA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA”**

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Silva

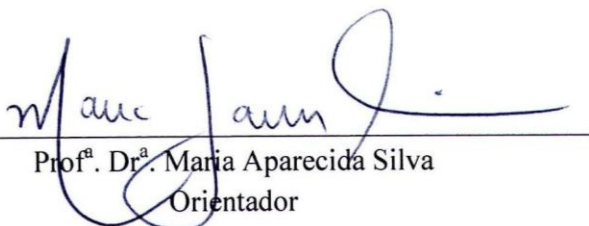
Co-orientador: Prof. Dr. Luís Augusto Barbosa Cortez

***“STUDY OF THE PNEUMATIC SEPARATION OF SUGARCANE BAGASSE
FRACTIONS AND ITS INFLUENCE ON ENZYMATIC HYDROLYSIS”***

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na Área de Concentração: Engenharia de Processos.

Master's Degree Dissertation presented to School of Chemical Engineering as part of the requirements to obtain the M.Sc. grade in Chemical Engineering, in the Concentration Area: Process Engineering.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA DEFENDIDA PELO ALUNO EDUARDO DE ALMEIDA, E ORIENTADA PELA PROF^a. DR^a. MARIA APARECIDA SILVA.



Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Silva
Orientador

CAMPINAS - SP
MAIO, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

AL64e Almeida, Eduardo de
Estudo da separação pneumática de frações de bagaço
de cana e sua influência na hidrólise enzimática /
Eduardo de Almeida. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Maria Aparecida Silva
Coorientador: Luís Augusto Barbosa Cortez.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Bagaço de cana. 2. Separação (Tecnologia). 3.
Hidrólise enzimática. I. Silva, Maria Aparecida. II.
Cortez, Luís Augusto Barbosa. III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. IV. Título.

Título em Inglês: Study of the pneumatic separation of sugarcane bagasse
fractions and its influence on enzymatic hydrolysis

Palavras-chave em Inglês: Sugar cane bagasse, Separation (Technology),
Enzymatic hydrolysis

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Engenharia Química

Banca examinadora: Carlos Eduardo Vaz Rossell, Silvia Azucena Nebra

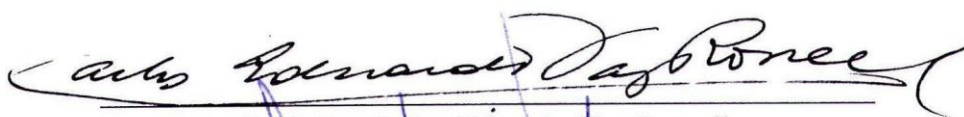
Data da defesa: 31-05-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

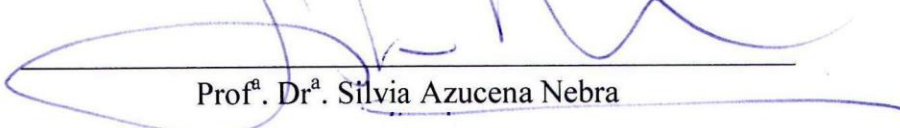
Dissertação de Mestrado defendida por Eduardo de Almeida e aprovada em 31 de Maio de 2012
pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.^a. Dr.^a. Maria Aparecida Silva
Orientador



Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell



Prof.^a. Dr.^a. Silvia Azucena Nebra

*Dedico este trabalho aos meus pais, Péricles e
Mirandiva, às minhas irmãs, Adriana e Márcia,
aos meus cunhados, aos meus sobrinhos e à
minha namorada, Danieli.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Péricles de Almeida e Mirandiva Puggina de Almeida, pelas lições de respeito, humildade e caráter.

A todos meus familiares, amigos e em especial à minha namorada Danieli Martins Carvalho pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

A Sra. Margarida de Carvalho Martins (in memorian) por ter me acolhido em sua família e sempre ter apoiado as minhas decisões.

Ao Prof. Dr. Luís Augusto Barbosa Cortez e à Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Silva pelos ensinamentos, conselhos e oportunidades.

Ao Prof. Dr. Guillermo Alfonso Roca Alarcón e ao Dr. Edgardo Olivares Gómez pelas experiências profissionais compartilhadas.

Aos amigos do Laboratório de Termodinâmica e Energia (LTE / Feagri / Unicamp), Pedro Luis Magna Fonte e Eng. MSc. Ricardo Baldassin Junior, por todos os auxílios prestados durante os vários anos de convívio.

A toda equipe do Laboratório de Engenharia de Bioprocessos (LEB) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA / Unicamp) pela condução dos experimentos de hidrólise.

A Rânie Búrigo Pedro por todo auxílio prestado para que fosse possível a realização dos experimentos descritos e analisados nesta dissertação.

A Usina Açucareira Ester S.A (Cosmópolis, SP) por ter gentilmente fornecido o bagaço de cana-de-açúcar que foi analisado neste trabalho.

“Men often become what they believe themselves to be. If I believe I cannot do something, it makes me incapable of doing it. But when I believe I can, then I acquire the ability to do it even if I didn't have it in the beginning.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

Visando propor alternativas ao tratamento físico do bagaço de cana-de-açúcar destinado a processos de conversão de energia, analisou-se o desempenho de um equipamento desenvolvido na Faculdade de Engenharia Agrícola (Feagri / Unicamp), o qual permite a contínua separação das partículas de bagaço, consumindo menos energia do que outras formas de obtenção de partículas de diferentes tamanhos, como moagem, corte ou combinação destes. O equipamento classificador pneumático tem seu princípio de funcionamento baseado em teorias da fluidodinâmica. Basicamente, este separa o bagaço em três frações distintas, denominadas fina, média e grossa, de acordo com o as dimensões de suas partículas, através do arraste destas em uma coluna de ar. O objetivo do trabalho foi avaliar a influência do tamanho de partícula de bagaço na conversão de celulose em glicose por meio da hidrólise enzimática, tendo sido submetidas amostras de bagaço integral moído e de frações de bagaço; as frações fina e média do modo como haviam sido classificadas enquanto as amostras da fração grossa foram moídas. Para os experimentos de classificação pneumática foi desenhada uma matriz experimental 2^2 fatorial variando-se a taxa de alimentação de bagaço e a vazão de ar na coluna de classificação. Os melhores resultados obtidos para hidrólise enzimática ocorreram para as frações finas classificadas, embora estas apresentassem diâmetros médios de partículas superiores aos do bagaço moído. O melhor resultado foi obtido quando os fatores utilizados foram taxa de alimentação de 15 kg/h e a vazão de ar 110 m³/h, com tal fração representando 36,74% da massa do bagaço classificado, com diâmetro médio geométrico de partícula de 0,437 milímetros, e conversão de celulose em glicose de 64,11% após 72 horas de hidrólise (Enzimas: cellulase NS 50013, 15 FPU/g de matéria seca, e β -glucosidase NS 50010, 50 UI/g de matéria seca; 2% de sólidos; temperatura: 47 °C; pH: 5,0). Tais resultados indicam que a composição e estrutura da partícula são fatores mais importantes do que suas dimensões.

Palavras-chave: Bagaço de cana, Separação (Tecnologia), Hidrólise enzimática

ABSTRACT

Aiming to propose alternatives to the physical pretreatment of the sugarcane bagasse for energy conversion processes it was analyzed the performance of a device developed at the School of Agricultural Engineering (Feagri / Unicamp), which allows the continuous separation of particles of bagasse, consuming less energy than other ways of obtaining particles of different sizes as milling, grinding and chipping or a combination of these. The pneumatic classifier equipment has its operation principle based on fluid dynamics theories. Basically, the bagasse is dragged within an air column where it is separated in three different fractions, called fine, medium and coarse, according to the particle sizes. The scope of this study was to evaluate the influence of particle size of the bagasse on the enzymatic hydrolysis yields, thus samples of milled integral bagasse and bagasse fractions were subjected to hydrolysis; fine and medium fractions as they had been classified while coarse fractions were previously milled. For experiments of pneumatic classification it was designed an experimental matrix 2^2 factorial by varying the bagasse feed rate and the air flow in the classification column. The best results for enzymatic hydrolysis occurred for classified fine fractions even showing an average diameter of particles higher than the milled bagasse. The best one was obtained when the used parameters were feed rate of 15 kg/h and air flow of 110 m³/h, with this fraction representing 36.74% of the classified bagasse mass with geometric mean particle diameter of the 0.437 mm, and conversion of cellulose to glucose of 64.11% after 72 hours of hydrolysis (Enzymes: NS 50013 cellulase, Novozymes, 15 FPU/g of dry matter, and β -glucosidase 50 010 NS, Novozymes, 50 IU/g of dry matter; 2% of solids; temperature: 47 °C; pH: 5,0). These results indicate that the particles composition and structure are more important factors than its size.

Keywords: Sugarcane bagasse, Separation (Technology), Enzymatic hydrolysis

SUMÁRIO

RESUMO	xiii
ABSTRACT.....	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xix
LISTA DE TABELAS	xxiii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	5
2.1.1 Constituição Física do Bagaço.....	6
2.1.1.1 Sólidos Não Solúveis	6
2.1.1.2 Sólidos Solúveis.....	7
2.1.1.3 Água.....	7
2.1.1.4 Material Fibroso.....	8
2.1.1.4.1 Casca	9
2.1.1.4.2 Fibra	10
2.1.1.4.3 Medula	10
2.1.2 Distribuição de Tamanho de Partículas e Influência do Diâmetro Médio de Partícula do Bagaço de Cana-de-Açúcar na Hidrólise Enzimática	12
2.1.3 Composição Química do Bagaço de Cana-de-Açúcar	22
2.2 HIDRÓLISE DE MATERIAS LIGNOCELULÓSICOS	23
2.2.1 Materiais Lignocelulósicos	23
2.2.1.1 Celulose.....	23
2.2.1.2 Hemicelulose.....	25
2.2.1.3 Lignina	25
2.2.2 Hidrólise.....	26
2.3 CLASSIFICAÇÃO PNEUMÁTICA DE MATERIAIS POLIDISPERSOS	28
2.3.1 Arraste e Elutriação em Leitos Fluidizados	28
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 MATERIAL	35
3.2 MÉTODOS	36
3.2.1 Descrição do Equipamento Classificador	36

3.2.2 Experimentos de classificação pneumática.....	38
3.2.2.1 Determinação da distribuição de tamanho de partículas de bagaço	39
3.2.2.2 Análise dos dados de distribuição de tamanho de partículas de bagaço	39
3.2.3 Caracterização do bagaço integral e das frações de bagaço classificadas	41
3.2.4 Hidrólise enzimática	42
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 RESPOSTAS DOS EXPERIMENTOS DE CLASSIFICAÇÃO PNEUMÁTICA	45
4.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS PARTÍCULAS.....	50
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO	57
4.4 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DAS FRAÇÕES DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR CLASSIFICADAS.....	59
4.5 REFINO DOS RESULTADOS (SEGUNDA MATRIZ EXPERIMENTAL).....	76
4.6 AVALIAÇÃO DA CLASSIFICAÇÃO PNEUMÁTICA E HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR SEM CASCA.....	81
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	87
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
APÊNDICE A.....	103
APÊNDICE B	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Fluxograma de um secador de bagaço.	8
Figura 02	Fração casca do bagaço de cana-de-açúcar.	9
Figura 03	Representação de uma fibra e suas dimensões.	10
Figura 04	Fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar.	10
Figura 05	Representação da medula e suas dimensões.	11
Figura 06	Fração medula do bagaço de cana-de-açúcar (pó).	11
Figura 07	Distribuição de tamanho de partículas acumulada do bagaço de cana-de-açúcar obtido por sistema de moenda e difusão.	12
Figura 08	Comportamento da fração de peso retida com a abertura média da peneira para as amostras obtidas pela moenda e pelo difusor.	13
Figura 09	Comportamento do Peso porcentual da Fibra e do Pó (Difusor).	14
Figura 10	Comportamento do Peso porcentual da Fibra e do Pó (Moenda).	14
Figura 11	Rendimentos de açúcar do bagaço pré-tratado por moagem depois da hidrólise enzimática utilizando 5% de substrato e 15 FPU/g de biomassa	19
Figura 12	Fragmentação de materiais lignocelulósicos utilizando moinhos de faca e martelo.	21
Figura 13	Estrutura química da celulose.	23
Figura 14	Disposição das moléculas de celulose na microfibrila.	24
Figura 15	Diagrama de correlação entre o diferencial de pressão no leito e a velocidade do fluido.	29
Figura 16	Identificação dos termos utilizados no leito fluidizado.	32
Figura 17	Distribuição vertical de sólidos em um leito onde ocorre o transporte pneumático de partículas.	33
Figura 18	Instalação e componentes do equipamento classificador de bagaço	37
Figura 19	Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 1.	47
Figura 20	Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 2.	47

Figura 21	Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 3.	48
Figura 22	Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 4.	48
Figura 23	Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 7.	49
Figura 24	Fração grossa moída que foi submetida à hidrólise enzimática.	50
Figura 25	Distribuição de tamanho das partículas das frações finas do bagaço de cana classificado pneumaticamente.	51
Figura 26	Distribuição de tamanho das partículas das frações médias do bagaço de cana classificado pneumaticamente.	51
Figura 27	Distribuição de tamanho das partículas das frações grossas do bagaço de cana classificado pneumaticamente.	52
Figura 28	Distribuição de tamanho das partículas do bagaço de cana-de-açúcar integral.	53
Figura 29	Valores preditos pelo modelo versus valores observados nos experimentos.	56
Figura 30	Distribuição de tamanho das frações grossas moídas utilizadas nos experimentos de hidrólise enzimática.	59
Figura 31	Resposta da hidrólise das diversas frações de bagaço obtidas em diversos experimentos de classificação pneumática.	60
Figura 32	Efeito do tempo de moagem na hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar.	63
Figura 33	Conversão em glicose obtida após a hidrólise enzimática das frações finas obtidas nos experimentos de classificação pneumática e do bagaço integral moído.	63
Figura 34	Conversão em glicose das frações fibra e medula do híbrido de milho “stay-green” após hidrólise enzimática, 24 horas.	69

Figura 35	Conversão em glicose das frações grossas e finas de bagaço de cana-de-açúcar classificados pneumaticamente após hidrólise enzimática, 24 horas.	69
Figura 36	Conversão de celulose em glicose de amostras da fração fibra obtidas da cana-de-açúcar depois de submetidas à hidrólise enzimática, com e sem pré-tratamento.	72
Figura 37	Conversão de celulose em glicose de amostras da fração medula obtidas da cana-de-açúcar depois de submetidas à hidrólise enzimática, com e sem pré-tratamento.	73
Figura 38	Conversão de celulose em glicose do bagaço integral e das frações finas e grossa de bagaço de cana-de-açúcar classificadas pneumaticamente segundo o experimento 2 submetidas à hidrólise enzimática.	73
Figura 39	Distribuição de tamanho das partículas das frações finas do bagaço de cana classificado pneumaticamente (Segunda Matriz Experimental).	77
Figura 40	Distribuição de tamanho das partículas das frações médias do bagaço de cana classificado pneumaticamente (Segunda Matriz Experimental).	77
Figura 41	Distribuição de tamanho das partículas das frações grossas do bagaço de cana classificado pneumaticamente (Segunda Matriz Experimental).	78
Figura 42	Resposta da hidrólise das frações finas de bagaço obtidas em diversos experimentos de classificação pneumática.	79
Figura 43	Distribuição de tamanho das partículas das frações finas do bagaço de cana-de-açúcar sem casca classificado pneumaticamente.	81
Figura 44	Distribuição de tamanho das partículas das frações médias do bagaço de cana-de-açúcar sem casca classificado pneumaticamente.	82
Figura 45	Distribuição de tamanho das partículas das frações grossas do bagaço de cana-de-açúcar sem casca classificado pneumaticamente.	82
Figura 46	Resposta da hidrólise das frações de bagaço classificadas pneumática, previamente sem casca, experimento 12.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Composição morfológica do bagaço limpo (base seca)	9
Tabela 02	Tamanho de partículas utilizadas em estudos da hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar	16
Tabela 03	Resultados da conversão de glicose após 48h da hidrólise enzimática, índice de cristalinidade e tamanho de partícula para diversos tipos de pré-tratamentos avaliado	17
Tabela 04	Comparação de rendimentos de açúcares, cristalinidade, tempo de moagem e consumo de energia para bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado em moinho de bolas e discos	20
Tabela 05	Composição química do bagaço de cana-de-açúcar (base seca)	22
Tabela 06	Matriz experimental dos experimentos de classificação pneumática	38
Tabela 07	Exemplo de apresentação de dados de uma análise granulométrica dada pela norma ANSI/ASAE S319.3	40
Tabela 08	Respostas dos experimentos de classificação pneumática	46
Tabela 09	Efeitos significativos na classificação pneumática de bagaço segundo os testes p-valor e t(v)	54
Tabela 10	ANOVA	55
Tabela 11	Análise química do bagaço integral e das frações finas e grossas do bagaço de cana-de-açúcar obtidas no experimento 2 de classificação pneumática (base seca)	57
Tabela 12	Resultados da hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar obtidos após pré-tratamento em ácido sulfúrico diluído	64
Tabela 13	Resultados da hidrólise das frações médias de bagaço de cana-de-açúcar classificadas pneumaticamente	65
Tabela 14	Matriz experimental complementar dos experimentos de classificação pneumática	76
Tabela 15	Resumo de todos os resultados obtidos com os experimentos de classificação pneumática e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar	86

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente observa-se uma crescente preocupação dos governos e organizações não governamentais com as mudanças climáticas ocorridas no planeta. Tais mudanças são ocasionadas principalmente pelos aumentos de temperatura registrados no globo que acarretam mudanças dos padrões de vento, alterações no ciclo da água, elevação dos níveis dos oceanos, dentre outras, causando prejuízos sociais, econômicos e ambientais.

O fenômeno responsável por manter a superfície do planeta aquecida é denominado efeito estufa, que de um modo simplista refere-se à retenção de parte da radiação infravermelha refletida pela Terra, advinda da radiação eletromagnética proveniente do sol, a qual é absorvida na atmosfera por diversos gases denominados gases de efeito estufa (GEE).

Sendo assim, quanto maior a concentração de tais gases na atmosfera maior será a retenção de radiação infravermelha ocasionando o consequente aumento da temperatura terrestre. Alguns dos principais GEE são os gases: carbônico (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorcarbonos (HFCs), entre outros.

A partir do período industrial, devido às ações antrópicas, as emissões dos GEE vêm crescendo consideravelmente, ocorrendo um aumento de 70% das emissões de tais gases entre os anos de 1970 e 2004 em todo planeta (IPCC, 2007).

Tais emissões de GEE, devido às citadas ações antrópicas, avaliadas por setores, mostram que no ano de 2004 o fornecimento de energia respondeu por 25,9% destas, seguido da indústria com 19,4%, desmatamento com 17,4%, agricultura com 13,5%, transporte com 13,1%, construções, residenciais e comerciais, com 7,9% e resíduos e águas residuais com 2,8% (IPCC, 2007).

Com relação aos principais GEE emitidos, também devido às ações antrópicas, no ano de 2004 destacaram-se o CO₂ oriundo da queima de combustíveis fósseis correspondendo a 56,6% do total emitido, seguido do CO₂ proveniente do desmatamento e decréscimo de biomassa contando com 17,3%, CO₂ devido a outras razões com 2,8% e a soma dos demais GEE equivalente a 23,3% (IPCC, 2007).

Fica evidente pela análise de tais números que o homem tem sido o principal responsável pelas alterações do clima. Por décadas os países hoje ditos desenvolvidos basearam seu crescimento econômico à custa de elevadas emissões de GEE. Porém, não se deve simplesmente transferir a solução deste problema a tais nações, uma das principais razões para isto é o fato de países em desenvolvimento, como Brasil, China e Índia já estarem emitindo mais GEE que muitos países desenvolvidos, em termos brutos e não per capita (MARCOVITCH et al.,2010).

O principal desafio, portanto, é que os países em desenvolvimento consigam crescer igualmente aos já desenvolvidos evitando as emissões de GEE, continuando a manter os níveis de emissões per capita menores. No caso do Brasil, tem-se a oportunidade de alcançar este crescimento sustentável de modo rápido por meio do consumo interno e comercialização de bicomcombustíveis, mais especificamente o etanol de cana-de-açúcar, visando à substituição dos combustíveis fósseis.

Os biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir da biomassa, como lenha, cana-de-açúcar, milho, dendê, entre outras, sendo que as emissões de CO₂ oriundas da queima destes são mitigadas pela própria absorção por parte das culturas que deram origem aos tais bicomcombustíveis.

Claro que esse balanço não fecha integralmente visto a utilização de fertilizantes e combustíveis fósseis durante o ciclo produtivo, mas no caso brasileiro tem-se a produção de cana-de-açúcar com alta produtividade de biomassa e baixa adubação nitrogenada, apresentando balanços energéticos positivos na produção de etanol, principalmente se comparado com o balanço referente ao etanol produzido de milho. Segundo BNDES (2009), a relação de energia mais representativa para o bioetanol de milho nas condições norte-americanas seria 1,3, ou seja, 1 unidade de energia equivalente de combustível fóssil para gerar 1,3 unidades de etanol, no Brasil, a mesma unidade produz entre 8 e 9 unidades de etanol de caldo de cana.

Em um comparativo com as emissões de GEE proveniente da gasolina, a vantagem do etanol de cana-de-açúcar se mostra ainda mais evidente já que durante o ciclo de vida da produção deste são liberados 0,9 kg de CO₂ por litro de gasolina equivalente, isto significa 70% menos emissões que a gasolina (LEITE et al.,2009).

A produção de cana-de-açúcar no Brasil é a maior do mundo correspondendo a aproximadamente 570 milhões de toneladas, referente à safra 2011/2012. Dos 340 milhões de ha de terras agricultáveis no Brasil, tal cultura ocupa em torno de 9 milhões de ha, sendo que cerca

de 50% desta área é destinada à produção de etanol com uma produtividade média de aproximados 5500 L etanol/ ha plantado (CONAB, 2012; IBGE, 2012).

Desta forma, ainda é possível alcançar aumentos de produção por meio da expansão da cultura em áreas de pastagens degradadas, não havendo a competição com alimentos, assim como, aumentos de produtividade por diversos meios, destacando modificações genéticas das plantas e consolidação da tecnologia de hidrólise. (ROSILLO-CALLE, 2010)

Tratando especificamente da hidrólise, esta consiste em um processo que visa à transformação da celulose e hemicelulose, presentes na biomassa, em etanol, denominado etanol de segunda geração. Para o Brasil a matéria-prima mais adequada para tal processo seria o bagaço da cana-de-açúcar, visto que se trata de um co-produto oriundo do processo de moagem presente nas próprias usinas produtoras de etanol.

Atualmente, a principal finalidade do bagaço é a de servir de combustível para as caldeiras nas quais é produzido vapor pelo qual se obtém energias na forma mecânica, elétrica e térmica necessárias para o funcionamento da usina, sendo que algumas usinas produzem excedente para venda à rede.

Sendo assim, alguns cenários, considerando um processo de hidrólise ácido-enzimático diluído, apontam que caso se utilize o bagaço excedente como matéria-prima para o etanol de segunda geração seria possível ampliar a produtividade em até 2200 L etanol/ha, alterando a produtividade atual para aproximadamente 8000 L etanol/ha. Além disso, caso a palha de cana, atualmente deixada no campo após a colheita mecânica, substituísse 50% do bagaço nas caldeiras a produtividade aumentaria em até 4000 L etanol/ha, alcançado-se 9800 L etanol/ha (LEITE et al., 2009).

No entanto, o processo de hidrólise ainda apresenta uma série de obstáculos a serem vencidos até se tornar viável. Um dos fatores que restringe o processo diz respeito ao acesso pelas enzimas à hemicelulose e celulose, dificultado principalmente pela presença de lignina na biomassa.

Deste modo, almejando superar tal gargalo muitos pesquisadores em todo o mundo vêm estudando formas de pré-tratamento da biomassa sejam pela rota química, física ou uma combinação de ambas.

Destacando o tratamento físico, realizado experimentalmente principalmente através da moagem do material, o mesmo apresenta como principal vantagem o aumento da superfície de

contato. Tal tratamento, porém não se apresenta economicamente viável em grande escala devido ao grande consumo de energia despendido no processo de moagem (HENDRIKS ; ZEEMAN, 2009).

Visando sanar este problema, foi desenvolvido na Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), sob coordenação dos professores Dr. Guillermo A. Roca Alarcon e Dr. Luís Augusto Barbosa Cortez, contando com auxílio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), um equipamento capaz de realizar o tratamento físico do bagaço de modo contínuo, onde o princípio de funcionamento deste se baseia na separação pneumática das partículas de bagaço em uma coluna de ar. Assim, as partículas são separadas em três frações distintas denominadas finas, com diâmetro médio de partículas menores que 0,5 mm, médias, com diâmetro médio entre 0,5 mm e 0,8 mm, e grossas, diâmetro médio maior que 1,5 mm.

Face ao exposto, o presente trabalho teve como objetivo estudar o desempenho de conversão de celulose em glicose das partículas de bagaço classificadas quando submetidas à hidrólise enzimática, verificando a possibilidade de evitar a moagem de parte do bagaço classificado antes de seu envio à hidrólise, fornecendo a base para avaliação da viabilidade de implementação de uma nova tecnologia de pré-tratamento físico que auxilie na produção do etanol de segunda geração.

Para desenvolvimento desta dissertação foram realizadas as seguintes etapas:

- planejamento experimental para testes de separação do bagaço de cana-de-açúcar integral, como obtido da usina, variando vazão de ar e vazão de sólidos no equipamento classificador;
- distribuição de tamanho das frações do bagaço integral e classificado pneumaticamente;
- caracterização físico-química do bagaço integral e classificado pneumaticamente;
- testes de hidrólise enzimática com o bagaço integral e classificado pneumaticamente;
- Análise e discussão dos resultados encontrados.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Bagaço de Cana-de-Açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar é o material fibroso oriundo da cana-de-açúcar após esta sofrer uma série de etapas dentro da usina visando à separação do caldo. Dentre as principais etapas para alcançar a separação entre o caldo e o material fibroso, destacam-se (CGEE, 2009):

- Limpeza da cana-de-açúcar;
- Preparo da cana-de-açúcar (redução de tamanho valendo-se de jogos de facas rotativas niveladoras e desfibramento por meio de jogos de martelos oscilantes); e
- Extração do caldo (podendo ser obtido por meio de ternos de moagem ou difusores).

O caldo da cana é hoje o principal substrato utilizado pelas usinas brasileiras para fermentação alcoólica e posterior produção de etanol, apresentando concentrações de 10% a 19% de açúcares logo que extraído (CORTEZ et al., 2008).

Já o bagaço, obtido na ordem de 240 kg a 280 kg por tonelada de cana processada, é amplamente utilizado pelas usinas nos dias atuais como uma importante fonte de energia visto que por meio de sua combustão em caldeiras gera-se energia térmica, caso do vapor utilizado para concentração do caldo, destilação e desidratação do etanol, bem como energia elétrica para acionamento de equipamentos como moendas, desfibradores, picadores, exaustores e bombas (CORTEZ et al., 2008; LEAL, 2010).

Após as usinas terem alcançado a autossuficiência energética, com caldeiras operando aproximadamente com vapor a pressão de 22 bar e temperatura de 300^o C, as sobras de bagaço passaram a variar de 0% a 10%, com tais valores podendo aumentar significativamente pela utilização da palha de cana-de-açúcar na geração de energia, hoje deixada no campo após a colheita mecânica. Com caldeiras operando com vapor a pressão de 65 bar e temperatura de 480^oC já é possível a venda de excedentes de energia elétrica para a rede (LEAL, 2010; CGEE, 2009).

A grande vantagem em se alcançar sobras de bagaço é que por se tratar de um material lignocelulósico seria possível a obtenção de açúcares fermentáveis através do processo de

hidrólise (detalhado no item 2.2) e, assim, aumentar a produção de etanol sem a necessidade de expansão de áreas de cultivo de cana-de-açúcar. Assim, o estudo de alguns cenários prevê que a produtividade atual de 85 litros de etanol por tonelada de cana, situação atualmente comum em destilarias do setor sucroalcooleiro, poderia aumentar com a viabilização do processo de hidrólise para até 124 litros de etanol por tonelada de cana-de-açúcar até o ano de 2025 considerando o caso mais otimista, segundo avaliação do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2009).

Em escala laboratorial, a hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar já consiste em um processo consolidado, porém apresenta uma série de gargalos quando se trata de escala industrial, sendo o principal deles a viabilidade econômica (SOCCOL et al., 2010).

Deste modo, faz-se necessário um apurado conhecimento desta matéria-prima para que a partir de tais informações sejam propostas melhorias para reduções de custos no processo. Os próximos parágrafos procuram fornecer ao leitor uma ideia das características físico-químicas do bagaço de cana-de-açúcar.

2.1.1 Constituição Física do Bagaço

Fisicamente, logo que extraído o caldo da cana-de-açúcar, o bagaço constitui-se basicamente de quatro frações, material fibroso (45%), sólidos não solúveis (2% a 3%), sólidos solúveis (2% a 3%) e água (51% a 49%) (TRIANA et al., 1990).

2.1.1.1 Sólidos Não Solúveis

Os sólidos não solúveis constituem-se principalmente de substâncias inorgânicas como rochas, solos, materiais estranhos e, embora em pequenas proporções tais sólidos fazem parte da constituição do bagaço, sendo sua presença influenciada pelos principais fatores a seguir destacados (CGEE, 2009):

- Os diferentes tipos de solos onde ocorre o cultivo da cana-de-açúcar (solos arenosos, latossolos, entre outros);
- Os procedimentos realizados durante a colheita (manual ou mecanizada, com ou sem queimadas) e carregamento, ocorrendo maior ou menor arraste de terra, areia e resíduos vegetais;

- A eficácia do diferentes procedimentos realizados na usina para limpeza da cana, por exemplo, limpeza a seco por revolvimento em mesas, limpeza por arrasto de corrente de água ou limpeza pneumática;

2.1.1.2 Sólidos Solúveis e Extrativos

Os sólidos solúveis são constituídos basicamente de sacarose, cuja extração torna-se economicamente inviável na usina. O bagaço também apresenta junto aos componentes da parede celular muitas substâncias orgânicas de baixo peso molecular, denominadas extrativos, compreendidas principalmente por compostos aromáticos (fenólicos), terpenos, ácidos graxos saturados e insaturados, proteínas e flavonóides, que podem ser extraídos com solventes orgânicos, sendo que alguns deles também podem ser extraídos em água (GOLDSTEIN, 1991).

2.1.1.3 Água

Com relação à água presente no bagaço, a mesma apresenta-se retida neste por mecanismos de adsorção e capilaridade. A adsorção se deve à capacidade dos componentes químicos presentes no bagaço de adsorverem moléculas de água, sendo que tal mecanismo depende das condições de umidade relativa do ambiente. Já a retenção de água por capilaridade e tensão superficial se deve à natureza porosa do bagaço (TRIANA et al., 1990).

A elevada umidade do bagaço inviabiliza uma série de processos a serem realizados com tal biomassa como seu transporte a grandes distâncias, gaseificação (exige bagaço com umidade de até 15%), melhoria na eficiência de caldeiras, entre outros. Deste modo, empresas e centros de pesquisa vêm desenvolvendo e testando equipamentos que promovam a secagem do bagaço (CTC, 2011).

Na Figura 01, segue um layout de secador onde ocorre o aproveitamento dos gases de saída da caldeira para efetuar a secagem do bagaço, equipamento testado em usinas de açúcar pelo Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), segundo o qual se confirmaram os ganhos de eficiência da caldeira com a utilização de tal equipamento.

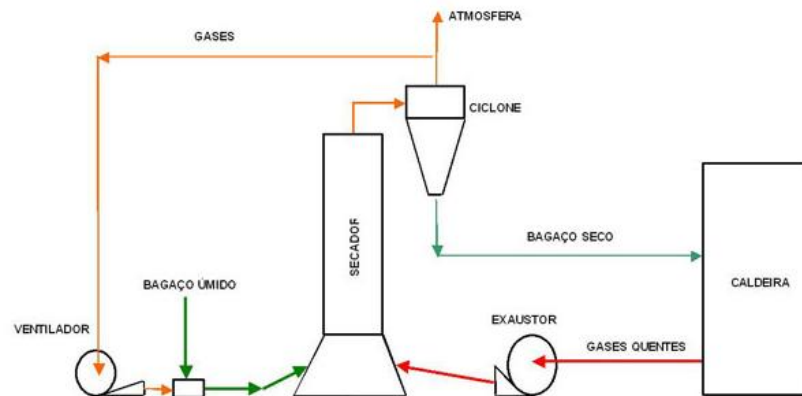


Figura 01: Fluxograma de um secador de bagaço. (CTC, 2012)

Este é apenas um exemplo de tecnologia para promover a secagem do bagaço. Devido ao uso desta biomassa em indústrias de papel, agroindústrias de sucos de frutas, entre outras, novas tecnologias de secagem podem se apresentar mais viáveis, bem como o surgimento de outros interesses para a utilização do bagaço seco, como no desenvolvimento de um processo de hidrólise que seja economicamente viável em escala industrial.

2.1.1.4 Material Fibroso

O material fibroso corresponde a toda fração sólida orgânica do bagaço, não solúvel em água, descontando os extrativos, encontrada originalmente no caule da cana-de-açúcar, apresentando valores de densidade absoluta próximos de 1470 kg/m^3 (CGEE, 2009). Encontra-se em sua constituição fibras exteriores próximas da casca, ricas em feixes fibrovasculares e outras formas fibrosas que garantem resistência e dureza ao tecido vegetal, quantidades abundantes de células parenquimatosas, com paredes porosas que possuem função de reserva de sacarose e condução de nutrientes a pequenas distâncias, e segmentos de vasos, com função de condução de nutrientes e distintos das células parenquimatosas pelo seu grande comprimento. Em menor quantidade encontram-se as células epidérmicas, que dão origem ao tecido de revestimento e caracterizadas por apresentarem bordas irregulares (SANJUÁN et al., 2001; TRIANA et al., 1990).

