

GEAN FELIPE LIEBL

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM E TAMANHO DA PARTÍCULA
SOBRE A SACARIFICAÇÃO DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA**

JOINVILLE – SC

2015

GEAN FELIPE LIEBL

**INFLUENCIA DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM E TAMANHO DA PARTICULA
SOBRE A SACARIFICAÇÃO DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos, junto ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos na Universidade da Região de Joinville – Univille.

Orientador: Prof^oDr. Ozair Souza.

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Noeli Sellin

JOINVILLE – SC

2015

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

Liebl, Gean Felipe

L716u Influência das condições de secagem e tamanho da partícula sobre a sacarificação do pseudocaule da bananeira/Gean Felipe Liebl; orientador Dr. Ozair Souza, co-orientadora Dra. Noeli Sellin.– Joinville: UNIVILLE, 2015.

107f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Processos –
Universidade da Região de Joinville)

1. Biomassa. 2. Energia da biomassa. 3. Bioetanol. I. Souza, Ozair (orient.).
II. Sellin, Noeli (co-orient.). III. Título.

CDD 662.88

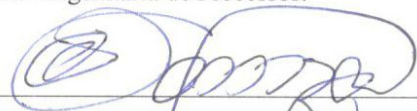
Termo de Aprovação

“Influência das condições de secagem e tamanho da partícula sobre a sacarificação do pseudocaule da bananeira”

por

Gean Felipe Liebl

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Prof. Dr. Ozair Souza
Orientador (UNIVILLE)



Profa. Dra. Noeli Sellin
Coorientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Ozair Souza
Orientador (UNIVILLE)



Profa. Dra. Noeli Sellin
Coorientadora (UNIVILLE)



Prof. Dr. Crispin Humberto Garcia Cruz
(UNESP)



Profa. Dra. Giannini Pasiznick Apati
(UNIVILLE)

Joinville, 27 de agosto de 2015.

Aos meus pais Ingomar e Lilia
A minha esposa Cássia e aos meus dois anjos Gabriela e Sofia

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha existência e ao Espírito Santo por sempre iluminar meu caminho e me conceder o dom da Sabedoria.

A meus pais pelo incentivo, compreensão e todo apoio concedido em mais esta etapa de minha vida.

A minha esposa por sempre estar ao meu lado, pela sua paciência e compreensão nas horas em que estive ausente.

Ao Professor Doutor Ozair Souza pela oportunidade de realização deste trabalho e aos seus ensinamentos. Também a Professora Doutora Noeli Sellin por compartilhar seu conhecimento e contribuir na elaboração deste trabalho.

Aos colegas de classe pelas conversas e risadas.

Aos amigos de laboratório que de alguma maneira ou outra me auxiliaram na execução dos trabalhos experimentais.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE QUADROS.....	12
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	13
RESUMO	14
ABSTRACT	15
INTRODUÇÃO.....	16
1.OBJETIVOS.....	18
1.1 Objetivo geral	18
1.2 Objetivos específicos	18
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1 Biomassa e energia	19
2.2 Materiais lignocelulósicos	21
2.2.1 Celulose	22
2.2.2 Hemicelulose.....	22
2.2.3 Lignina.....	23
2.3 Resíduos lignocelulósicos da agricultura	24
2.3.1 Cultura da banana.....	26
2.4 Produção de etanol a partir de resíduos lignocelulósicos.....	28
2.4.1Pré-tratamentos da biomassa.....	30
2.4.2 Secagem de biomassa	35
2.5 Sacarificação da biomassa lignocelulósica	36
2.5.1 Reações de sacarificação da celulose.....	37
2.5.2 Hidrólise da hemicelulose	38
2.4.3 Hidrólise da lignina	39
2.6 Produção de bioetanol a partir de pseudocaule da bananeira.....	39
2.6 Processo de fermentação alcoólica	41
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.1 Biomassa.....	44
3.2 Preparo da biomassa	46
3.3 Ensaios de secagem	46
3.3.1 Amostragem e determinação da umidade.....	49

3.3.2 Determinação da Velocidade Instantânea de Secagem	51
3.3.3 Determinação da Velocidade Constante de Secagem	51
3.3.4 Determinação da produtividade no processo de secagem.....	52
3.4 Sacarificação da biomassa	52
3.5 Ensaio de Fermentação	55
3.6 Métodos Analíticos.....	56
3.6.1 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
3.6.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	57
3.6.3 Determinação de açúcares redutores (AR).....	57
3.7 Construção dos gráficos de cinética do consumo de substrato e	58
formação do produto.....	58
3.8 Cálculo dos parâmetros cinéticos de fermentação	59
3.9 Análises estatísticas	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 Secagem do pseudocaule de bananeira	61
4.1.1 Velocidade de secagem e velocidade constante de secagem.....	65
4.1.2 Determinação da produtividade do processo de secagem (Q_{sec}).....	70
4.3 Sacarificação da biomassa	71
4.4 Comportamento térmico da biomassa sob diferentes tratamentos	74
4.5 Estrutura e morfologia da biomassa pseudocaule sob diferentes tratamentos	79
4.6 Ensaio de Fermentação	82
CONCLUSÕES.....	86
ANEXO A.....	99
ANEXO B.....	100
ANEXO C	101
ANEXO D	106
ANEXO E.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Principais rotas de conversão da biomassa em biocombustíveis.....	19
Figura 2:	Representação da estrutura dos materiais lignocelulósicos.....	22
Figura 3:	Estrutura molecular da celulose.....	21
Figura 4:	Estrutura molecular da hemicelulose.....	22
Figura 5:	Estrutura molecular da lignina.....	23
Figura 6:	Geração de resíduos lignocelulósicos agrícolas.....	24
Figura 7:	Partes da bananeira.....	26
Figura 8:	Representação esquemática das etapas de produção de bioetanol (Etanol 2G).....	29
Figura 9:	Representação esquemática do efeito do pré-tratamento sobre a biomassa lignocelulósica.....	30
Figura 10:	Representação esquemática da hidrólise enzimática da celulose.....	37
Figura 11:	Fluxograma dos ensaios e análises realizados com o pseudocaule de bananeira visando a produção de etanol 2G.....	44
Figura 12:	Vista lateral e dimensões internas do secador utilizado nos ensaios.....	47 46
Figura 13:	Disposição das bandejas com as amostras do bagaço dentro do secador.....	47
Figura 14:	Pontos de retiradas das amostras para determinação do teor de umidade.....	49
Figura 15:	Exemplo de tratamento matemático dos dados de secagem $U = f(t)$ para determinação da velocidade de secagem constante ($\vartheta_{sec,cte}$) em uma área de secagem (A_{sec}) de 0,2025 m ²	51
Figura 16:	Procedimento experimental da sacarificação da biomassa.....	52
Figura 17:	Modelo de cinética de consumo de substrato (●) e formação de produto (▲) para a determinação do tempo final de fermentação (t_f) e concentrações iniciais e finais de açúcares redutores (AR_1 e AR_2) e etanol (P_0 e P_f).....	58
Figura 18:	Cinética de secagem do pseudocaule de bananeira a 50 °C empregando tamanho de partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem ar forçado (a, c) e com ar forçado (b, d)	60
Figura 19:	Cinética de secagem do pseudocaule de bananeira a 60 °C empregando tamanho de partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem ar forçado (a, c) e com ar forçado (b, d).....	61
Figura 20:	Cinética de secagem do pseudocaule de bananeira a 70 °C empregando tamanho de partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem ar forçado (a, c) e com ar forçado (b, d).....	62
Figura 21:	Velocidade de secagem (ϑ_{sec}) do pseudocaule de bananeira a 50 °C empregando tamanho das partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem circulação de ar (a, c) e com circulação forçada de ar (b, d).....	64
Figura 22:	Velocidade de secagem (ϑ_{sec}) do pseudocaule de bananeira a 60 °C empregando tamanho das partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem circulação de ar (a, c) e com circulação forçada de ar (b, d).....	65

