

ÁREA TEMÁTICA: Área 3 - Reciclagem

PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR VISANDO A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Cybelle Crystinne do Prado Marinho¹ (cybelleprado@hotmail.com), Lucas Vinicius B. Pereira¹ (lucasvbp01@gmail.com), Solange Maria de Vasconcelos¹ (solange.vasconcelos@gmail.com), Laís Campos Teixeira de Carvalho Gonçalves¹ (laisctcg@gmail.com)

¹ Universidade Federal da Paraíba

RESUMO

Uma alternativa para substituição de fontes não renováveis na geração de energia é a utilização de resíduos agroindustriais, como a palha de cana-de-açúcar. Os açúcares fermentescíveis liberados desta biomassa podem ser convertidos em etanol de segunda geração (2G), após cerca de 4 etapas: pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação e destilação, sendo o pré-tratamento uma das etapas mais cruciais. Desta forma, o objetivo do trabalho foi realizar a otimização do pré-tratamento ácido da palha de cana-de-açúcar visando a produção de etanol de segunda geração. Para tanto, foi realizado um planejamento experimental linear 2^3 , com 3 pontos centrais e 8 combinações únicas, totalizando 11 ensaios. Os fatores analisados foram: concentração de H_2SO_4 (1 M, 2 M e 3 M), temperatura (60, 80 e 100 °C) e tempo (20, 40 e 60 min). O ensaio 8 (H_2SO_4 3 M, 100 °C e 60 min) foi o que proporcionou uma maior liberação de açúcares redutores (15,9 g/L) e um menor rendimento mássico (69,71 %). Para avaliar as variações na estrutura química dos componentes da palha de cana-de-açúcar foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR). Foram observadas mudanças estruturais entre a palha de cana-de-açúcar in natura e pré-tratada, demonstrando a eficiência do pré-tratamento. Desta forma, o pré-tratamento com H_2SO_4 diluído demonstrou ser vantajoso e uma forma de baixo custo para aumentar a solubilização dos componentes macromoleculares da biomassa e permitir uma hidrólise enzimática eficiente, visando a produção de etanol 2G.

Palavras-chave: Palha de cana-de-açúcar; Pré-tratamento ácido; Etanol 2G.

ACID PRETREATMENT OF THE SUGARCANE STRAW AIMING THE PRODUCTION OF SECOND GENERATION ETHANOL

ABSTRACT

An alternative for the substitution of non-renewable sources in energy generation is the use of agro-industrial wastes, such as a sugar cane straw. The fermentable sugars released from this biomass can be converted into second generation ethanol (2G), after 4 steps: pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation and distillation, with pretreatment being one of the most crucial phases. In this way, the work was carried out with the optimization of sugarcane straw pretreatment for a second generation ethanol production. For that, a 2^3 linear experimental design was performed, with 3 central points and 8 unique combinations, totaling 11 test. The factors used were: concentration of H_2SO_4 (1, 2 and 3 M), temperature (60, 80 and 100 °C) and time (20, 40 and 60 min). Test 8 (H_2SO_4 3 M, 100 °C and 60 min) produced a higher release of reducing sugars (15.9 g / L) and a lower mass yield (69.71 %). In order to evaluate the variations in the chemical structure of the components of the sugarcane straw, IR spectroscopy was performed by Fourier transforms (FTIR). Changes were observed between sugarcane straw in nature and pretreated demonstrating the efficiency of pretreatment. Thus, pretreatment with dilute H_2SO_4 proved to be advantageous and a low cost way to increase the solubilization of the macromolecular components of the biomass and to allow efficient enzymatic hydrolysis, aiming at the production of 2G ethanol.

Keywords: Sugarcane straw; Acid pretreatment; 2G Ethanol.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, cerca de 87 % da energia produzida no mundo é proveniente de fontes não renováveis, o que desencadeia grandes emissões de CO₂ para atmosfera. Reduzir a emissão de CO₂ e outros gases de efeito estufa (GEE) é fundamental para minimizar os impactos causados pelo clima do planeta. No desafio de atender às crescentes demandas de energia e reduzir as emissões de GEE, a bioenergia se torna uma grande promessa para o futuro próximo (ROGELJ et al, 2016; POP et al., 2014)

Visando a implementação da sustentabilidade por meio do uso de recursos renováveis, como os resíduos agroindustriais, estudos significativos têm sido feitos para permitir a redução do consumo de combustíveis fósseis na geração de energia. A produção de etanol e subprodutos, a partir de matérias-primas alternativas, tem sido considerada uma maneira potencial de resolver problemas de crise energética e de poluição ambiental nos próximos anos, quando se espera que os custos de conversão sejam mais baixos e que os rendimentos mais altos (LIU et al., 2015).