A Tabela 01 apresenta a composição morfológica do material fibroso do bagaço de cana-de-açúcar limpo.

Tabela 01: Composição morfológica do bagaço limpo (base seca)

Célula	%
Fibras	50
Parênquima	30
Vasos	15
Epiderme	5

Fonte: TRIANA et al.,1990

Assim, tanto morfológicamente como por tamanhos de partículas o bagaço pode ser caracterizado como sendo um material heterogêneo. Pode-se ainda classificá-lo em três diferentes frações com características peculiares que seriam a casca, a fibra e a medula (CGEE, 2009).

2.1.1.4.1 Casca

Esta fração do bagaço corresponde a um material de tamanho bem maior se comparado às demais frações, apresentando-se como lâminas grosseiramente retangulares (ver Figura 02). A densidade aparente da casca situa-se em uma faixa de valores próximo de 550 kg/m^3 (CGEE, 2009).



Figura 02: Fração casca do bagaço de cana-de-açúcar. (ALMEIDA, 2011a)

2.1.1.4.2 Fibra

A fibra, constituída por feixes fibrovasculares e outras formas fibrosas garantindo resistência ao colmo da cana, além das células de parênquima que estocam sacarose, apresenta-se como partículas representadas por um prisma de base elíptica (ver Figuras 03 e 04) (NEBRA, 1985; TRIANA et al., 1990). O seu fator de esbeltez, ou seja, o valor da razão entre o seu comprimento e seu diâmetro está próximo de 50. A densidade aparente para esta fração de partículas está em torno de 520 kg/m^3 (CGEE, 2009).

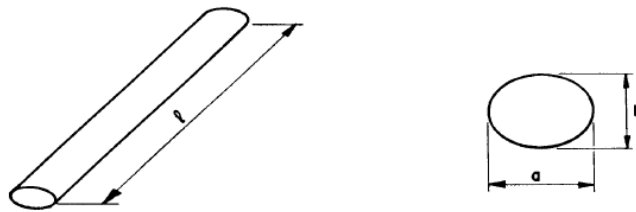


Figura 03: Representação de uma fibra e suas dimensões. (NEBRA, 1985)



Figura 04: Fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar. (ALMEIDA, 2011b)

2.1.1.4.3 Medula

A medula, ou miolo da cana-de-açúcar, apresenta predominância de tecido vegetal parenquimatoso, é formada por partículas esponjosas apresentando formato achatado (ver Figuras 05 e 06). Sua densidade aparente encontra-se em torno de 220 kg/m^3 (CGEE, 2009).

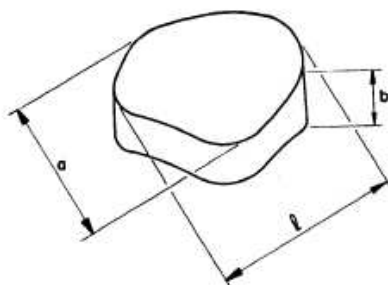


Figura 05: Representação da medula e suas dimensões. (NEBRA, 1985)



Figura 06: Fração medula do bagaço de cana-de-açúcar (pó). (ALMEIDA, 2011c)

Cabe ressaltar que em alguns estudos sobre bagaço de cana-de-açúcar, em escala laboratorial, as frações fibra e medula costumam ser separadas manualmente pelos pesquisadores com auxílio de um microscópio estereoscópico, onde objetiva-se separar os feixes de fibras vasculares das células de parênquima, epitelial e vasos.

Porém, outros pesquisadores costumam promover a separação das frações fibra e medula de modo mecânico por meio de um conjunto de peneiras, onde as partículas que apresentem dimensões superiores a 0,6 milímetros são consideradas fibra, por apresentarem predominância de feixes vasculares, e as partículas de menores dimensões são denominadas medula, onde há predominância de células de parênquima, epitelial e vasos (DRIEMEIER et al., 2011).

O método de separação por peneiramento mecânico das frações fibra e medula também costuma ser utilizado em maiores escalas pela indústria de papel e celulose, conseguindo aumentos na concentração de fibra do bagaço de 60% para 80%, uma vez que a fração medula

pode causar problemas durante o processo de fabricação do papel, a mesma acaba sendo utilizada na geração de vapor (SANJUÁN et al., 2001).

2.1.2 Distribuição de Tamanho de Partículas e Influência do Diâmetro Médio de Partícula do Bagaço de Cana-de-Açúcar na Hidrólise Enzimática

Os sistemas mais comuns de extração do caldo da cana-de-açúcar nas usinas brasileiras são os de extração por moenda ou por difusão, dependendo de qual destes sistemas for utilizado tem-se uma distribuição granulométrica diferente do bagaço gerado (CTC, 2011).

No sistema de moendas ocorre a separação do caldo por intermédio da pressão de rolos cilíndricos sobre a camada de cana-de-açúcar desfibrada. No sistema de difusão a separação ocorre pela lavagem da sacarose absorvida na camada de cana-de-açúcar desfibrada (MAPA, 2011).

Uma comparação da distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar obtido após moagem e por difusão foi realizado pelo Centro de Tecnologia Canavieira, CTC e é apresentado na Figura 07.

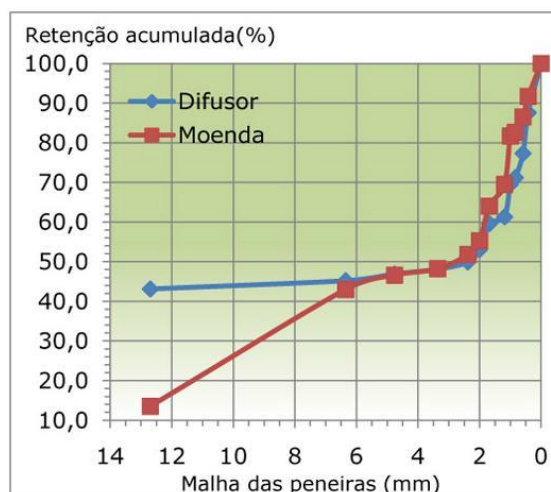


Figura 07: Distribuição de tamanho de partículas acumulada do bagaço de cana-de-açúcar obtido por sistema de moenda e difusão. (CTC, 2012)

Pela análise das curvas da Figura 07, percebe-se que o bagaço obtido por moagem apresenta em sua constituição aproximadamente 15% das partículas maiores que 12 mm, enquanto que o bagaço obtido por difusão a porcentagem de partículas maiores que 12 mm aumenta para em torno de 43% (CTC, 2001).

No trabalho realizado por Arnao (2007), a comparação entre a distribuição do tamanho de partículas do bagaço obtido por moagem e difusores confirma que o bagaço oriundo da difusão apresenta uma porcentagem de partículas com dimensões superiores a 5,66 mm muito superior ao apresentado pelo bagaço oriundo do processo de moagem, conforme Figura 08.

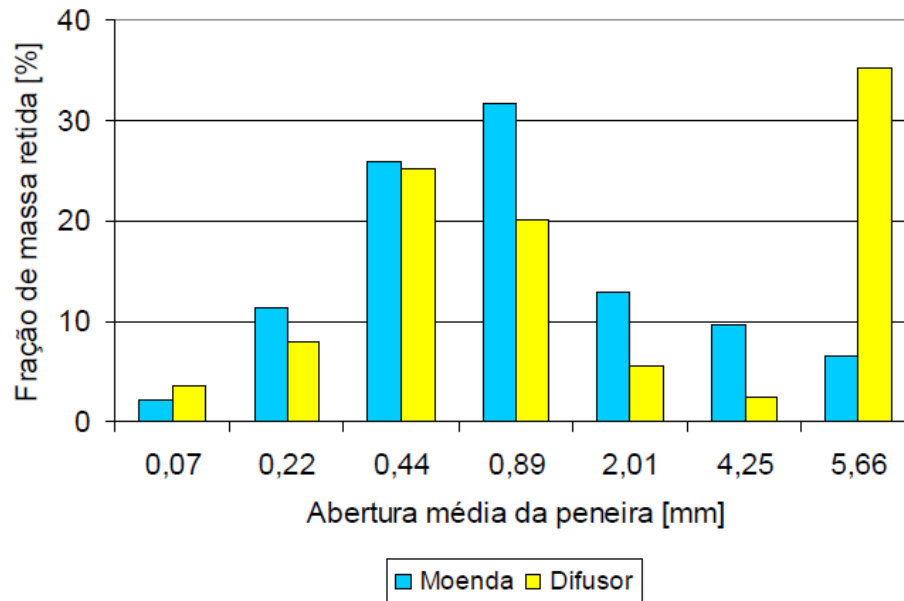


Figura 08: Comportamento da fração de peso retida com a abertura média da peneira para as amostras obtidas pela moenda e pelo difusor. (ARNAO, 2007)

Alguns autores, como Arnao (2007), consideram o bagaço constituído de apenas duas frações, fibra e pó. Segundo o estudo de Arnao (2007), as porcentagens de fibra e pó dos bagaços gerados por moagem e difusão seguem o mesmo padrão, apresentando ligeiras diferenças entre os mesmos, confirmando que o pó começa a apresentar proporções significativas em relação à fibra a partir de partículas menores que 2 milímetros, segundo as Figuras 09 e 10.

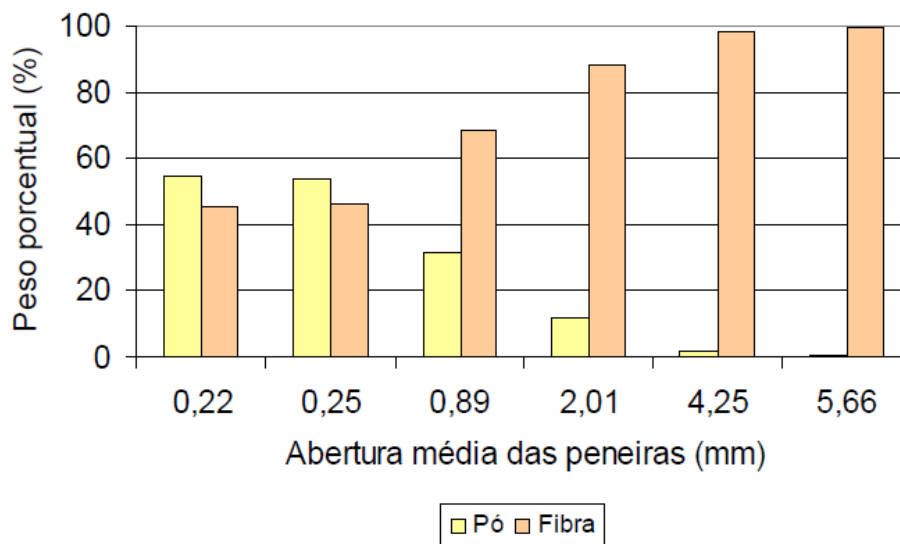


Figura 09: Comportamento do Peso porcentual da Fibra e do Pó (Difusor). (ARNAO, 2007)

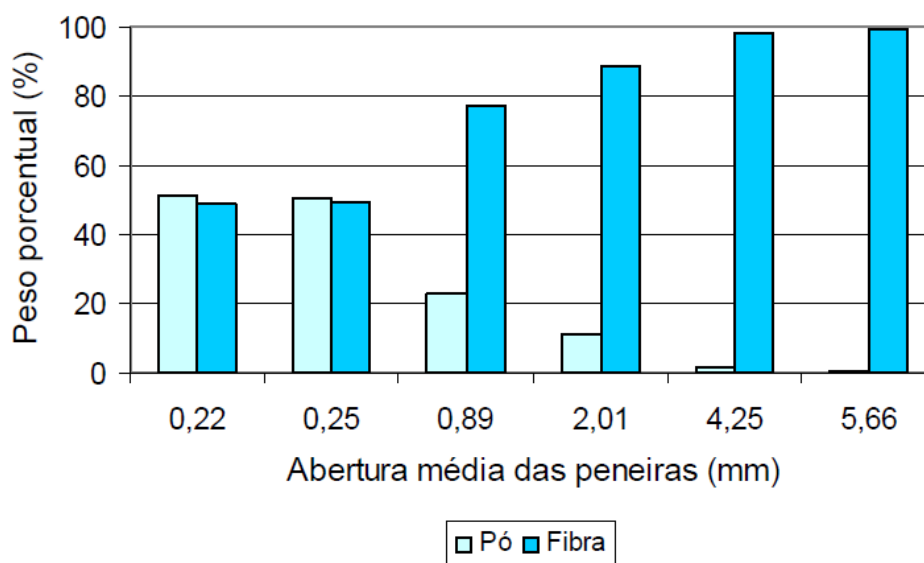


Figura 10: Comportamento do Peso porcentual da Fibra e do Pó (Moenda). (ARNAO, 2007)

Buscando a verificação do diâmetro médio de partículas do bagaço costumeiramente utilizada por pesquisadores em estudos da hidrólise enzimática, foi realizada uma pesquisa na base SCOPUS utilizando a seguinte sequencia de palavras-chave: “hydrolysis and sugarcane”, refinando com “bagasse”, novamente com “ethanol” e, por último, com “enzyme”.

Esta pesquisa foi realizada em 16/08/2010 e resultou em 98 artigos escritos desde 1985 até 2010. Estes artigos foram organizados considerando o tamanho das partículas do bagaço de cana para hidrólise enzimática. A análise dos dados mostrou que dos 98 artigos 45 informaram o tamanho de partícula utilizada, constatando-se que destes:

- 10 utilizaram partículas de dimensões iguais ou menores a 0,50 mm;
- 14 utilizaram partículas maiores que 0,50 mm e menores ou iguais 1,00 mm;
- 11 utilizaram partículas maiores que 1,00 mm e menores ou iguais a 2,00 mm;
- 10 utilizaram partículas maiores que 2,00 mm;

Destes 45 artigos que informaram o tamanho de partícula utilizada, 25 pesquisaram a hidrólise enzimática, desconsiderando deste número aqueles que foram escritos pelos mesmos autores e utilizaram condições de pré-tratamento físico iguais em estudos com algumas variações na pesquisa da hidrólise. Os demais artigos pesquisaram outros assuntos relacionados ao bagaço tais como hidrólise ácida, produção de xilanase, entre outras.

A Tabela 02 resume os pré-tratamentos físicos e os tamanhos de partícula dos 25 artigos que estudaram hidrólise enzimática.

Tabela 02: Tamanho de partículas utilizadas em estudos da hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar

PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO DO BAGAÇO	TAMANHO DE PARTÍCULA (mm)	REFERÊNCIA
Triturador de laboratório a 3000 rpm - 100mesh	0,150	ADSUL et al., 2005
Moinho de bolas e moinho de discos	0,250 – 0,125	DA SILVA et al., 2010
Moinho de facas modelo 6010 (42 mesh)	0,394	DAMASO et al., 2004
Moinho de Facas e Martelo	0,417	RIVERA et al., 2010
Moagem e peneiramento (40 - 200 mesh)	0,425	CHEN et al., 2010
Homogeneizado (Processador de alimentos), peneirado (30-45mesh)	0,600 – 0,354	KUO et al., 2009
Peneirado (20 – 40 mesh)	0,850 – 0,425	CHENG et al., 2008
Moagem e peneiramento (20 mesh)	0,850	TEWARI et al., 1988
Moído usando um moedor de café comercial e peneirado (20 mesh)	0,850	LEE et al., 2009
Moído e peneirado	0,900	ZHAO et al., 2009
Moído e peneirado (20-mesh)	0,900	ZHAO et al., 2008
Moído e Peneirado	0,900	ZHAO et al., 2007
Moído	0,900	KAEWINTAJUK et al., 2006
Não Informado	0,900	ZHENG et al., 2002
Moído até passar pela peneira de 1 mm (moinho de bolas TI-300)	1,000	BUABAN et al., 2010
Moído, peneirado, selecionado (28 - 42 mesh)	1,163	DE CASTRO et al., 2010
Uma parte moído sem peneiramento e outra parte moído após peneiramento (12 - 60 mesh)	1,397 – 0,248	RABELO et al., 2009
Moído em pequeno moinho de disco e peneirado	1,680 – 0,149	HERNANDEZ-SALAS et al., 2009
Moído até passar por uma peneira de abertura 2 mm	2,000	MARTIN et al., 2008; MARTIN et al., 2007(a); MARTIN et al., 2007(b)
Cortado em pequenos pedaços de 1–3 mm	3,000 – 1,000	ADSUL et al., 2007
Fracionado em um tamanho entre 2.2 e 10 mm	10,000 – 2,200	MARTIN et al., 2002(a); MARTIN et al., 2002(b)
Moído, utilizando as partículas menores que 12 mm	12,000	PRIOR et al., 2008

Pela Tabela 02 deduz-se que os pesquisadores têm preocupação em reduzir o tamanho das partículas de bagaço, porém não existe um padrão para o tamanho escolhido nem um método comum de pré-tratamento físico.

Na pesquisa realizada pela base SCOPUS não apareceu um dos primeiros estudos que avaliaram a influência da redução do tamanho de partícula na hidrólise enzimática que foi realizado por Rivers e Emert (1988). Neste foi utilizada *Trichoderma reesei* QM9414G, obtida originalmente da American Type Culture Collection, Rockville, Maryland, para produzir um sistema de celulase complementar consistindo de endoglucanase, cellobiohydrolase e atividades cellobiase para hidrolisar a celulose da biomassa (RIVERS; EMERT, 1988).

A sacarificação ocorreu em frascos agitados de 250 mL, trabalhando com 100 mL de volume de acordo com o método de Rivers e Emert (1988). Amostras foram tomadas em 4, 8, 12, 24 e 48h (RIVERS; EMERT, 1988). Para o tratamento físico o bagaço foi moído até passar em uma malha de 1 milímetro em um moinho de laboratório Cyclotec (Tecator, Inc. Boulden, Colorado) (RIVERS; EMERT, 1988). A Tabela 03 resume os resultados encontrados no estudo.

Tabela 03: Resultados da conversão de glicose após 48h da hidrólise enzimática, índice de cristalinidade e tamanho de partícula para diversos tipos de pré-tratamentos avaliados

Pré-Tratamento	% de Conversão	Índice de Cristalinidade		Tamanho de Partícula	
	Glicose	T ₀	T ₄₈	Média (µm)	% passou 53µm
Moinho de Laboratório	6,1	60,2	56,6	249,0	9,6
Atrito Úmido	25,0	55,6	54,2	443,0	15,0
Atrito Seco	49,2	51,9	51,3	224,0	67,1
Cáustico	67,1	68,8	59,0	834,0	0,2
KM _n O ₄	47,4	62,2	50,3	369,0	4,1
Ácido	5,6	61,2	56,9	259,0	12,2

Fonte: Adaptado de Rivers e Emert (1988)

T₀ e T₄₈ representam os valores do índice de cristalinidade encontrados antes e após a hidrólise enzimática.

Em um estudo mais recente realizado por Da Silva et al. (2010), foram utilizados como pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar a moagem deste, utilizando moinho de bolas e disco e, posteriormente, analisada a hidrólise enzimática de tal material. A seguir é apresentado um resumo das principais etapas dos materiais e métodos contidos no estudo.

Os experimentos com moinho de bolas utilizaram um equipamento planetário PULVERISETTE 7 (Frisch, Alemanha), onde amostras de aproximadamente 1,0 g foram moídas a 400 rpm em um recipiente de moagem de 45 mL contendo 7 esferas (diâmetro das esferas =

15mm). Os experimentos foram conduzidos para diversos tempos de moagem variando de 30 a 120 minutos, todos à temperatura ambiente (DA SILVA et al., 2010).

Para os experimentos com moinho de disco, o equipamento utilizado foi o Supermasscolloider MKZA10 (Masuko Sangyo Co., Ltd., Saitama, Japan) equipado com dois discos moedores cerâmicos não porosos, ajustados com uma folga média de 20 a 40 μm entre os moedores superior e inferior, e rotação do conjunto de 1800 rpm. Um quilograma de matéria bruta, contendo partículas menores ou iguais a 2 mm foram misturadas a 15 L de água e mantidos durante uma noite. Quando iniciado o pré-tratamento, 5 L de água foram acrescentados à mistura prévia, a qual foi homogeneizada e alimentou o equipamento de discos rotativos (DA SILVA et al., 2010).

A suspensão resultante que era recuperada a cada passagem da mistura através dos discos era amostrada (250 – 1000 mL) e alimentava o moinho até que se completassem 20 ciclos, sendo que a duração de cada ciclo variou de aproximadamente 3 a 17 minutos (DA SILVA et al., 2010).

A hidrólise enzimática para este estudo foi realizada utilizando 5% de biomassa pré-tratada e um coquetel de enzimas consistindo de 15 FPU de celulase Acremonium por grama de biomassa (Meiji Seika Co, Japan) e 0,2% (v/v) Optimash™ BG (Genencor® International, USA). As misturas de reação foram incubadas a 45 °C por 72h com agitação utilizando um rotor (DA SILVA et al., 2010). A seguir são apresentados os principais resultados do estudo.

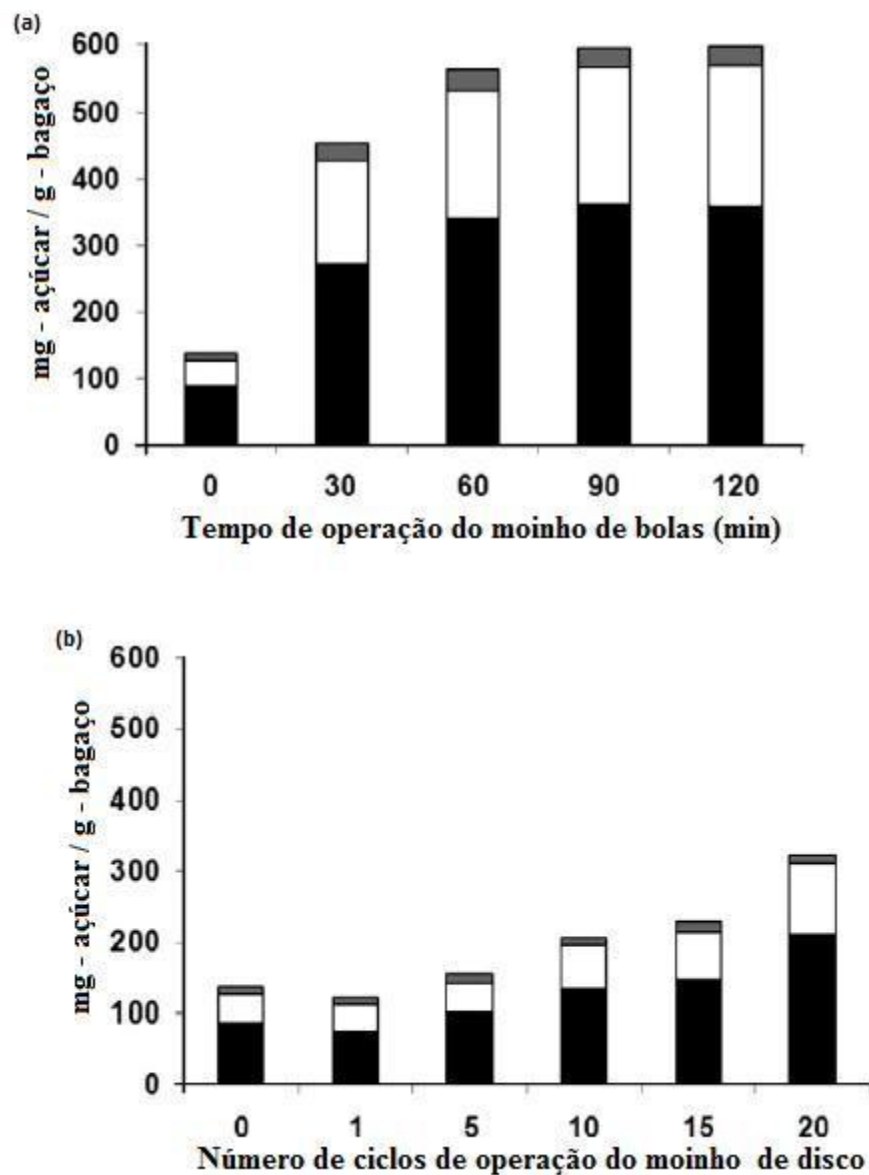


Figura 11: Rendimentos de açúcar do bagaço pré-tratado por moagem depois da hidrólise enzimática utilizando 5% de substrato e 15 FPU/g de biomassa. (a) Efeito do tempo de operação do moinho de bolas na hidrólise enzimática do bagaço moído. (b) Efeito do número de ciclos do moinho de disco na hidrólise enzimática do bagaço tratado. As barras pretas representam a glicose, as barras brancas representam a xilose e as barras cinzas representam a arabinose (DA SILVA, 2010).

A Tabela 04 resume os resultados encontrados com o estudo da hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar previamente moído utilizando moinho de bolas e discos rotativos.

Tabela 04: Comparação de rendimentos de açúcares, cristalinidade, tempo de moagem e consumo de energia para bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado em moinho de bolas e discos

Amostra	% de máximo teórico				Índice de Cristalinidade (Isogai ^a)	Tempo de moagem (min)	Consumo de Energia (MJ/kg biomassa)
	Glicose	Xilose	Arabinose	Total			
Bagaço original < 2mm	22,0±1,0	16,0±1,0	41,4±5,8	20,5	0,38	-	-
Bagaço Moinho de Bolas _{30min}	61,7±1,3	57,1±0,4	88,2±3,2	61,1	0,06	30	-
Bagaço Moinho de Bolas _{60min}	78,7±0,4	72,1±0,3	99,8±1,1	77,1	0,00	60	-
Bagaço Moinho de Bolas _{90min}	83,6±0,2	76,5±0,2	105,3±6,4	81,9	0,00	90	-
Bagaço Moinho de Bolas _{120min}	83,3±0,2	77,2±0,3	108,2±7,4	82,0	0,00	120	-
Bagaço Moinho de Discos ₁₀	31,5±1,7	22,3±1,2	42,9±0,7	28,6	0,36	37,4	10,6
Bagaço Moinho de Discos ₁₅	34,5±0,8	25,1±0,6	43,4±1,1	31,4	0,33	82	25,1
Bagaço Moinho de Discos ₂₀	49,3±0,1	36,7±0,2	48,9±0,3	44,7	0,28	143,2	48

Fonte: Adaptado de Da Silva et al., (2010)

< 2 mm: biomassa reduzida a partículas menores que dois milímetros;

A hidrólise enzimática foi conduzida usando 15FPU/g de biomassa da mistura de enzimas descrita nos métodos utilizando 5% da concentração de substrato por 72h.

^a Calculado pelo método de Isogai (1989)

Para o bagaço moído em moinho de bolas entre 30 e 60 minutos, a distribuição de partículas encontrada pelo autor basicamente apresentou dois picos em 20 e 65 µm. Além disso, foi constatado que para o moinho de discos, quanto maior o número de ciclos, mais homogêneo foi o material obtido (DA SILVA et al., 2010).

Dos resultados anteriores constatou-se que a moagem do bagaço do material promove uma melhora nos resultados de hidrólise, porém até um limite onde o tempo despendido e a energia gasta deixam de ser vantajosos, visto a pequena diferença de melhora nos rendimentos da hidrólise.

Uma vasta revisão da literatura sobre a influência do tamanho de partículas de diversas biomassas na conversão de hidrólise enzimática, realizada por Singh et al. (2011), demonstrou pelos resultados de diversos estudos que a maioria das biomassas analisadas não apresentaram diferenças de conversão quando fracionadas de um certo diâmetro médio de partícula para diâmetros ainda menores.

No caso do bagaço de cana-de-açúcar, os autores citaram o trabalho de Rivers e Emert (1988) em que foram identificadas diferenças de conversão entre partículas de diâmetros médios variando de 0,224mm até 0,443mm, porém mesmo no melhor caso que utilizou o menor

diâmetro médio de partículas a conversão não alcançou 50%. Os autores ainda destacaram que o tratamento físico por si só é insuficiente para efeito prático de rendimento de conversão lignocelulósica, ficando limitado a menos de 50%, enquanto que utilizando pré-tratamentos com modificações químicas os rendimentos de conversão podem ser superiores a 70%, independente mente do tamanho de partícula, considerando uma faixa mínima de tamanho que depende da biomassa utilizada (SINGH et al., 2011).

Pensando na viabilidade do processo, a melhor alternativa ainda seria evitar a moagem o quanto possível visto os gastos envolvidos, como mostrado no estudo de desenvolvido por Cadoche e López (1989), que avaliou a energia consumida para redução de partículas de diversos tipos de biomassas.

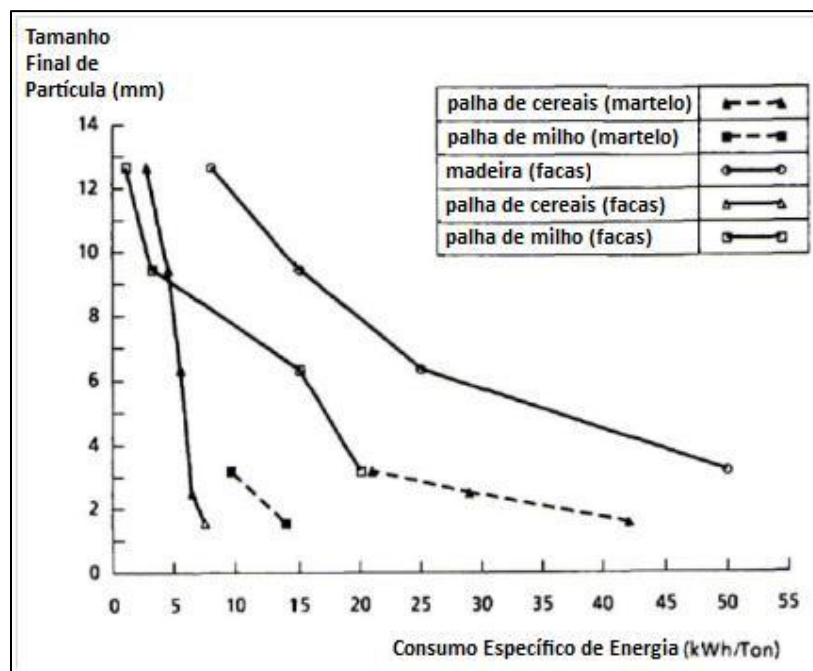


Figura 12: Fragmentação de materiais lignocelulósicos utilizando moinhos de faca e martelo. (CADOCHÉ ; LÓPEZ, 1989)

Observa-se na Figura 12 que, dependendo da biomassa e do tipo de moinho, a redução pela metade do tamanho original das partículas pode acarretar em até o dobro de aumento do consumo de energia por tonelada de material.

A breve revisão da literatura apresentada servirá de base para a comparação dos resultados obtidos com a hidrólise enzimática das frações de bagaço de cana-de-açúcar obtidas no equipamento classificador pneumático.

2.1.3 Composição Química do Bagaço de Cana-de-Açúcar

Outras propriedades que apresentam igual importância para compreensão do bagaço de cana-de-açúcar e seu potencial como matéria-prima para produção de etanol de segunda geração é a composição química deste. Tal composição não apresenta variações significativas de acordo com a variedade de cana, sendo o bagaço constituído principalmente pelos polímeros naturais, celulose, hemicelulose e lignina, além de outros componentes em menores quantidades, como cinzas, sólidos solúveis, entre outros (TRIANA et al., 1990).

A Tabela 05 apresenta a composição química média de variedades mescladas de bagaço integral e de suas frações fibra e medula.

Tabela 05: Composição química do bagaço de cana-de-açúcar (base seca)

Componente	Bagaço Integral (%)	Fibra (%)	Medula (%)
Celulose	46,6	47,0	41,2
Pentosanas	25,2	25,1	26,0
Lignina	20,7	19,5	21,7
Organossolúveis	2 – 3	-	-
Aquossolúveis	2 – 3	-	-
Cinzas	2,6	1,4	5,4
Umidade	48 – 52	-	-

Fonte: Adaptado de CGEE (2009) e Triana et al. (1990)

Além da composição, outras propriedades podem ser determinadas como esfericidade, superfície específica, velocidade terminal, coeficiente de arraste, análise imediata, entre outras, sendo obtidas dependendo da finalidade específica dos estudos a serem realizados com tal biomassa. No caso desta revisão pretendeu-se fornecer ao leitor as informações básicas para

compreensão dos demais itens da dissertação, ressaltando a importância e o potencial para o aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol.

2.2 Hidrólise de Materias Lignocelulósicos

2.2.1 Materiais Lignocelulósicos

Entende-se por materiais lignocelulósicos todas as fontes de biomassa, incluindo madeiras, culturas agrícolas e seus resíduos, gramíneas e componentes destas fontes, apresentando como principais componentes químicos em sua constituição a celulose (40 – 45%), hemicelulose (20 – 30%) e lignina (15 – 25%), ocorrendo variações nas proporções destes componentes de acordo com a espécie de origem (KNILL; KENNEDY, 2005; OLSSON et al., 2005).

No caso da produção de etanol interessa a separação de tais componentes e a conversão da celulose e hemicelulose em açúcares que possam ser fermentados. Na sequência são detalhados estes componentes.

2.2.1.1 Celulose

Uma definição para celulose dada por Knill e Kennedy (2005) é a de apresentar-se como uma cadeia linear de unidades de monômeros (1 → 4) β-D-glicopiranosil, em uma estrutura muito bem organizada, com as cadeias citadas agrupadas em camadas e mantidas juntas por forças de Van der Waals com ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (KNILL & KENNEDY, 2005).