	d).....	
Figura 23:	Velocidade de secagem (ϑ_{sec}) do pseudocaule de bananeira a 70 °C empregando tamanho das partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem circulação de ar (a, c) e com circulação forçada de ar (b, d).....	65
Figura 24:	Velocidade constante de secagem dos tamanhos de cortes de 3 e 15 cm, a 50, 60 e 70 °C com e sem convecção. As colunas são as médias de velocidade e as barras o desvio padrão. Letras iguais significam médias sem diferença significativa.....	67
Figura 25:	Velocidade constante de secagem dos tamanhos de cortes de 3 e 15 cm, a 50, 60 e 70 °C com e sem convecção. As colunas são as médias de velocidade e as barras o desvio padrão. Letras iguais significam médias sem diferença significativa.....	67
Figura 26:	Velocidade constante de secagem dos tamanhos de cortes de 3 e 15 cm, a 50, 60 e 70 °C com e sem convecção. As colunas são as médias de velocidade e as barras o desvio padrão. Letras iguais significam médias sem diferença significativa.....	68
Figura 27:	Gráfico de pareto do efeito estimado da T (°C), ϑ_{ar} (m/s), L (cm) e de suas interações sobre a produtividade de secagem (Q). Os efeitos à direita da linha $p=0,05$ (linha em vermelho) são estatisticamente significativos.....	70
Figura 28:	Análise de variância para o emprego de diferentes tamanhos de partículas na sacarificação da biomassa. Letras iguais significam que não houve diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p<0,05$).....	71
Figura 29:	TGA e DTG das amostras de pseudocaule prensado e secas sem corrente de ar sob diferentes temperaturas.....	73
Figura 30:	TGA e DTG das amostras de pseudocaule prensado e secas com corrente de ar sob diferentes temperaturas.....	74
Figura 31:	TGA e DTG das amostras de pseudocaule prensado, secas a 70 °C com convecção e trituradas, submetidas às hidrólises ácida e enzimática.....	77
Figura 32:	Micrografias de MEV da superfície das amostras de pseudocaule prensado – (a) ampliada 40x; (b) ampliada 200x.....	78
Figura 33:	Micrografias de MEV da superfície das amostras de pseudocaule prensado com convecção – (c) 50 °C, 40x; (d) 50 °C, 200x; (e) 70 °C, 40x; (f) 70 °C, 200x.....	79
Figura 34:	Micrografias de MEV das amostras de pseudocaule prensado, seco e hidrolisado – (a) hidrólise ácida, 40x; (b) hidrólise ácida 200x; (c) hidrólise enzimática, 40x; (d) hidrólise enzimática, 200x...	80
Figura 35:	Cinéticas de consumo de açúcares redutores (AR■, □) e produção de etanol (P ●, ○) observados na fermentação de meio contendo glicose como carboidrato: Ensaio EG.....	81
Figura 36:	Cinéticas de consumo de açúcares redutores (AR■, □) e produção de etanol (P ●, ○) observados na fermentação de caldo hidrolisado do pseudocaule, não-concentrado: Ensaio EP1	82
Figura 37:	Cinéticas de consumo de açúcares redutores (AR■, □) e produção de etanol (P ●, ○) observados na fermentação de caldo hidrolisado do pseudocaule, não-concentrado: Ensaio EP2.....	82
Figura 38:	Análise de variância dos diferentes meios utilizados na	84

fermentação Letras iguais significam que não houve diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).....

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Composição básica de algumas biomassas lignocelulósicas.....	20
Tabela 2:	Exemplos de biomassas utilizadas na produção de bioetanol.....	25
Tabela 3:	Pré-tratamentos aplicados a biomassa lignocelulósica.....	33
Tabela 4:	Secagem do bagaço de pseudocaule de bananeira em secador de bandejas empregando diferentes valores de temperatura (T), tamanho da partícula de biomassa (L) e velocidade do ar na entrada do secador.....	46
Tabela 5:	Composição dos meios de cultivo utilizados nos ensaios de fermentação.....	54
Tabela 6:	Tempo final de secagem (t_{sec}) e respectivo valor da produtividade (Q) obtida nos ensaios em duplicata (a e b) da secagem do pseudocaule de bananeira em diferentes condições operacionais.....	69
Tabela 7:	Concentração de açúcares redutores no início (AR_1) e no final (AR_2) da sacarificação de 70 g/L de biomassa seca de pseudocaule de bananeira e respectivos rendimentos em AR ($Y_{AR/ms}$ e $R\%$).....	71
Tabela 8:	Estágios de degradação térmica do pseudocaule <i>in natura</i>	74
Tabela 9:	Estágios de degradação térmica do pseudocaule prensado e seco.....	74
Tabela 10:	Valores médios de rendimento ($Y_{P/S}$) e produtividade (Q_P) em etanol obtidos nos ensaios de fermentação.....	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1:	Principais efeitos do pré-tratamento na biomassa lignocelulósica...	34
Quadro 2:	Teores de umidade de equilíbrio (em base úmida) para os ensaios de secagem empregando diferentes condições de secagem.....	63
Quadro 3:	Valores de velocidade constante de secagem ($\vartheta_{\text{sec, cte}}$) estimados na secagem de pseudocaule de bananeira empregando diferentes condições operacionais.....	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

2G	Etanol de 2 ^a geração
<i>Abs</i>	Absorbância medida
AFEX	Explosão da fibra com amônia
ANEEL	Agencia Nacional de Energia Elétrica
AR	Açúcares redutores
AR ₁	Açúcares redutores iniciais
AR ₂	Açúcares redutores finais
A _{sec}	Área de secagem
CBP	Bioprocesso consolidado
CEPA	Centro Socioeconômico e Planejamento Agrícola
<i>dm_a</i>	Variação da massa úmida da amostra em base seca
<i>Dt</i>	Tempo de secagem
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
<i>EG</i>	Ensaio de glicose
<i>EP1</i>	Ensaio de fermentação com pseudocaule sacarificado e AR concentrado 1x
<i>EP2</i>	Ensaio de fermentação com pseudocaule sacarificado e AR concentrado 2x
FAO	Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação
<i>Fd</i>	Fator de diluição da amostra
<i>FID</i>	Detector de chama ionizada
<i>HP1</i>	Metil siloxano ligado
<i>L</i>	Comprimento da partícula
LHW	Água líquida aquecida
<i>m_a</i>	Massa úmida
<i>m_b</i>	Massa seca
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
<i>m_t</i>	Massa úmida de pseudocaule na bandeja de secagem
<i>P</i>	Concentração de etanol produzido
<i>P₀</i>	Concentração inicial de etanol
<i>P_f</i>	Concentração final de etanol
<i>Q</i>	Produtividade média da secagem
<i>Q_p</i>	Produtividade volumétrica em etanol
SHF	Hidrólise e fermentação separadas
SSCF	Sacarificação simultânea e co-fermentação
SSF	Hidrólise e fermentação simultâneas
<i>T</i>	Tempo de fermentação
<i>t_f</i>	Tempo final de fermentação
TGA	Análise termogravimétrica
<i>t_{sec}</i>	Tempo de secagem para atingir umidade de equilíbrio
<i>U</i>	Teor de umidade em base seca
<i>UA%</i>	Umidade absoluta percentual
<i>EU</i>	Umidade de equilíbrio
<i>Y_{P/S}</i>	Fator de conversão de substrato em produto ou rendimento em etanol
<i>ϑ_{ar}</i>	Velocidade do ar de secagem na entrada do secador
<i>ϑ_{sec}</i>	Velocidade de secagem instantânea
<i>ϑ_{sec, cte}</i>	Velocidade de secagem constante

RESUMO

O alto crescimento populacional, aliado ao consumismo propicia um aumento dos bens de produção e a este, há um aumento do consumo de energia. A principal fonte da matriz energética mundial são os combustíveis fósseis que são motivos de preocupação por apresentarem potencial de contaminação do meio ambiente e também por serem finitos. Com base neste contexto surge a procura por novas fontes capazes de gerar energia, seja por meio de sua queima direta ou conversão em outros bicomustíveis. A biomassa tem recebido especial destaque para sua utilização na produção de biocombustíveis porque é diversificada, abundante e renovável. Dentre a reutilização da biomassa para aproveitamento energético há os processos de pirólise, gaseificação e fermentação, sendo a fermentação o processo de maior interesse comercial devido o seu conhecimento, no entanto apresenta algumas barreiras para ser realizada em escala industrial por causa do alto custo de produção de bioetanol. Visando contribuir com o desenvolvimento do processo para a produção de bioetanol, este trabalho teve como objetivo indicar as condições ideais de secagem do pseudocaule da bananeira em relação à temperatura (50, 60 ou 70 °C), tamanhos de partículas (3 ou 15 cm) e velocidade do ar de secagem (0 ou 2,8 m/s). Também foi investigado o efeito do tamanho da partícula (pó, 3 cm e 15 cm) sobre a sacarificação ácida e enzimática da biomassa por meio da determinação da concentração de açúcares redutores no início do processo e ao término do mesmo. Os experimentos de secagem foram conduzidos em secador de bandejas utilizando em cada um dos ensaios 0,700 kg de biomassa úmida distribuída em duas bandejas. Foram estabelecidas as cinéticas de secagem e a partir dos parâmetros velocidade e tempo de secagem, foram quantificados os efeitos dessas variáveis operacionais sobre a produtividade do processo. Para melhor entender os efeitos causados pelos pré-tratamentos foram realizadas análises termogravimétricas e de microscopia eletrônica de varredura. Dentre os ensaios de secagem, constatou-se que o tamanho de corte não apresentou diferença significativa no processo e que a operação a 70 °C, com ar forçado proporcionou maior velocidade constante de secagem (13,44 g/h) do material com maior produtividade em biomassa úmida processada (0,31 kg/h.m²). As análises termogravimétricas permitiu verificar que independente do tratamento aplicado, a biomassa apresentou quatro eventos de degradação térmica semelhantes, sendo os eventos relacionados a degradação da celulose e hemicelulose menos acentuados que quando comparados a biomassa apenas seca. Com as análises de microscopia foi observada uma mudança de estrutura do material, redução do tamanho superficial depois de seco e também abertura e aumento de poros depois de seco, triturado e sacarificado com ácido diluído e enzimas comerciais.