No Brasil, a cana-de-açúcar é o principal resíduo agroindustrial lignocelulósico utilizado para produção de bioenergia. No ano de 2016, 9 milhões de hectares foram plantados e 657,1 milhões de toneladas foram produzidas. Metade dessa matéria-prima foi utilizada para a produção de açúcar e a outra metade para a produção de etanol, culminando na produção de 27,81 bilhões de litros. Apesar dessa produção, projeções do governo brasileiro indicam que, para atender às demandas do mercado, a produção de etanol deve aumentar em 16 bilhões de litros até 2026 (BRASIL, 2017). Desta forma, uma alternativa para aumentar a produção de etanol seria com o uso da palha de cana-de-açúcar na geração de etanol de segunda geração (2G) (GRAHAM-ROWE, 2011).

Em termos energéticos, a palha representa 1/3 da energia potencial da cana-de-açúcar, com capacidade para produzir 283 L de etanol por tonelada de massa seca (SANTOS et al., 2012). A quantidade de palha produzida varia de 4 a 32 toneladas/hectare (LEAL et al., 2013), dependendo de vários fatores, como o cultivo e a idade da cultura (LANDELL et al., 2013). Dessa forma, o uso dessa matéria-prima pode aumentar significativamente a produção de etanol, reduzir as emissões de GEE e a necessidade de novas áreas de cultivo, além de aumentar o lucro por unidade de área. A biomassa lignocelulósica é constituída por lignina (10-25%), celulose (35-50%) e hemicelulose (20-35 %), extrativos e minerais. Para sua conversão em açúcares fermentáveis para a produção de etanol celulósico, a biomassa precisa passar por, basicamente, 4 etapas: pré-tratamento, para reduzir a estrutura cristalina da celulose e remoção da lignina; hidrólise enzimática, para hidrolisar os polissacarídeos em açúcares fermentescíveis; fermentação, para converter os açúcares em etanol; e destilação. Desta forma, antes da hidrólise enzimática, etapa muito lenta e de difícil rendimento em açúcar, caso a biomassa não seja efetivamente pré-tratada, faz-se necessário o desenvolvimento de pré-tratamentos eficazes, uma vez que esta etapa, muitas vezes, é a mais crucial na geração de etanol de segunda geração, por ter um forte impacto em todas as outras do processo (SANTOS et al., 2014).

Apesar de existir uma grande variedade de métodos de pré-tratamento do material lignocelulósico, a escolha deste deve contemplar à minimização da degradação dos carboidratos e redução na produção de inibidores e produtos tóxicos aos micro-organismos fermentativos (REZENDE et al., 2011).

Dentre os pré-tratamentos existentes, destacam-se os físicos, os biológicos e os químicos, que podem estar associados entre si. Os pré-tratamentos físicos podem estar relacionados à redução do tamanho das partículas, por meio da moagem e da peneiração, aumentando a área superficial do material (OGEDA;PETRI, 2010). Os pré-tratamentos químicos podem ser feitos com ácidos concentrados ou diluídos. Os pré-tratamentos catalisados por ácidos tem sido considerados efetivos e economicamente viáveis (REZENDE et al., 2011). Estes ácidos podem ser utilizados na forma concentrada ou diluída, mas a utilização dos primeiros tem sido evitada devido à formação de compostos inibidores. Por este motivo, o uso de ácidos diluídos é o método mais favorável de pré-tratamento para a utilização industrial e tem sido usado em uma série de resíduos lignocelulósicos (ALVIRA et al., 2010).

2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo foi otimizar o pré-tratamento ácido da palha de cana-de-açúcar visando a produção de etanol de segunda geração.

3. METODOLOGIA

3.1 Obtenção e preparação da palha

As amostras da palha da cana-de-açúcar foram cedidas pela Usina Japungu Agroindustrial S.A., localizada no município de Santa Rita – PB, e encaminhadas ao Laboratório de Tecnologia Sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba em sacos plásticos de 15 L. Inicialmente foi realizada a lavagem da palha em água corrente com o auxílio de uma peneira para remoção da areia remanescente. Em seguida, a palha foi colocada sobre uma lona para secagem ao ar livre, sob o sol. Após a secagem, a palha passou por um processo de moagem no moinho de facas (SOLAB/SL-31), em seguida, foi peneirada em peneira de 12 mesh para uniformização da sua granulometria.