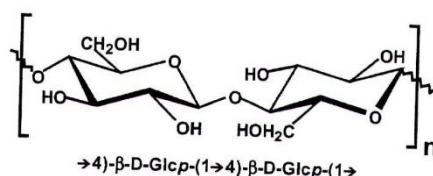


Figura 13: Estrutura química da celulose. (KNILL; KENNEDY, 2005)

O agrupamento de feixes de moléculas de celulose, denominados fibrilas elementares ou micelas, unidas por ligações de hidrogênio, dão origem a estruturas denominadas microfibrilas,

que unidas formam a fibrila, as quais se agrupam para formação das fibras celulósicas constituintes das paredes celulares vegetais, tendo a função principal de garantir rigidez a estas (WYMAN et al., 2005).

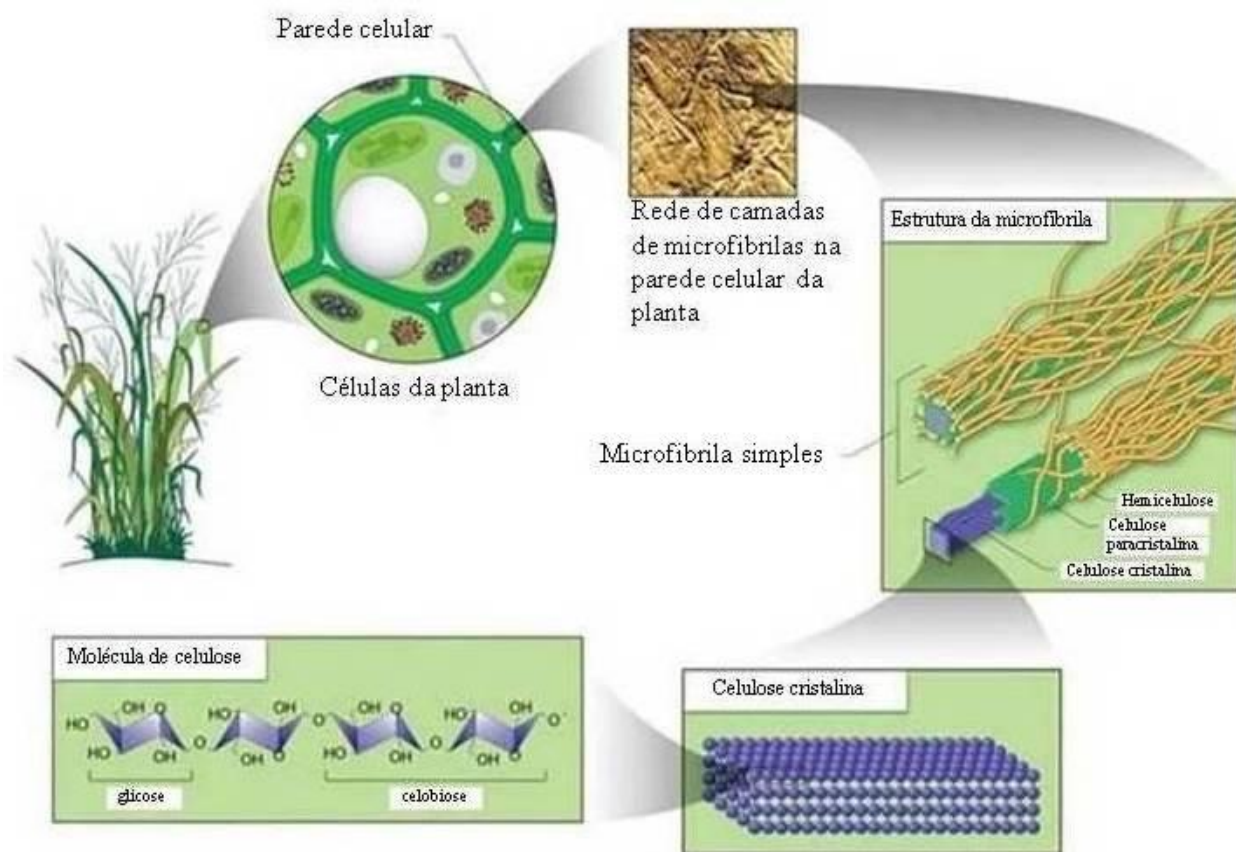


Figura 14: Disposição das moléculas de celulose na microfibrila. (Adaptado de U.S. DEPARTMENT OF ENERGY GENOMIC SCIENCE, 2012)

Alguns autores acreditam que a estrutura cristalina e o grau de polimerização da celulose presente na microfibrila constituem um entrave para a hidrólise, porém existe outra vertente de autores que acreditam não haver correlação entre estes parâmetros sozinhos e o desempenho na produção de glicose e etanol pela hidrólise. (ALVIRA et al., 2010)

Cabe aqui ressaltar que vem sendo identificados complexos de enzimas capazes de hidrolisar celulose cristalina, além da verificação de que certos tipos de pré-tratamento da biomassa, como a explosão a vapor, melhoram os rendimentos na hidrólise, porém aumentam o índice de cristalinidade da fração celulósica (ALVIRA et al., 2010). Sendo assim, pelas

observações anteriores deduz-se que deve ser realizada uma análise criteriosa antes de relacionar os parâmetros citados com os rendimentos da hidrólise.

2.2.1.2 Hemicelulose

A função da hemicelulose é servir como ligação entre a lignina e fibras de celulose e proporciona maior rigidez a toda à rede hemicelulose-lignina-celulose nos tecidos das plantas. A hemicelulose é uma estrutura complexa de polímeros polissacarídeos de baixo peso molecular, tipicamente composta de cinco diferentes açúcares que são arabinose, galactose, glicose, xilose, manose, bem como outros componentes, tais como o ácido acético, glucurônico e ferúlico (WYMAN et al., 2005 & HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Em plantas, as principais hemiceluloses encontradas são os xiloglucanos (XyG), os glucuronoarabinoxilanos (GAX) e os mananos (MN), sendo que em todas estas existe uma cadeia principal de monossacarídeos de glicose, xilose e manose, respectivamente, podendo ser ramificada em diferentes monossacarídeos. Nas gramíneas, como a cana-de-açúcar, a hemicelulose que ocorre em maior proporção nas paredes celulares são os GAXs (BUCKRIDGE et al., 2010).

Muitos autores avaliaram que a remoção da hemicelulose no pré-tratamento para a hidrólise enzimática melhorou a digestibilidade por parte das enzimas, pois foi aumentado o volume de poros acessíveis e a área superficial específica (WYMAN et al., 2005).

Mesmo assim, a hidrólise enzimática da hemicelulose é possível por parte de hemicelulases específicas, porém deve-se observar que este é um processo que requer um alto grau de coordenação entre as enzimas envolvidas devido à complexidade da estrutura hemicelulósica. Outras complicações na hidrólise hemicelulósica que também merecem destaque são as alterações do ambiente químico do substrato parcialmente degradado após o início do processo, afetando a ação das enzimas e a alta solubilidade da hemicelulose em água (WYMAN et al., 2005).

2.2.1.3 Lignina

Segundo Mayman e Obiaga (1974), o termo lignina é comumente utilizado em seu sentido genérico, a composição da lignina natural difere com a espécie de planta, com sua localização dentro da planta e mesmo dentro da parede celular. Os polímeros são compostos por pelo menos três diferentes monômeros, álcool coniferil, álcool sinapil e álcool p-

hidroxicinâmico. Os monômeros estão ligados em uma variedade de formas e são frequentemente parcialmente oxidados, dando origem a vários grupos funcionais diferentes.

Ainda segundo Mayman e Obiaga (1974), é razoavelmente claro que os radicais livres são formados a partir dos monômeros por uma enzima desidrogenase, que estes têm várias formas mesoméricas, e que reagem uns com os outros para formar dímeros, oligômeros (“lignols”) e, em última análise, a macromolécula de lignina.

A finalidade principal da lignina é proporcionar à planta sustentação, impermeabilização e resistência contra ataque de microorganismos e estresse oxidativo (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Com relação à hidrólise enzimática, a lignina apresenta-se como uma barreira física dificultando o acesso da celulose por parte das enzimas, sendo necessária a utilização de algum pré-tratamento que permita a remoção da mesma (ALVIRA et al., 2010).

2.2.2 Hidrólise

A hidrólise constitui o método mais comum de converter celulose em componentes monossacarídeos que possam ser utilizados para diversos fins, dentre os quais a produção de etanol (OLSSON et al., 2005).

Existem diferentes métodos de hidrólise propostos, sendo destacada a utilização de duas rotas principais. A primeira rota trata da hidrólise ácida, nesta ocorre a degradação da celulose em glicose em um intervalo curto de tempo, alguns minutos ou horas, tanto em meio ácido diluído a elevadas temperaturas (190 a 240 °C) como concentrado, utilizando geralmente ácido sulfúrico ou clorídrico (OLSSON et al., 2005; SÁNCHEZ; CARDONA, 2008).

Porém, os principais inconvenientes são que em meio ácido diluído é inevitável a degradação da glicose em hidroximetilfurfural, xilose em furfural, entre outros componentes tóxicos à levedura que inibem a posterior atividade fermentativa. Por outro lado, em meio ácido concentrado, o uso de grandes quantidades de ácido torna-se um fator econômico crítico (SÁNCHEZ; CARDONA, 2008).

Já a segunda rota utilizada é o pré-tratamento da biomassa seguido de sua hidrólise enzimática para produção de açúcares redutores a partir da celulose. Neste caso tem-se um processo lento, chegando a durar dias, no entanto, tem demonstrado melhores resultados na

subsequente fermentação devido a não formação de componentes inibitórios a esta (OLSSON et al., 2005; SÁNCHEZ; CARDONA, 2008).

A hidrólise enzimática é realizada por enzimas celulase as quais são costumeiramente uma mistura de diversas enzimas, destacando três maiores grupos envolvidos no processo que são endoglucanase, exoglucanase e β -glucosidase, além de enzimas auxiliares que realizam o ataque à hemicelulose como a glucuronidase, xilanase, glucomanase, entre outras (SUN; CHENG, 2002).

As celulases podem ser produzidas por bactérias ou fungos, e como vantagem sobre a hidrólise ácida pode-se citar que as celulases atuam no processo de hidrólise em condições moderadas (pH 4,8 e temperatura 45 a 50 °C) evitando-se problemas de corrosão (SUN; CHENG, 2002).

Com relação ao ganho de eficiência da hidrólise enzimática, o mesmo está ligado a uma série de fatores destacando-se características do substrato, atividade da celulase e condições de reação, tais como, temperatura, pH e outros parâmetros. Focando no substrato, pesquisadores notaram que por meio de aumento da superfície de contato e remoção da lignina da biomassa é possível aumentar notoriamente as taxas de hidrólise (SUN; CHENG, 2002).

Deste modo, uma série de pré-tratamentos podem ser utilizados para alterar o substrato permitindo melhorias no acesso das enzimas à celulose, sendo classificados como pré-tratamentos biológicos, mecânicos, físico-químicos e químicos.

Como exemplos, podem ser citados o pré-tratamento por Fungos, Moagem, Explosão a Vapor, Explosão da Fibra por Amônia (AFEX), Explosão por CO₂, Oxidação Úmida, Organosolv, Ácido (diluído ou concentrado), Microondas, entre outros, onde são notadas vantagens e desvantagens, sendo os principais parâmetros para escolha de um ou uma combinação destes: a biomassa utilizada, a eficiência do processo, a geração de componentes inibitórios à hidrólise e fermentação e os custos envolvidos (SUN; CHENG, 2002).

Cabe ressaltar que é comum a ambas as principais rotas de hidrólise, ácida ou enzimática, o material lignocelulósico ser primeiramente mecanicamente triturado ou moído para promover aumento da área superficial sendo observado elevado consumo de energia, que depende do tamanho final de partícula pretendido (OLSSON et al., 2005).

2.3 Classificação Pneumática de Materiais Polidispersos

Neste trabalho, utilizou-se um equipamento de classificação pneumática, com o objetivo de separar as diferentes frações ou grupos de partículas do bagaço de cana-de-açúcar em uma coluna de diferentes seções transversais onde ocorre a fluidização, baseando-se nos princípios gerais da fluidodinâmica de sistemas bifásicos gás-sólido e, em particular, do processo de fluidização.

Para um melhor entendimento do funcionamento do equipamento, antes de tudo faz-se, necessária uma breve revisão a respeito de algumas questões fundamentais sobre o fenômeno do arraste de partículas em um leito fluidizado.

2.3.1 Arraste e Elutriação em Leitos Fluidizados

Como mencionado no item 2.3, um dos princípios utilizados pelo equipamento classificador de partículas de bagaço de cana-de-açúcar é o da fluidização. Segundo Geldart (1986), denomina-se leito fluidizado um sistema formado por um leito de partículas sustentado por um distribuidor por onde passa um fluido, mais especificamente um gás.

Para que a fluidização seja iniciada é preciso que a força de arraste devido à movimentação ascendente do gás se iguale ao peso das partículas do leito, em termos matemáticos podem-se expressar as condições de mínima fluidização como (KUNII; LEVENSPIEL, 1991),

$$\Delta P \times A_t = W \quad (01)$$

Onde,

ΔP = diferencial de pressão no leito;

A_t = área da seção transversal do leito;

W = peso das partículas;

O peso das partículas pode ser representado em termos de características do sólido e do leito, sendo assim, a expressão (01) pode ser expandida para (KUNII; LEVENSPIEL, 1991),

$$\Delta P A_t = A_t L_{mf} (1 - \epsilon_{mf}) (\rho_s - \rho_g) g \quad (02)$$

Rearranjando tal equação tem-se,

$$\Delta P / L_{mf} = (1 - \epsilon_{mf}) (\rho_s - \rho_g) g \quad (03)$$

Onde,

ΔP = diferencial de pressão no leito;

A_t = área da seção transversal do leito;

L_{mf} = altura da região de escoamento considerada;

ε_{mf} = porosidade do leito;

ρ_s = densidade do sólido;

ρ_g = densidade do fluido;

g = aceleração da gravidade;

A correlação entre o diferencial de pressão do leito e a velocidade do fluido passando por este é determinada empiricamente e apresentada em forma de diagrama, como apresentado na Figura 15. Pelo diagrama é observado que existe uma relação de proporcionalidade entre o diferencial de pressão e a velocidade do gás no leito para velocidades inferiores à velocidade de mínima fluidização.

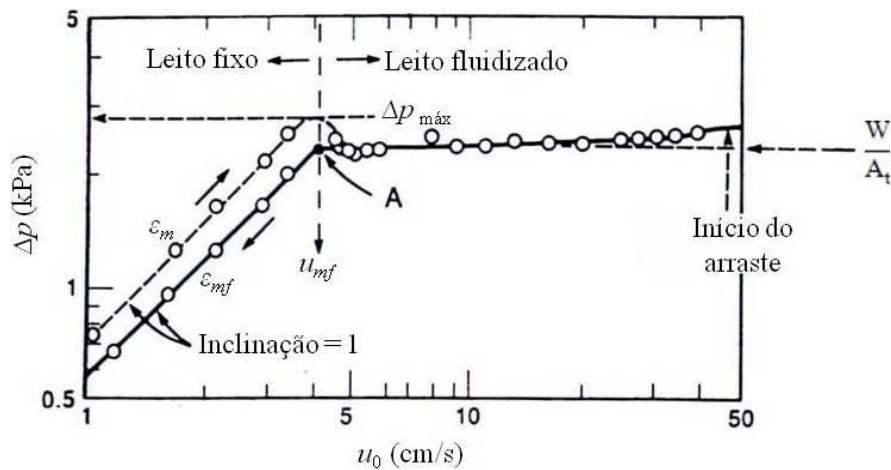


Figura 15: Diagrama de correlação entre o diferencial de pressão no leito e a velocidade do fluido. (Adaptado de KUNII; LEVENSPIEL, 1991)

Na literatura podem ser encontradas diversas correlações empíricas para a proporcionalidade mencionada, porém a mais difundida é denominada correlação de Ergun, considerada para leitos fixos de determinada altura contendo sólidos isotrópicos de tamanho único de diâmetro de partícula conhecido, dada por (KUNII; LEVENSPIEL, 1991),

$$\frac{\Delta P}{L_m} = \frac{150(1-\varepsilon_m)^2}{\varepsilon_m^3} \frac{\mu u_0}{(\varphi_s d_p)^2} + \frac{1,75(1-\varepsilon_m)}{\varepsilon_m^3} \frac{(\rho_g u_0^2)}{(\varphi_s d_p)}$$

(04)

Onde,

ΔP = diferencial de pressão no leito;

L_m = altura da região de escoamento considerada;

ε_m = porosidade do leito;

μ = viscosidade do fluido;

u_0 = velocidade superficial do fluido;

ϕ_s = esfericidade da partícula;

d_p = diâmetro de partícula;

ρ_g = densidade do fluido;

Relacionando as Equações 03e 04 encontra-se uma equação pela qual é possível calcular a velocidade de mínima fluidização (KUNII; LEVENSPIEL, 1991),

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (05)$$

No entanto, o número de Reynolds da partícula é dado por (KUNII; LEVENSPIEL, 1991),

$$Re_{p,mf} = \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 \quad (06)$$

e o número de Archimedes corresponde a (KUNII; LEVENSPIEL, 1991),

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (07)$$

Renomeando os demais termos, como segue (KUNII; LEVENSPIEL, 1991),

$$k_1 = \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \quad (08)$$

$$k_2 = \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \quad (09)$$

A equação (05) também pode ser expressa por (KUNII; LEVENSPIEL, 1991),

$$k_1 Re_{p,mf}^2 + k_2 Re_{p,mf} = Ar \quad (10)$$

Desde que foi percebido que k_1 e k_2 permanecem próximos de constantes para diferentes tipos de partículas sob uma ampla gama de condições, vários pesquisadores tem reportado ao longo dos anos diversos valores representativos de tais constantes em diversos estudos, cabendo ao leitor decidir qual deles apresenta as condições que melhor se enquadram nas condições onde se pretende avaliar a mínima velocidade de fluidização (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Ainda com respeito à Figura 15, percebe-se que a partir da mínima fluidização o leito passa a apresentar uma diversidade de regimes, sendo que a passagem do gás no leito de sólidos suspensos pode acarretar no carregamento destes. O fluxo de tais sólidos sendo carregados é denominado arraste, e o conhecimento do coeficiente de arraste, junto das propriedades do sólido, do fluido e características do leito são essenciais para o desenvolvimento de projetos de equipamentos que envolvam o carregamento de sólidos (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

No caso desta dissertação o objetivo não foi investigar características de projeto do equipamento classificador pneumático utilizado, mas avaliar características do material classificado, no caso o bagaço de cana-de-açúcar, tendo como resposta dos experimentos de classificação pneumática a conversão de celulose em glicose por meio da hidrólise enzimática das diferentes frações classificadas.

Sendo assim, os termos e equações utilizados nesta revisão para compreensão do princípio de funcionamento do equipamento não foram calculados, porém o conhecimento destes se faz imprescindível no caso de estudos futuros que abordem aspectos de sua otimização e redimensionamento.

Prosseguindo com a revisão da literatura, entendendo melhor um leito fluidizado, geralmente encontramos neste duas zonas, uma caracterizada por uma fase densa de partículas tendo acima desta uma superfície mais ou menos distinta que a separa da fase dispersa, onde a densidade dos sólidos decresce com a altura do leito. A seção do tubo entre a superfície da fase densa e a saída da vazão de gás é denominada *freeboard* e sua altura é denominada altura de *freeboard* (H_f) (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Devido à densidade de sólidos decrescer com a altura na região *freeboard*, aumentando a altura de *freeboard* o arraste de partículas do leito é diminuído, até que seja alcançada uma altura em que mudanças no arraste passem a ser imperceptíveis, tal altura é denominada *transport disengaging height* (TDH). Assim, quando o fluxo de gás sai acima da *transport disengaging height*, ou $H_f > TDH$, tanto a taxa de arraste de partículas quanto a sua distribuição de tamanho ficam aproximadamente constantes (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

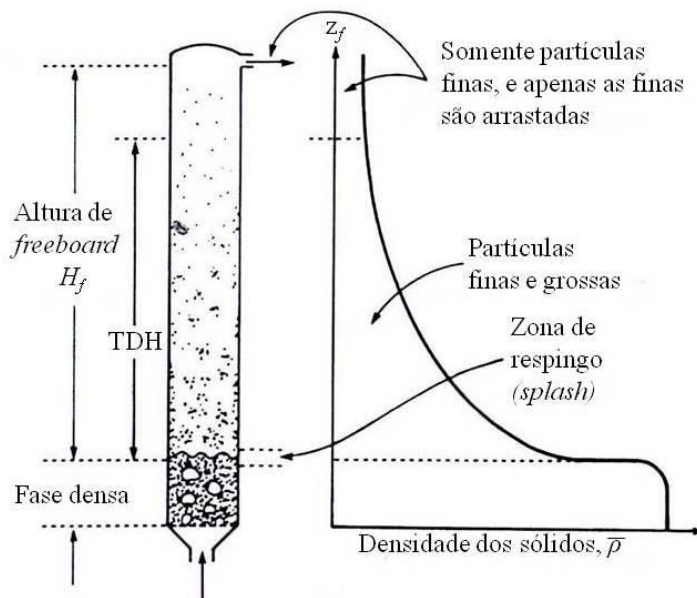


Figura 16: Identificação dos termos utilizados no leito fluidizado. (Adaptado de KUNII; LEVENSPIEL, 1991)

A saturação da capacidade de transporte de sólidos pelo fluxo de gás representa o maior fluxo de partículas que podem ser arrastados para fora do leito cuja saída se encontra acima da TDH, dependendo de propriedades das partículas e condições do fluxo de gás (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

No caso de $H_f > TDH$, são encontradas na seção *freeboard* partículas de todos os tamanhos presentes no leito, porém as maiores não conseguem ser arrastadas pelo fluxo de ar e caem por gravidade, enquanto as menores podem ser arrastadas inclusive para fora do leito, com a distribuição de tamanho de partículas na fase dispersa mudando com a altura do leito, sendo possível nesta zona separar partículas de acordo com seu tamanho (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

À separação ou remoção de partículas finas de uma mistura de sólidos, ocorrendo em um leito fluidizado, independente de pequenas ou grandes alturas H_f , dá-se o nome de elutriação (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Quando a taxa de alimentação de sólidos no leito é baixa e a velocidade do gás alta todas as partículas serão arrastadas acima do tubo, amplamente dispersas no gás. A velocidade relativa entre o gás e o sólido é conhecida como velocidade slip, $u_p = u_0 - u_s$. Até determinado ponto pode-se alterar a taxa do fluxo de gás ou sólido que ainda assim mantém uma fase dispersa no fluxo

ascendente da mistura gás sólido, sendo tal regime denominado regime de transporte pneumático (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Logo acima da alimentação de sólidos as partículas sólidas são aceleradas para cima pelo fluxo de gás, fornecendo uma distribuição de sólidos mostrada na Figura 17.

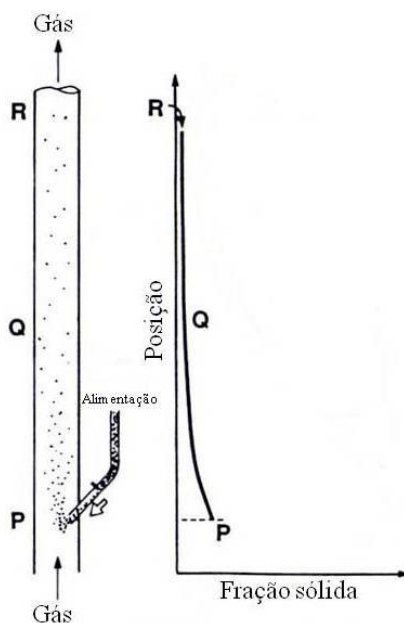


Figura 17: Distribuição vertical de sólidos em um leito onde ocorre o transporte pneumático de partículas. (Adaptado de KUNII; LEVENSPIEL, 1991)

Quando a velocidade do gás é reduzida ou a taxa de alimentação de sólidos aumentada, alterações drásticas no sistema gás-sólido podem ocorrer, tais como aglomerações de sólidos, coalescência de bolhas e queda de sólidos abaixo da entrada de alimentação, tal transição de regime é denominada condição choking e representa o limite do regime de transporte pneumático (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Cabe ressaltar que a determinação do regime de fluidização, assim como propriedades do leito fluidizado, que ocorre no equipamento classificador utilizado nesta dissertação durante os experimentos de classificação de bagaço de cana-de-açúcar, se faz muito mais complexa se comparado ao que foi apresentado neste item.

Isto se deve a uma série de fatores, tais como a dificuldade de caracterização do bagaço de cana-de-açúcar que é um material muito heterogêneo, o fato do equipamento não apresentar placa distribuidora, sendo que todas partículas grandes que não são arrastadas pelo fluido caem

pela abertura da entrada de ar onde são coletadas em um recipiente e, além disso, a coluna de classificação não é uniforme, apresentando um determinado ângulo de inclinação que modifica as áreas das seções de tal coluna conforme sua altura é aumentada, modificando consequentemente as velocidades do fluido dentro desta, dentre outras características peculiares ao equipamento.

O equipamento é melhor detalhado no item 3.2.1, porém pelas observações anteriores fica claro que para estudos futuros, visando promover ajustes ou o aumento de escala do mesmo, muitos outros aspectos, além dos superficialmente abordados por esta revisão da literatura, deverão ser levados em consideração e as possíveis aproximações utilizadas deverão ser cuidadosamente analisadas.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Para o desenvolvimento deste trabalho utilizou-se bagaço de cana-de-açúcar recém moído, gentilmente cedido pela Usina Açucareira Ester S.A., localizada na cidade de Cosmópolis, SP. A coleta aconteceu no dia 01 de Junho de 2011, constituída de sete amostras de aproximadamente 1.200 gramas cada uma. Uma das amostras foi transportada em um “cooler” com gelo de modo a preservar todas as características do bagaço para determinação das propriedades físico-químicas deste.

No Laboratório de Processos Sólido-Fluido (LPS), localizado na Faculdade de Engenharia Química (FEQ/Unicamp), o bagaço foi seco em estufa de convecção forçada (marca TECNAL, modelo TE-394/2, Brasil) até atingir a umidade de equilíbrio com o ambiente do laboratório (6 – 7% base seca). Após estar seco, o bagaço passou pelo equipamento amostrador (marca Fritsch, Alemanha) de modo a serem obtidas amostras de aproximadamente 300 gramas. Tais amostras foram utilizadas para os experimentos de classificação pneumática.

Os experimentos de classificação pneumática foram conduzidos no Equipamento Classificador de Bagaço de Cana-de-Açúcar e Outros Materiais Polidispersos, localizado no laboratório de Termodinâmica e Energia da Faculdade de Engenharia Agrícola (Feagri / Unicamp).

As amostras para a caracterização físico-química do bagaço e para hidrólise enzimática foram obtidas utilizando-se o amostrador Laborette 27, com alimentador Laborette 24 (marca Fritsch, Alemanha), o qual permite a obtenção de amostras homogêneas de qualquer tamanho, desde que o volume de amostra inicial não ultrapasse 8 litros.

3.2 Métodos

3.2.1 Descrição do Equipamento Classificador

O classificador pneumático foi projetado para atender a uma capacidade de alimentação entre 5 a 30 kg/h de bagaço integral em umidade de equilíbrio, utilizando ar em condições normais como agente de classificação.

O princípio de funcionamento baseia-se na elutriação das partículas de tamanhos pequenos, com diâmetros médios menores que 1 mm, do bagaço de cana-de-açúcar integral e seco. A primeira etapa para separação das frações do bagaço é o acionamento do ventilador centrífugo que provoca um diferencial de pressão na tubulação do equipamento forçando um fluxo de ar ambiente pela abertura inferior da coluna de separação tendendo a equilibrar tal diferencial.

Após a estabilização do fluxo de ar ascendente no equipamento, o bagaço de cana é alimentado por uma válvula rotativa e pela ação gravitacional cai em uma abertura próxima da abertura inferior da coluna já mencionada.

Assim, o fluido gasoso, ar ambiente, em contato com o material sólido polidisperso, bagaço, num fluxo contra corrente promove o arraste de suas partículas pequenas pela coluna do equipamento, sendo esta desenvolvida de um modo que as menores partículas sejam coletadas por um ciclone na parte superior, as de tamanho médio sejam coletadas por uma abertura próxima de sua altura intermediária e as maiores caiam pela mesma abertura onde ocorre a entrada do ar, observando que a velocidade do fluido deve ser menor do que a necessária para o arraste destas partículas. Auxiliando a compreensão da descrição anterior a Figura 18 apresenta os principais componentes do equipamento.

3. Segundo módulo da coluna principal, de igual altura do primeiro módulo e também igual ângulo de inclinação onde a velocidade do ar continua diminuindo, porém sem coletor lateral;
4. Conduto reto de seção transversal uniforme que tem por objetivo transportar a fração fina que atingiu esta altura;
5. Cotovelo redutor, cuja função é aumentar a velocidade das partículas finas antes de atingirem o ciclone;
6. Ciclone separador, onde é coletada a fração fina;

Além disso, a instalação conta ainda com um medidor de vazão tipo pitot, uma válvula gaveta e um ventilador centrífugo.

Reiterando, todos os componentes do equipamento foram projetados e selecionados levando em conta princípios da fluidodinâmica e as características físicas do bagaço de cana-de-açúcar.

3.2.2 Experimentos de classificação pneumática

Para os experimentos de classificação pneumática foi utilizada uma matriz experimental 2^2 fatorial com 3 repetições no ponto central apresentada na Tabela 06. Os valores foram escolhidos baseados em experimentos anteriores realizados no equipamento classificador. No apêndice A são apresentadas as curvas de calibração do ventilador e da válvula alimentadora.

Tabela 06: Matriz experimental dos experimentos de classificação pneumática

ENSAIO	FLUXO DE AR (m ³ / h)	VÁLVULA DE ALIMENTAÇÃO (kg / h)
1	110 (+)	23 (+)
2	110 (+)	15 (-)
3	80 (-)	23 (+)
4	80 (-)	15 (-)
5	95 (0)	19 (0)
6	95 (0)	19 (0)
7	95 (0)	19 (0)

Verificando tal matriz e sabendo que cada experimento gera um total de três frações de bagaço classificado, obteve-se ao final um total de 21 amostras de bagaço classificado.

As frações, denominadas finas, médias e grossas, foram pesadas e então realizadas as análises de tamanho de partículas destas. Após a pesagem, as partículas peneiradas correspondentes a cada uma das frações classificadas foram colocadas todas juntas em um mesmo saco plástico com fecho zip lock, novamente reconstituindo as frações originais, sendo devidamente identificadas e encaminhadas para o procedimento de amostragem para os experimentos de hidrólise enzimática.

3.2.2.1 Determinação da distribuição de tamanho de partículas de bagaço

Para a determinação de distribuição de partículas das frações classificadas foi utilizado um equipamento vibrador de peneiras (marca Produteste, modelo T, Brasil) e as peneiras escolhidas, seguindo uma série $\sqrt{2}$, foram 6,35mm (Tyler ¼), 4,75mm (Tyler 4), 3,35mm (Tyler 6), 2,36mm (Tyler 8), 1,70mm (Tyler 10), 1,18mm (Tyler 14), 0,84mm (Tyler 20), 0,60mm (Tyler 28), 0,42mm (Tyler 35), 0,30mm (Tyler 48), 0,21mm (Tyler 65), 0,00mm (peneira cega).

Toda a fração classificada foi submetida à distribuição em porções de 50 gramas. Foram utilizadas duas sequências de peneiras, a primeira correspondendo às peneiras no intervalo Tyler ¼ até Tyler 14 mais a peneira cega. O material retido na peneira cega foi submetido à segunda sequência de peneiras, Tyler 20 a Tyler 65 mais a peneira cega. O equipamento vibrador era ligado por 15 minutos em sua frequência média, transcorrido este tempo o material retido nas peneiras era pesado em uma balança digital com precisão de duas casas decimais

3.2.2.2 Análise dos dados de distribuição de tamanho de partículas de bagaço

Os dados de distribuição de tamanho de partículas de bagaço foram organizados em tabelas segundo padrões da norma ANSI/ASAE S319.3 (ANSI, 1998). A partir destas foi possível calcular os diâmetros médios geométricos por massa (d_{gw}), dado em milímetros, e os desvios padrões geométricos da distribuição log-normal em logaritmo na base dez (S_{log}), adimensional.

Os desvios padrões geométricos fornecem um valor que possibilita a comparação entre as diferentes frações para verificação do grau de dispersão de tamanhos de partículas presentes nas mesmas, sendo assim, quanto maior o valor encontrado maior a dispersão de partículas na fração classificada.

A seguir é apresentado o exemplo descrito na norma para o cálculo dos valores desejados.

Tabela 07: Exemplo de apresentação de dados de uma análise granulométrica dada pela norma ANSI/ASAE S319.3

Test No: ASAE-11 Date: 5-16 Material: Ground corn									
ISO 3310-1 Size R40/3 (mm)	US Sieve No.	US Sieve Size (d_i) (mm)	W_i (g)	$P_i^{*1)$ (%)	ΣP_i (%<)	$\log \bar{d}_i$	$W_i \log \bar{d}_i$	$(\log \bar{d}_i - \log_{d_{pw}})$	$W_i(\log \bar{d}_i - \log_{d_{pw}})^2$
6.70	3	6.73							
4.75	4	4.76				0.751			
3.35	6	3.36			100.00	0.602			
2.36	8	2.28	4.0	4.15	95.86	0.451	1.806	0.680	1.848
1.70	12	1.68	5.1	5.30	90.56	0.301	1.535	0.529	1.429
1.18	16	1.19	9.6	9.97	80.59	0.150	1.444	0.379	1.377
0.850	20	0.841	13.5	14.02	66.57	-0.000	-0.001	0.228	0.703
0.600	30	0.595	18.8	19.52	47.05	-0.152	-2.866	0.076	0.108
0.425	40	0.420	13.0	13.50	33.55	-0.303	-3.938	-0.075	0.072
0.300	50	0.297	11.6	12.05	21.50	-0.452	-5.243	-0.224	0.580
0.212	70	0.210	10.1	10.49	11.01	-0.603	-6.085	-0.374	1.414
0.150	100	0.149	6.6	6.85	4.16	-0.752	-4.965	-0.524	1.812
0.106	140	0.105	3.6	3.74	0.42	-0.903	-3.250	-0.675	1.638
0.075	200	0.074	0.4	0.42	0.00	-1.055	-0.422	-0.826	0.273
0.053	270	0.053				-1.203	0.000		
0.045	pan	0.044				-1.356	0.000		
Summation			96.3	100.01			-21.986		11.256

As três primeiras colunas são as formas de notação para as peneiras utilizadas na análise de distribuição de tamanho de partículas. Na quarta coluna estão os valores das massas retidas nas peneiras utilizadas, representados por W_i . Os valores de P_i na quinta coluna são a porcentagem de massa retida em cada peneira, sendo calculada pela divisão do valor de massa retida em uma determinada peneira pela massa total utilizada na análise, fornecida pela última linha da quarta coluna.