Palavras chaves: Biomassa, bioetanol, secagem

ABSTRACT

The high population growth, coupled with consumerism provides an increase in production of goods and to this, there is an increased power consumption. The main source of global energy are fossil fuels that are of concern because they have environmental contamination potential and also because they are finite. Based on this context arises the search for new sources capable of generating energy, either through its direct burning or conversion to other biofuels. Biomass has received special emphasis on its use in biofuel production because it is diverse, abundant and renewable. Among the re-use of biomass for energy use there pyrolysis processes, gasification and fermentation, the fermentation being the largest trading interest due process their knowledge, however presents some barriers to be carried out on an industrial scale because of the high cost of production bioethanol. Looking for to contribute to the development of the process for the production of bioethanol, this study aimed to indicate the ideal conditions for drying the pseudostem in relation to temperature (50, 60 or 70 °C), particle size (3 or 15 cm) and speed of the drying air (0 or 2.8 m/s). It also investigated the effect of particle size (powder 3 cm and 15 cm) on the acidic and enzymatic saccharification of biomass by determining the concentration of reducing sugars in the beginning of the process and at the end thereof. Drying experiments were conducted in trays using dryer in each of the assays 0.700 kg of wet biomass distributed in two trays. The kinetics of drying and from the parameters speed and drying time were established, were quantified the effects of operating variables on the process productivity. To better understand the effects caused by pre-treatments were carried out thermogravimetric and scanning electron microscopy analysis. Among the drying tests, it was found that the cut size showed no significant difference in the process and the operation at 70 °C with forced air provided higher constant rate of drying (13.44 g/h) of material with greater productivity in wet biomass processed (0,31kg/h.m²). The thermogravimetric analysis has shown that regardless of the applied treatment, biomass presented four similar thermal degradation events, and events related to degradation of cellulose and hemicellulose less pronounced when compared to only dry biomass. With microscopy analysis was observed a change of the material structure, size reduction of the surface after drying and also increased pore opening and then dried, crushed and saccharified with dilute acid and commercial enzymes.

Key words: biomass, bioethanol, drying

INTRODUÇÃO

Os principais recursos da matriz energética do mundo são obtidos a partir de fontes não renováveis, formados a milhões de anos por meio da decomposição de fósseis. Juntos, o petróleo, o carvão mineral e o gás natural representam 85% da fonte de energia consumida no mundo.

Nas últimas décadas, a busca por fontes alternativas aos combustíveis fósseis, principalmente aquelas de caráter renovável e menos agressivas ao meio ambiente, têm sido objeto de estudos no mundo todo. De acordo com Cortez (2008), analisando as tecnologias das fontes energéticas alternativas renováveis, já suficientemente maduras para serem empregadas comercialmente, somente a biomassa, utilizada em processos modernos com elevada eficiência tecnológica, possui a flexibilidade de suprir energéticos tanto para a produção de energia elétrica quanto para mover o setor de transportes.

Devido à sua grande abundância e baixo custo de aquisição, os resíduos vegetais têm ocupado um lugar de destaque dentre as biomassas avaliadas para a produção de combustíveis automotivos. Exemplos típicos desses estudos o uso do bagaço da cana-de-açúcar no Brasil e a palha de milho nos Estados Unidos.

Além da cana-de-açúcar, o Brasil tem tido destacada posição no *ranking* mundial na produção de alimentos e, conseqüentemente, na geração de biomassa residual. Na safra de 2012, conforme dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2013) o Brasil foi o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e de laranja, o 2º maior produtor de soja, o 3º de feijão e milho, o 4º de mandioca e o 5º de bananas. Ao serem colhidos ou processados essas *commodities* geram milhares de toneladas de resíduos que podem ser aproveitados para a geração de energia.

Em relação à produção de bananas, com uma produção média anual de 664 mil toneladas nas safras de 2010 a 2013, Santa Catarina foi o 4º maior produtor do País (CEPA/EPAGRI, 2014). Após a colheita da fruta, uma grande quantidade de resíduos como folhas e pseudocaule é gerada, sendo que, na maioria dos casos, permanecem no campo para cobertura do solo e degradação natural.

Devido à grande disponibilidade desses resíduos no Litoral Norte Catarinense, responsável por 85% da produção estadual de bananas, a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE tem avaliado o potencial do seu aproveitamento como insumo na geração de biocombustíveis como gás metano, bio-óleo e bioetanol.

Em estudos relativos à obtenção de etanol de 2ª geração (bioetanol, ou etanol 2G, ou etanol celulósico) de pseudocaule de bananeira já foram estabelecidas as condições ideais da sacarificação dessa biomassa em sua forma fresca (não-seca) e avaliada a sua influência sobre o rendimento da fermentação alcoólica (GONÇALVES FILHO *et al.*, 2013). Atualmente está em desenvolvimento o estudo da influência de diferentes concentrações de biomassa em pó (biomassa seca), sobre o rendimento da sacarificação e da fermentação.

Até o momento, não haviam sido estabelecidas as condições operacionais ideais do processo de secagem e nem avaliada a sua influência sobre a etapa de sacarificação. Buscou-se, neste trabalho, avaliar a influência da temperatura de secagem, tamanho da partícula e velocidade do ar de secagem sobre a taxa de secagem, estrutura morfológica do material a ser sacarificado e rendimento da sacarificação. O caldo sacarificado com maior rendimento em açúcar foi fermentado. Como testemunhas (ensaios de fermentação para comparação) foram fermentados meio sintético contendo glicose como principal fonte de carbono e meio complexo contendo caldo sacarificado de pseudocaule fresco (não-seco).

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Determinar as condições ideais de secagem do pseudocaule da bananeira e avaliar a influência do tamanho da partícula seca sobre o rendimento em açúcares fermentescíveis na etapa de sacarificação.

1.2 Objetivos específicos

- Verificar a influência da temperatura, tamanho da partícula e velocidade do ar sobre o tempo de secagem e taxa de secagem constante;
- Determinar os valores de rendimento em açúcares redutores na sacarificação da biomassa e avaliar a contribuição da secagem e do tamanho da partícula sobre o processo.
- Identificar por microscopia eletrônica de varredura as principais alterações morfológicas ocorridas nas superfícies dos diferentes tamanhos de partículas de biomassa após os processos de secagem, hidrólise ácida e hidrólise enzimática;
- Identificar, através de análises termográficas, as alterações ocorridas na composição do complexo lignina-celulose-hemicelulose após as etapas de secagem, hidrólise ácida e hidrólise enzimática;
- Realizar a fermentação do caldo hidrolisado nas condições ideais de secagem e sacarificação, determinar os seus parâmetros cinéticos de rendimento e produtividade em etanol e compará-los com aqueles obtidos na fermentação de meio sintético (ensaio testemunha empregando a glicose como substrato da fermentação).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biomassa e energia

A biomassa foi a principal fonte de energia da humanidade desde meados do século XIX, quando o carvão, o óleo e o gás se tornaram importantes fontes de combustíveis para geração de energia. A tradicional biomassa, madeira e o carvão extraídos de florestas nativas e minas continuam sendo a principal fonte utilizada, mesmo com baixa eficiência e causando problemas ambientais (GOLDENBERG, 2009).

Com a revolução industrial o consumo de carvão aumentou de 15 para 50% ao final de 1850, onde o consumo de biomassa como fonte de energia representava 85%. A partir da descoberta do petróleo e do gás natural, a biomassa começou a perder seu papel para geração de calor e energia porque os combustíveis líquidos eram mais facilmente transportados e armazenados, sendo que também propiciaram o surgimento dos motores a combustão, ciclo Otto e Diesel (MOREIRA, 2005).

Do ponto de vista energético, a biomassa representa qualquer recurso renovável composto de matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, cujo principal objetivo é sua utilização como fonte combustível para geração de energia. A utilização da biomassa pode ser de maneira direta, por meio de sua queima em caldeiras ou então pela sua conversão em outro composto possível de ser utilizado como combustível para geração de energia (BIOMASSA, *web*).

Qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica é considerada como biomassa, porque pode ser utilizada como combustível para fornecimento de energia (ANEEL, 2008). Óleos vegetais, plantas aquáticas e terrestres, alguns resíduos industriais como do beneficiamento da madeira e papel, resíduos urbanos, resíduos florestais, agropecuários e lignocelulósicos, principalmente os provenientes de culturas ricas em carboidratos ou amiláceos, que geram etanol e os ricos em lipídeos, para geração do biodiesel (SALES *et al.*, 2006)

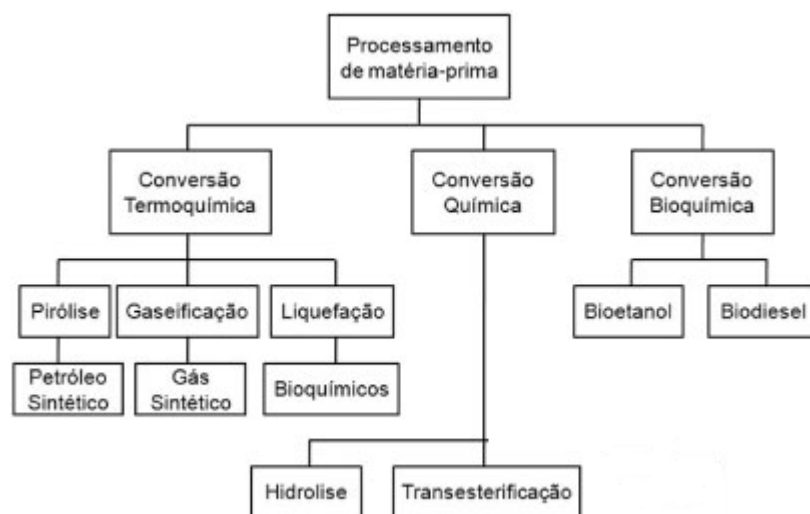
Existem três classes de biomassa: sólida, líquida e gasosa. A utilização da biomassa sólida como recurso energético apresenta várias vantagens, entre as quais

se destacam o baixo custo de aquisição, o menor risco ambiental e o fato de se tratar de um recurso renovável. A sua armazenagem pode, em alguns casos, representar um inconveniente devido à necessidade de espaço. A biomassa líquida existe numa série de biocombustíveis líquidos com potencial de utilização, todos com origem nas chamadas "culturas energéticas". São exemplos o biodiesel, obtido a partir de óleos de cozinha ou girassol; o etanol, produzido com a fermentação de hidratos de carbono (açúcar, amido, celulose), e o metanol, gerado pela síntese do gás natural. Já a biomassa gasosa é encontrada nos efluentes agropecuários provenientes da agroindústria e do meio urbano (Energia de biomassa, *web*.)

As tecnologias de conversão da biomassa em energia estão divididas em três grupos que derivam de sequências diferenciadas de processo dependendo do produto final a ser obtido e também da natureza do material empregado. A conversão pode ser termoquímica, quando a energia contida na biomassa é liberada na forma de calor, a conversão bioquímica, onde processos biológicos e químicos convertem o material em um biocombustível e a conversão físico-química, que por meio da transformação física e ataque químico converte a biomassa em um novo biocombustível (VERINGA, 2000).

As principais rotas de conversão da biomassa para energia podem ser visualizadas na Figura 1.

Figura 1: Principais rotas de conversão da biomassa em biocombustíveis



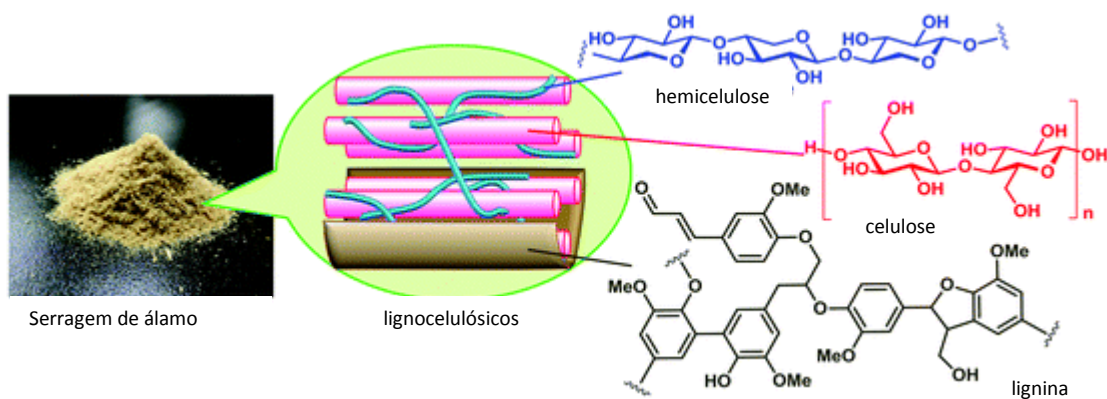
Fonte: Adaptado de: PALOMINO-ROMERO *et al.*,(2012)

A biomassa de resíduos lignocelulósicos apresenta grande potencial para posterior conversão em diferentes produtos de alto valor agregado, como biocombustíveis obtidos a partir de processos físico-químicos e bioquímicos devido a sua disponibilidade e variedade, além de serem fontes renováveis (ANWAR *et al.*, 2014).

2.2 Materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são formados por três unidades principais, a celulose, hemicelulose e lignina, conforme representado pela Figura 2. Os resíduos de origem agrícola possuem em sua composição aproximadamente 10-25% de lignina, 20-30% de hemicelulose e 40-50% de celulose. A Tabela 1 traz a composição básica de alguns resíduos lignocelulósicos.

Figura 2: Representação da estrutura dos materiais lignocelulósicos



Fonte: KOBAYASHI e FUKUOCA, (2013)

Tabela 1: Composição básica de algumas biomassas lignocelulósicas

Materiais lignocelulósicos	(%) Celulose	(%) Hemicelulose	(%) Lignina	(%) Cinzas
Forragem de milho	38-40	28	7-21	3,6-7
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45	2,7-10,2
Fibra de bagaço	32-48	19-24	23-32	1,5-5
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10	4,7
Palha de trigo	33-38	26-32	17-19	6-8
Palha de arroz	28-36	23-28	12-14	14-20
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19	2-7

Fonte: ANWAR *et al.*, (2014)

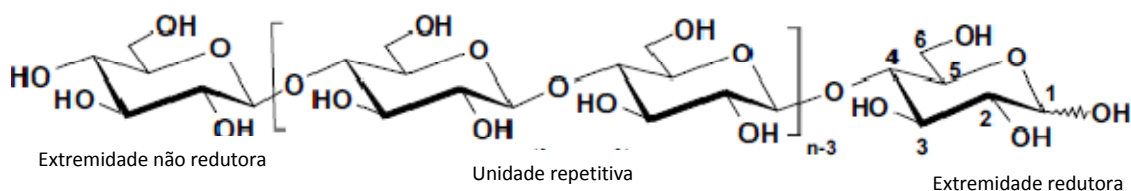
2.2.1 Celulose

A celulose é um homopolímero com uma cadeia linear extensa formada por moléculas β -1,4-glicose por meio de ligações β -1,4-glicosídicas, é composta basicamente por unidades de celobiose e também é considerada um polímero isotático (SIXTA, 2006).

A cadeia polimérica da celulose é unida por interações de *van der Waals* entre seus hidrogênios, o que origina uma barreira de proteção denominada de microfibrilas para sua cadeia polimérica. Estas interações formam uma rede cristalina para a celulose (2/3 do total da molécula) e poucas regiões amorfas (MUSSATO e TEIXEIRA, 2010).

As unidades de glicose possuem grupos hidroxilas em C_2 , C_3 e C_6 , o que torna possível sua conversão em etanol (SIXTA, 2006). A estrutura da celulose é apresentada na Figura 3.

Figura 3: Estrutura molecular da celulose



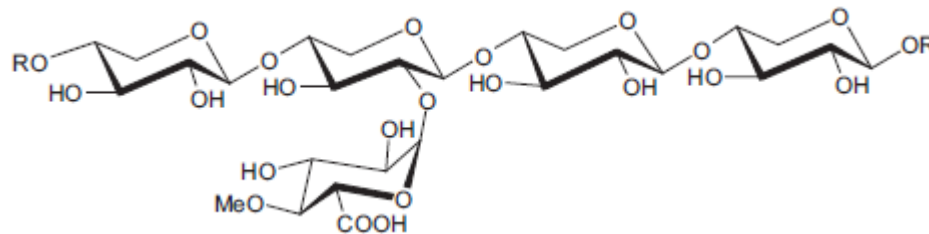
Fonte: SIXTA (2006).

2.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose (Figura 4) é um polímero formado pela união de diferentes polissacarídeos, L-arabinose, D-glicose, D-manose e D-xylose e também pelos ácidos acético, glucurônico e felúrico. A cadeia principal da hemicelulose é considerada como sendo um homopolímero (composta por uma unidade repetitiva de açúcar) ou um heteropolímero (formada por diferentes açúcares). É classificada conforme a composição de sua cadeia principal em xilanas, mananas, glucanos,

glucuroxilanas, arabinoxilanas, glucomananas, galactomananos e xiloglucanos. A estrutura da hemicelulose é amorfa, de cadeias curtas, e é mais facilmente hidrolisada se comparada a celulose e possui menor massa molecular (SIXTA, 2006).