3.2 Planejamento experimental

A palha de cana-de-açúcar seguiu para a etapa de pré-tratamento com ácido sulfúrico (H_2SO_4). O planejamento utilizado foi o planejamento experimental linear 2^3 , com 3 (três) pontos centrais e 8 (oito) combinações únicas, totalizando 11 (onze) ensaios, seguindo a Metodologia de Superfície de Resposta do software Statistica (Statsoft 7.0, EUA). Os fatores independentes foram: concentração de H_2SO_4 (0,1M; 0,2M; 0,3M), temperatura (60°C; 80°C; 100°C) e tempo (20min; 40min; 60min). A concentração de açúcares redutores (AR) e o rendimento mássico (R) foram as variáveis dependentes ou respostas. As Tabelas 1 e 2 apresentam os fatores e níveis codificados e a matriz do planejamento experimental, respectivamente.

Tabela 1. Conjunto de fatores utilizados na otimização do pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar com H_2SO_4

Fatores	Níveis experimentais		
	-1	0	+1
Concentração de H_2SO_4 (M)	0,1	0,2	0,3
Tempo (min)	20	40	60
Temperatura (°C)	60	80	100

Fonte: Autor, 2019.

3.3 Pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar

Para análise de cada uma das amostras dos 11 ensaios (Tabela 2), foram adicionadas 40g da palha moída in natura e 400 mL de ácido sulfúrico na concentração específica, dentro de um béquer de 1L, seguido por homogeneização com bastão de vidro. Cada béquer foi vedado com papel filme. Em seguida, ele foi colocado em banho termostático nas temperaturas e tempos determinados para cada ensaio. Logo após o tempo de reação, a mistura foi filtrada em tecido de algodão para separação da palha (fração sólida) e do licor (fração líquida). O licor foi armazenado a aproximadamente 8 °C para posterior análise de açúcar redutores. A fração sólida foi submetida a três lavagens com 200 mL de água destilada cada, para promover retirada do excesso de H_2SO_4 e a neutralização do pH. Em seguida, ela foi encaminhada para secagem em estufa a 50 °C, por 24h. As amostras de palha foram armazenadas em sacos plásticos transparentes, em temperatura ambiente, para as análises posteriores. Os açúcares redutores foram quantificados de acordo com Miller (1959).

3.4 Rendimento da fração sólida da palha de cana-de-açúcar

O rendimento mássico ou da fração sólida, obtida após o pré-tratamento, foi determinada por gravimetria (NASCIMENTO, V.M., 2011). Para tanto, realizou-se a pesagem da palha antes e após o pré-tratamento ácido de acordo com a Equação 1:

$$R = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

R = rendimento mássico (%)

M_f = massa final de bagaço (base seca), após pré-tratamento (g);

M_i = massa inicial de bagaço (base seca), antes do pré-tratamento (g).

3.5 Espectroscopia na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR)

Para avaliar as variações na estrutura química (grupos funcionais) dos componentes da palha de cana-de-açúcar após o processo de pré-tratamento, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho da palha in natura e pré-tratada com H_2SO_4 . Os espectros de absorção da região do infravermelho foram obtidos em Espectrofotômetro (Shimadzu, IR – Prestige), por transformadas de Fourier (FTIR) utilizando um pó de KBr para formar as pastilhas com o auxílio de uma prensa hidráulica, com ângulo de varredura de 4000- 400 cm^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Planejamento experimental e otimização do pré-tratamento ácido

Como exposto na Tabela 2, após a realização do planejamento experimental, observou-se que a maior liberação de açúcares redutores, 15,90 g/L, foi obtida nas seguintes condições: 0,3 M de H_2SO_4 , 60 min e 100 °C (ensaio 8). Este mesmo ensaio também proporcionou uma maior solubilização dos componentes da biomassa, levando a uma perda de aproximadamente 30 % da massa inicial, e um rendimento final da fração sólida de cerca de 70 % (Tabela 2).

Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central

Ensaio	[H_2SO_4] (M)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	AR*(g/L)
1	0,1 (-1)	20 (-1)	60 (-1)	3,16
2	0,3 (+1)	20 (-1)	60 (-1)	2,90
3	0,1 (-1)	60 (+1)	60 (-1)	2,94
4	0,3 (+1)	60 (+1)	60 (-1)	3,33
5	0,1 (-1)	20 (-1)	100 (+1)	4,49
6	0,3 (+1)	20 (-1)	100 (+1)	7,04
7	0,1 (-1)	60 (+1)	100 (+1)	13,44
8	0,3 (+1)	60 (+1)	100 (+1)	15,90
9	0,2 (0)	40 (0)	80 (0)	4,64
10	0,2 (0)	40 (0)	80 (0)	4,82
11	0,2 (0)	40 (0)	80 (0)	4,99

* AR = açúcares redutores

Fonte: Autor, 2019.

Um estudo sobre o pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar com H_2SO_4 , realizado por Gomes (2018), apresentou uma maior liberação de AR (8,36 g/L) quando o pré-tratamento foi realizado nas seguintes condições: H_2SO_4 2,9 % por 35 min em autoclave (121 °C, 1 atm). Lorencini (2013), ao realizar a otimização do pré-tratamento ácido do bagaço de cana-de-açúcar com HCl, nas seguintes condições: 90 °C; 360 min; 6,0 % de HCl, obteve o máximo de AR de 13,88 g/L.

Pré-tratamentos ácidos tendem a aumentar a remoção de hemiceluloses. Seus açúcares liberados em solução podem se encontrar na forma de oligômeros ou monômeros, com razões que variam de acordo com temperatura, tempo e concentração de ácido (TRAJANO et al., 2013).

De acordo com a Tabela 3, onde estão apresentadas as estimativas dos efeitos para os AR, podemos constatar que a temperatura e o tempo foram os fatores que mais influenciaram durante o pré-tratamento da palha, enquanto que o tempo e a concentração de H₂SO₄ foram estatisticamente significativos ao nível de 95 % de confiança.

Tabela 3. Estimativas dos efeitos para os açúcares redutores liberados no hidrolisado, após o pré-tratamento com H₂SO₄

	Efeito	Desvio padrão	p	Limite de Confiança (-95%)	Limite de Confiança (95%)
Média	6,15	0,47	0,000985*	4,64	7,66
H ₂ SO ₄ (X ₁)	0,64	0,56	0,330856	-1,12	2,41
Tempo (X ₂)	2,25	0,56	0,026971*	0,49	4,02
Temperatura (X ₃)	3,57	0,56	0,007635*	1,80	5,33
X ₁ X ₂	0,07	0,56	0,907623	-1,70	1,84
X ₁ X ₃	0,61	0,56	0,352075	-1,16	2,38
X ₂ X ₃	2,20	0,56	0,028689*	0,43	3,97
X ₁ X ₂ X ₃	-0,09	0,56	0,878249	-1,86	1,67

p: probabilidade de significância – $p < 0,05$ (estatisticamente significativo a 95% de confiança).

*Fatores significativos ($p < 0,05$).

Fonte: Autor, 2019.

O modelo codificado que representa a concentração de açúcares redutores liberados no hidrolisado é dado pela Equação 2:

$$AR (g/L) = 6,15 + 0,64X_1 + 2,25X_2 + 3,57X_3 + 0,07X_1X_2 + 0,61X_1X_3 + 2,20X_2X_3 - 0,09X_1X_2X_3 \quad (2)$$

Os dados de análise de variância (ANOVA) para os AR estão apresentados na Tabela 4. O modelo de primeira ordem obtido pelo planejamento experimental 2³ apresentou coeficiente de correlação, R², de 0,96, indicando uma correlação adequada do modelo. De acordo com Barros Neto et al. (2001), na análise de variância de um modelo uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação de regressão, enquanto o restante faz parte dos resíduos; assim, quanto maior for a fração descrita pela regressão, ou melhor, quanto mais próximo de 1 for o valor de R², melhor será o ajuste do modelo aos dados observados.