Na sexta coluna, os valores ΣP_i (%<) fornecem a porcentagem de massa acumulada que passou pela peneira, sendo calculada através da divisão da soma das massas retidas nas peneiras de aberturas menores que a peneira analisada pela soma total das massas da amostra analisada.

Na sétima coluna são calculados os logaritmos dos diâmetros médios das aberturas das peneiras, onde $\bar{d}_i$ é calculado pela soma da abertura de duas peneiras subsequentes dividido por dois.

Na oitava coluna são calculados os valores dos logaritmos dos diâmetros médios das aberturas das peneiras multiplicados pelo valor da massa retida entre as peneiras em que foi calculado o diâmetro médio $\bar{d}_i$.

Os valores da nona coluna fazem referência à diferença entre os valores dos logaritmos dos diâmetros médios das aberturas das peneiras e os valores dos logaritmos dos diâmetros médios geométricos por massa. O cálculo do diâmetro médio geométrico é dado pela Equação 11,

$$d_{gw} = \log^{-1} \left[\frac{\sum_{i=1}^n W_i \log \bar{d}_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \right] \quad (11)$$

Finalizando, a última coluna multiplica os valores encontrados na nona coluna pela massa retida na respectiva peneira analisada. Por meio deste valor fica facilitado o cálculo dos desvios padrões geométricos da distribuição log-normal por massa em logaritmo na base dez ($S_{\log}$), pela Equação 12,

$$S_{\log} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n W_i (\log \bar{d}_i - \log d_{gw})^2}{\sum_{i=1}^n W_i} \right]^{1/2} \quad (12)$$

Cabe ressaltar que para efeito de análise também foram calculados os diâmetros médios de Sauter das frações, pois este diâmetro é aplicado nos casos em que a área superficial por unidade de volume da fase sólida é importante, como no caso do arraste das partículas pelo ar (FOUST et al., 2008).

A fórmula utilizada para o diâmetro de Sauter é dada pela Equação 13,

$$d_{Sauter} = \frac{1}{\sum \left(\frac{X_i}{d_i} \right)} \quad (13)$$

Onde,

$$X_i = P_i / 100;$$

Observação: Os valores dos diâmetros de Sauter são apresentados nas tabelas Tabela 08 e Tabela 15.

Continuando a análise dos dados de peneiras também foram criados os histogramas e gráficos das frações acumuladas ponderais segundo proposta de Foust et al., 2008.

3.2.3 Caracterização do bagaço integral e das frações de bagaço classificadas

A caracterização do bagaço foi feita com a amostra que veio diretamente da Usina Ester transportada em um “cooler” com gelo, a qual foi seca em estufa até que se atingisse sua umidade de equilíbrio e então moída em um moinho de facas (marca Marconi, Brasil, diâmetro médio de partícula final < 0,6 mm). Para as frações classificadas, que já estavam à umidade de

equilíbrio, as mesmas foram previamente moídas, assim como descrito para o bagaço integral. Tanto para o bagaço integral como para as frações, foi realizada a amostragem conforme descrito no item 3.1.

Foram realizadas análises do teor de umidade, extrativos em água, extrativos em etanol, teor de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas.

Teor de umidade: O teor de umidade foi determinado pelo método da dessecação até que o peso constante fosse atingido usando uma estufa a vácuo a 70°C por 24 horas.

Extrativos em água e etanol: O conteúdo de extrativos foi determinado pelo método proposto por NREL/TP-510-42619 Standard Biomass Analytical Methods (SLUITER et al., 2008a).

Determinação da celulose: O teor de celulose foi determinado pelo método de Sun et al. (2004) para caracterização da celulose de cana-de-açúcar.

Determinação da lignina: O teor de lignina foi determinado segundo o método proposto por NREL/TP-510-42618 Standard Determination of Structural carbohydrates and Lignin in Biomass (SLUITER et al., 2008b).

Determinação das cinzas: O teor de cinzas foi determinado seguindo a norma ASTM/E-1755-01 Standard Test Method for Ash in Biomass (ASTM, 2008).

3.2.4 Hidrólise enzimática

Para a hidrólise enzimática das frações de bagaço classificada, as frações grossas inicialmente foram submetidas à moagem em um moinho de facas (marca Marconi, Brasil, até diâmetro médio de partícula menor que 0,6 mm). Todas as frações foram amostradas conforme descrito no item 3.1.

A hidrólise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Bioprocessos (LEB) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA/Unicamp), sendo que devido ao tempo que o procedimento demanda, optou-se por realizar a hidrólise dos experimentos 1, 2, 3, 4, 7, em duplicatas, das frações classificadas, excluindo-se as frações geradas em duas das réplicas do ponto central realizados nos experimentos de classificação pneumática, totalizando 30 experimentos de hidrólise.

As condições da hidrólise enzimática foram as seguintes:

- Temperatura de 47 °C;

- pH = 5,0;
- 2% de sólidos;
- Enzima: cellulase NS 50013, Novozymes, Dinamarca (15 FPU/ g de matéria seca);
- Enzima: β -glucosidase NS 50010, Novozymes, Dinamarca (50 UI/g de matéria seca);

Os equipamentos utilizados foram:

- Reatores encamisados de 500 mL;
- Agitadores magnéticos
- Banho maria (para controle de temperatura).

O procedimento utilizado é descrito a seguir:

1. Calculou-se a quantidade de enzimas, de água e de fibra a ser utilizada. A quantidade de água foi calculada subtraindo-se do valor total desejado para o reator (em torno de 100 mL).
2. Adicionou-se a água e colocaram-se os magnetos no reator
3. Adicionaram-se as fibras e homogeneizou-se
4. Adicionaram-se as enzimas e iniciou-se o processo (realizando contagem de tempo)
5. Foram retirados 3 mL de amostra em tempos determinados (24, 48 e 72h). (Recolhidos em tubos de centrífuga autoclaváveis)
6. Inativou-se as enzimas colocando-se os tubos em banho maria a 100°C por 5min. Posteriormente resfriou-se em banho de gelo.
7. Centrifugou-se a 3000 rpm/ 10min. Recolheu-se o sobrenadante e o filtrou para retirar pequenas partículas que ainda ficaram em suspensão (utilizou-se papel filtro de 0,45 μ m)
8. Analisaram-se os açúcares redutores totais (método de DNS) e glicose (kit enzimático).

Observação: Os reatores foram mantidos fechados durante o processo para evitar evaporação. Adicionou-se Azida de sódio (15 mM/L) para evitar crescimento microbiano.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com os experimentos de classificação pneumática do bagaço de cana-de-açúcar. Foram analisadas as distribuições de tamanhos das partículas, a composição química das diversas frações de bagaço de cana-de-açúcar classificadas no equipamento e os resultados obtidos na hidrólise enzimática.

Com base em tais resultados procurou-se discutir as principais características de tais frações classificadas, avaliando a possibilidade do equipamento classificador poder vir a ser uma tecnologia auxiliar ao pré-tratamento físico do bagaço.

4.1 Experimentos de classificação pneumática

Procedendo aos experimentos de classificação pneumática, conforme descrito no item 3.2.2, encontraram-se como respostas os valores apresentados na Tabela 08. Deve-se ressaltar que o bagaço utilizado nos experimentos estava à umidade de equilíbrio, aproximadamente 6,5%.

Analisando os valores, iniciando pelas frações finas, notou-se pelos resultados dos experimentos 1 e 2, cujo fluxo de ar utilizado foi o maior, que as frações finas apresentaram as maiores porcentagens de massa em relação ao total classificado, porém com maior dispersão de tamanho de partículas se comparados com os experimentos 3 e 4, onde os fluxos de ar utilizados foram os menores. Tal observação leva a supor que o fluxo de ar seja um fator que tenha influência significativa na configuração da fração classificada.

Com relação às frações médias, observou-se que as mesmas apresentaram uma porcentagem de massa muito pequena em relação às demais, o que pode ser um fator a ser discutido com relação à configuração do classificador no caso de uma ampliação do equipamento para escala industrial.

Por fim, analisando as frações grossas foi possível notar que as mesmas apresentam os maiores diâmetros médios de partícula e os maiores graus de dispersão, observando que nestas frações verificou-se uma grande quantidade de fibras e cascas.

Tabela 08: Respostas dos experimentos de classificação pneumática

ENSAIO	FRAÇÃO	MASSA (g)	% DE MASSA DO TOTAL	DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA (mm) (Sauter)	DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA (mm) (geométrico)	(*)S _{log}
1	Fina	100,45	37,10	0,360	0,496	0,332
	Média	17,20	6,35	0,572	0,778	0,328
	Grossa	153,09	56,55	1,415	2,422	0,418
2	Fina	113,66	36,74	0,326	0,437	0,318
	Média	20,25	6,55	0,548	0,712	0,302
	Grossa	175,43	56,71	1,387	2,394	0,421
3	Fina	54,07	19,03	0,296	0,388	0,304
	Média	12,43	4,38	0,409	0,529	0,301
	Grossa	217,60	76,59	1,065	1,834	0,448
4	Fina	70,09	22,18	0,290	0,377	0,299
	Média	14,10	4,46	0,441	0,569	0,299
	Grossa	231,83	73,36	1,211	1,988	0,426
5	Fina	62,58	24,70	0,314	0,424	0,324
	Média	11,05	4,36	0,503	0,681	0,330
	Grossa	179,69	70,93	1,242	2,115	0,427
6	Fina	82,07	29,70	0,286	0,375	0,306
	Média	12,74	4,61	0,454	0,599	0,312
	Grossa	181,54	65,69	1,136	1,968	0,438
7	Fina	80,21	29,48	0,294	0,391	0,317
	Média	9,38	3,45	0,447	0,603	0,325
	Grossa	182,51	67,07	1,087	1,841	0,432

(*)S_{log} – desvios padrões geométricos da distribuição log-normal por massa em logaritmo na base dez

Na sequência são apresentadas as Figuras 19, 20, 21, 22, 23 que mostram fotografias das frações finas e grossas obtidas nos experimentos de classificação pneumática e conduzidas para hidrólise enzimática. As fotografias foram obtidas com uma máquina fotográfica da marca Sony

(Cyber-shot 16,2 mega pixels) posicionada a aproximadamente 10 centímetros das amostras de bagaço, sem a utilização de zoom óptico.



Figura 19: Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 1. (ALMEIDA, 2011d)



Figura 20: Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 2. (ALMEIDA, 2011e)



Figura 21: Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 3. (ALMEIDA, 2011f)



Figura 22: Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 4. (ALMEIDA, 2011g)



Figura 23: Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 7. (ALMEIDA, 2011h)

Por estas imagens fica evidente que as frações finas apresentaram pequenas fibras, finas e alongadas, em maior quantidade nos experimentos 1 e 2, onde os fluxos de ar utilizados na classificação pneumática foram os maiores. No experimento 7 que utilizou um fluxo de ar intermediário tais fibras aparecem, mas em menor quantidade que nos experimentos 1 e 2.

No caso dos experimentos 3 e 4, percebe-se que as frações finas apresentam partículas menores se comparadas às anteriores, com aspecto semelhante a um pó.

Para as frações grossas, o aspecto é muito semelhante para todos experimentos devido à grande predominância de cascas que acabam por encobrir as partículas menores. No entanto, o detalhe a ser observado das frações grossas fica por conta da Figura 24 em que esta é apresentada moída, do modo como foi enviada à hidrólise enzimática.



Figura 24: Fração grossa moída que foi submetida à hidrólise enzimática. (Observação: a fotografia da esquerda obtida a uma distância de aproximadamente 30 cm e da direita a aproximadamente 10 cm.) (ALMEIDA, 2011i)

Os próximos itens aprofundam a discussão dos resultados obtidos com os experimentos de classificação pneumática visando um melhor entendimento da distribuição de tamanho das frações classificadas, a influência dos fatores experimentais na classificação, assim como, análises da composição química das mesmas e a resposta de tais frações à hidrólise enzimática.

4.2 Distribuição de tamanhos das partículas

Os resultados, a seguir apresentados, referem-se à distribuição de tamanho das diversas frações de bagaço obtidas por intermédio do peneiramento das mesmas. As umidades das frações peneiradas variou de 5% a 6% para as frações finas e médias e de 4% a 5% para as frações grossas. Tais resultados são apresentados no formato gráfico de histogramas, nas Figuras 25 a 27.

Os histogramas referentes a cada experimento são apresentados separadamente no Apêndice B.

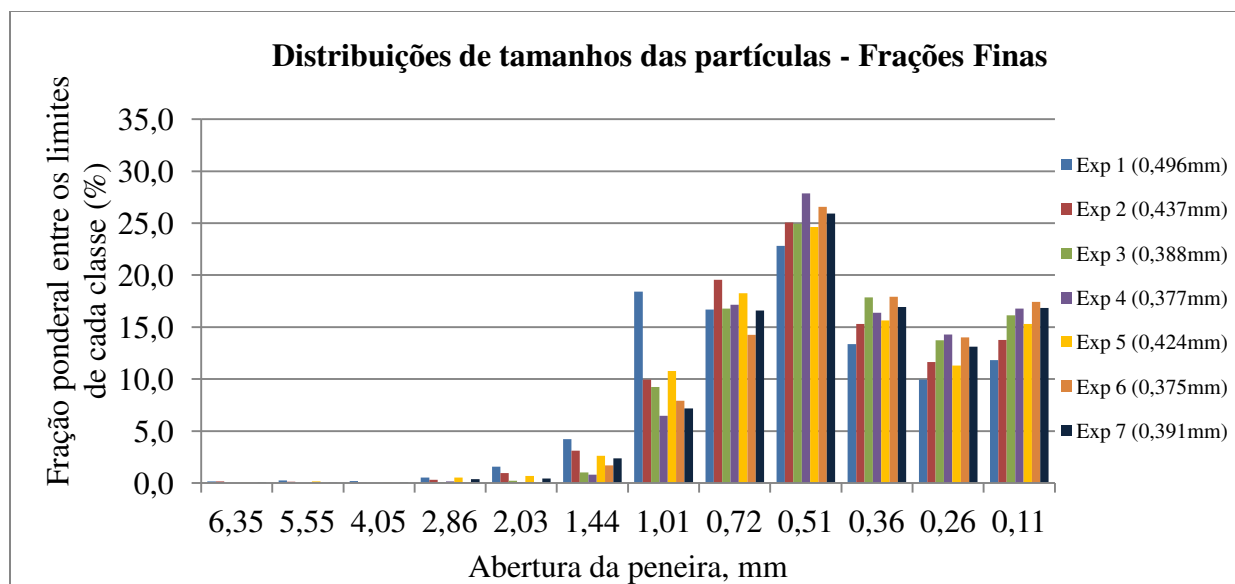


Figura 25: Distribuição de tamanho das partículas das frações finas do bagaço de cana classificado pneumaticamente. (Observação: Os números entre parênteses na legenda referem-se aos diâmetros médios geométricos de partículas das frações)

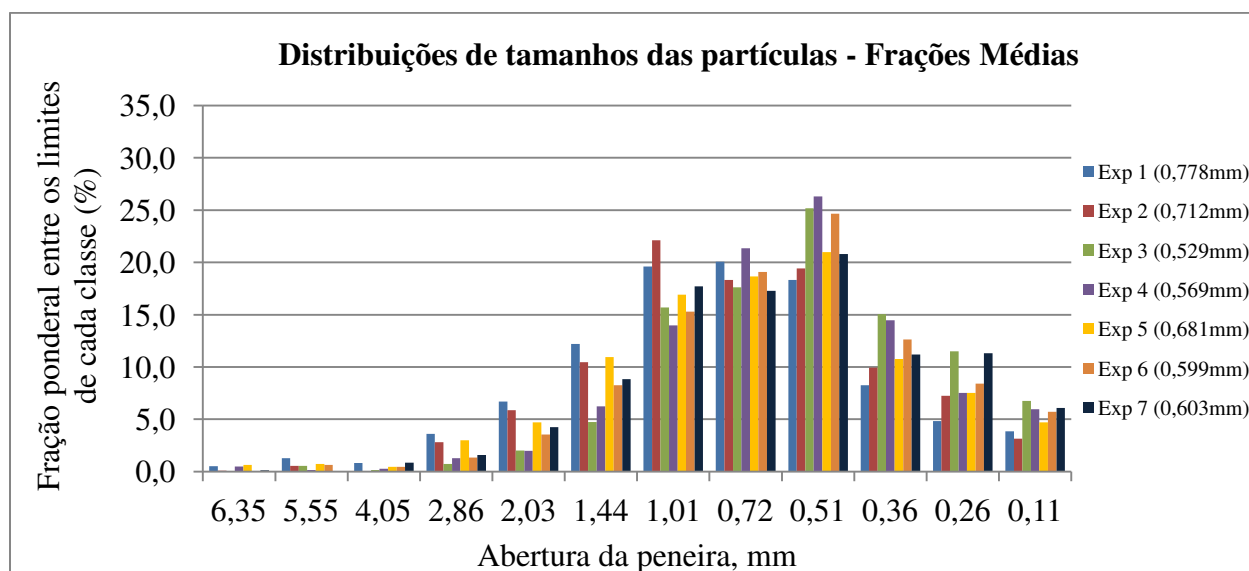


Figura 26: Distribuição de tamanho das partículas das frações médias do bagaço de cana classificado pneumaticamente. (Observação: Os números entre parênteses na legenda referem-se aos diâmetros médios geométricos de partículas das frações)

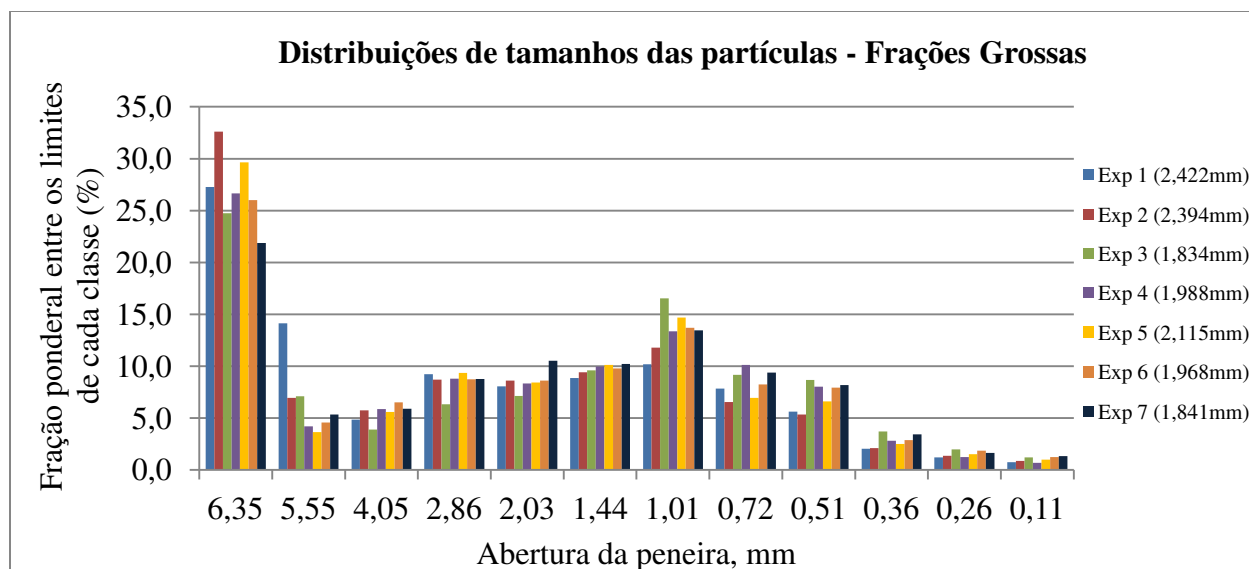


Figura 27: Distribuição de tamanho das partículas das frações grossas do bagaço de cana classificado pneumaticamente. (Observação: Os números entre parênteses na legenda referem-se aos diâmetros médios geométricos de partículas das frações)

A primeira importante característica notada nas Figuras 25, 26 e 27 é a de que todas as três frações apresentam um comportamento muito similar de distribuição de tamanhos entre os experimentos, apesar de algumas ligeiras diferenças. Deste modo, observa-se que por meio do classificador pneumático é possível obter frações de bagaço com distribuição bem conhecida.

No caso dos experimentos 1 e 2, onde o fluxo de ar foi o maior variando-se apenas a taxa de alimentação, notou-se que os diâmetros médios das partículas foram superiores aos demais diâmetros dos outros experimentos para todas frações. No caso das frações finas e médias, isto foi devido ao arraste de partículas com maiores velocidades terminais pelo maior fluxo de ar imposto, partículas estas que apresentaram maiores dimensões. Para as frações grossas, os diâmetros médios também foram maiores nos experimentos 1 e 2 pelo fato das partículas de menores diâmetros médios terem sido desvencilhadas das maiores e arrastadas pelo maior fluxo de ar, o que provocou um aumento na proporção de partículas de maiores diâmetros médios.

Ainda por meio da observação visual das figuras, notou-se que o fluxo de ar foi o principal fator que influenciou a classificação das frações visto a semelhança das distribuições entre os experimentos 1 e 2, com maiores fluxos de ar, e dos experimentos 3 e 4, com os menores fluxos de ar utilizados, não sendo observadas grandes variações nas distribuições devido à taxa de alimentação.

Para efeito de comparação com os resultados obtidos das distribuições de bagaço das frações classificadas segue a Figura 28, onde é apresentada a distribuição de tamanhos de partículas do bagaço integral utilizado nos experimentos.

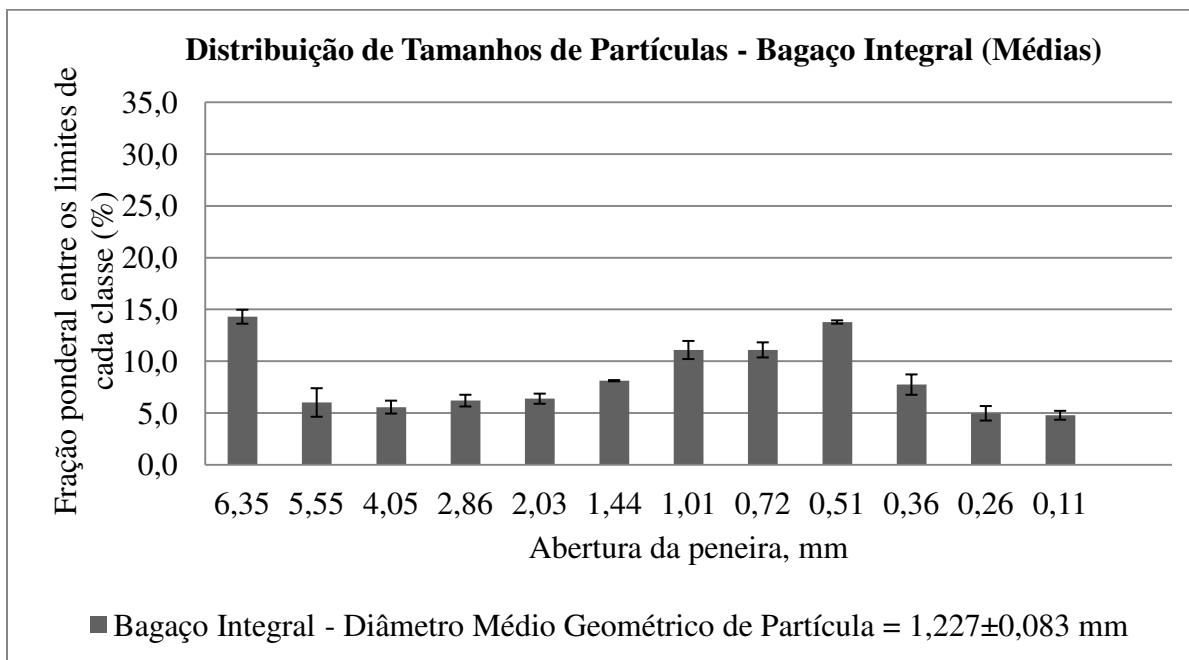


Figura 28: Distribuição de tamanho das partículas do bagaço de cana-de-açúcar integral.

Pela análise da Figura 28 fica claro que o equipamento classificador pneumático foi capaz de dividir o bagaço em frações mais homogêneas, uma vez que, a distribuição de tamanhos de partículas do bagaço integral apresentou concentrações significativas de massa de material em praticamente todas as peneiras, com tal concentração tornando-se restrita a algumas faixas de aberturas de peneiras nas frações classificadas. Destacando-se as frações finas que apresentaram concentrações significativas de massa de bagaço retidas somente nas peneiras com aberturas inferiores a 1,01mm para todos os experimentos.

Analisando estatisticamente as frações finas, tomando como respostas os diâmetros médios geométricos de partículas dos diversos ensaios para obtenção de tais frações, foi possível identificar, tanto pelo teste do p -valor quanto pelo teste $t(v)$, que o único efeito significativo foi aquele provocado pelo fator fluxo de ar, conforme demonstrado pela Tabela 09 obtida pelo software Statistica, e anteriormente observado visualmente pelos histogramas.

Tabela 09: Efeitos significativos na classificação pneumática de bagaço segundo os testes p-valor e t(v).

Fator	Efeitos Estimados; Var.:Diâmetro Médio de Partícula (mm) geométrico;R-sqr=0,77464;Adj:0,54928;2**(2-0)design; MS Erro Puro=0,0006243;DV:Diâmetro Médio de Partícula (mm) geométrico									
	Efeito (ñ)	Erro Puro (S _{efeito})	t(2)	p	-90% Limite de Confiança	90% Limite de Confiança	Coefficiente	Erro Padrão Coeficiente	-90% Limite de Confiança	90% Limite de Confiança
Média	0,413	0,009	45,9	0,0005	0,385	0,440	0,412	0,009	0,385	0,440
(1)Fluxo de ar (m ³ /h)	0,084	0,025	3,4	0,0782	0,011	0,157	0,042	0,012	0,006	0,078
(2)Alimentação (kg/h)	0,035	0,025	1,4	0,2963	-0,038	0,108	0,018	0,012	-0,019	0,054
1 por 2	0,024	0,025	1,0	0,4382	-0,049	0,097	0,012	0,012	-0,025	0,048

O software Statistica inicialmente calculou os efeitos principais e de interação entre os fatores experimentais estudados, ou seja, mensurou qual a influência dos fatores da classificação pneumática na obtenção de determinados diâmetros médios de partículas na fração fina de bagaço classificada, conforme a primeira coluna da Tabela 09. A partir das repetições no ponto central o software calculou o erro puro dos efeitos, segunda coluna da Tabela 09.

A partir dos valores dos efeitos (ñ) e do seus erros (S_{efeito}) o software calculou suas significâncias pelo teste t(v), teste de Student. O teste t(v) determina que os limites de confiança para uma determinada população devem estar contidos nos intervalos da expressão, $\bar{n} - t(v) \cdot S_{efeito} < n < \bar{n} + t(v) \cdot S_{efeito}$, sendo, (v) = número de repetições no ponto central – 1. Sabendo que o valor de t(2) para uma confiança de 90% , tabelado, pode ser encontrado no livro de Bruns et al. (2007) e vale 2,920.

Assim, caso a inequação,

$$\bar{n}/S_{efeito} \text{ (calculado pelo software na coluna 3 da Tabela 09)} > t(v) \text{ (tabelado)}$$

seja satisfeita, é garantido que o valor “n” dos limites de confiança da população não inclui o valor zero e, portanto, o efeito existe e é significativo. Concluindo por tal teste que o único efeito significativo é referente ao fator fluxo de ar.

Outro teste para determinação se o efeito é significativo ou não é o teste do p -valor. O p -valor representa a probabilidade de erro envolvida ao aceitarmos o valor observado como válido, neste caso, ao aceitarmos o valor $p = 0,10$ o mesmo indica que existe uma probabilidade de 10% de que a relação entre variáveis observadas seja devida ao acaso. Se trabalharmos com este valor, um efeito será significativo sempre que seu valor de p calculado for menor do que 0,10.

Foi possível concluir do teste p -valor que o fluxo de ar continuou a ser o único fator que influenciou significativamente na resposta dos experimentos.

Ainda segundo a análise estatística, o modelo que melhor representa o diâmetro médio geométrico de partículas das frações finas considerando o intervalo dos valores dos fatores estudados na matriz experimental, é dado pela Equação 14.

$$y = 0,413 + 0,042x_1 + 0,018x_2 + 0,012x_1x_2 \quad (14)$$

Onde,

y = tamanho médio geométrico de partículas finas classificadas (mm);

x_1 = variável codificada do fluxo de ar (sendo, $-1 = 80\text{m}^3/\text{h}$ e $+1 = 110\text{m}^3/\text{h}$);

Conversão: $x_1 = (x - 95)/15$, x neste caso dado em (m^3/h)

x_2 = variável codificada da alimentação de bagaço (sendo, $-1 = 15\text{kg}/\text{h}$ e $+1 = 23\text{kg}/\text{h}$);

Conversão: $x_2 = (x - 19)/4$, x neste caso dado em (kg/h)

Verificação do modelo para ser utilizado com fins preditivos.

Tabela 10: ANOVA

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,0089	1	0,0089
Resíduos	0,0026	5	0,0005
Falta de Ajuste	0,0013	2	0,0007
Erro Puro	0,0012	3	0,0004
Total	0,0115	6	
% de variação explicada:	77,46		
% máxima de variação explicável :	89,08		

TESTE F:

$$F_{\text{calculado}} = MQ_R/MQ_r = 17,80 > F_{1,5} (90\%) = 4,06 \quad \text{OK!}$$

$$F_{\text{calculado}} = MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} = 1,75 < F_{2,3} (90\%) = 5,46 \quad \text{OK!}$$

Onde, MQ_R = Média quadrática da regressão; MQ_r = Média quadrática dos resíduos; MQ_{faj} = Média quadrática da falta de ajuste do modelo; MQ_{ep} = Média quadrática do erro puro;

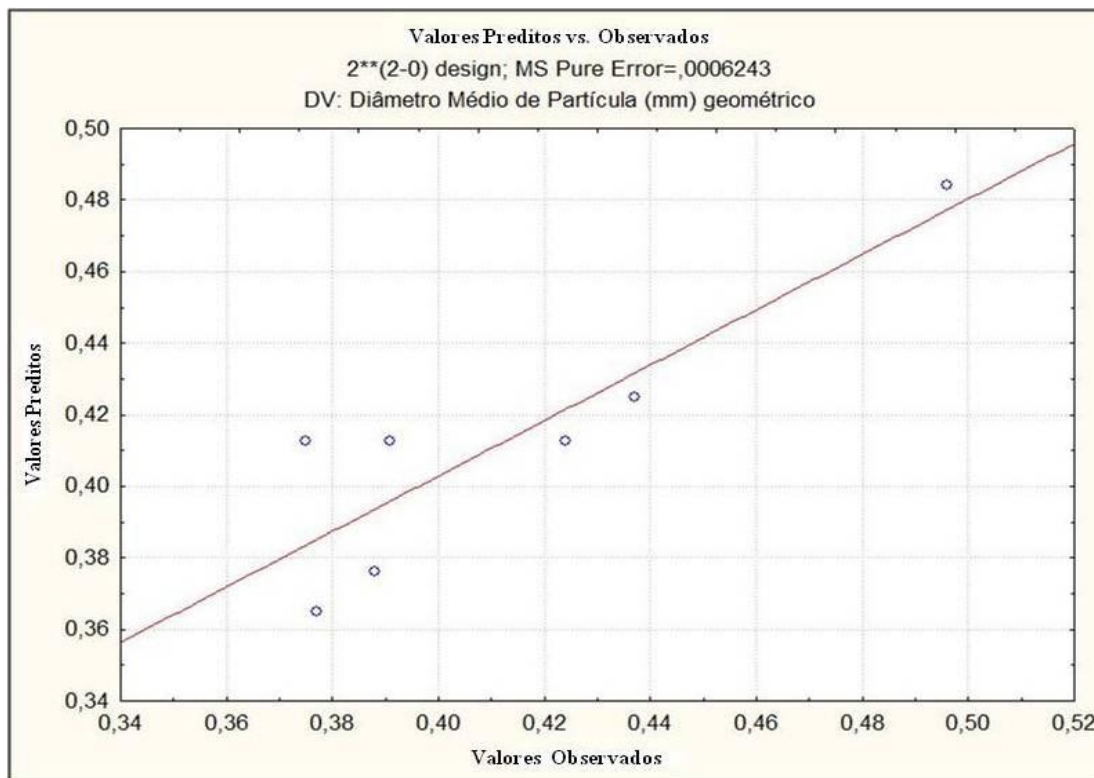


Figura 29: Valores preditos pelo modelo versus valores observados nos experimentos. (Software Statistica)

Da Equação 14 notou-se com maior clareza que com o aumento da vazão de ar e da alimentação do bagaço aumenta-se o diâmetro médio de partícula da fração fina classificada, com o fluxo de ar tendo maior significância que a taxa de alimentação, visto o coeficiente que acompanha a variável do fator fluxo de ar ser maior que o dobro do coeficiente que acompanha a variável do fator taxa de alimentação.