Figura 4: Estrutura molecular da hemicelulose

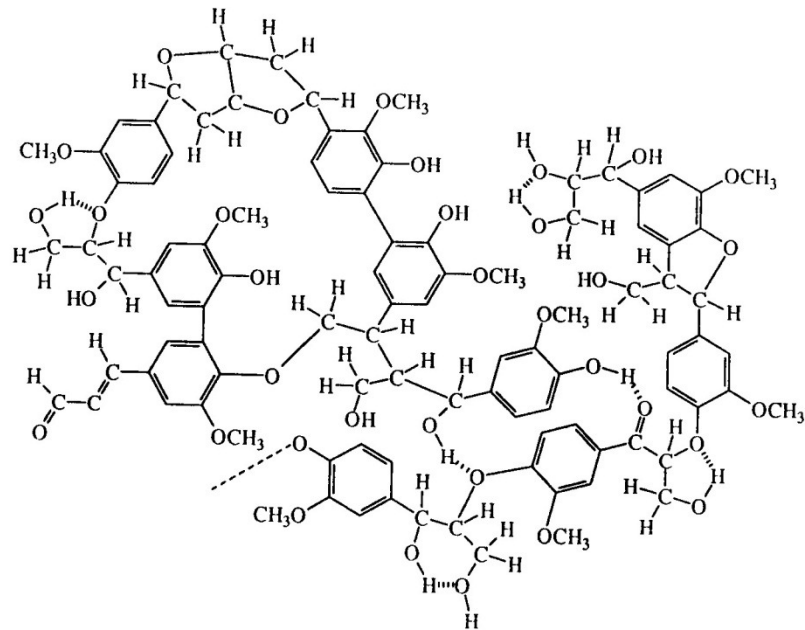


Fonte: SIXTA (2006).

2.2.3 Lignina

A lignina representada na Figura 5 é o terceiro constituinte da parede celular dos materiais lignocelulósicos, é um polímero orgânico bastante abundante e importante, sendo gerada ao longo da vida dos vegetais. Possui uma estrutura complexa composta por fenilpropano ligado a grandes estruturas tridimensionais. A unidade básica do fenilpropano é um anel aromático, uma parte alifática (cadeia lateral) de três átomos de carbono, denominados α , β e γ ; (C_6 , C_3 ou C_9), unidas por ligações éter (C-O-C). O fenilpropano é formado por monômeros dos alcoóis p-cumalílico, coniferílico e sinapílico. A lignina circunda toda a parede da célula vegetal, confere rigidez e impermeabilidade aos seus vasos, oferece proteção contra ataque de micro-organismos, além de ser resistente ao ataque de agentes químicos e enzimáticos (SIXTA, 2006).

Figura 5: Estrutura molecular da lignina



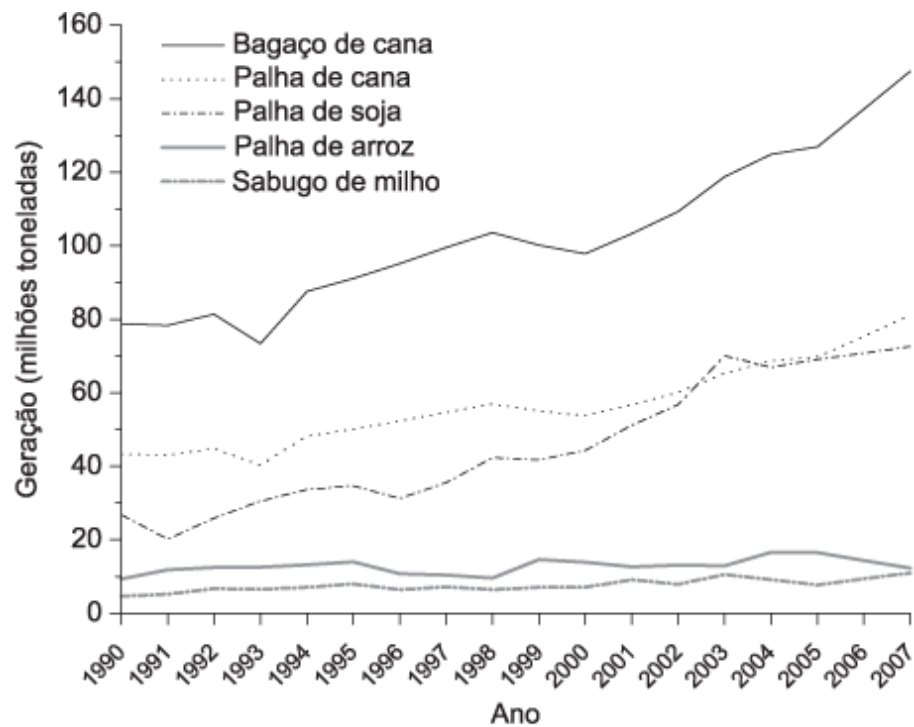
Fonte: SIXTA (2006).

2.3 Resíduos lignocelulósicos da agricultura

As atividades agrícolas estão entre as maiores fontes geradoras de biomassa no mundo, com uma contribuição anual de aproximadamente 40 milhões de toneladas (SILVA, 2012).

Os resíduos de materiais lignocelulósicos resultantes das atividades da produção agrícola são aqueles gerados no campo, compreendem as cascas, palhas, raízes, folhas, caroços, entre outros. Apresentam grande potencial para serem reaproveitados como fonte de matéria prima na obtenção de novos produtos de alto valor agregado, como biocombustíveis (TORRES e TARIFA, 2012). Na Figura 6 é demonstrada a quantidade de resíduos gerados por algumas culturas entre os anos de 1990 a 2007.

Figura 6: Geração de resíduos lignocelulósicos agrícolas



Fonte: CASTRO, (2010)

Quando gerados, esses resíduos são deixados sobre o solo, na grande maioria das vezes, na própria área de cultivo, isso porque segundo os produtores rurais, esta técnica permite criar uma barreira de proteção ao solo e também agem como uma fonte de nutrientes orgânicos (CARVALHO, 2006).

Para poderem ser reaproveitados, esses materiais são submetidos a algumas etapas de processamento físico, químico, biológico e termoquímico. A geração de etanol (DRABER, 2012) ou biogás (FEDERIZI, 2008), por exemplo, prevê rotas bioquímicas para sua obtenção. Os resíduos também podem ser compactados e transformados em briquetes (MAIA, 2013) e ou *pellets* (COUTO *et al.*,2004) para combustão direta em unidades de geração de vapor para aquecimento e energia. Por um processo de conversão termoquímico podem originar um bio-óleo (FERNANDES, 2012) e também um carvão combustível (ALHO, 2012).

Os resíduos de materiais lignocelulósicos têm sido amplamente empregados como objeto de estudo na produção de etanol, devido ao conhecimento de suas rotas de obtenção, variedade e disponibilidade desses resíduos (CARDONA e SANCHEZ, 2007). Na Tabela 2 são apresentados alguns estudos sobre a conversão destes resíduos em etanol.

Tabela 2: Exemplos de biomassas utilizadas na produção de bioetanol

Biomassa	Obtenção do açúcar	Autor
Palha e casca de arroz	Moídas e peneiradas com hidrólise ácida e hidrólise enzimática	FURLAN, 2009
Polpa e cascas de banana	Hidrólise ácida e hidrólise enzimática com diferentes concentrações de massa úmida inicial	SCHULZ, 2010
Pseudocaule da bananeira	Hidrólise ácida sem pré tratamento químico de deslignificação, hidrólise ácida com deslignificação prévia, hidrólise enzimática precedida de hidrólise ácida e hidrólise enzimática com deslignificação prévia.	GONÇALVES FILHO, 2011
Resíduos de algodão	Moídos, hidrólise alcalina, sacarificação, hidrólise enzimática	GUEDES, 2012
Resíduos da cana-de-açúcar e celulose	Secos, moídas, hidrólise ácida, hidrólise alcalina, hidrólise enzimática	SANTOS, 2012
Cascas de banana	<i>In natura</i> e secas/moídas, após a hidrólise ácida e hidrólise enzimática.	FERREIRA, 2013

Fonte: HOPFNER, (2015)

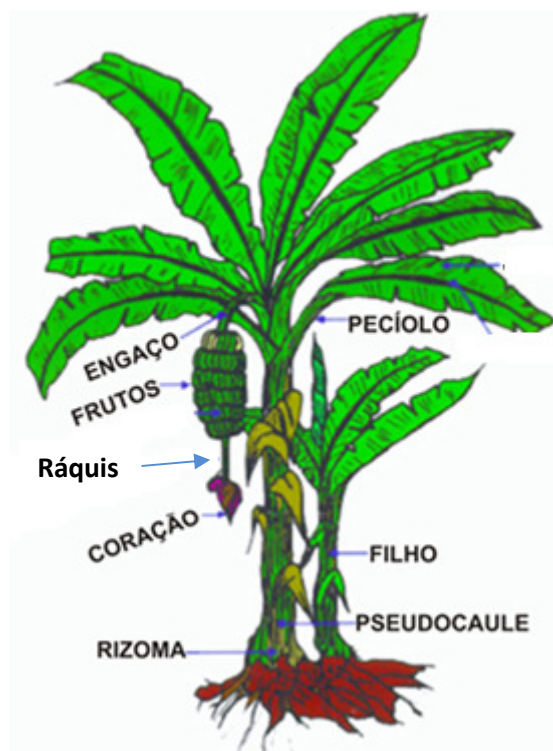
Dentro deste contexto, os resíduos gerados na bananicultura apresentam grande potencial como substrato de fermentação para produção de etanol. Conforme apresentado por Souza *et al.*(2010), são geradas quatro toneladas de resíduos para cada tonelada de banana colhida, dentre estes, o pseudocaule representa 75% do total e os demais correspondem a folhas, cascas, engaços e frutos não aproveitados para o consumo por alguma imperfeição aparente.