Tabela 4. Análise de variância (ANOVA) para AR liberados no hidrolisado, após o pré-tratamento com H₂SO₄

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calc}	R ² (%)
Regressão	187,51	7	26,79	10,87	96,21
Resíduo	7,39	3	2,46		
Falta de ajuste	7,33	1			
Erro puro	0,06	2			
Total	194,91	10			

$F_{0,05;7;3} = 8,89$ (Teste F = $F_{calc}/F_{tab} = 1,22$)

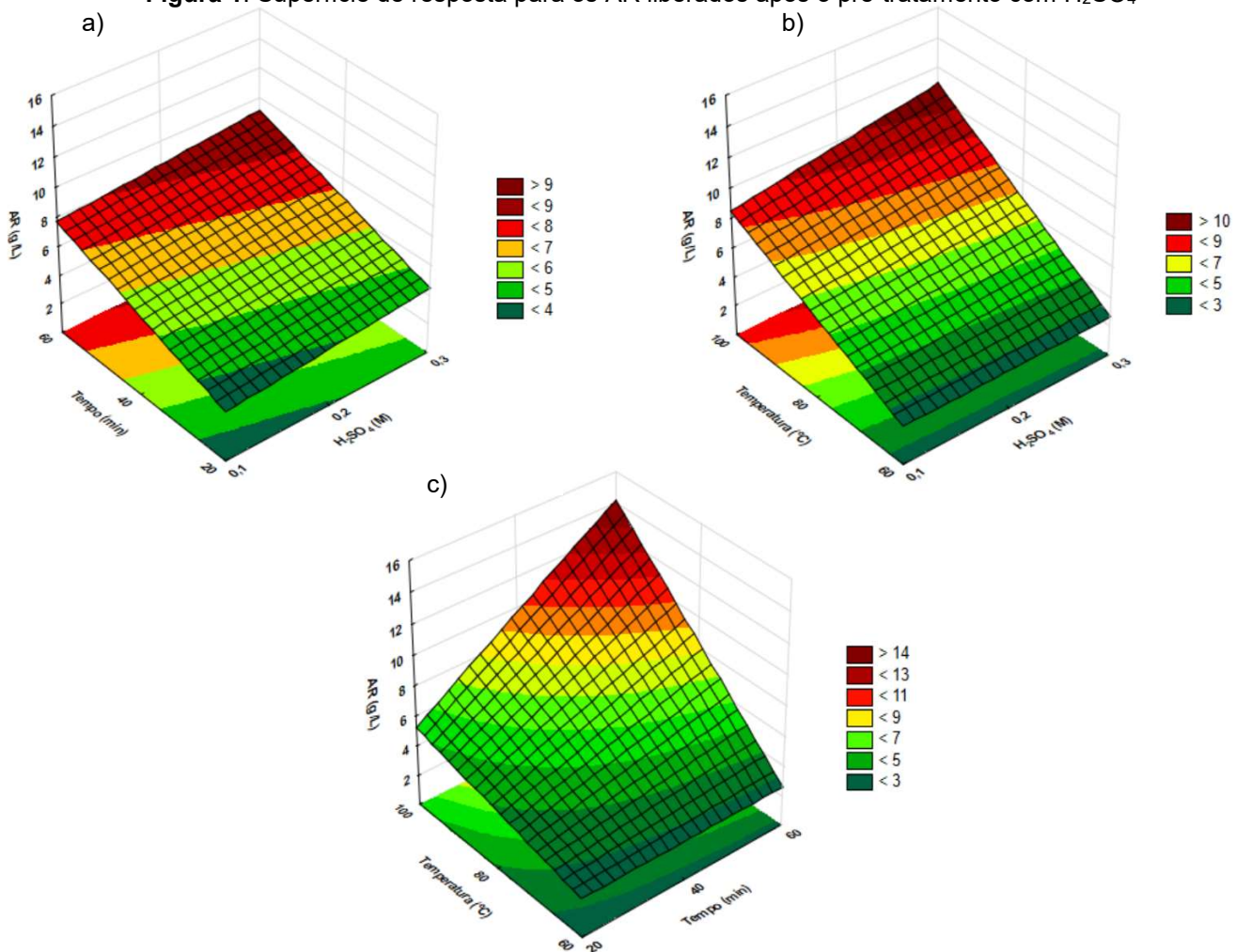
Fonte: Autor, 2019.

A análise de variância (ANOVA) mostra importantes dados do experimento como os valores de Probabilidade de Fisher (F), cujo valor indica a significância dos fatores avaliados, suas interações,

erros e a falta de ajuste do experimento. O valor de F calculado foi maior que o F tabelado, ou seja, o teste F apresentou um valor acima de 1. Dessa forma, o modelo de regressão que representa o rendimento após a etapa de pré-tratamento é significativo e preditivo (Tabela 4).