A análise estatística foi realizada apenas para a fração fina, pois esta logo que obtida do equipamento classificador foi encaminhada para a hidrólise enzimática. A fração grossa necessitou ser previamente moída e, portanto, não faria sentido uma análise detalhada desta. Já a fração média gerou uma porcentagem muito pequena de material se comparada às demais frações, como apresentado no item 4.1 e, por essa mesma razão, não foi analisada com maior profundidade.

Após a avaliação do comportamento da distribuição de tamanho das partículas nas diferentes frações de bagaço classificado, a próxima etapa foi avaliar a composição química e os resultados obtidos com a hidrólise enzimática destas.

4.3 Caracterização do Bagaço

A determinação da composição química do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada segundo os métodos descritos no item 3.2.3. Devido à grande quantidade de frações de bagaço classificadas, o que demandaria muito tempo para caracterização completa de todas estas, optou-se por selecionar as frações fina e grossa do experimento 2, visto que a fração fina de tal experimento apresentou o melhor resultado de hidrólise, apresentado e discutido no item 4.4. Com relação à fração média, a quantidade de massa gerada em tal fração foi insuficiente para determinação da sua composição química. Os resultados da caracterização são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Análise química do bagaço integral e das frações finas e grossas do bagaço de cana-de-açúcar obtidas no experimento 2 de classificação pneumática (base seca)

Análise	Fração fina (%)	Fração grossa (%)	Bagaço Integral (%)
Cinzas	6,51	3,55	6,09
Extrativos em Água	9,59	10,64	9,45
Extrativos em Etanol	2,72	1,95	2,21
Celulose	42,27	48,29	45,43
Hemicelulose	24,20	19,28	21,66
Lignina	14,71	16,29	15,16

Comparando os resultados da Tabela 11 com os valores encontrados na literatura, apresentados na Tabela 5 do item 2.1.3, observou-se que para o bagaço integral os valores do teor de celulose e hemicelulose são próximos.

As principais diferenças encontradas referem-se ao teor de lignina, que foi 37% maior no dado da literatura, e aos teores de cinzas e extrativos em água, sendo encontrados quase o triplo dos valores da literatura para o bagaço analisado.

A variação no teor de lignina pode ser atribuída a problemas na determinação dos extrativos que estariam impactando os resultados. Com relação aos teores de cinzas, uma possível causa para a discrepância dos resultados é devido à variação da composição química do bagaço durante a safra, influenciada pelo clima, tipo de colheita, entre outros fatores que afetam principalmente o teor de impurezas presentes no mesmo, sendo que especificamente as impurezas refletem em consideráveis variações no teor de cinzas.

Com relação à fração fina, os valores de composição química encontrados foram comparados àqueles da fração medula obtidos na literatura. Novamente, assim como ocorreu para o bagaço integral, o valor de lignina da literatura foi superior, em torno de 47%, ao encontrado para tal fração. O teor de cinzas, porém, apresentou-se mais próximo, sendo em torno de 20% maior na fração analisada. Para os teores de celulose e hemicelulose os valores foram próximos.

Finalmente, a comparação dos valores da fração grossa com a fração fibra descrita na literatura, mostrou que neste caso, os teores de celulose e lignina foram aproximados, sendo que o teor de hemicelulose apresentou-se cerca de 30% maior no dado da literatura. Com relação às cinzas, o teor desta na fração em questão foi cerca de 2,5 vezes maior que aquele encontrado na literatura.

Sendo assim, um destaque a ser ressaltado é que o equipamento classificador conseguiu separar frações com características químicas próximas às frações fibra e medula descritas na literatura, observando que tal separação ocorreu rapidamente e de modo contínuo, diferente dos atuais métodos utilizados para separação das frações fibra e medula, por peneiramento ou manualmente.

No item 4.4 avaliou-se a hidrólise enzimática das frações classificadas, sendo que a Tabela 11 serviu de base para discussões de alguns resultados.

4.4 Hidrólise enzimática das frações de bagaço de cana-de-açúcar classificadas

Segundo procedimento descrito no item 3.2.4, as frações de bagaço de cana-de-açúcar foram submetidas à hidrólise enzimática. Reiterando, as frações finas e médias foram submetidas ao processo de hidrólise do modo como foram obtidas nos coletores do classificador pneumático, já as frações grossas antes de serem submetidas à hidrólise foram moídas. A moagem das partículas mais grossas se fez necessária para que a superfície de contato destas fosse aumentada permitindo maior velocidade de reação e também para homogeneização do material.

Para efeito de comparação da distribuição de tamanho de partículas das partículas grossas moídas com aquelas das frações finas apresentadas na Figura 25 no item 4.2, é apresentada a Figura 30.

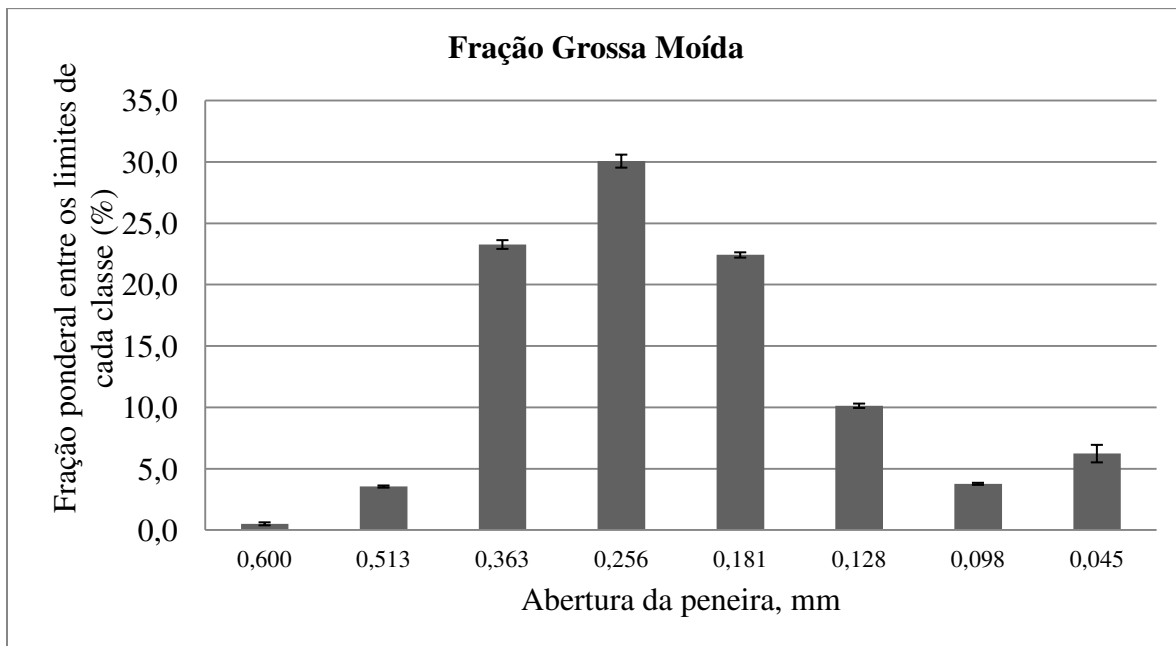


Figura 30: Distribuição de tamanho das frações grossas moídas utilizadas nos experimentos de hidrólise enzimática. (Observação: peneira de 30 mesh utilizada na moagem – experimentos de peneiramento realizados em triplicata)

Esperava-se do experimento conseguir ao menos resultados similares da conversão da celulose, presente nas paredes celulares das diferentes frações do bagaço classificado, em açúcares fermentáveis, pois assim a utilização do equipamento classificador já seria vantajosa ao processo.

Isto porque, uma vez separadas as partículas finas das grossas, apresentando estes resultados ao menos similares de conversão de celulose em açúcares fermentáveis após hidrólise enzimática, seria possível reduzir a quantidade de biomassa que necessitasse ser previamente moída, sabendo que tal processo despende um custo muito elevado como constatado pelos dados levantados por Cadoche e López (1989), apresentados no item 2.1.2.

Assim, ao evitar a moagem das partículas finas os custos do processo já sofreria redução, sendo este um dos principais fatores a serem resolvidos para viabilização do processo de hidrólise enzimática de materiais lignocelulósicos.

Dessa forma, a avaliação da eficácia do equipamento classificador pneumático foi medida pela resposta da hidrólise enzimática das frações de bagaço por este classificadas, de maneira que para facilitar a comparação e avaliação dos dados obtidos foi desenvolvida a Figura 31 .

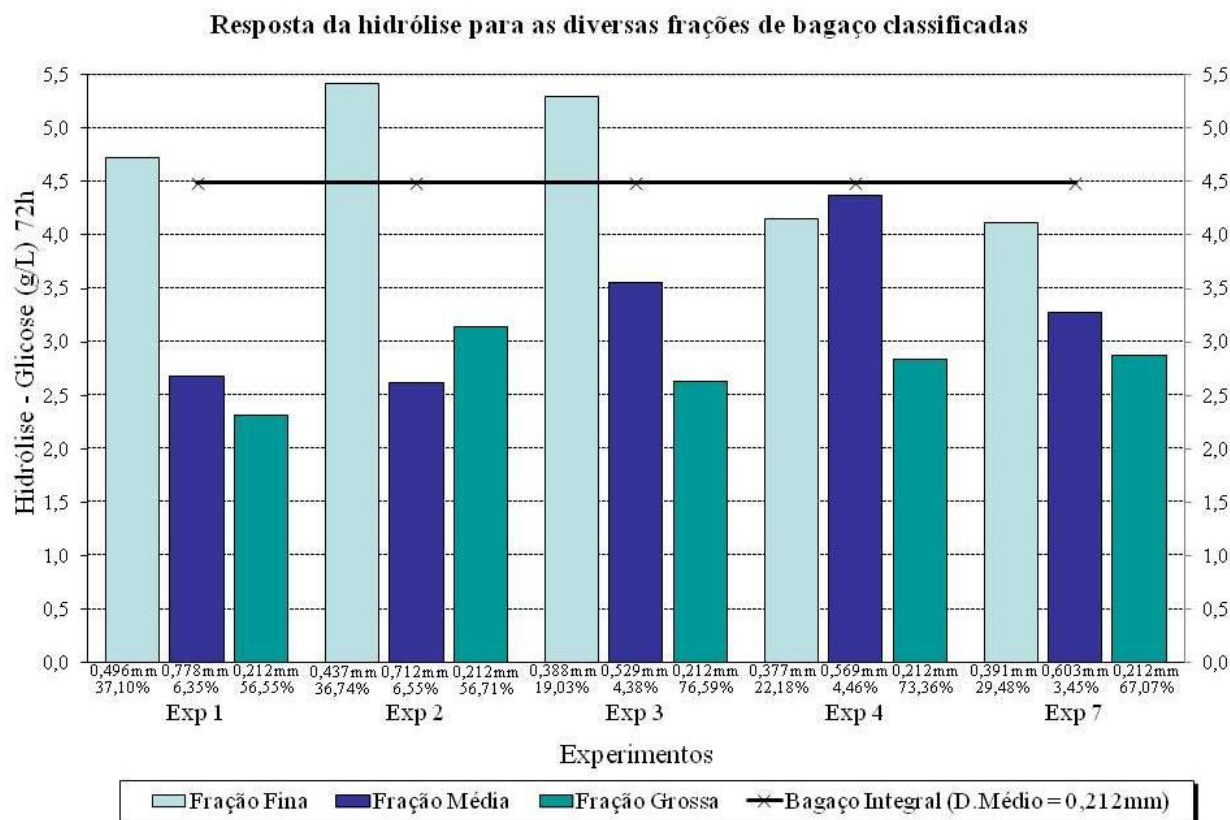


Figura 31: Resposta da hidrólise das diversas frações de bagaço obtidas em diversos experimentos de classificação pneumática. [Observações: 1. Na primeira linha dos eixo das abcissas são apresentados os diâmetros médios geométricos das amostras de bagaço enviados para hidrólise, deve-se notar que as frações grossas foram moídas previamente à hidrólise. 2. Na segunda linha do mesmo eixo são apresentadas as proporções de cada fração de bagaço obtidas após classificação pneumática. 3. A linha preta representa o resultado da hidrólise do bagaço de cana integral que foi previamente moído antes de ser submetido à mesma, com seu diâmetro médio de partícula aproximado indicado na legenda do gráfico]

Pela Figura 31 nota-se claramente que as frações finas apresentaram resultados na hidrólise superiores àqueles obtidos pelas demais frações, exceto no experimento 4, onde a fração média apresentou resultado semelhante.

Tal observação por si só já demonstra que seria possível evitar a moagem de material como analisado no início da discussão deste item, porém associado a este fato nota-se na segunda linha do eixo das abscissas da Figura 31 que a porcentagem de fração fina classificada no equipamento foi expressiva nos experimentos 1 e 2, com destaque para o experimento 2, onde a fração fina obteve o melhor resultado dentre todos os experimentos.

Sendo assim, por tais resultados seria possível selecionar em torno de 37% da massa total de bagaço disponível, com diâmetros médios de partículas variando de 0,437 mm a 0,496 mm, que poderiam ser encaminhados ao processo de hidrólise enzimática sem a necessidade de moagem prévia.

Verificado o potencial do equipamento em reduzir custos no processo de hidrólise, procurou-se compreender se os resultados obtidos na hidrólise enzimática teriam alguma correlação com o diâmetro médio de partícula das frações classificadas.

Observou-se, então, que apesar das frações grossas terem sido previamente moídas, até alcançarem um diâmetro médio de partículas de aproximadamente 0,212 mm, antes de serem encaminhadas aos experimentos de hidrólise enzimática, estas obtiveram piores resultados na hidrólise que as frações finas que apresentaram diâmetro médio de partículas maiores variando de 0,377 mm a 0,496 mm. Deste modo, ficou constatado que o diâmetro médio de partícula não foi o principal fator que influenciou os resultados de hidrólise enzimática, sendo provavelmente a composição e a estrutura da partícula de bagaço os fatores mais significativos, como discutido no decorrer da análise dos resultados.

Cabe destacar que o resultado da hidrólise do bagaço integral não representa a média ponderada dos valores obtidos na hidrólise das frações, isto porque ocorre um efeito de interação das partículas fibra e medula no bagaço integral que influencia o desempenho da hidrólise se comparado com os desempenhos obtidos para as partículas fibra e medula separadamente.

Assim, com o intuito de verificar se os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, realizou-se uma busca por trabalhos onde a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar tenha ocorrida em condições próximas às realizadas nos experimentos desta dissertação.

Iniciando pela análise da hidrólise enzimática das frações finas, o estudo que mais se aproximou das condições utilizadas neste caso foi realizado por Buaban et al. (2010). Em tal trabalho o bagaço obtido de uma usina tailandesa foi inicialmente seco em estufa a 45 °C por vinte e quatro horas. Logo após, o mesmo foi moído até passar por uma peneira de abertura de 1 milímetro para então ser submetido a um novo pré-tratamento físico em moinho de bolas modelo TI-300 (CMT Co., Saitama, Japan).

Os experimentos foram conduzidos com uma massa de bagaço moído de aproximadamente 50 gramas, sendo moído novamente em intervalos de 10 minutos de operação seguidos de 10 minutos de repouso até que fossem completos 1, 2 e 4 horas de processo. A rotação utilizada no equipamento foi de 250 rpm e o mesmo continha 90 bolas de aço inoxidável de diâmetro aproximado de 2 centímetros cada (BUABAN et al., 2010).

O coquetel de enzimas utilizado para hidrolisar o bagaço era composto de celulase Acremonium a 5 FPU/g de substrato e 20 UI/g de xilanase da Optimash BG, com as condições de 5% de concentração de fibra a 45 °C, pH 5,0 por 72 horas. Vale ressaltar que os autores não utilizaram qualquer outro tipo de pré-tratamento, além da moagem, anterior à hidrólise (BUABAN et al., 2010).

Os resultados de conversão de glicose devido à hidrólise enzimática do trabalho de Buaban et. al. (2010) e do presente trabalho são apresentados respectivamente nas Figuras 32 e 33.

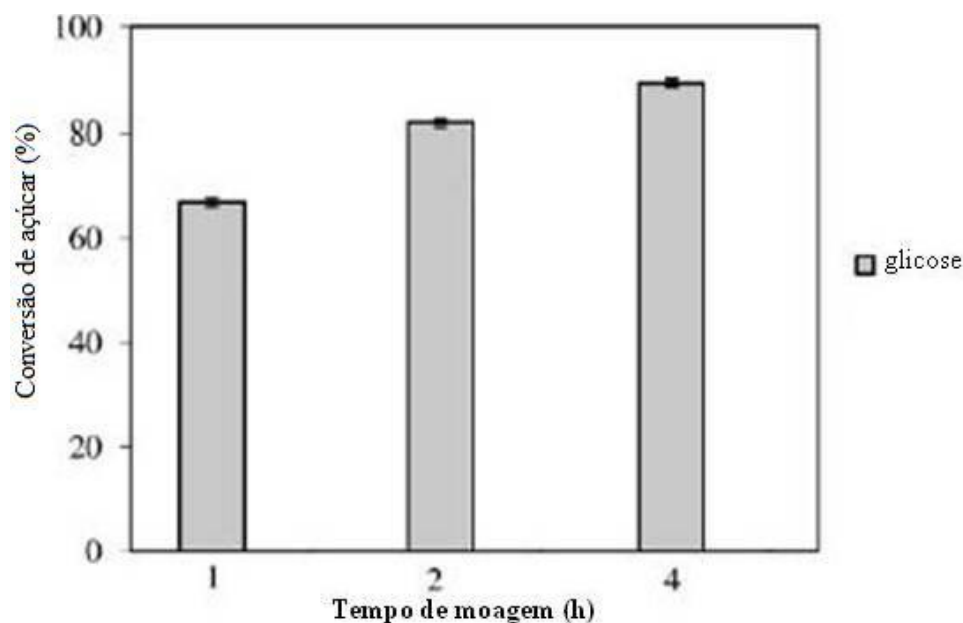
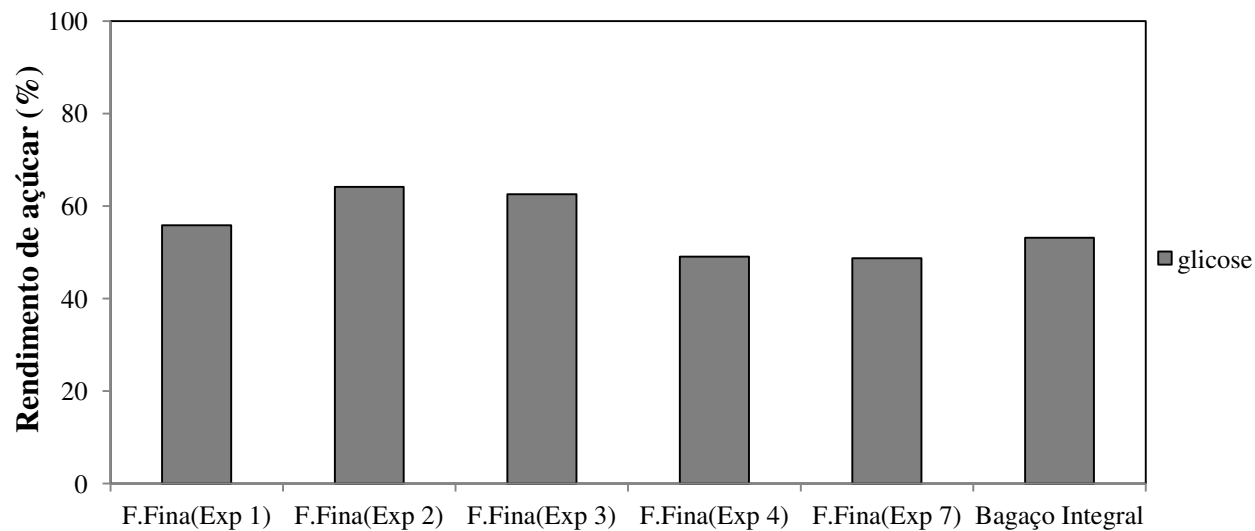


Figura 32: Efeito do tempo de moagem na hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. [Observação: As amostras de bagaço (5% de massa/volume) foram hidrolisadas com um coquetel comercial de enzimas a 45 °C por 72h depois de 1, 2 e 4 horas de pré-tratamento por moagem. O rendimento da glicose foi calculado baseado no conteúdo de glicose, em peso seco, do bagaço não tratado (Adaptado de BUABAN et al., 2010).]



Experimentos de Classificação Pneumática

Figura 33: Conversão em glicose obtida após a hidrólise enzimática das frações finas obtidas nos experimentos de classificação pneumática e do bagaço integral moído. [Observação: As amostras de bagaço (2% massa / volume) foram hidrolisadas por um coquetel de enzimas contendo cellulase NS 50013 (Novozymes, Dinamarca), 15 FPU/g e β -glucosidase NS 50010 (Novozymes, Dinamarca), 50 UI/g, a 47 °C por 72h. O rendimento da glicose foi calculado baseado no conteúdo de celulose, em peso seco, do bagaço não tratado.]

Pela análise das Figuras 32 e 33, anteriores, pode-se notar que o rendimento de conversão de glicose obtidos com a hidrólise enzimática das frações finas de bagaço classificado ficaram próximos daqueles obtidos por Buaban et al. (2010) após uma hora de moagem.

Embora o coquetel de enzimas e a concentração de fibra tenham sido diferentes entre os experimentos de hidrólise analisados, mesmo assim, o rendimento da fração fina do experimento 2 deve ser novamente destacado, uma vez que com uma porcentagem significativa de bagaço classificado obtiveram resultados um pouco inferiores à aqueles encontrados em Buaban et al. (2010) para bagaço moído após duas horas na segunda moagem.

A economia de tempo e energia neste caso reforça a ideia de que a classificação pneumática pode vir a ser uma tecnologia primordial para que o processo de hidrólise enzimática venha a se tornar viável.

Com relação às frações médias, os rendimentos destas na hidrólise variaram bastante, porém para finalidade de classificação de bagaço visando a hidrólise enzimática o coletor desta fração na coluna do equipamento deverá ser melhor investigado, visto a porcentagem quase inexpressiva de bagaço coletado neste durante os experimentos.

Mesmo assim, comparando os resultados obtidos na hidrólise enzimática das frações médias, após 24 horas de reação, com aqueles reportados para partículas de tamanho semelhante, como os de Martin et al. (2007), que realizou a pré-hidrólise em ácido sulfúrico diluído do bagaço de cana-de-açúcar seco (90 a 92% de massa seca) e moído passando por uma peneira de 2 milímetros, os valores encontrados para as frações classificadas foram próximos, visto as Tabelas 12 e 13.

Tabela 12: Resultados da hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar obtidos após pré-tratamento em ácido sulfúrico diluído

Material	Tempo de pré-hidrólise (minutos)	Glicose (g/L)
Bagaço (seco e moído < 2mm)	20	2,1
Bagaço (seco e moído < 2mm)	40	3,7
Bagaço (seco e moído < 2mm)	60	4,0

Fonte: Adaptado de Martin et al. (2010)

Tabela 13: Resultados da hidrólise das frações médias de bagaço de cana-de-açúcar classificadas pneumaticamente

Bagaço Classificado (Fração Média)	Tempo de Hidrólise (horas)	Glicose (g/L)
Experimento 1	24	2,35
Experimento 2	24	2,31
Experimento 3	24	2,99
Experimento 4	24	3,50
Experimento 7	24	2,82
Bagaço Integral	24	3,46

As condições de pré-hidrólise ácida utilizadas foram 35 gramas de material seco e moído misturados ao ácido sulfúrico (Merck, Darmstadt, Germany) diluído até a concentração final de 2 gramas de ácido por 100 gramas de suspensão. A proporção líquido-sólido foi de 10 g/g e o tratamento foi realizado à temperatura de 122 °C durante 20, 40 e 60 minutos (MARTIN et al., 2007).

Obviamente não há como comparar a velocidade das reações ácida e enzimática visto que a pré-hidrólise com ácido é muito mais rápida, porém a formação de substâncias inibidoras à fermentação dos açúcares liberados é também muito maior que a aquelas obtidas após hidrólise enzimática.

Segundo o estudo de Martin et al. (2007), a porcentagem de produção volumétrica do etanol produzido a partir do bagaço pré-hidrolisado com ácido sulfúrico diluído foi de aproximadamente 40% para o bagaço pré-tratado por 20 minutos e de aproximadamente 50% para o bagaço tratado por 40 e 60 minutos.

Divergências ao tipo de hidrólise à parte, os resultados da hidrólise enzimática das frações médias do bagaço classificado pneumaticamente foram satisfatórios visto a não necessidade de moagem do material, o destaque fica para a fração do experimento 4 que obteve rendimento ligeiramente superior ao do bagaço integral e próximo dos encontrados por Martin et al. (2007) com 40 e 60 minutos de pré-hidrólise ácida.

Novamente, o maior problema para esta fração classificada são as pequenas proporções obtidas, entre 3,5% a 6,5% do bagaço integral, o que deve ser levado em consideração no caso do aumento de escala do equipamento.

Para as frações grossas, apesar de apresentarem os piores resultados de hidrólise se comparadas às frações finas, nestas ainda está contida a maior massa do bagaço classificado e para fins de aproveitamento na hidrólise enzimática seria necessário a moagem prévia cabendo a investigação sobre o diâmetro médio de partícula ótimo a ser alcançado.

No estudo realizado por Da Silva et al. (2010), apresentado no item 2.1.2, a moagem do bagaço em moinho de bolas por 30 minutos aumentou o rendimento da glicose na hidrólise enzimática, após 72 horas, em até 2,8 vezes ($61,7 \pm 1,3$ % de conversão em glicose) se comparado ao bagaço integral cujas partículas haviam sido reduzidas a tamanhos menores que 2 milímetros. O melhor rendimento foi alcançado após 90 minutos de moagem com o rendimento de glicose sendo 3,8 vezes maior ($83,6 \pm 0,2$ % de conversão em glicose) que aquele obtido com o bagaço integral.

Para as frações grossas de bagaço classificado pneumaticamente a porcentagem de conversão de glicose após 72 horas de hidrólise enzimática variou de 24% a 33%, sendo o melhor resultado obtido para a fração grossa do experimento 2.

Cabe ressaltar que no trabalho de Da Silva et al. (2010) a moagem e a posterior hidrólise enzimática foram realizadas para o bagaço integral, os resultados de tal trabalho são equiparáveis àqueles obtidos com a hidrólise enzimática, após 72 horas, do bagaço integral analisado nesta dissertação, que foi previamente moído em moinho de facas seguindo procedimento descrito no item 3.2.4, onde o resultado obtido foi a conversão em glicose de 53,11% .

No caso da análise das frações grossas do bagaço classificado pneumaticamente, que também haviam sido moídas conforme descrito no item 3.2.4, os rendimentos de conversão em glicose foram muito inferiores na comparação de resultados com o trabalho citado e este fato coincide com a observação de que na fração grossa a medula (fração fina) era inexpressiva.

Assim, reforça-se a tese de que o tamanho de partícula não é o principal fator que influencia a conversão de açúcares fermentáveis do bagaço no processo de hidrólise enzimática, sendo que a moagem das frações grossas de bagaço por longos períodos de tempo até tamanhos de partículas muito reduzidos pode não ser a rota mais viável para se conseguir melhores rendimentos de conversão de tais açúcares pela hidrólise enzimática, devendo-se avaliar a

associação de outros tipos de pré-tratamentos, além do mecânico, para estas frações, como os físico-químicos, químicos e biológicos.

Lembrando que, apesar de uma melhor homogeneização do material e menores diâmetros de partículas obtidos com a moagem das frações grossas, os rendimentos na hidrólise enzimática foram inferiores ao das frações finas que apresentavam maiores diâmetros de partículas e distribuição de tamanho de partículas mais dispersas.

Tentando desvendar o motivo dos diferentes rendimentos de hidrólise entre as frações finas e grossas, analisou-se os resultados de hidrólise levando-se em consideração a composição das frações do experimento 2, que apresentaram melhores rendimentos da hidrólise para as frações finas.

Pela Tabela 11, item 4.3, nota-se primeiramente que o teor de cinzas presente na fração fina foi quase que o dobro daquele da fração grossa, porém a possível inibição na hidrólise causada por tais substâncias não foi verificada a ponto do rendimento na hidrólise enzimática da fração fina ser igual ou pior ao da fração grossa, muito pelo contrário, os rendimentos encontrados nas frações finas foram quase o dobro daqueles das frações grossas.

Com relação aos extrativos em água e etanol, estes apresentaram valores muito próximos nas duas frações e possivelmente não tiveram influência relevante nos resultados da hidrólise destas.

Sendo assim, a análise dos demais componentes, principalmente a holocelulose, poderiam esclarecer tal discrepância de resultados.

Verificando então a holocelulose, o valor encontrado na fração fina foi de 66,47% contra 67,57% encontrado na fração grossa. Detalhando, os valores de celulose e hemicelulose da fração fina foram respectivamente 42,27% e 24,20%, enquanto que na fração grossa foram 48,29% e 19,28%.

Teoricamente, esperava-se pela análise química que os melhores resultados de hidrólise viessem justamente das frações grossas que apresentavam maiores porcentagem de holocelulose, com uma contribuição maior de celulose e menor de hemicelulose que aquelas apresentadas na fração fina, além de um tamanho de partícula menor e mais homogênea.

Da observação destes dados, fica evidente que ocorreu uma inibição da hidrólise enzimática na fração grossa, no entanto, fica também comprovado que o valor da quantidade de

lignina presente em tal fração não foi a principal responsável por tal inibição visto que esta foi muito próxima da quantidade encontrada na fração fina.

Deste modo, a melhor hipótese para explicar os resultados obtidos é de que existem outros fatores relacionados às estruturas da parede celular da biomassa que influenciam em uma melhor ou pior acessibilidade das enzimas à celulose.

Segundo a avaliação de Saddler et al. (2004), faz-se necessário compreender a influência da contribuição do substrato e das enzimas na total sacarificação do substrato. Os autores ainda identificaram que vários estudos são feitos focados no ataque da celulose examinando a liberação de açúcares redutores da celulose modificada solúvel ou de derivados da celulose solúveis em água. No entanto, apenas limitado número de pesquisadores tem examinado os efeitos da sacarificação enzimática na estrutura micromolecular de substrato de celulose insolúvel.

No estudo realizado por Zeng et al. (2011) foram combinadas a análise da composição, o pré-tratamento e a hidrólise enzimática das frações medula, fibra e tecidos foliares de uma variedade de milho híbrido denominado “stay-green” de modo a identificar o papel das características estruturais das paredes celulares na hidrólise enzimática

Para o trabalho em questão os pesquisadores cortaram manualmente amostras de caules de milho, os mesmos foram desfolhados e abertos por cortes de faca onde a medula, parte macia do interior do caule, foi removida e separada da fibra. Após separadas, as três frações (folhas, medula e fibra) foram submetidas à moagem em um moinho de martelo passando por uma peneira com abertura de 3,18 mm (ZENG et al., 2011).

Os testes de hidrólise foram conduzidos utilizando três níveis de cargas de uma mistura de enzimas Spezyme CP (Genencor, Lote 301-05330-206) e Novozyme 188 (Novozymes, Lote 066K0676), com a atividade da celulase Spezyme CP sendo de 31,7 FPU/mL e da β -glucosidase Novozyme 188 de 284 CBU/mL. Os níveis de cargas de enzimas utilizados foram 5, 15 e 60 FPU/g de glucano de Spezyme CP suplementado com 10,7 CBU/FPU de Novozyme 188. Os testes ocorreram em recipientes com a carga de glucano sendo equivalente a 5 g/L em cada um, com agitação em shaker, a 50 °C, 180 rpm, pH 4,8 por 24 horas (ZENG et al., 2011).

Os resultados da hidrólise enzimática para as frações fibra e medula de milho não tratadas obtidos no trabalho de Zeng et al. (2011) são apresentados na Figura 34. Comparando com os resultados de conversão de celulose em glicose das frações grossas e finas obtidos no presente trabalho, Figura 35, nota-se primeiramente que as frações do bagaço de cana-de-açúcar

apresentam melhores resultados de conversão em glicose que os obtidos com as frações fibra e medula do caule de milho.