2.3.1 Cultura da banana

A cultura da banana está distribuída por todo o território nacional, participando com significativa importância na economia de vários estados brasileiros, com destaque para as regiões produtoras do: Vale do Açu (RN), Petrolina (PE), Bom Jesus da Lapa (BA), norte de Minas Gerais, Vale do Ribeira em São Paulo e norte de Santa Catarina (MATTHIESEN e BOTEON, 2002).

A bananeira é um vegetal herbáceo que pertence a classe *Monocotyledoneae*, da divisão *Angiopermae*, e da família *Musaceae*, subdividida em gênero *Musa* com 35 espécies que apresenta bananas silvestres e não comestíveis. Basicamente a bananeira (Figura 7) é formada por raiz, rizoma, pseudocaule, bainha foliar, folhas e cacho, sendo o cacho composto pelo engaço, ráquis, pencas de bananas e o botão floral ou “coração”.

Figura 7: Partes da bananeira



Fonte: Características da planta, *web*

É uma planta perene de ciclo vegetativo com desenvolvimento contínuo e acelerado. Exige muito das condições climáticas, principalmente a temperatura e umidade, recomendam-se uma temperatura média de 27°C e um índice pluviométrico mensal de 100 mm (TOCK *et al.*, 2010).

Na atividade bananicultura, após a colheita da fruta, o cacho é conduzido para as unidades de processamento e outros pontos de comércio, enquanto que as outras partes da planta, como o pseudocaule, folhas e coração, normalmente permanecem no bananal, sendo utilizadas como cobertura do solo para manter a umidade, evitar a erosão e devolver nutrientes para o mesmo. Porém, elevado

percentual de material é deixado nesta área de cultivo, o que favorece o desenvolvimento de biodeterioradores e animais peçonhentos (SILVA *et al.*, 2010).

Ainda, segundo Silva *et al.*, (2010), o espalhamento desse resíduo sobre o solo também contribui para a geração de gás metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), produzidos pela degradação da matéria orgânica por meio da ação de micro-organismos específicos que podem ser encontrados na natureza, vindo a causar impactos ambientais.

De acordo com dados do Centro Socioeconômico de Planejamento Agrícola – Epagri/SC (CEPA/EPAGRI, 2014) na safra 2013-2014 foram colhidas no estado aproximadamente 699.220 toneladas (ton) de bananas. Com base nessa produção, é possível estimar uma disponibilidade de 2.796.880 ton/ano de resíduos disponíveis para aproveitamento energético.

Especificamente em relação ao pseudocaule, que tem uma produção estimada de 2.097.660 ton/ano, têm-se avaliado o seu potencial na geração de energia por pirólise (KROHL, 2014), combustão (AFUSO, 2009), produção de biogás (SOUZA *et al.*, 2010) e produção de bioetanol (GONÇALVES FILHO *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2012; 2014).

De acordo com Gonçalves Filho (2011) o pseudocaule de bananeira apresenta teores em base secada ordem de 44±2 % para celulose, 16,5±3,5 % para hemicelulose e 8,1±2,1% para lignina. O suco *in natura* extraído por prensagem do pseudocaule mostrou concentração de açúcares totais da ordem de 11 g/L (29,0% de sacarose, 47,3% de glicose e 23,6 de frutose).

2.4 Produção de etanol a partir de resíduos lignocelulósicos

O etanol de primeira geração (etanol de cana-de-açúcar, milho ou beterraba) tem sido objeto de grande e crescente interesse nos últimos anos, uma vez que sua utilização contribui para reduzir a emissão de gases ligados ao efeito estufa, no entanto, enfrentam uma limitação fundamental na sua produção: originam-se, em geral, de plantas que exigem áreas de cultivo extensas. Os problemas associados à expansão da oferta deste e de outros biocombustíveis convencionais explicam a atenção dedicada aos processos avançados de obtenção de combustíveis líquidos

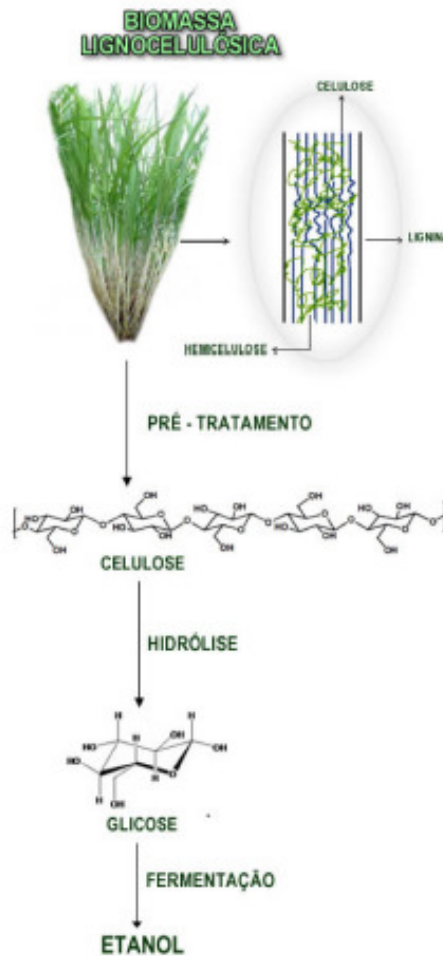
com base na biomassa lignocelulósica, dentre os quais se destacam os combustíveis de segunda geração (SANTOS, 2012).

Os combustíveis de segunda geração, também chamados de biocombustíveis são aqueles sintetizados a partir de biomassa, principalmente resíduos lignocelulósicos. Dentre esses biocombustíveis destaca-se a produção de etanol de segunda geração ou etanol 2G, etanol lignocelulósico, etanol celulósico.

Entende-se por etanol 2G como o combustível produzido a partir de biomassa lignocelulósica previamente tratada para obtenção de açúcares fermentescíveis presentes nos polímeros celulose e hemicelulose. Segundo Macedo (2007), o etanol lignocelulósico é uma alternativa para aumentar significativamente a produção de etanol no mundo, particularmente dos países do hemisfério norte onde a cana-de-açúcar não tem um bom desenvolvimento. Resíduos agrícolas como bagaço e palha de cana-de-açúcar, cascas, gramíneas e resíduos florestais, que tradicionalmente são queimados ou descartados, podem ser utilizados como matérias-primas para obtenção de bioetanol.

De acordo com Alvira *et al.*, (2010), a produção do etanol lignocelulósico compreende as etapas de pré-tratamento da biomassa, sacarificação da celulose e hemicelulose para produção de açúcares fermentescíveis, separação dos resíduos de lignina e por fim a separação e purificação do bioetanol produzido. A Figura 8 ilustra estas etapas.