Por meio das figuras de superfície de resposta obtidas, podemos perceber que o aumento do tempo de pré-tratamento e o aumento da temperatura tendem a aumentar a liberação de açúcares redutores no hidrolisado (Figuras 1a e 1b). No geral, essa liberação apresentou uma tendência de ser maior à medida que se elevou a concentração de H_2SO_4 , embora esta variável não tenha apresentado significância estatística, nas condições operacionais aplicadas no presente estudo. Por outro, através da Figura 1c, pode-se verificar que o aumento da temperatura e do tempo, independente da concentração de ácido aplicada, levou à máxima concentração de AR liberados nas condições operacionais estudadas no presente trabalho.

Figura 1. Superfície de resposta para os AR liberados após o pré-tratamento com H_2SO_4

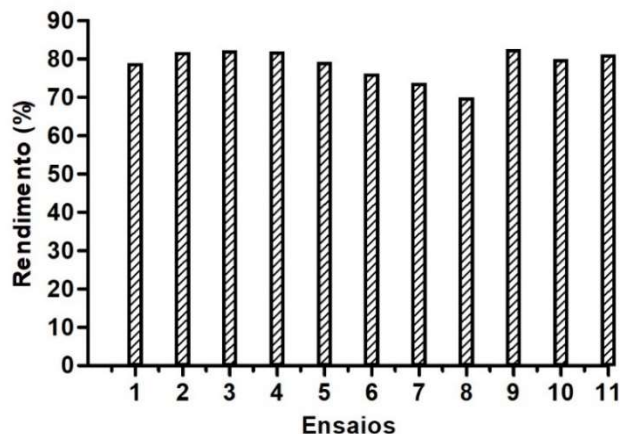


Fonte: Autor, 2019.

4.2 Rendimento da fração sólida da palha de cana-de-açúcar

Após o pré-tratamento da palha com H_2SO_4 , podemos perceber, de acordo com a Figura 2, que o ensaio 8 foi o que proporcionou uma maior solubilização dos componentes macromoleculares da biomassa, cerca de 30 %, levando a um rendimento mássico final de 69,71 %. Esse dado corrobora com aqueles apresentados no item 4.1, no qual o ensaio 8 foi o que proporcionou uma maior liberação de AR.

Figura 2 – Rendimento mássico após o pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar com H₂SO₄



Fonte: Autor, 2019.

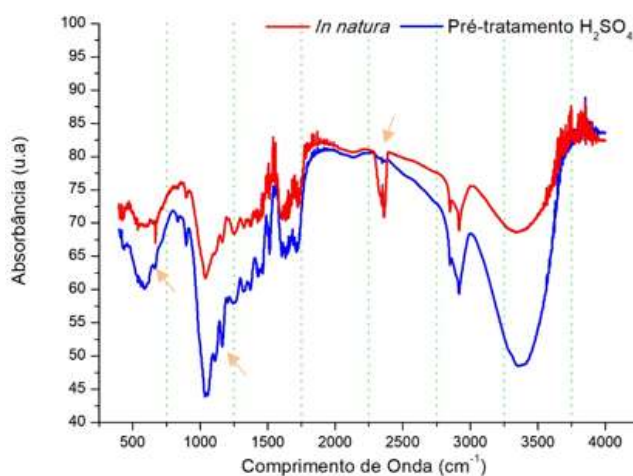
Santos (2018), ao realizar um pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar em autoclave (121°C, 1 atm) por 30 min, observou que o rendimento mássico obtido foi de 93,05 % e a liberação de AR foi de 0,15 g/L.

De acordo com Aguilar e colaboradores (2002), a hemicelulose tem estrutura ramificada e amorfa, sendo mais susceptível ao pré-tratamento ácido do que a celulose. Sendo assim, a hemicelulose pode ser completamente removida sem causar grandes danos na celulose por meio de pré-tratamentos ácidos.

4.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR)

De acordo com a Figura 3, podemos observar alterações entre os espectros da palha *in natura* e da pré-tratada com H₂SO₄ (ensaio 8). Podemos perceber que ocorreram alterações estruturais no comprimento entre 500 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹, bem como nos intervalos entre 1000 cm⁻¹ e 1250 cm⁻¹ e também 2250 cm⁻¹ e 2500 cm⁻¹. Bandas abaixo de 898 cm⁻¹ são características das deformações C-H de grupos aromáticos de lignina. As bandas em 1158 e 1044 cm⁻¹ referem-se a vibração C-O na celulose e hemicelulose (MAZIERO et al., 2012; MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Figura 3 – Espectros das amostras de palha de cana-de-açúcar *in natura* e pré-tratada com H₂SO₄



Fonte: Autor, 2019.