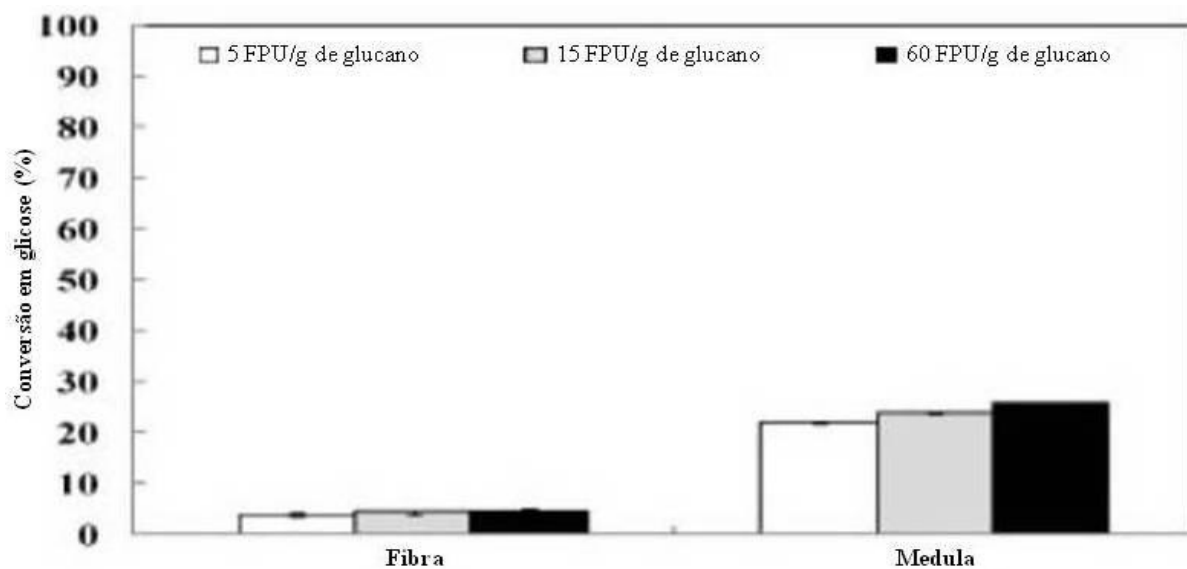


Figura 34: Conversão em glicose das frações fibra e medula do híbrido de milho “stay-green” após hidrólise enzimática, 24 horas.(Adaptado de ZENG et al., 2011)

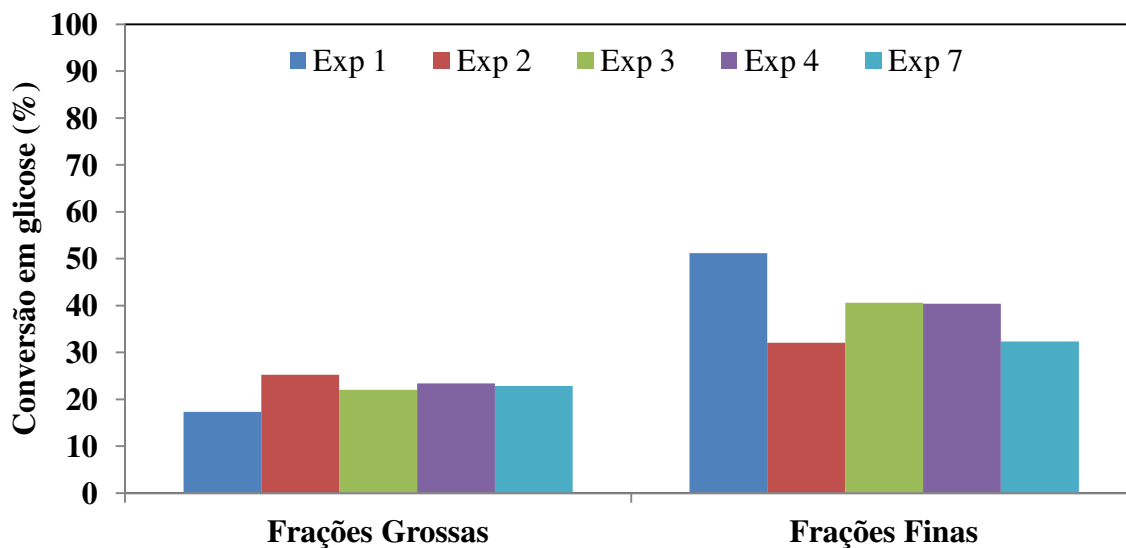


Figura 35: Conversão em glicose das frações grossas e finas de bagaço de cana-de-açúcar classificados pneumaticamente após hidrólise enzimática, 24 horas.[Observações: 1- (Legenda) Exp = Experimento; 2- Frações grossas com carga enzimática de 29,6 FPU/g de celulose e Frações finas com carga enzimática de 33,6 FPU/g de celulose.]

Porém, observa-se que apesar da diferença dos materiais lignocelulósicos analisados, submetidos a diferentes condições de hidrólise enzimática, o comportamento das frações finas de bagaço de cana seguem a mesma tendência da fração medula do milho, apresentando melhores resultados de conversão de celulose em glicose que as frações grossas, assim como a fração medula do milho apresentou melhores resultados que a fração fibra.

As observações realizadas por Zeng et al. (2011), a respeito dos resultados obtidos com a fração medula, são de que a falta de resposta desta fração ao elevado nível de enzima pode ser atribuído à recalcitrância da celulose devido à sua cristalinidade e estreita associação com a lignina na estrutura da parede celular. Com relação à fração fibra do milho, os autores observaram que esta apresentou elevada resistência à hidrólise enzimática, com a carga de enzimas pouco influenciando nos resultados.

Sendo assim, os autores acreditam que podem existir na fração medula regiões mais susceptíveis à hidrólise que na fração fibra, resultando em maiores conversões de açúcares, mas devido ao fato da resposta ao aumento de carga de enzimas ter sido pequeno fica subentendido que a parede celular por si só é um fator limitante à hidrólise (ZENG et al., 2011).

Os autores também estudaram o comportamento da hidrólise enzimática das frações fibra e medula do milho após submetê-las a um pré-tratamento com água quente líquida (LHW- Liquid Hot Water). Inicialmente, os autores observaram mudanças na composição tanto da fibra como da medula, principalmente em relação à lignina que passou de 27,4% para 26,1% na fibra e de 18,7% para 24,9% na medula e em relação ao glucano que passou de 41,6% para 54,3% na fibra e 42,9% para 57,8% na medula (ZENG et al., 2011).

Como resultados os autores encontraram aumentos de duas a três vezes na conversão de celulose em glicose em relação às frações não tratadas, observando melhores rendimentos com o aumento da carga de enzimas, porém mantendo os melhores resultados para a fração medula que alcançou 90% de conversão após 24 horas de hidrólise com a maior carga de enzimas, contra 50% de conversão da fibra sob as mesmas condições (ZENG et al., 2011).

Deste modo, observando que o conteúdo de lignina foi praticamente o mesmo entre as frações fibra e medula após o pré-tratamento, os autores concluíram que somente a quantidade de lignina não é suficiente para explicar as diferentes características da hidrólise enzimática das frações, a distribuição da lignina e/ou a variação na composição das sub-unidades desta desempenham um importante papel (ZENG et al., 2011).

A estrutura diferente das células parenquimatosas facilita o acesso à celulose pelas enzimas conforme comprovou o estudo que levou à patente depositada por Silva et al (2010).

Um estudo semelhante foi realizado por Siqueira et al. (2011) que procurou avaliar os efeitos da lignina e dos ácidos hidroxicinâmicos na hidrólise enzimática de polissacarídeos oriundos das paredes celulares constituintes da cana-de-açúcar.

No trabalho em questão, os autores observaram o rendimento de conversão de celulose em glicose das frações fibra e medula oriundos do colmo da cana-de-açúcar submetidas à hidrólise enzimática sem pré-tratamento e após tratamento com ácido acético e clorito aquosos em diferentes intervalos de tempo (SIQUEIRA et al., 2011).

Cabe ressaltar que no trabalho de Siqueira et al. (2011) não foram estudadas as frações fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar produzido em usinas. Os pesquisadores conseguiram a matéria-prima por meio de um exemplar de cana-de-açúcar cortada manualmente de onde retiraram, após corte longitudinal do colmo, amostras referentes à fração medula, obtidas da região central do colmo, e amostras da fração fibra, obtidas da região entre a casca externa e o início da região central do colmo.

Para que as frações fibra e medula obtidas pelos pesquisadores apresentassem o teor de sacarose semelhante ao bagaço de cana-de-açúcar gerado nas usinas, estas foram submetidas à extração de sacarose com água em um aparelho Soxhlet usando ciclos de 8 horas. Previamente à hidrólise enzimática, as frações fibra e medula foram moídas até passarem por uma peneira de 0,884 milímetros (SIQUEIRA et al., 2011).

Para a hidrólise enzimática foi utilizado um coquetel de enzimas comerciais celulose (Celluclast) e β -glucosidase (Novozym 188) a uma dosagem de 10 FPU de celulase e 20 UI de β -glucosidase por unidade de substrato (base seca). As condições do meio de hidrólise foram de 2% em fibra, pH 5,0, temperatura de 45 °C, agitação em 120 ciclos por minuto e tomada de dados em 4, 24, 48 e 72 horas (SIQUEIRA et al., 2011).

Os resultados da hidrólise enzimática das frações fibra e medula do trabalho de Siqueira et al. (2011) são apresentados nas Figuras 36 e 37. Comparando com os resultados obtidos da conversão de celulose em glicose das frações grossas e finas obtidas no experimento 2 de classificação pneumática de bagaço de cana-de-açúcar da presente dissertação, Figura 38, observa-se uma semelhança de comportamento entre a fração fibra (não tratada) com a fração grossa e da fração medula com a fração fina.

Deve-se destacar que o modo de obtenção das frações de material analisadas e as condições de hidrólise enzimática foram diferentes, o que pode ter sido a causa das diferenças nos valores dos resultados de conversão de celulose comparados. Mesmo assim, a tendência de comportamentos similares de conversão de celulose em glicose entre as frações durante o processo hidrólise e o resultado final após 72 horas desta revelam que o classificador pneumático conseguiu separar partículas de bagaço com características muito semelhantes daquelas que os pesquisadores separaram manualmente e classificaram como frações fibra e medula.

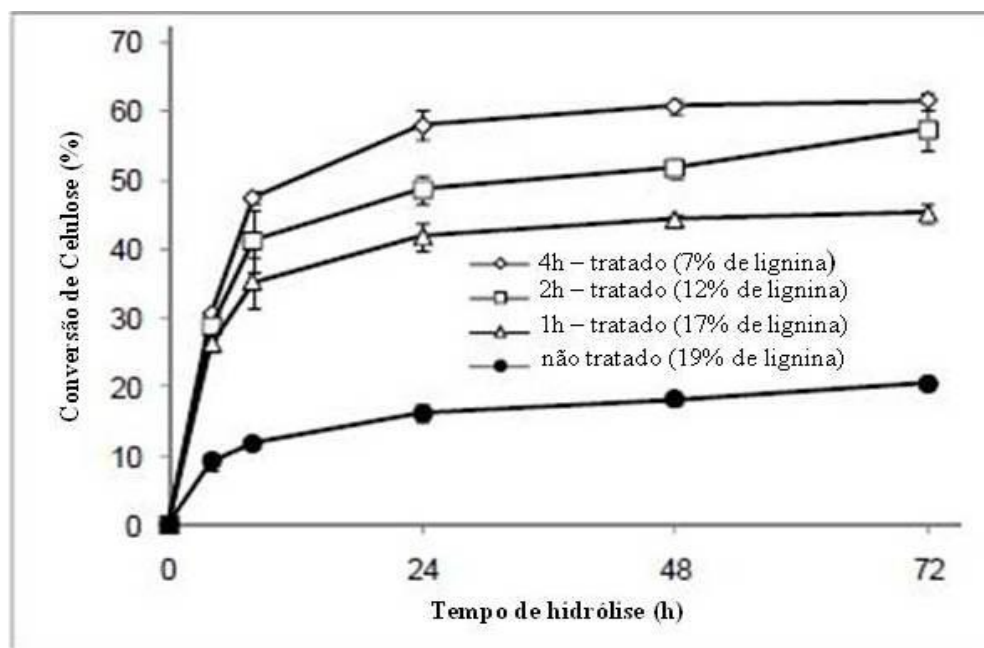


Figura 36: Conversão de celulose em glicose de amostras da fração fibra obtidas da cana-de-açúcar depois de submetidas à hidrólise enzimática, com e sem pré-tratamento. (Adaptado de SIQUEIRA et al., 2011)

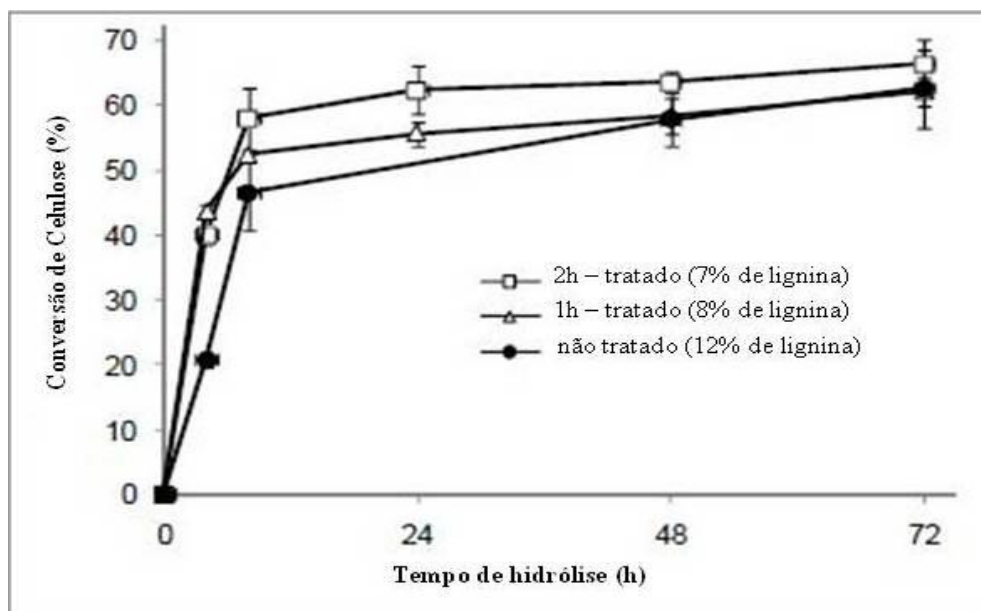


Figura 37: Conversão de celulose em glicose de amostras da fração medula obtidas da cana-de-açúcar depois de submetidas à hidrólise enzimática, com e sem pré-tratamento. (Adaptado de SIQUEIRA et al., 2011)

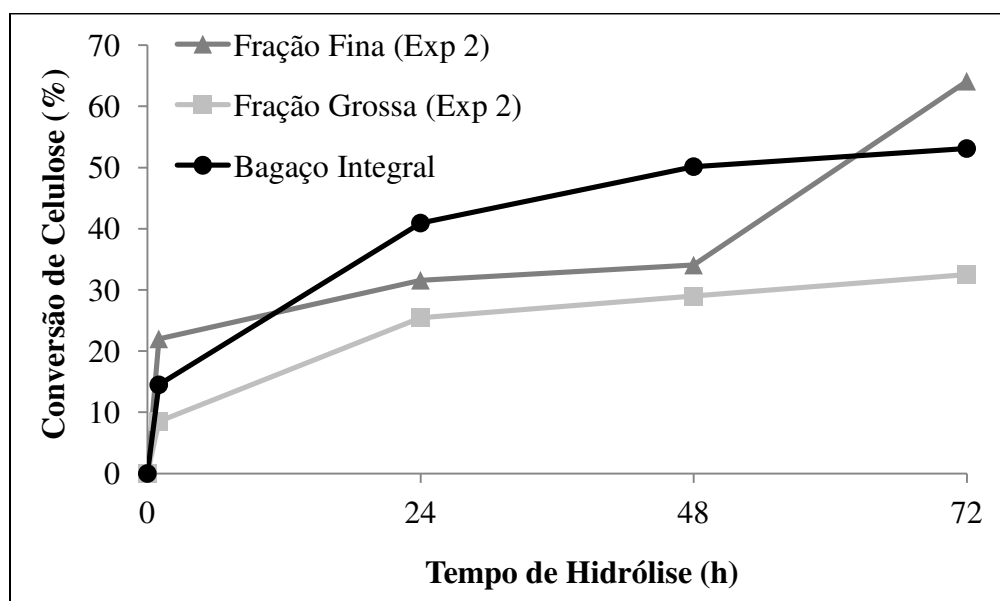


Figura 38: Conversão de celulose em glicose do bagaço integral e das frações finas e grossa de bagaço de cana-de-açúcar classificadas pneumaticamente segundo o experimento 2 submetidas à hidrólise enzimática.

Os autores também destacaram a análise química das frações fibra e medula antes de serem submetidas ao pré-tratamento e hidrólise. No caso das fibras foram encontrados 19% de

lignina, 30% de hemicelulose e 44% de celulose, enquanto que a fração medula apresentou respectivamente os valores de 12%, 24% e 53% (SIQUEIRA et al., 2011).

Na presente dissertação, os valores encontrados no experimento 2 de classificação pneumática para a fração grossa foram de 16% de lignina, 19% de hemicelulose e 48% de celulose, enquanto que a fração fina apresentou respectivamente 15%, 24% e 42%.

Da comparação de valores verificou-se que a maior diferença entre a fração grossa classificada e a fração fibra do trabalho de Siqueira et al.(2011) está no teor de hemicelulose, 37% menor na fração grossa classificada, sendo que a lignina e a celulose apresentaram valores próximos na comparação de resultados. Já para a comparação entre a fração fina classificada e a fração medula do trabalho de Siqueira et al.(2011), os valores de lignina e hemicelulose encontrados foram muito próximos, diferenciando-se o teor de celulose que foi 26% superior na fração medula de Siqueira et al.(2011).

Continuando a investigação, os autores observaram que embora os valores de lignina e celulose fossem ligeiramente diferentes entre as frações fibra e medula a conversão de celulose em glicose após a hidrólise foi muito superior na fração medula, alcançando 63% de conversão após 72 horas contra 20% de conversão da fração fibra no mesmo intervalo de tempo, indicando que as células de parênquima presentes na fração medula foram significativamente menos recalcitrantes que as células vasculares predominantes na fração fibra (SIQUEIRA et al., 2011).

Com relação a esta dissertação, verificou-se que a fração fina de bagaço obtida no experimento 2 de classificação pneumática submetida à hidrólise enzimática após 72 horas alcançou 64% de conversão de glicose em celulose, com a fração grossa obtida no mesmo experimento alcançando 33% de conversão.

Tais resultados apontam que os valores dos resultados de conversões de celulose em glicose obtidos por Siqueira et al.(2011) são próximos daqueles encontrados na conversão das frações de bagaço classificado. Deste modo, ressalta-se que apesar de terem sido observadas algumas diferenças na composição química entre as frações de bagaço de ambos trabalhos, o classificador de bagaço é capaz de separar frações de bagaço, em uma escala piloto e de modo contínuo, que obtém resultados muito próximos de conversão de celulose em glicose das frações fibra e medula separadas manualmente, cuidadosamente em laboratório.

Outra característica importante notada pelos autores é que o pré-tratamento não melhorou significativamente os resultados de conversão de celulose em glicose da fração medula após a

hidrólise enzimática, ao contrário da fração fibra que obteve ganhos significativos de tal conversão após o pré-tratamento (SIQUEIRA et al., 2011). Sendo assim, para novas investigações seria interessante analisar se as frações classificadas teriam comportamento semelhante ao descrito por Siqueira et al.(2011) quando submetidas a subsequentes pré-tratamentos.

Ainda segundo os autores, a determinação da distribuição e orientação molecular da lignina e aromáticos na cana-de-açúcar podem fornecer dados importantes na recalcitrância de células específicas, o que seria importante para programas de pesquisa que buscam melhorar os cultivares e projetar processos de pré-tratamento amenos para conversão eficiente da biomassa (SIQUEIRA et al., 2011).

Seguindo esta linha, o Prof. Dr. Marcos Silveira Buckeridge e sua equipe, (Centro de Tecnologia do Bioetanol, CTBE, Campinas/SP/Brasil), vem realizando uma série de estudos no CTBE, procurando desvendar as possíveis combinações dos polissacarídeos dentro da estrutura da parede celular, de maneira a identificar os “códigos”, das regiões acessíveis e não acessíveis à celulose por parte das enzimas. Dependendo dos resultados alcançados será possível redefinir enzimas mais específicas ou modificar geneticamente a planta de modo a melhorar os rendimentos na hidrólise enzimática.

Os resultados destas pesquisas ainda não foram publicados até a presente data da conclusão desta dissertação, porém em palestra proferida pelo Prof. Buckeridge em workshops específicos (BUCKERIDGE, 2012), os dados preliminares apresentados demonstraram grande evidência de que os polissacarídeos, principalmente os xiloglucanos, não são um conjunto de monossacarídeos arranjados ao acaso, os mesmos possuem domínios estruturais que determinam o modo de ataque das enzimas endoglucanases, permitindo melhores ou piores rendimentos para a hidrólise.

Assim, a continuação de pesquisas no equipamento de classificação pneumática do bagaço ganha maior destaque, pois ao que tudo indica o equipamento, além de permitir a separação do bagaço de modo contínuo em frações mais homogêneas, o que por si só já é um avanço, também é capaz de separar frações cujas células apresentam configurações que permitem uma melhor ou pior acessibilidade de sua celulose por parte das enzimas.

4.5 Refino dos resultados (segunda matriz experimental)

Com o intuito de verificar se o resultado da hidrólise poderia ser melhorado mediante seleção de novas frações de bagaço através da realização de experimentos utilizando novos valores dos fatores de classificação pneumática, alimentação de bagaço de cana-de-açúcar e fluxo de ar, uma nova matriz experimental foi elaborada.

Tabela 14: Matriz experimental complementar dos experimentos de classificação pneumática

ENSAIO	FLUXO DE AR (m ³ /h)	VÁLVULA DE ALIMENTAÇÃO (kg/h)
8	120	25
9	120	05
10	100	25
11	100	05

A matriz experimental foi escolhida de modo que o ponto médio desta coincidissem com os valores dos fatores utilizados no experimento 2 da primeira matriz experimental, onde a fração fina deste obteve o melhor resultado de hidrólise.

Procedendo de maneira similar à primeira análise dos resultados determinou-se a distribuição de partículas das frações classificadas, como visto nas figuras 39, 40 e 41.

Os histogramas referentes a cada experimento são apresentados separadamente no Apêndice B.

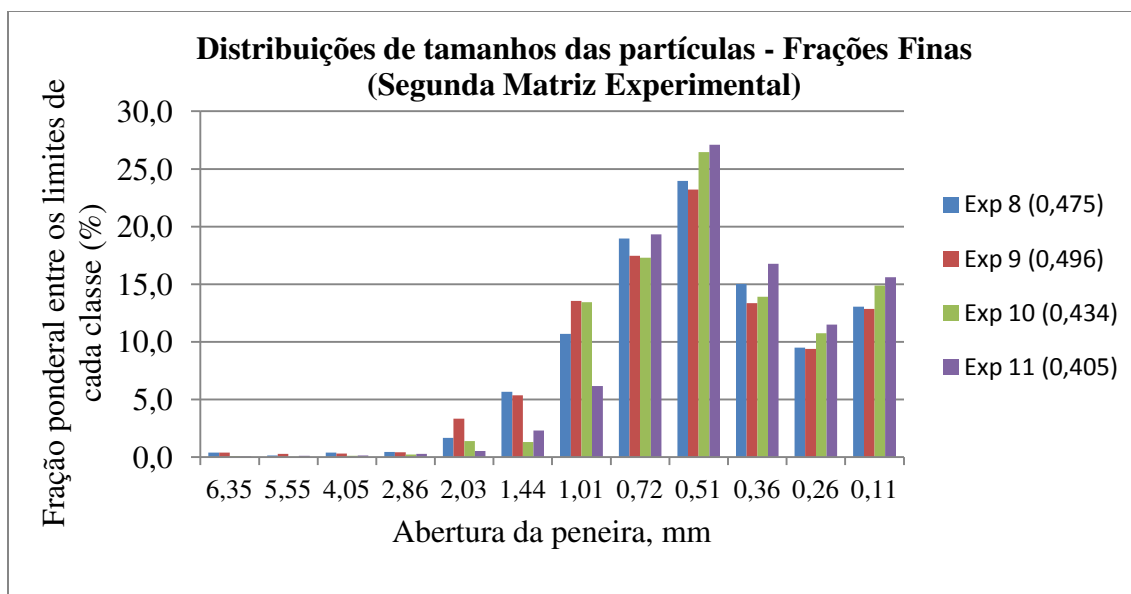


Figura 39: Distribuição de tamanho das partículas das frações finas do bagaço de cana classificado pneumaticamente (Segunda Matriz Experimental). (Observação: Os números entre parênteses na legenda referem-se aos diâmetros médios geométricos de partículas das frações dados em milímetros)

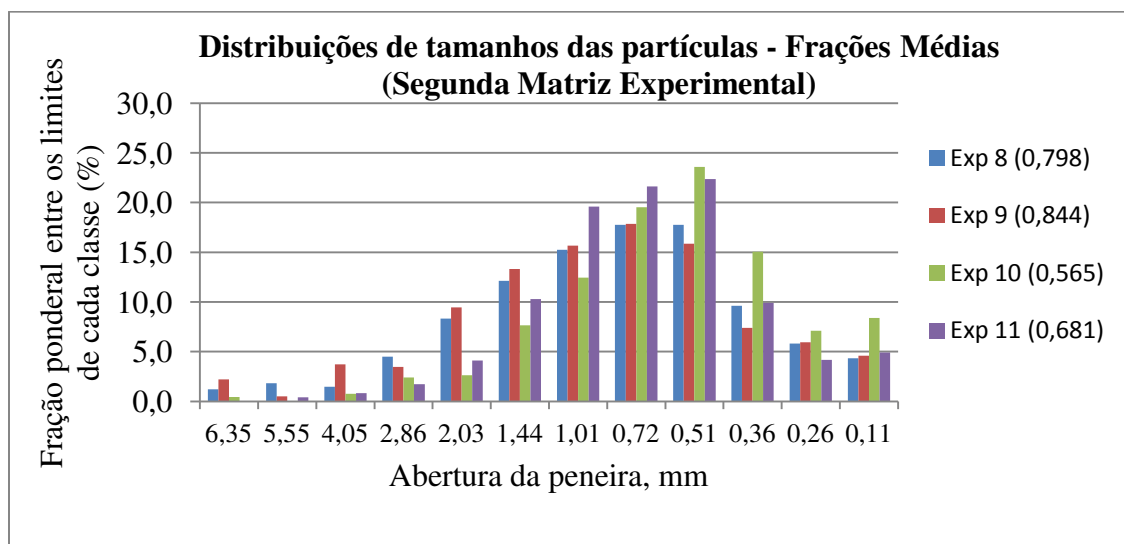


Figura 40: Distribuição de tamanho das partículas das frações médias do bagaço de cana classificado pneumaticamente (Segunda Matriz Experimental). (Observação: Os números entre parênteses na legenda referem-se aos diâmetros médios geométricos de partículas das frações dados em milímetros)

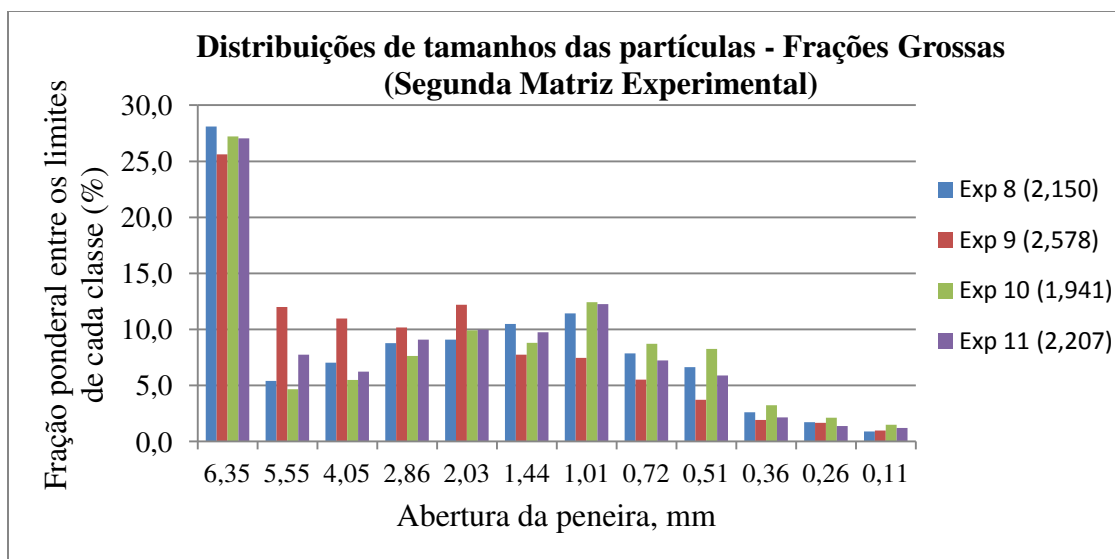


Figura 41: Distribuição de tamanho das partículas das frações grossas do bagaço de cana classificado pneumaticamente (Segunda Matriz Experimental). (Observação: Os números entre parênteses na legenda referem-se aos diâmetros médios geométricos de partículas das frações dados em milímetros)

O fato de terem sido utilizados valores de fluxos de ar mais altos e uma variação maior entre os valores das taxas de alimentação não alterou significativamente o comportamento de cada fração entre os diversos experimentos.

O destaque aqui fica para as frações finas que foram submetidas à hidrólise enzimática, observando-se que os diâmetros médios de partículas destas foram maiores nos experimentos que utilizaram maior fluxo de ar, com comportamentos de distribuições de tamanhos similares entre os experimentos de mesmo fluxo de ar e diferentes taxas de alimentação. O que indica que a taxa de alimentação não seja um fator tão relevante na determinação da distribuição das partículas das frações, como observado na análise da primeira matriz experimental no item 4.2.

Os resultados da hidrólise enzimática das frações finas da segunda matriz experimental são apresentados na Figura 42.

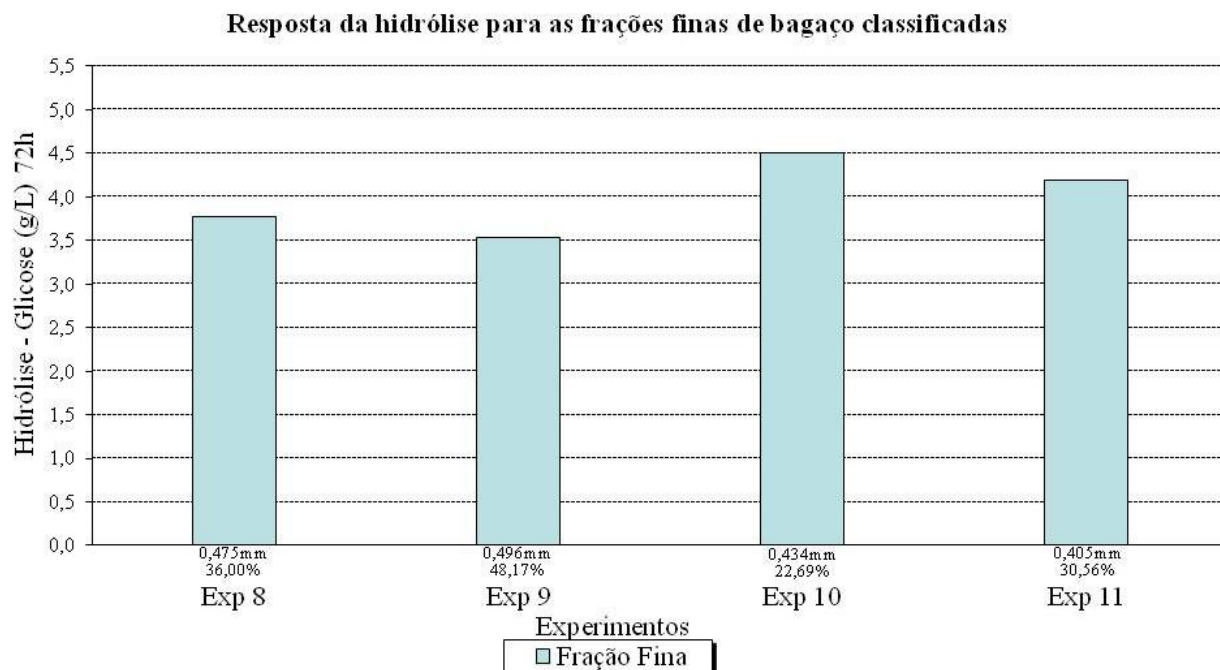


Figura 42: Resposta da hidrólise das frações finas de bagaço obtidas em diversos experimentos de classificação pneumática. (Observações: Na primeira linha dos eixo das abcissas são apresentadas os diâmetros médios geométricos das amostras de bagaço enviados para hidrólise. Na segunda linha do mesmo eixo são apresentadas as proporções de fração fina de bagaço obtidas após classificação pneumática.)

Estes experimentos mostraram que a mudança nos fatores de classificação não selecionaram frações finas com melhores resultados na hidrólise enzimática se comparados aos resultados alcançados com as frações finas da primeira matriz experimental.

Mesmo assim, a avaliação dos resultados da nova matriz experimental sugere duas observações interessantes. A primeira observação é que a classificação pneumática utilizando fluxos de ar acima de $110 \text{ m}^3/\text{h}$ não seleciona frações finas de bagaço que apresentam melhores desempenhos na hidrólise que aquelas obtidas de experimentos de classificação realizados com fluxos de ar menores. Uma possível explicação para tal fato é que a utilização de fluxos de ar superiores a $110 \text{ m}^3/\text{h}$ na classificação pneumática favorece o arraste de mais partículas fibra junto das partículas medula interferindo nos resultados da hidrólise enzimática.

A segunda observação é que a variação do fator taxa de alimentação não influenciou significativamente os resultados de hidrólise. Porém, analisando esta segunda matriz experimental fica claro que grandes variações na taxa de alimentação influenciam a quantidade de material obtido na fração, verificando o acréscimo de 8% a 12% em massa nas frações finas classificadas utilizando taxa de alimentação de 5 kg/h em comparação às frações que utilizaram

taxas de alimentação de 25 kg/h, para a mesma vazão de ar avaliada. É possível que o motivo de tal variação seja provocado devido a quantidade de volume de material que entra na coluna de classificação, ou seja, quanto maior o volume de material entrando, maior será a dificuldade de atuação do agente classificador, no caso o ar, no arraste de partículas.

A influência da vazão de ar na classificação pneumática não foi observada na primeira matriz experimental visto a utilização de variações menores da taxa de alimentação. Assim, pode-se concluir que a taxa de alimentação é um fator que influencia a classificação pneumática do bagaço de cana-de-açúcar, mas tal influência só é perceptível quando as variações dos valores utilizados são muito discrepantes.

Já em relação aos resultados da hidrólise enzimática do bagaço classificado, o fator taxa de alimentação não foi o responsável por alterar as frações classificadas a ponto de provocar alterações nos resultados da consequente hidrólise, sendo o fluxo de ar o fator significativo neste caso.

Baseando-se nos resultados obtidos com os experimentos da primeira e segunda matriz experimental, sugere-se que sejam realizados estudos futuros visando alcançar o ponto ótimo de classificação, ou seja, os valores dos fatores de classificação que selecionam a maior quantidade possível de partículas de bagaço com resultados satisfatórios na hidrólise enzimática.