Figura 8: Representação esquemática das etapas da produção do bioetanol (Etanol 2G)



Fonte: SANTOS *et al.*, (2012)

2.4.1 Pré-tratamentos da biomassa

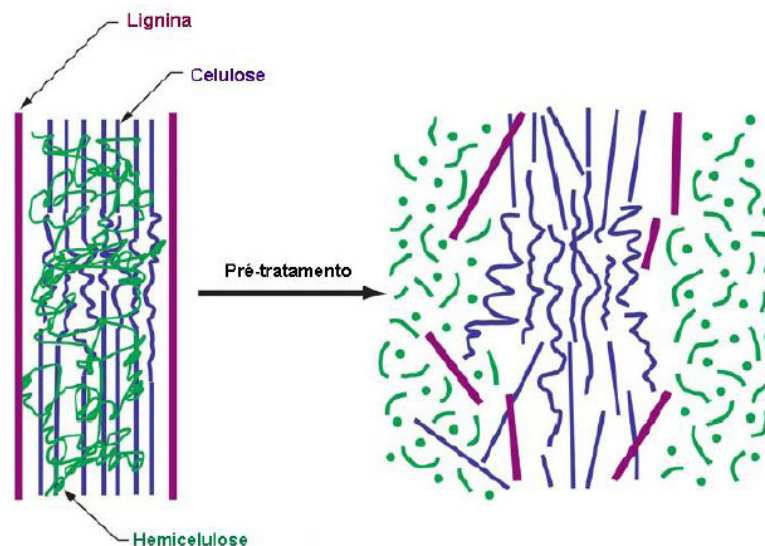
A produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica possui inúmeros obstáculos para se tornar comercializável. A maior dificuldade está no acesso aos polímeros que compõem a celulose e hemicelulose (precursores da fermentação alcoólica), devido à complexa estrutura desses materiais que formam uma barreira de proteção físico-química resultando (GALBE e ZACCHI, 2012) em:

- Maior dificuldade para reações de hidrólise ácida e enzimática;
- A mistura de açúcares (pentoses e hexoses), os quais podem causar problemas para a fermentação;

- A geração de subprodutos inibidores da fermentação alcoólica produzidos durante as etapas de hidrólise por causa da despolimerização da lignina.

O objetivo do pré-tratamento é romper a parede celular da biomassa vegetal (composta pela lignina), facilitar a conversão da celulose pela ação de enzimas específicas em monômeros de glicose, aumento de seus poros e diminuição de sua cristalinidade, além de converter a hemicelulose em açúcares mais simples, visando aumento no rendimento final da fermentação em etanol (MUSSATO e TEIXEIRA, 2010). A Figura 9 representa o efeito do pré-tratamento da biomassa.

Figura 9: Representação esquemática do efeito do pré-tratamento sobre a biomassa lignocelulósica



Fonte: MUSSATO & TEIXEIRA, (2010)

O efeito causado pelo pré-tratamento aplicado a biomassa é influenciado pela quantidade e distribuição de lignina e hemicelulose que compõem o material. A etapa do pré-tratamento também é influenciada pelo alto índice de cristalinidade e a área superficial acessível disponível da celulose. A celulose tem seu índice de cristalinidade aumentado após a hidrólise enzimática porque ela provoca um rearranjo estrutural depois da remoção da lignina (SILVA *et al.*, 2010).

Conforme exposto por Galbe e Zacchi (2007), a eficiência do pré-tratamento aplicado a biomassa deve resultar em uma estrutura com maior facilidade para ser sacarificada e:

- Render maior concentração de carboidratos;

- Oferecer maior digestão à celulose e subsequente ataque enzimático;
- Produzir em menor quantidade compostos inibidores, tornando possível a fermentação sem uma etapa de destoxificação;
- Gerar maior concentração de açúcares fermentescíveis na fração líquida;
- Requerer menor quantidade de energia e custo operacional.

Segundo Tahezadeh e Karimi (2008), diversos tipos de pré-tratamentos têm sido estudados a fim de aumentar o rendimento final de biocombustíveis formados a partir da conversão da biomassa.

A aplicação de pré-tratamentos físicos busca a diminuição do índice de cristalinidade da celulose e o aumento de sua área superficial, diminuição do grau de polimerização, aumento de sua porosidade e facilidade ao ataque de enzimas (SUN e CHENG, 2002).

A secagem e moagem são os principais tratamentos físicos aplicados a biomassa. Conforme Krokida (2002), a operação de secagem torna-se necessária para redução do volume e minimização da deterioração microbiana durante sua estocagem, além de diminuir os custos de transportes.

A operação de moagem tem sido empregada para a redução do tamanho das partículas da biomassa com o objetivo de modificar a estrutura desses materiais, provocando alteração no índice de cristalinidade da celulose, tornando-a mais acessível ao tratamento enzimático para favorecer as reações de sacarificação. Fan *et al.*, (1980) mostraram que a redução do índice de cristalinidade de uma amostra comercial de celulose micro cristalina foi de 90% por meio da moagem em moinho de bolas. Sidras e Koukios (1989) obtiveram um aumento de 50% no rendimento da sacarificação de palha de milho cominuída em moinho de bolas.

Visando a redução do tamanho da partícula, também pode ser empregado o processo de extrusão conforme Karunanithy *et al.*, (2008). Nesta operação o material é inicialmente aquecido, e então sofre cisalhamento. Durante esta operação, sofre modificações físico-químicas como fibrilamento, desfibrilação e encurtamento das fibras favorecendo acessibilidade enzimática na obtenção de carboidratos.

Além destas operações, existem outros processos físicos, de tratamento da biomassa. Depois da aplicação do pré-tratamento físico, a biomassa deve ser conduzida a um tratamento seguinte podendo ser químico e biológico ou combinado,

a fim de obter açucares fermentescíveis para então seguir a etapa de fermentação. A Tabela 3 apresenta as condições operacionais, vantagens e desvantagens de alguns destes processos (BACOVSKY, DALLOS, WÖRGETTER, 2010).

Tabela 3: Pré-tratamentos aplicados a biomassa lignocelulósica

	Pré-tratamento	Condições de operação	Vantagens	Desvantagens
FÍSICO	Explosão a vapor	P = 2,5-7 MPa	Alto rendimento Sem causar corrosão	Alto consumo de energia Geração de produtos indesejados
	Água aquecida (LHW)	T = 170-230 °C	Alto rendimento Não gera corrosão	
	Explosão a CO ₂	P > 7,3 Mpa T > 31,1 °C CO ₂ super crítico	Baixo impacto ambiental	Alto custo operacional
	Explosão por amônia (AFEX)	Amônia líquida T = 90-100 °C	Baixa formação de inibidores	Impacto ambiental
	Ácido concentrado	H ₂ SO ₄ , HCl Baixa temperatura	Alto rendimento Bastante conhecido	Corrosão Perda de material por degradação Impacto ambiental
QUÍMICO	Ácido diluído	H ₂ SO ₄ 0,5-2% T > 160 °C	Bastante conhecido	Baixo rendimento Corrosão
	Organosolve	Etanol-água; Butanol-água; Etileno-glicol T = 150 – 200 °C	Regeneração do solvente	Custo de operação
	Alcalino	NaOH; Ca(OH) ₂ 0,5M	Tópico de pesquisa	
	Líquidosiônicos	T ~110°C	Baixo consumo de energia	
	BIOLÓGICO	Aplicação de fungos	Podridão branca	Baixo consumo de energia
Podridão marron			Não necessita de produtos químicos	
Aplicação de bactérias		<i>Sphingomonas paucimobilis</i> , <i>Bacillus circulans</i>		

Adaptado de: BACOVSKY, DALLOS, WÖRGETTER, (2010)

A aplicação de pré-tratamentos à biomassa lignocelulósica causa diversas alterações morfológicas, além de propiciar a solubilização de parte de seus

constituintes. O Quadro 1 mostra os principais efeitos causados por alguns pré-tratamentos.

Quadro 1: Principais efeitos do pré-tratamento na biomassa lignocelulósica

Efeito	Pré-tratamento					
	Moagem	Explosão a vapor	Ácido	Alcalino	AFEX	Explosão com CO ₂
Aumento da área superficial	+	+	+	+	+	+
Diminuição da cristalinidade da celulose	+				+	
Solubilização da hemicelulose		+	+	-	M	+
Remoção da lignina		M	M	M	+	
Geração de compostos tóxicos		+	+	-	-	
Alteração estrutural da lignina		+	+	+	+	

“+” – alto efeito; “-” – baixo efeito; “M” – efeito moderado

Adaptado de: ALVIRA *et al.*, 2010

2.4.2 Secagem de biomassa

A secagem da biomassa como matéria-prima para uma refinaria pode ser de maneira natural, deixando exposta ao ambiente natural, ou então por meio de uma ação externa de calor, por meio de secadores específicos, sendo etapa essencial para um aumento da eficiência de sua conversão (BUJANG, 2011).

Biomassas com alto teor de umidade quando utilizadas como combustível na geração de calor ou energia tem sua eficiência energética reduzida, desse modo os processos de combustão direta, gaseificação ou pirólise são restringidas, além de promoverem maior consumo de energia para remoção do excesso de água para assim atingir a eficiência requerida (LUK *et al.*, 2013).

A redução do teor de umidade da biomassa é essencial para propiciar maior tempo de armazenagem e menores riscos de deteriorização microbiana (BUJANG, 2011).

Para a produção de etanol 2G, a secagem prévia da biomassa pode causar uma reação irreversível de encolhimento dos capilares da sua estrutura, reduzindo assim, em comparação à biomassa úmida, a sua área superficial susceptível ao pré-tratamento químico. Além disto, a remoção da água provoca um aumento da cristalinidade da celulose (Taherzadeh e Karimi, 2008) o que dificulta ainda mais o

pré-tratamento. Esses inconvenientes são normalmente compensados pela redução do tamanho das partículas de biomassa a partir da moagem do material seco.