5. CONCLUSÃO

A otimização de diferentes fatores (concentração de H_2SO_4 , tempo e temperatura) no pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar demonstrou ser uma excelente ferramenta na obtenção das melhores condições para uma maior liberação de açúcares redutores e maior solubilização dos componentes macromoleculares da biomassa. A remoção de cerca de 30 % dos componentes macromoleculares da palha e a liberação de cerca de 15,90 g/L de açúcares indicou a eficiência do pré-tratamento. Desta forma, o pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído demonstrou ser como uma forma vantajosa e de baixo custo no aumento da solubilização dos componentes macromoleculares da biomassa, o que poderá permitir uma hidrólise enzimática mais eficiente, visando a produção de etanol 2G.

REFERÊNCIAS

AGUILAR, R., RAM_IREZ, J.A., GARROTE, G., & VAZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering*. V. 55. p. 309-318, 2002.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos-pesquisas e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: UNICAMP. 2001. 401p

BRASIL, 2017. - Plano Decenal De Expansão De Energia. Ministério Minas e Energia. p. 195-214 , 2017

GOMES, V.M. Otimização do pré-tratamento da palha da cana-de-açúcar com ácido sulfúrico e hidrólise enzimática para obtenção de açúcares fermentescíveis. Poços de Caldas: UNIFAL, 76 p., 2018. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Alfenas.

GRAHAM-ROWE, D. Agriculture: beyond food versus fuel. *Nature International Journal of Science*. 2011.

LANDELL, M., SCARPARI, M., XAVIER, M. Residual biomass potential of commercial and pre-commercial sugarcane cultivars. *Scientia Agricola*. p. 299-304, 2013.

LEAL, M.R.L. V, GALDOS, M. V., SCARPARE, F. V., SEABRA, J.E.A., WALTER, A., OLIVEIRA, C.O.F. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: a literature review. *Biomass And Bioenergy* 53, p. 11-19, 2013.

LIU Y, ZHANG Y, XU J, SUN Y, YUAN Z, XIE J. Consolidated bioprocess for bioethanol production with alkali-pretreated sugarcane bagasse. *Appl Energy*. p. 517-22, 2015.

LORENCINI, P. Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana para a sua utilização como substrato na produção biológica de hidrogênio. Ribeirão Preto: USP, 90 p., 2013. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.

MAZIERO, P.; OLIVEIRA NETO, M.; MACHADO, D.; BATISTA, T.; SCHMITT CAVALHEIRO, C. C.; NEUMANN, M. G.; CRAIEVICH, A. F.; MORAES ROCHA, G. J.; POLIKARPOV, I.; GONÇALVES, A. R. Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, n. 35, p. 61-69, 2012.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. *J. Therm. Anal. Calorim.*, n. 97, p. 661-665, 2009.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

NASCIMENTO, V. M. Pré-tratamento alcalino (NaOH) do bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol e obtenção de xilooligômeros. São Carlos: UFSCar, 136 p., 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.

POP, J., LAKNER, Z., HARANGI-RÁKOS, M., FÁRI, M. The effect of bioenergy expansion: food, energy, and environment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32, p. 559–578, 2014.

ROGELJ, J., DEN ELZEN, M., HÖHNE, N., FRANSEN, T., FEKETE, H., WINKLER, H., SCHAEFFER, R., SHA, F., RIAHI, K., MEINSHAUSEN, M. Paris agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °c. *Nature International Journal of Science*. p. 631-639, 2016.

SANTOS, A.M. Caracterização química da biomassa: Potencial da palha da cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. Rio Largo: UFAL, 65 p., 2018. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Alagoas.

SANTOS, F.A., QUEIRÓZ, J.H. DE, COLODETTE, J.L., MANFREDE, M., QUEIROZ, M.E.L.R., CALDAS, C.S., SOARES, F.E.F. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. *Química Nova*, Vol. 37, No. 1, p. 56-62, 2014.

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

TRAJANO, H. L.; WYMAN, C. E. Fundamentals of biomass pretreatment at low pH. Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals. p. 103-128, 2013.