4.6 Avaliação da classificação pneumática e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar sem casca

Com a finalidade de verificar se os resultados de classificação pneumática poderiam ser melhorados com a remoção da casca realizou-se um novo experimento seguindo os mesmos valores dos fatores, taxa de alimentação e fluxo de ar, do experimento 2 apresentado na matriz experimental presente no item 3.2.2.

O experimento 2 foi escolhido para esta nova análise por ter sido aquele onde os resultados de hidrólise das frações finas classificadas foram os melhores conforme apresentado no item 4.4.

Para remoção da fração casca, o bagaço integral foi peneirado utilizando apenas a peneira 6,35 mm (Tyler $1/4$) e uma peneira cega, segundo mesmo procedimento de peneiramento descrito no item 3.2.2.1, de modo que o material retido pela peneira de 6,35 mm, considerado a fração casca e apresentando aproximadamente 18,5% da massa do bagaço integral, foi descartado. O material restante que passou pela peneira foi classificado pneumaticamente.

Após o experimento de classificação pneumática, a primeira análise realizada foi a respeito da distribuição de tamanho de partículas das frações, segundo as figuras 43, 44 e 45.

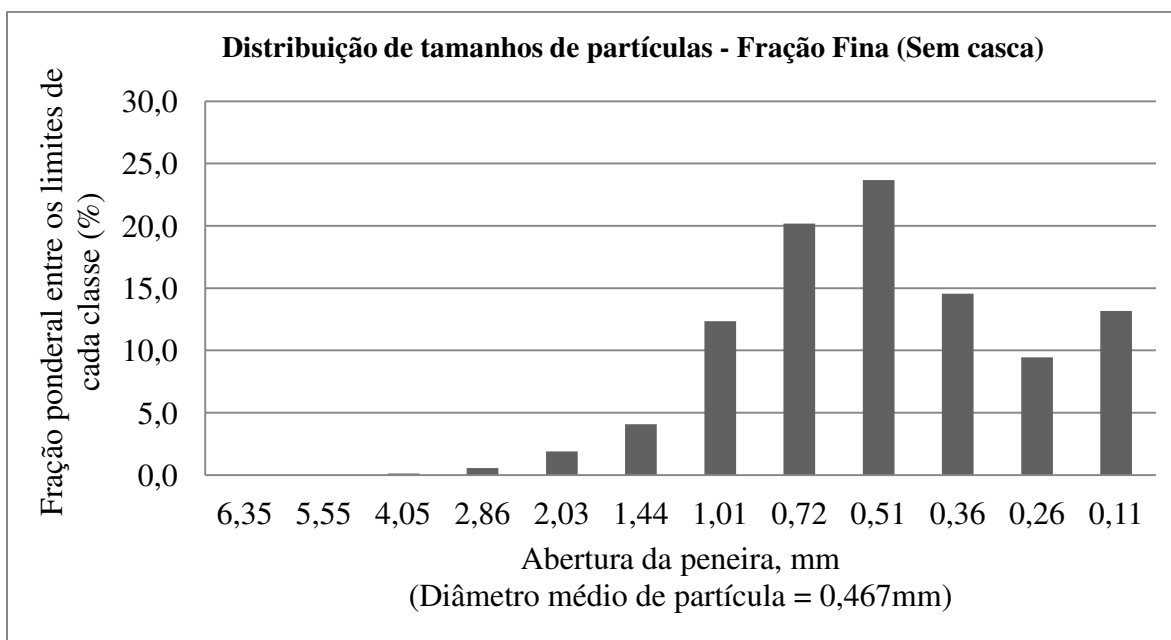


Figura 43: Distribuição de tamanho das partículas das frações finas do bagaço de cana-de-açúcar sem casca classificado pneumaticamente.

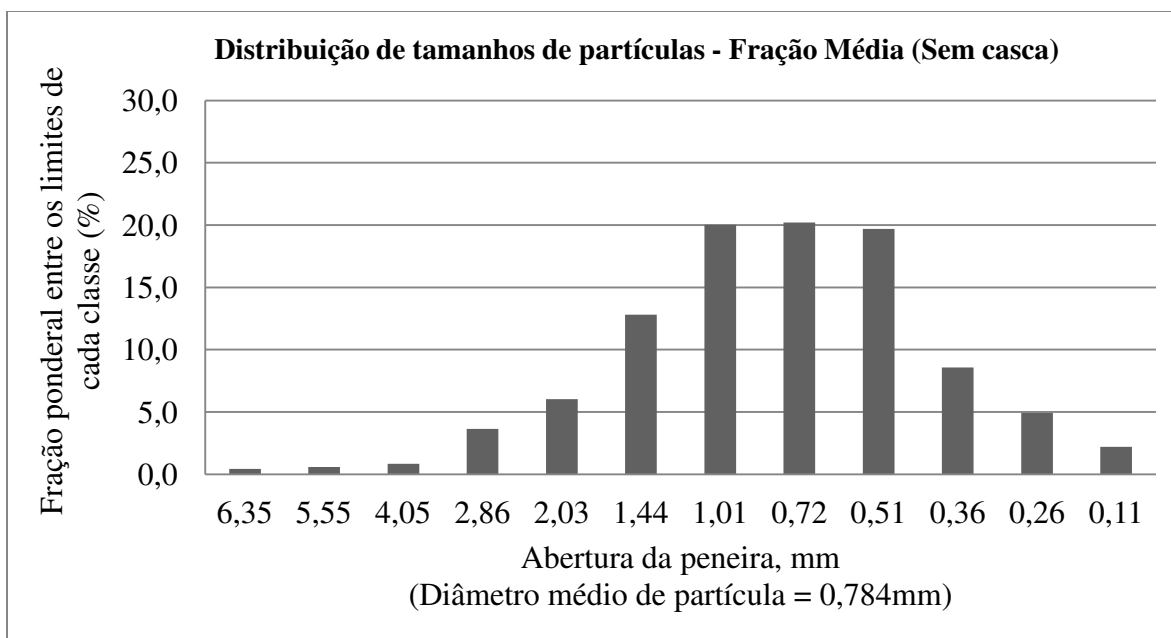


Figura 44: Distribuição de tamanho das partículas das frações médias do bagaço de cana-de-açúcar sem casca classificado pneumaticamente.

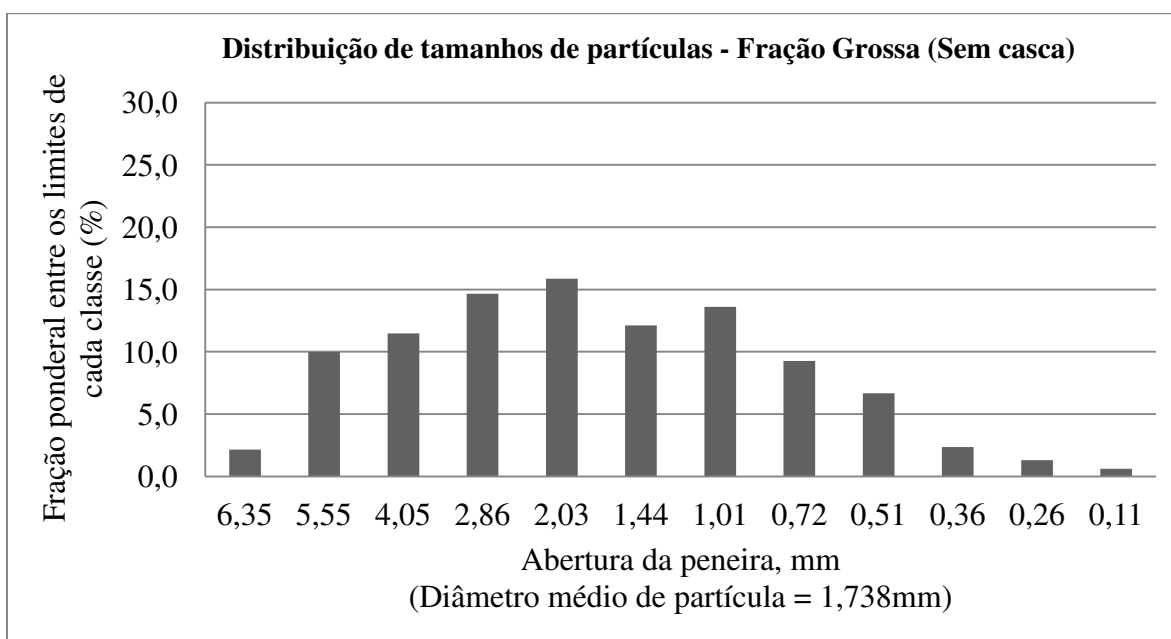


Figura 45: Distribuição de tamanho das partículas das frações grossas do bagaço de cana-de-açúcar sem casca classificado pneumaticamente.

Observando a Figura 43 , percebe-se que as frações finas classificadas apresentam a mesma tendência de distribuição de partículas que aquela da Figura 25, apresentada no item 4.2, inclusive com diâmetro médio geométrico de partícula (0,467 mm) muito próximo daquele

obtido com o experimento 2 (0,437 mm). Tal observação permite constatar que o fato do bagaço estar sem a fração casca não influenciou a distribuição de tamanho de partículas da fração fina classificada.

Para a fração média, a distribuição de tamanho de partículas apresentou algumas diferenças em relação à Figura 26, presente no item 4.2, mais especificamente com relação ao experimento 2, ocorrendo uma diminuição da porcentagem de partículas retidas na peneira de 1,01 mm e aumentos da porcentagem de partículas retidas nas peneiras 1,44 mm, 0,72 mm e 0,51 mm.

Talvez tal observação possa estar relacionada ao fato do bagaço sem casca possibilitar um maior desvencilhamento entre as partículas no meio da coluna de classificação permitindo que as porcentagens de partículas retidas nas peneiras intermediárias fossem próximas umas das outras.

Com relação à fração grossa, a distribuição do tamanho de partículas da Figura 45 obviamente deveria ser diferente da Figura 27, do item 4.2, visto que a primeira não apresentava uma porcentagem significativa de partículas com diâmetros superiores a 6,35 mm.

Mesmo assim, notou-se que apesar dos aumentos nas porcentagens de partículas retidas em todas as peneiras com exceção daquela de 6,35 mm, o comportamento da distribuição ainda assim apresentou uma tendência parecida com aquele do experimento 2 da Figura 27. Deduz-se então, que o bagaço mesmo estando sem casca não modificou notoriamente a distribuição de tamanhos de partículas da fração grossa, assim como ocorreu com a fração fina.

O passo seguinte foi estudar a hidrólise enzimática das frações classificadas neste experimento, sendo os resultados reportados na Figura 46.

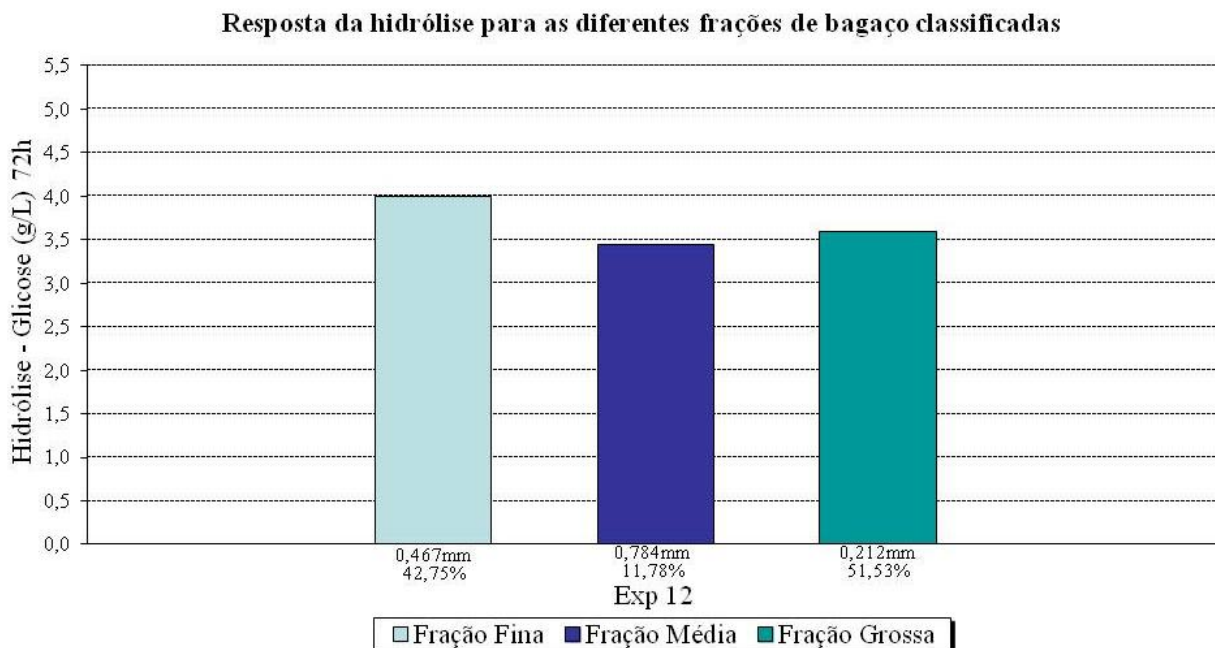


Figura 46: Resposta da hidrólise das frações de bagaço classificadas pneumática, previamente sem casca, experimento 12. (Observações: Na primeira linha dos eixo das abcissas são apresentados os diâmetros médios geométricos das amostras de bagaço enviados para hidrólise. Na segunda linha do mesmo eixo são apresentadas as proporções das frações de bagaço obtidas após classificação pneumática.)

Iniciando a análise dos resultados de hidrólise pela fração fina notou-se que esta apresentou resultado na hidrólise superior ao das demais frações, assim como ocorreu com os experimentos apresentados no item 4.4, porém tal resultado foi inferior àquele alcançado para a fração fina do experimento 2, também apresentado no item 4.4 desta dissertação.

Por esta observação fica comprovado que a ausência de casca no bagaço não melhora o resultado da hidrólise enzimática da fração fina do bagaço classificado, mas vale ressaltar que a porcentagem de fração fina obtida neste experimento foi de 42,75% contra 36,74% daquela encontrada no experimento 2, o que representa um aumento da quantidade de material enviado à hidrólise sem a necessidade de moagem prévia e com bons resultados na hidrólise.

No que diz respeito ao resultado encontrado para a fração média o mesmo foi superior àquele apresentado no item 4.4 para o experimento 2, e assim como ocorreu com a fração fina a porcentagem de bagaço classificado foi maior neste caso analisado.

No entanto, como já havia sido analisado no item 4.4, deve-se notar que a porcentagem desta fração classificada continua a figurar com valores pouco expressivos em relação às demais frações.

Analisando os resultados obtidos na hidrólise enzimática da fração grossa o experimento revelou que o resultado deste foi melhor que aquele obtido com a fração grossa do experimento 2. Observou-se que para esta fração que a conversão de celulose em glicose alcançou 37,27%, enquanto tal conversão foi de 32,51% no experimento 2, item 4.4.

Em relação à porcentagem de material classificado observou-se que neste experimento foi obtido 51,53% de fração grossa contra 56,71% obtido no experimento 2, isto significa que a porcentagem de material que necessitou de moagem previamente à hidrólise foi reduzida.

Avaliando de modo geral os resultados com a retirada da casca do bagaço previamente à classificação pneumática, verificou-se que ocorrem discretas alterações nos resultados obtidos com a distribuição de tamanhos de partículas e hidrólise enzimática das frações.

Cabe destacar que o fato de ter sido aumentada a porcentagem de fração fina classificada e reduzida a de fração grossa em relação ao experimento 2, não necessariamente representa uma vantagem pois, não se deve esquecer que caso se pretenda hidrolisar a casca a mesma deverá ser previamente moída, acarretando um consumo de energia maior devido esta apresentar partículas com dimensões muito superiores às demais.

Por outro lado, separando-se a casca do bagaço tal fração poderia ter outro destino, como ser enviada à queima em caldeira, ser utilizada como matéria-prima para compostagem, entre outros usos.

Caberá aos pesquisadores investigarem e decidirem no caso de um aumento de escala do equipamento qual será a forma viável de classificação do bagaço, com ou sem a casca.

A Tabela 15 sintetiza todos os resultados obtidos nos experimentos de classificação pneumática e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 15: Resumo de todos os resultados obtidos com os experimentos de classificação pneumática e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar

ENSAIO	FRAÇÃO	MASSA (g)	% DE MASSA DO TOTAL	DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA (mm) (Sauter)	DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA (mm) (geométrico)	Slog	HIDRÓLISE Glicose (g/L) 72h	CONVERSÃO DE CELULOSE EM GLICOSE (%) 72h (*)
1	Fina	100,45	37,10	0,360	0,496	0,332	4,72	55,83
	Média	17,20	6,35	0,572	0,778	0,328	2,68	-
	Grossa	153,09	56,55	1,415	2,422	0,418	2,31	23,92
2	Fina	113,66	36,74	0,326	0,437	0,318	5,42	64,11
	Média	20,25	6,55	0,548	0,712	0,302	2,62	-
	Grossa	175,43	56,71	1,387	2,394	0,421	3,14	32,51
3	Fina	54,07	19,03	0,296	0,388	0,304	5,29	62,57
	Média	12,43	4,38	0,409	0,529	0,301	3,56	-
	Grossa	217,60	76,59	1,065	1,834	0,448	2,63	27,23
4	Fina	70,09	22,18	0,290	0,377	0,299	4,15	49,09
	Média	14,10	4,46	0,441	0,569	0,299	4,37	-
	Grossa	231,83	73,36	1,211	1,988	0,426	2,84	29,41
5	Fina	62,58	24,70	0,314	0,424	0,324	-	-
	Média	11,05	4,36	0,503	0,681	0,330	-	-
	Grossa	179,69	70,93	1,242	2,115	0,427	-	-
6	Fina	82,07	29,70	0,286	0,375	0,306	-	-
	Média	12,74	4,61	0,454	0,599	0,312	-	-
	Grossa	181,54	65,69	1,136	1,968	0,438	-	-
7	Fina	80,21	29,48	0,294	0,391	0,317	4,12	48,73
	Média	9,38	3,45	0,447	0,603	0,325	3,28	-
	Grossa	182,51	67,07	1,087	1,841	0,432	2,87	29,72
8	Fina	115,46	36,00	0,343	0,475	0,339	3,77	44,59
	Média	11,54	3,60	0,556	0,798	0,365	-	-
	Grossa	193,68	60,40	1,257	2,150	0,427	-	-
9	Fina	123,65	48,17	0,352	0,496	0,350	3,53	41,76
	Média	15,84	6,17	0,571	0,844	0,375	-	-
	Grossa	117,22	45,66	1,485	2,578	0,401	-	-
10	Fina	70,48	22,69	0,320	0,434	0,323	4,51	53,35
	Média	9,16	2,95	0,413	0,565	0,334	-	-
	Grossa	231,04	74,37	1,085	1,941	0,450	-	-
11	Fina	96,58	30,56	0,306	0,405	0,313	4,19	49,56
	Média	16,73	5,29	0,517	0,681	0,303	-	-
	Grossa	202,75	64,15	1,273	2,207	0,424	-	-
12	Fina	88,12	42,75	0,342	0,467	0,325	4,00	47,31
	Média	11,78	5,72	0,610	0,784	0,301	3,45	-
	Grossa	106,22	51,53	1,205	1,738	0,353	3,60	37,27
Bagaço Integral	-	-	-	0,647	1,227	-	4,49	53,11

(*) Os cálculos foram realizados baseados nos valores dos teores de celulose apresentados na Tabela 11, assumindo-se que existam apenas pequenas variações de tais valores entre as frações de mesma nomenclatura.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu avaliar o desempenho da classificação pneumática do bagaço de cana-de-açúcar em um novo equipamento capaz de separá-lo em três frações distintas denominadas fina, média e grossa, obtendo como resposta dos experimentos de classificação a hidrólise enzimática de tais frações, sendo que as frações fina e média foram enviadas diretamente à hidrólise sem a necessidade de sofrer moagem ou qualquer outro tipo de pré-tratamento físico.

Com relação à distribuição de tamanho de partículas das frações classificadas notou-se que para os diversos experimentos de classificação pneumática, onde foram variadas a taxa de alimentação de bagaço e o fluxo de ar na coluna de classificação, as frações apresentaram um comportamento de distribuição de partículas característico independente das variações dos fatores experimentais. Assim, pelo equipamento classificador pneumático é possível obter frações de bagaço com sua distribuição de partículas bem conhecida. Além disso, a análise estatística das frações finas apontou o fluxo de ar como o fator mais significativo na determinação da distribuição do tamanho de partículas de tal fração.

Em relação à porcentagem de bagaço classificado, as frações finas apresentaram de 19% a 37% do total de bagaço classificado, as médias de 3,5% a 6,5% e as grossas de 56% a 76%, dependendo dos fatores experimentais utilizados. Assim, devido à pequena porcentagem de bagaço presente na fração média deverá ser realizada uma criteriosa verificação da configuração do equipamento, analisando a necessidade da separação de tal fração, no caso de um aumento de escala do mesmo.

Avaliando os resultados da hidrólise enzimática, as frações finas apresentaram os melhores resultados, destacando-se o experimento em que foram utilizados como fatores alto fluxo de ar ($110 \text{ m}^3/\text{h}$) e baixa taxa de alimentação de bagaço (15 kg/h), com tal fração representando 36,74% da massa do bagaço classificado, com diâmetro médio geométrico de partícula de 0,437 milímetros, e conversão de celulose em glicose de 64,11% após 72 horas de hidrólise.

Verificou-se, ainda, que o diâmetro médio geométrico de partícula das frações finas de bagaço encaminhadas para hidrólise variou de 0,38 a 0,50 milímetros, dependendo dos fatores experimentais utilizados, sendo maiores que o diâmetro médio geométrico de partícula das frações grossas, que após a moagem prévia à hidrólise foi de 0,212 mm. Assim, tendo as frações finas apresentado melhores resultados na hidrólise do que as frações grossas, concluiu-se que o diâmetro médio de partícula não foi o principal fator que influenciou o desempenho da conversão em glicose na hidrólise enzimática do bagaço.

A comparação da composição química dos teores de holocelulose, lignina, cinzas e extrativos entre as frações fina e grossa também revelaram que a quantidade de tais teores não influíram nos resultados de conversão de celulose em glicose na hidrólise, visto que estes foram muito semelhantes para ambas as frações. Deste modo, provavelmente a orientação e estruturação dos compostos químicos sejam fatores mais importantes do que apenas os valores de suas quantidades presentes nas células.

Logo, o classificador pneumático é um equipamento que permite a separação de partículas de bagaço, as quais apresentam em sua constituição células com características que possibilitam uma melhor acessibilidade da celulose por parte das enzimas, como visto pelos resultados da hidrólise enzimática das frações finas.

Um refinamento dos resultados das frações finas, utilizando fatores de classificação próximos daqueles que foram utilizados quando obtido o melhor resultado de conversão em glicose, bem como a realização de experimentos com o bagaço sem a fração casca, não apresentaram melhores resultados para a conversão de celulose em glicose na hidrólise enzimática.

Finalizando, o classificador pneumático é um equipamento que pode vir a auxiliar o processo de obtenção de etanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar pois, por meio deste, pode-se separar consideráveis porcentagens de bagaço, de modo contínuo, que não necessitam serem previamente moídas para o processo de hidrólise enzimática, apresentando bons rendimentos neste, possibilitando a redução de custos no processo, além de permitir a obtenção de frações de bagaço mais homogêneas que facilitam seu manuseio, transporte, entre outras operações industriais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Destacam-se como sugestões para trabalhos futuros:

- Verificação da possibilidade de secagem do bagaço simultaneamente ao processo de separação;

A secagem do bagaço é uma etapa importante do processo de classificação, pois permite um melhor desvencilhamento das partículas. Sendo assim, a secagem poderia ser conduzida previamente à alimentação do equipamento ou na própria coluna de separação, pela passagem de ar quente pelo bagaço.

- Estudar a classificação pneumática do bagaço em diferentes teores de umidade;

Para o presente trabalho a classificação pneumática do bagaço (umidade de aproximadamente 50% b.u.), assim que obtido após a extração do caldo da cana na usina, não foi estudada devido ao fato da válvula rotativa de alimentação do equipamento utilizado não oferecer uma configuração favorável para operar com este tipo de material, devendo-se avaliar outras possibilidades de alimentação, evitando-se o travamento do sistema e/ou o entupimento de aberturas de escoamento de material.

- Avaliação de novos designs para o equipamento;

Por esta dissertação verificou-se que as frações médias de bagaço classificadas apresentaram porcentagens inexpressivas de bagaço, sendo assim, a necessidade da abertura por onde tal fração é obtida na coluna de classificação deverá ser averiguada. Além disso, será essencial a determinação das propriedades físicas do bagaço para o projeto de configurações mais eficientes de classificação, visando a máxima obtenção de frações aptas a serem hidrolisadas sem a necessidade da moagem prévia, isto é, aumentar a liberação de células parenquimatosas.

- Realização de outros tipos de pré-tratamento após a classificação pneumática;

Os resultados da hidrólise enzimática das frações finas se mostraram melhores que o das frações grossas, porém, é importante verificar se tais resultados serão mantidos no caso da remoção da lignina das frações, por exemplo.

- Verificação do diâmetro médio de partícula ideal a ser alcançado com a moagem da fração grossa;

Para que a fração grossa classificada possa ser hidrolisada esta necessita ser previamente moída, porém, é interessante verificar até qual diâmetro médio de partícula este não apresenta influência significativa na conversão de celulose em glicose, buscando assim, reduzir custos com o processo de moagem.

- Avaliação das frações classificadas em outros processos de conversão de energia;

As frações finas e médias apresentam-se prontas para hidrólise enzimática assim que classificadas, porém, as frações grossas por necessitarem serem moídas previamente poderiam ser encaminhadas a outros processos de conversão de energia como queima em caldeiras, pirólise, entre outros. Além disso, a separação das frações poderia auxiliar indústrias que utilizam esta biomassa para outros fins como a indústria de papel e celulose.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADSUL, M.G., GHULE, J.E., SHAIKH, H., SINGH, R., BASTAWDE, K.B., GOKHALE, D.V., VARMA, A.J. Enzymatic hydrolysis of delignified bagasse polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v. 62 (1), pp. 6-10, 2005.

ADSUL, M.G., VARMA, A.J., GOKHALE, D.V. Lactic acid production from waste sugarcane bagasse derived cellulose. **Green Chemistry**, v.9 (1), pp.58-62, 2007.

ALMEIDA, E. **Fração casca do bagaço de cana-de-açúcar**. 2011a. 1 fotografia.

ALMEIDA, E. **Fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar**. 2011b. 1 fotografia.

ALMEIDA, E. **Fração medula do bagaço de cana-de-açúcar (pó)**. 2011c. 1 fotografia.

ALMEIDA, E. **Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 1**. 2011d. 2 fotografias.

ALMEIDA, E. **Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 2**. 2011e. 2 fotografias.

ALMEIDA, E. **Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 3**. 2011f. 2 fotografias.

ALMEIDA, E. **Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 4**. 2011g. 2 fotografias.

ALMEIDA, E. **Frações finas e grossas obtidas no equipamento de classificação pneumática utilizando os valores da taxa de alimentação de bagaço e vazão de ar do experimento 7.**

2011h. 2 fotografias.

ALMEIDA, E. **Fração grossa moída que foi submetida à hidrólise enzimática.** 2011i. 2 fotografias.

ALVIRA, P., TOMÁS-PEJÓ, E, BALLESTEROS, M., NEGRO, M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review.

Bioresource Technhnology, v. 101, p. 4851-4861, 2010.

ANSI/ASAE S319.3: Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving. Estados Unidos, 1998.

ARNAO, J.H.S. **Caldeiras Aquatubulares de Bagaço – Estudo do Sistema de Recuperação de Energia.** 2007.233f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 2007.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Annual book of ASTM standards, ASTM-E 1755-01 (Reapproved 2007). Section 11, v 11.06, 2008.

BNDES e CGEE (org.). **Bioetanol de cana-de-açúcar : energia para o desenvolvimento sustentável.** Rio de Janeiro : BNDES, 2008. 316 p.

BRUNS, R.E., SCARMINIO, I.S., NETO, B.B. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2007. 480 p.

BUABAN, B., INOUE, H., YANO, S., TANAPONGPIPAT, S., RUANGLEK, V., CHAMPREDA, V., PICHYANGKURA, R., RENGPIPAT, S., EURWILAICHITR, L. Bioethanol production from ball milled bagasse using an on-site produced fungal enzyme cocktail and xylose-fermenting *Pichia stipitis*. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 110 (1), pp. 18-25, 2010.

BUCKERIDGE, M.S. **Desvendando o "código glicômico", como a determinação da estrutura da parede celular da cana pode ajudar a atingir a segunda geração do bioetanol?**.

Seminário apresentado no Centro de Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Campinas, SP, 16 de Março de 2012.

BUCKERIDGE, M.S.; SANTOS, W.D.; SOUZA, A.P. As rotas para o etanol celulósico no Brasil. In: CORTEZ, L. A. B.(Org.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. Campinas, SP: Editora Blucher, 2010. p.365 – 380.

CADOUCHE, L., LÓPEZ, G.D. Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes. **Biological Wastes**, v, 30, pp.153-157, 1989.

CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA (CTC). Bagaço e Palha de Cana Para Fins Energéticos. Disponível em:
<http://www.ctcanavieira.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=431&Itemid=1380>. Acesso em: 03 Maio 2012.

CGEE, **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009.

CHEN, D., GUO, Y., HUANG, R., LU, Q., HUANG, J. Pretreatment by ultra-high pressure explosion with homogenizer facilitates cellulase digestion of sugarcane bagasses. **Bioresource Technology**, v. 101 (14), pp. 5592-5600, 2010.

CHENG, K.-K., ZHANG, J.-A., PING, W.-X., GE, J.-P., ZHOU, Y.-J., LING, H.-Z., XU, J.-M. Sugarcane bagasse mild alkaline/oxidative pretreatment for ethanol production by alkaline recycle process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 151 (1), pp. 43-50, 2008.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar**. Primeiro levantamento. Abril de 2012. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_04_10_09_19_04_boletim_de_cana.pdf>. Acesso em: 03 Maio 2012.

CORTEZ, L. A. B.(Org.); LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.733p.

DA SILVA, A.S., INOUE, H., ENDO, T., YANO, S., BON, E.P.S. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. **Bioresource Technology**, v. 101 (19), pp. 7402-7409, 2010.

DAMASO, M.C.T., DE CASTRO, A.M., CASTRO, R.M., ANDRADE, C.M.M.C., PEREIRA JR., N. Application of xylanase from *Thermomyces lanuginosus* IOC-4145 for enzymatic hydrolysis of corncob and sugarcane bagasse. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 115 (1-3), pp. 1003-1012, 2004.

DE CASTRO, A.M., DE ALBUQUERQUE DE CARVALHO, M.L., LEITE, S.G.F., PEREIRA JR.,N. Cellulases from *Penicillium funiculosum*: Production, properties and application to cellulose hydrolysis. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 37 (2), pp. 151-158, 2010.

DRIEMEIER, C., OLIVEIRA, M.M., MENDES, F.M., GÓMEZ, E.O. Characterization of sugarcane bagasse powders. **Powder Technology**. v.214, pp. 111-116, 2011.

FOUST, A.S. et al. **Princípios de operações unitárias**. Tradução por Horácio Macedo. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 670 p.

GELDART, D. **Gas fluidization technology**. John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 1986. 285 p.

GOLDSTEIN, I.S. **Organic Chemicals from Biomass**. Boca Raton, Florida: CRC Press. 1981. 310 p.

HENDRIKS, A.T.W.M., ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.100, pp.10-18, 2009.

HERNANDEZ-SALAS, J.M., VILLA-RAMIREZ, M.S., VELOZ-RENDON, J.S., RIVERA-HERNANDEZ, K.N., GONZALEZ-CESAR, R.A., PLASCENCIA-ESPINOSA, M.A., TREJO-ESTRADA, S.R. Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. **Bioresource Technology**, v. 100 (3), pp. 1238-1245, 2009.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/default.asp?t=5&z=t&o=11&u1=1&u2=1&u3=1&u4=1&u5=1&u6=1>>. Acesso em : 03 Maio 2012.

IPCC. **Climate change 2007: synthesis report**. Espanha, Valencia, Novembro 2007.52p. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf>. Acesso em: 10 Maio 2012.

KAEWINTAJUK, K., CHON, G.H., LEE, J.-S., KONGKIATTIKAJORN, J., RATANAKHANOKCHAI, K., KYU, K.L., LEE, J.H., ROH, M.S., CHOI, Y.Y., PARK, H., LEE, Y.S. Hydrolysis of agricultural residues and kraft pulps by xylanolytic enzymes from alkaliphilic *Bacillus* sp. strain BK. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 16 (8), pp. 1255-1261, 2006.

KNILL, C.J.; KENNEDY, J.F. Cellulosic Biomass-Derived Products. In: DUMITRIU, S.(ed.). **Polysaccharides – Structural diversity and functional versatility**. New York, NY: Marcel Dekker, 2. ed., 2005. p. 937 – 956.

KUNIL, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. Butterworth-Heinemann, USA, 2nd ed., 1991, 491p.

KUO, C.-H., LEE, C.-K. Enhanced enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse by N-methylmorpholine-N-oxide pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 100 (2), pp. 866-871, 2009.

LEAL, M.R.L.V. Evolução Tecnológica do Processamento da Cana-de-Açúcar para Etanol e Energia Elétrica. In: CORTEZ, L. A. B.(Org.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. Campinas, SP: Editora Blucher, 2010. p.561 – 576.

LEE, Y.-J., CHUNG, C.-H., DAY, D.F. Sugarcane bagasse oxidation using a combination of hypochlorite and peroxide. **Bioresource Technology**, v. 100 (2), pp. 935-941, 2009.

LEITE, R.C.C.; LEAL, M.R.L.V.; CORTEZ, L.A.B.; GRIFFIN, W.M.; SCANDIFFIO, M.I.G. Can Brazil replace 5% of the 2025 gasoline world demand with ethanol?.**Energy**, v.34, pp. 655-661, 2009.

MACEDO, I.C. (Org.). **A Energia da Cana-de-Açúcar - Doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade**. São Paulo, SP: UNICA – União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo, 2005. 237p.

MARCOVITCH, J. (Coord. Geral). **Economia da Mudança do Clima no Brasil: Custos e Oportunidades**. São Paulo, SP: IBEP Gráfica, 2010. 82p.

MARTIN, C., ALRIKSSON, B., SJODE, A., NILVEBRANT, N.-O., JONSSON, L.J. Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 137-140 (1-12), pp. 339-352, 2007 (a).

MARTIN, C., GALBE, M., NILVEBRANT, N.-O., JONSSON, L.J. Comparison of the fermentability of enzymatic hydrolyzates of sugarcane bagasse pretreated by steam explosion using different impregnating agents. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 98-100, pp. 699-716, 2002 (a).

MARTIN, C., GALBE, M., WAHLBOM, C.F., HAHN-HAGERDAL, B., JONSSON, L.J. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilising *Saccharomyces cerevisiae*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31 (3), pp. 274-282, 2002 (b).

MARTIN, C., KLINKE, H.B., THOMSEN, A.B. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40 (3), pp. 426-432, 2007 (b).

MARTIN, C., MARCET, M., THOMSEN, A.B. Comparison between wet oxidation and steam explosion as pretreatment methods for enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **BioResources**, vol. 3(3), pp. 670-683, 2008.

MAYMAN, M., OBIAGA, T.I. The modular structure of lignin. **Canadian Journal of Chemistry**, vol. 52(11), pp. 2102-2110, 1974.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Agência de Informação Embrapa – Cana-de-Açúcar. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/Abertura.html>>. Acesso em: 02 Agosto 2011.

NEBRA, S.A. **Secagem pneumática de bagaço de cana**. 1985.121f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 1985.

OLSSON, L.; JORGENSEN, H.; KROGH, K.B.R.; ROCA, C. Bioethanol production from Lignocellulosic Material. In: DUMITRIU, S.(ed.). **Polysaccharides – Structural diversity and functional versatility**. New York, NY: Marcel Dekker, 2. ed., 2005. p. 957 – 993.

PRIOR, B.A., DAY, D.F. Hydrolysis of ammonia-pretreated sugar cane bagasse with cellulase, β -glucosidase, and hemicellulase preparations. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 146 (1-3), pp. 151-164, 2008.

RABELO, S.C., FILHO, R.M., COSTA, A.C. Lime pretreatment of sugarcane bagasse for bioethanol production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 153 (1-3), pp. 139-150, 2009.

RIVERA, E.C., RABELO, S.C., DOS REIS GARCIA, D., MACIEL FILHO, R., DA COSTA, A.C. Enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse for bioethanol production: Determining optimal enzyme loading using neural networks. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85 (7), pp. 983-992, 2010.

RIVERS, D.B., EMERT, G.H., Factors affecting the enzymatic hydrolysis of bagasse and rice straw. *Biological Wastes*. v. 26, pp. 85-95, 1988.

ROSILLO-CALLE, F. Alimentos versus combustíveis: Podemos evitar o conflito?. In: CORTEZ, L. A. B.(Org.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. Campinas, SP: Editora Blucher, 2010. p.101 – 114.

SÁNCHEZ, O.J.; CARDONA, C.A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5270-5295, 2008.

SANJUÁN, R., ANZALDO, J., VARGAS, J., TURRADO, J.,PATT, R. Morphological and chemical composition of pitch and fiber from Mexican sugarcane bagasse. **European Journal of Wood and Wood Products**, v.59, p.447-450, 2001.

SILVA, M.A., MAUGERI FILHO, F., COSTA, F.A.A. **Processo de produção de etanol a partir de hidrólise enzimática de biomassa, processo de separação da matéria-prima de hidrólise e uso de células de parênquima para obtenção de etanol , 07/2010**. Patente de Invenção (PI 1004486-8). Data Pedido ou Depósito: 14/07/2010. BRASIL.

SINGH, V., TING, K.C., DIEN, B.S., VIDAL Jr., B.C., Influence of Feedstock Particle Size on Lignocellulose Conversion—A Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v.164, pp. 1405-1421, 2011.

SIQUEIRA, G., MILAGRES, A.M.F., CARVALHO, W., KOCH, G., FERRAZ, A. Topochemical distribution of lignin and hydroxycinnamic acids in sugar-cane cell walls and its correlation with the enzymatic hydrolysis of polysaccharides. **Biotechnology for Biofuels**. v.4, 2011.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Laboratory of Analytical Procedure (LAP). NREL/TP-510-42618. NREL (National Renewable Energy Laboratory), 2008.

SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. Determination of extratives in biomass. Laboratory of Analytical Procedure (LAP). NREL/TP-510-42619. NREL (National Renewable Energy Laboratory), 2008.

SOCOL, C.R., et al. Bioethanol from lignocelluloses: Status and pespectives in Brazil. **Bioresource Tecnhnology**, v. 101, n. 13, p. 4820-4825, 2010.

SUN, J.X.; SUN, X.F.; ZHAO, H.; SUN, R.C. **Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse**, Polymer Degradation and Stability, 84: 331-339, 2004.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic material for ethanol production: a review. **Bioresource Tecnhnology**, v. 83, p. 1-11, 2002.

TEWARI, H.K., MARWAHA, S.S., KENNEDY, J.F., SINGH, L. Evaluation of acids and cellulase enzyme for the effective hydrolysis of agricultural lignocellulosic residues. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 41 (4), pp. 261-275, 1988.

TRIANA, O.; LEONARD, M.; SAAVEDRA, F.; FERNÁNDEZ, N.; GÁLVEZ, G.; PEÑA, E. **Atlas del Bagazo de la Caña de Azucar**, Cuba-9/GEPLACEA/PNUD/ICIDCA, México, 1990.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY GENOMIC SCIENCE. **Cellulose Structure and Hydrolysis Challenges**. Disponível em: <<http://genomicscience.energy.gov>> Acesso em: 10 Maio 2012.

WYMAN, C.E., DECKER, S.R., HIMMEL, M.E., BRADY, J.W., SKOPEC, C.E., VIKARI, L. Hydrolysis of Cellulose and Hemicellulose. In: DUMITRIU, S.(ed.). **Polysaccharides – Structural diversity and functional versatility**. New York, NY: Marcel Dekker, 2. ed., 2005. p. 995 – 1033.

ZENG, M., XIMENES, E., LADISCH, M.R., MOSIER, N.S., VERMERRIS, W., HUANG, C., SHERMAN, D.M. Tissue-Specific Biomass Recalcitrance in Corn Stover Pretreated With Liquid Hot-Water: Enzymatic Hydrolysis (Part 1). **Biotechnology and Bioengineering**. v.109, pp. 390-397, 2012.

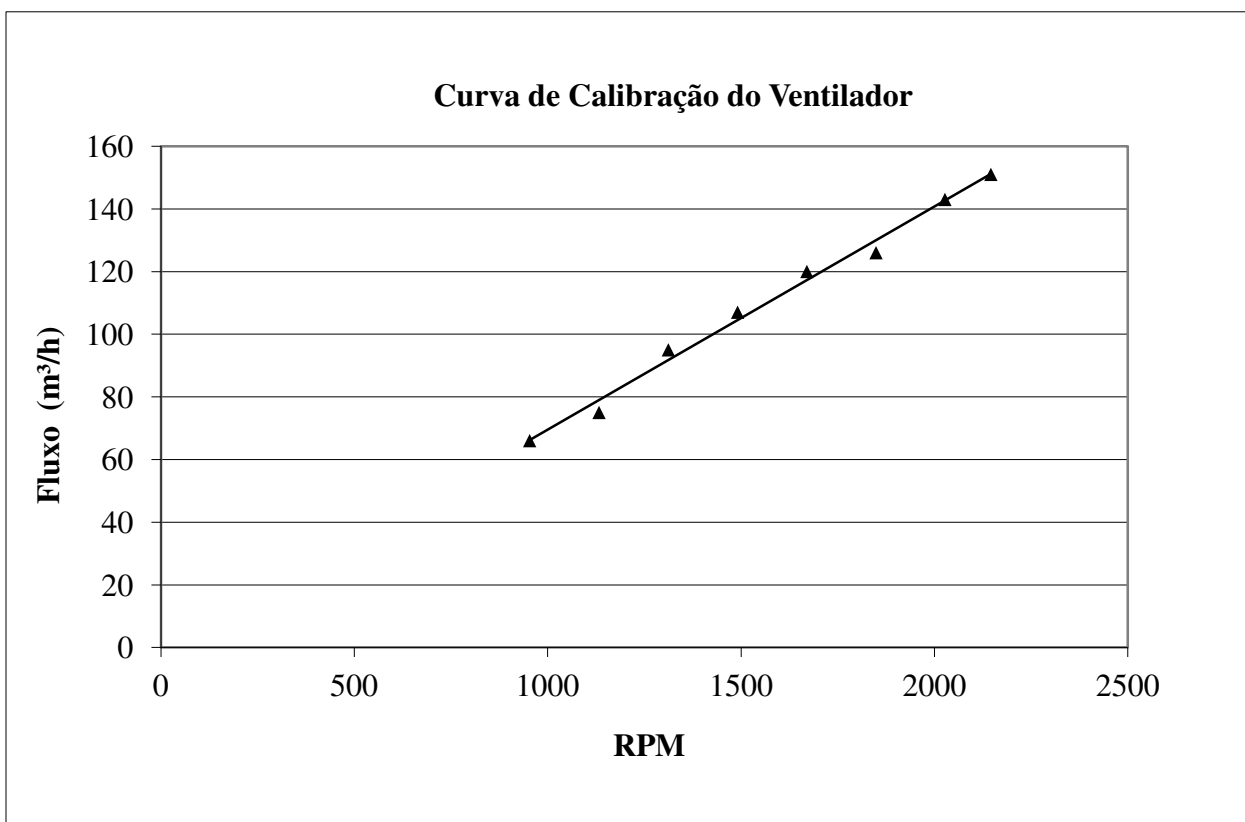
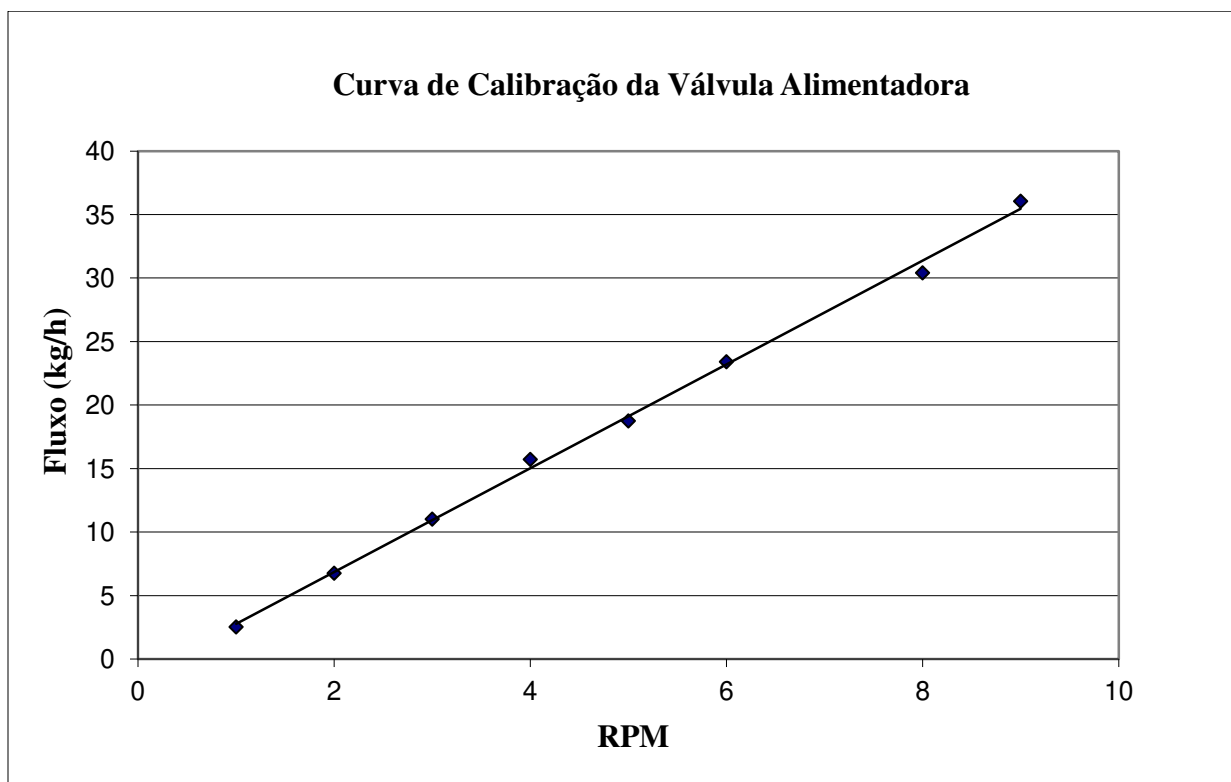
ZHAO, X., PENG, F., CHENG, K., LIU, D. Enhancement of the enzymatic digestibility of sugarcane bagasse by alkali-peracetic acid pretreatment. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 44 (1), pp. 17-23, 2009.

ZHAO, X.-B., WANG, L., LIU, D.-H. Effect of several factors on peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82 (12), pp. 1115-1121, 2007.

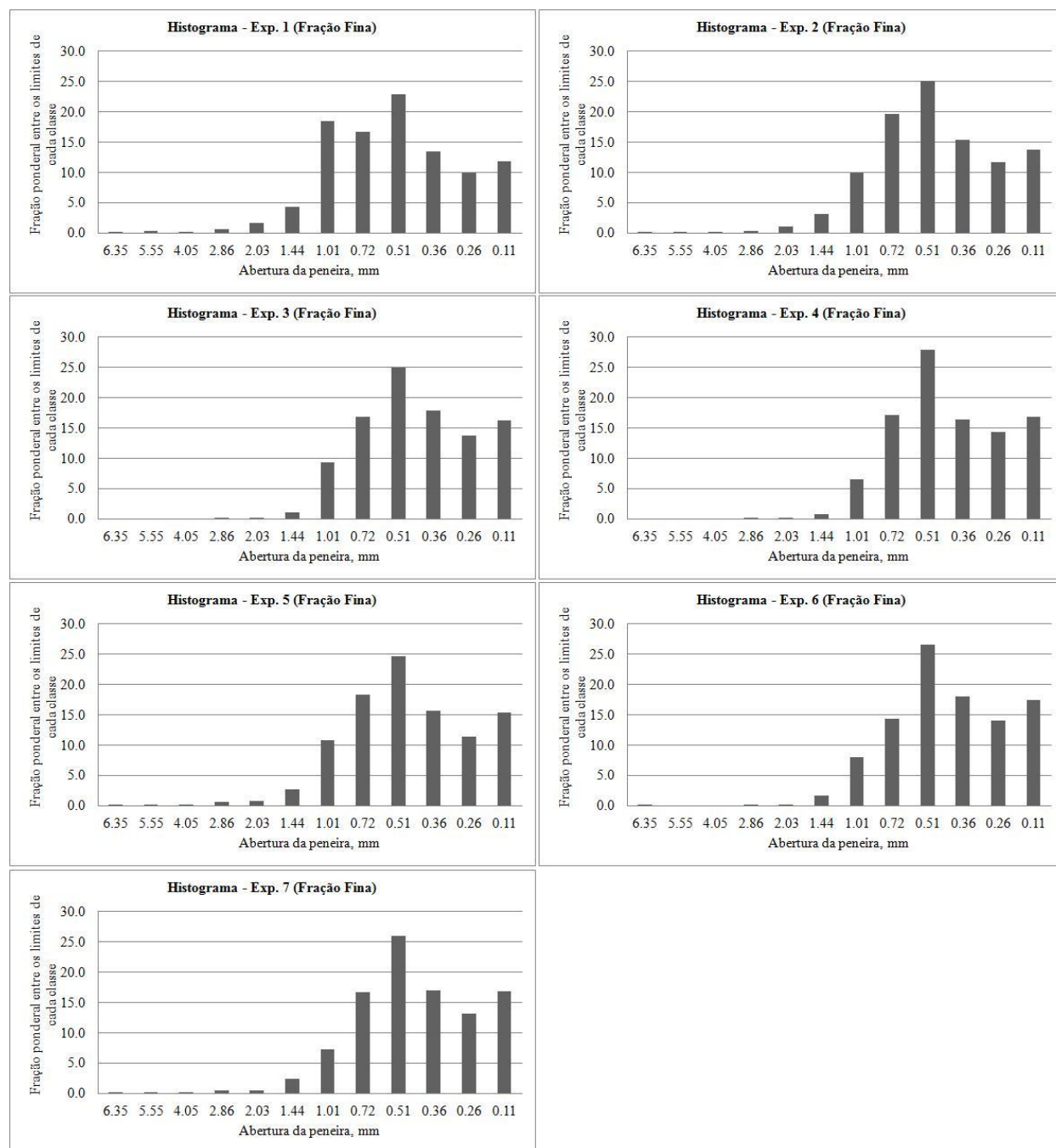
ZHAO, X.-B., WANG, L., LIU, D.-H. Peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: A continued work. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83 (6), pp. 950-956, 2008.

ZHENG, C., LEI, Y., YU, Q., LUI, X., HUAN, K. Enzymatic hydrolysis of waste sugarcane bagasse in water media. **Environmental Technology**, v. 23 (9), pp. 1009-1016, 2002.

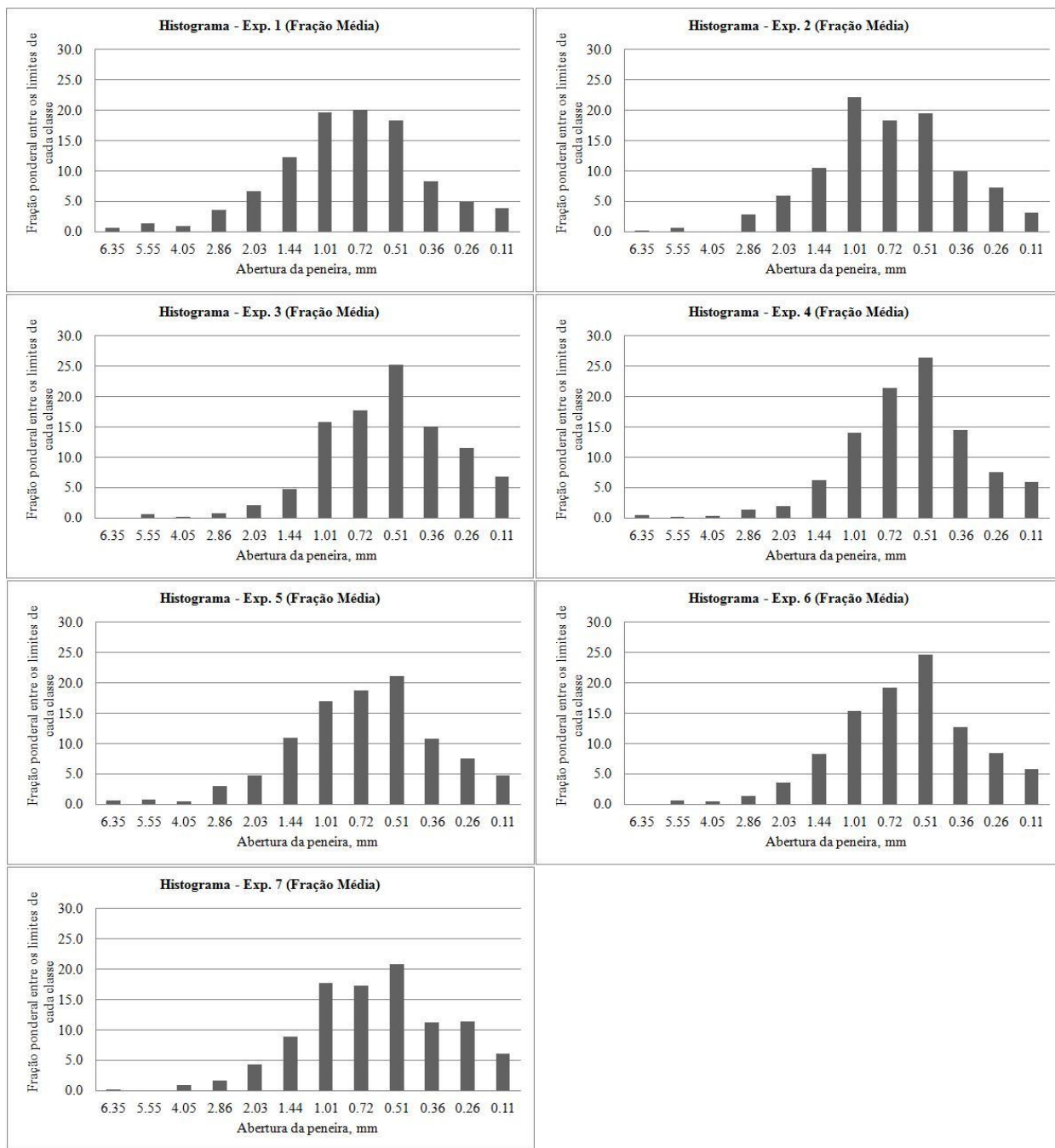
APÊNDICE A



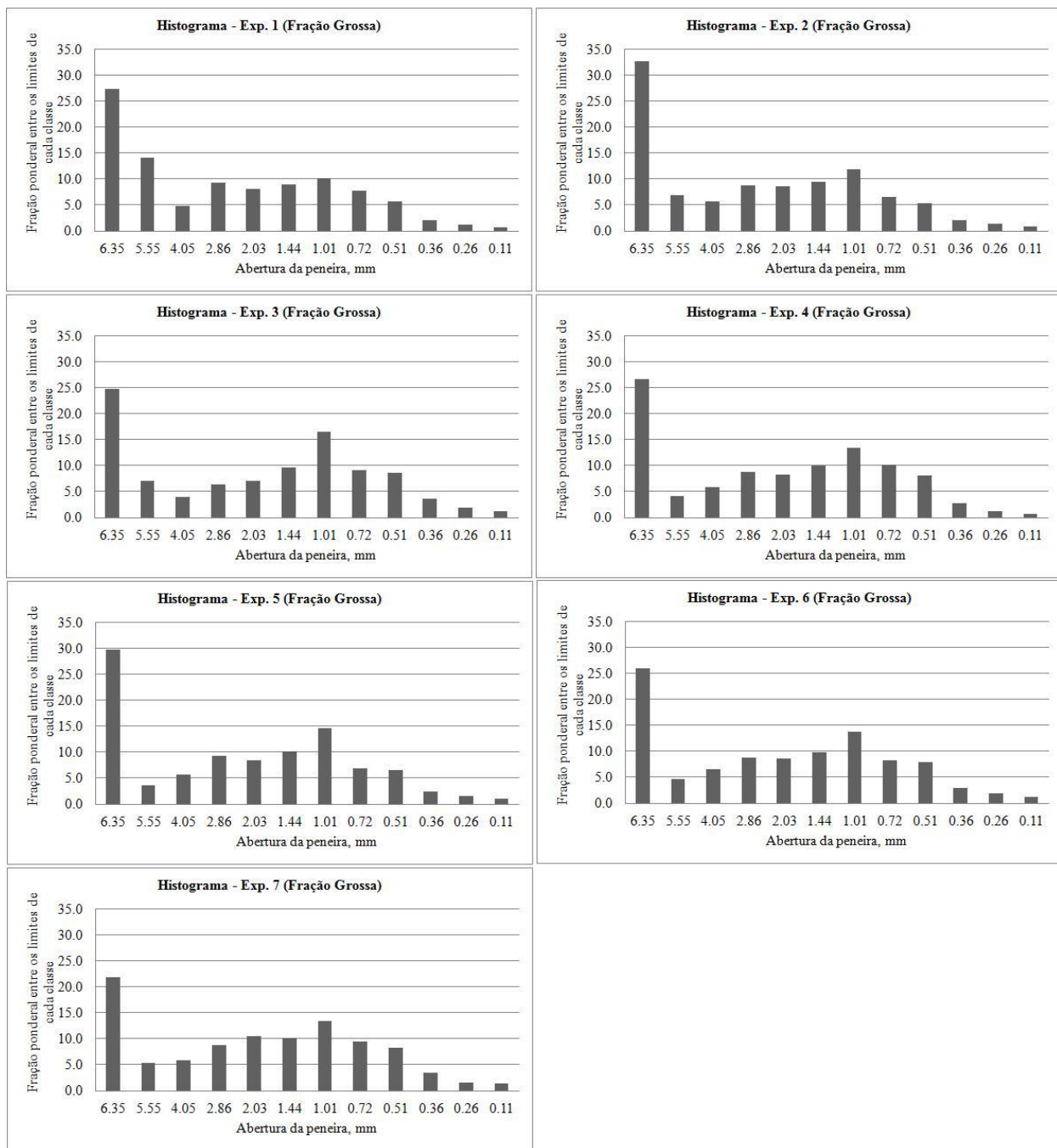
APÊNDICE B



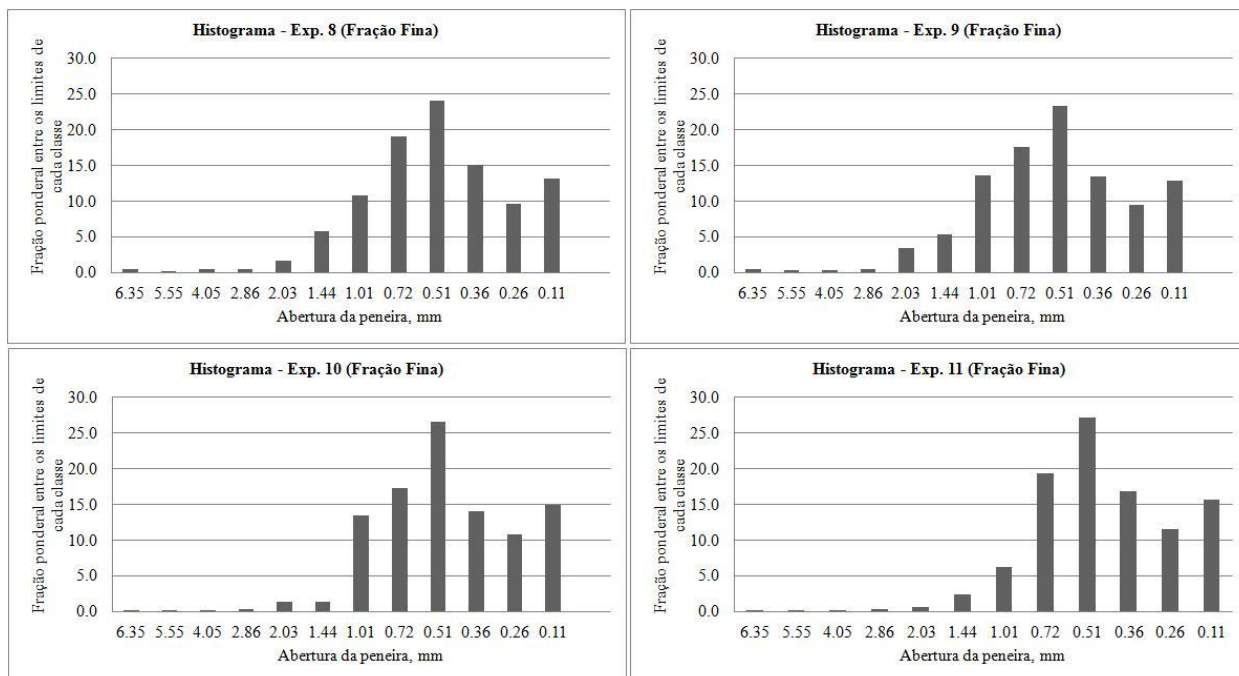
Histogramas das frações finas de bagaço de cana obtidas no classificador pneumático (primeira matriz experimental).



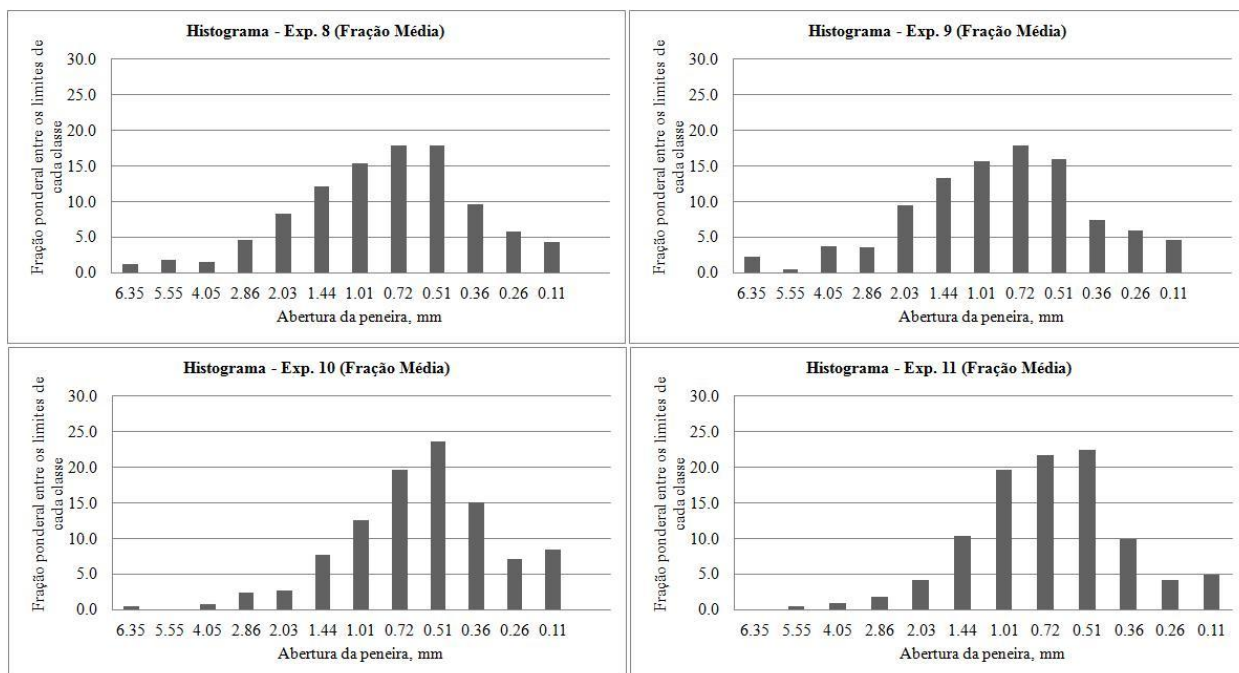
Histogramas das frações médias de bagaço de cana obtidas no classificador pneumático (primeira matriz experimental).



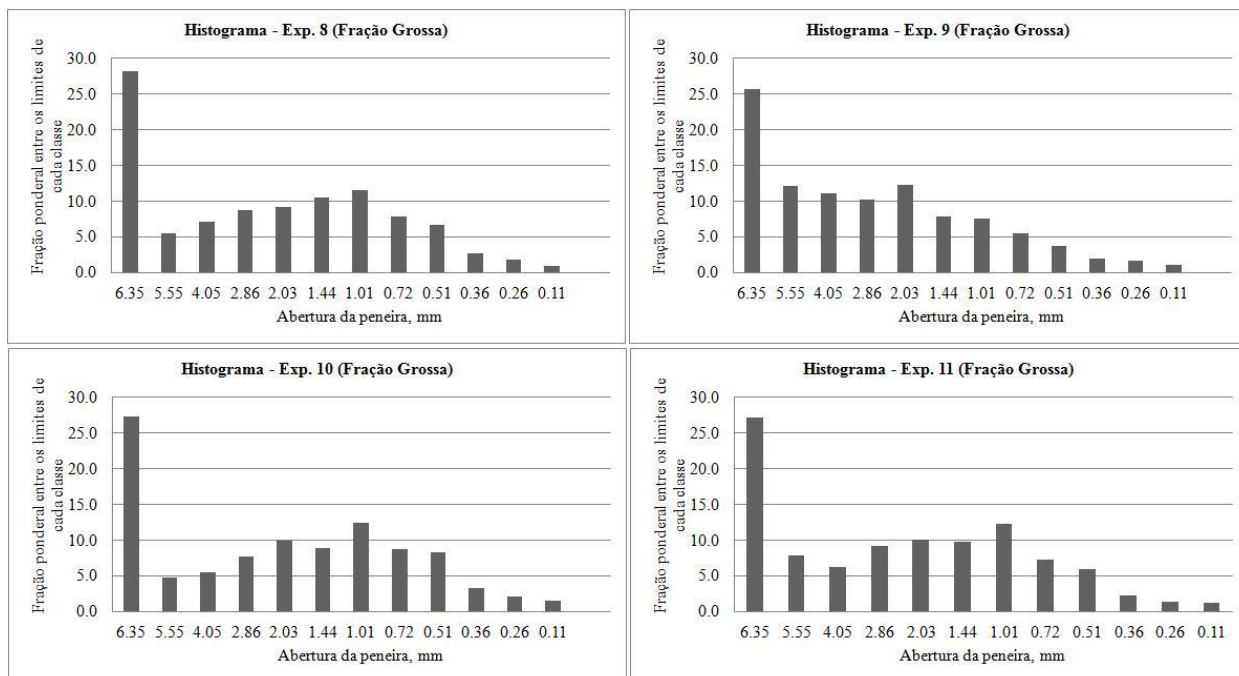
Histogramas das frações grossas de bagaço de cana obtidas no classificador pneumático (primeira matriz experimental).



Histograma das frações finas de bagaço de cana obtidas no classificador pneumático (segunda matriz experimental).



Histograma das frações médias de bagaço de cana obtidas no classificador pneumático (segunda matriz experimental).



Histograma das frações grossas de bagaço de cana obtidas no classificador pneumático (segunda matriz experimental).