Com a moagem têm-se o aumento da área superficial para pré-tratamento e o aumento da densidade aparente da biomassa a ser sacarificada com conseqüente aumento da massa do material a ser tratado por unidade de volume.

Segundo Luk *et al.* (2013) a secagem é um processo que consome muita energia e pode facilmente responder por até 15% da utilização de energia do processo.

Revisões que tratam sobre a produção de etanol a partir de biomassas tais como as publicadas por Singh *et al.*(2015), Mood *et al.*(2013), Sarkar *et al.*(2012) e Viikari *et al.*(2012) dentre outras, não costumam dar ênfase à operação de secagem assim como, dão aos demais tipos de pré-tratamentos existentes.

Dois exemplos da preocupação com a etapa de secagem são os trabalhos realizados por Wang *et al.*, (2007) e por Santos *et al.*, (2014). No primeiro trabalho os autores estudaram o efeito da secagem de diferentes biomassas (serragem de madeira, casca de madeira e talo de milho) em forno microondas e convencional, onde constataram que a ação das microondas diminuem o tempo de secagem e peso molecular da biomassa.

Santos *et al.*, (2014) secaram palha da cana de açúcar durante 4 dias e avaliaram o rendimento em açúcares fermentescíveis depois do seu tratamento hidrotérmico com temperaturas de 190 a 210 °C.

Em nenhum desses trabalhos foram citadas as velocidades de secagem da biomassa e apresentados dados comprobatórios da eficiência do tipo de secagem empregado sobre a sacarificação dessa biomassa.

2.5 Sacarificação da biomassa lignocelulósica

O processo de hidrólise da biomassa deve garantir altos rendimentos em açúcares fermentescíveis, menor perda e formação de inibidores à fermentação alcoólica, além de demandar de menor custo operacional e equipamentos disponíveis. Em sua grande maioria são aplicados tratamentos combinados, ácido/alcalino e enzimático, para remoção da lignina e tornar a celulose mais

acessível ao ataque de enzimas para então ser convertida em açúcares de interesse à fermentação alcoólica (HAMELINK, *et al.*, 2005).

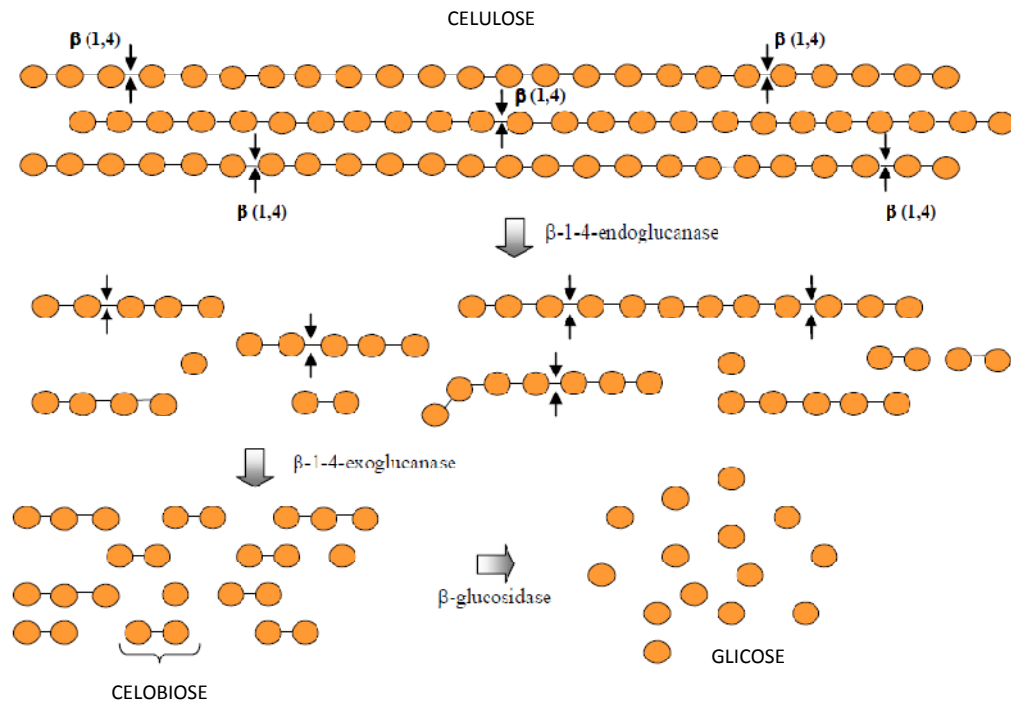
2.5.1 Reações de sacarificação da celulose

A hidrólise da celulose é feita por métodos químicos e enzimáticos. Na aplicação de tratamentos químicos podem ser utilizados ácidos concentrados (H_2SO_4 e HCl) com concentração variando de 10 a 30%, temperaturas entre 120-160 °C, sob pressões de até 10 atm (SUN e CHENG, 2002). Este procedimento deve ocorrer em condições drásticas para promover a diminuição do índice de cristalinidade da celulose e liberação de glicose. Nesta etapa a temperatura, a concentração do ácido e o tempo de residência são fatores que devem possuir um alto controle para melhor eficiência do processo, pois podem causar degradação de açúcares e converter a lignina presente em subprodutos, além de causar a remoção da hemicelulose (CARVALHEIRO *et al.*, 2008).

O ataque da celulose feito por enzimas vem se desenvolvendo ao longo do tempo e ganhando destaque por ser um método alternativo ao tratamento químico com ácidos concentrados. A hidrólise enzimática pode ser realizada em condições amenas (pH ~5, T < 50 °C), além de não causar problemas de corrosão em equipamentos e também apresentar menor impacto ambiental (OGEDA e PETRI, 2010).

A hidrólise enzimática é realizada pela ação de enzimas a base de *celulases*, o que corresponde a uma mistura de três grupos específicos: β -1,4-*glucanase*, que promove ataque a regiões de baixa cristalinidade da celulose, criando cadeias abertas; β -1,4-*exoglucanase* ou *cellobiohidrolase*, que degrada a celulose liberando *celbiose* das cadeias abertas e β -1,4-*glucosidade*, que promove a hidrólise da *celbiose* em glicose. A Figura 10 demonstra uma representação esquemática da hidrólise enzimática da celulose (VARGA *et al.*, 2002).

Figura 10: Representação esquemática da hidrólise enzimática da celulose



Fonte: OGEDA E PETRI (2010)

2.5.2 Hidrólise da hemicelulose

A hemicelulose possui um índice de cristalinidade menor que a celulose e em função disto é mais facilmente hidrolisada. Para a operação de hidrólise podem ser empregados ácidos diluídos (1-4%) a temperaturas mais brandas ($T < 120^\circ\text{C}$). Usualmente é empregado o ácido sulfúrico, mas podem ser utilizados também os ácidos clorídrico, nítrico e fosfórico (CARVALHEIRO *et al.*, 2008). A reação é semelhante a hidrólise da celulose.

Pode ser empregado, na hidrólise da hemicelulose, o método de explosão a vapor combinado com ácido acético, o que causa uma completa solubilização da hemicelulose, porém não degrada completamente a lignina e gera compostos inibidores à fermentação alcoólica (PITARELO, 2007). Também pode ser empregada a auto-hidrólise, fazendo uso de água aquecida (200°C , $P >$ pressão de saturação), este processo hidrolisa os grupos acetil que estão ligados entre a lignina

e hemicelulose em carboidratos, mas promove baixa solubilização da lignina (MUSSATO e ROBERTO, 2006).

Conforme Liao *et al.*, (2005), a sacarificação da hemicelulose pode ser feita com o emprego de micro-organismos específicos ou por meio de *hemicelulases*, um complexo enzimático que inclui *xilanases* e *manases*. A aplicação de enzimas garante maior especificidade a hidrólise, menor degradação de açúcares e maior rendimento.

2.4.3 Hidrólise da lignina

A lignina pode ser removida da biomassa lignocelulósica por tratamentos alcalinos, oxidativos (ozonólise e com o emprego de peróxido de hidrogênio) e também organosolve. Além da remoção da lignina estes processos degradam a hemicelulose (MUSSATO e TEIXEIRA, 2010).

No tratamento alcalino, a lignina é dissolvida e separada sob a forma de um licor negro rico em compostos fenólicos, o que gera um resíduo líquido e também a degradação da hemicelulose. A aplicação de peróxido de hidrogênio é feita com soluções alcalinas a temperaturas acima de 100 °C, o que gera radicais hidroxilas (OH)⁻ e ânions superóxidos (SO)⁻², os quais causam a degradação da lignina. A hemicelulose também é degradada (NIGAN *et al.*, 2009). Na ozonólise a redução da lignina presente é feita pelo consumo de ozônio pelos carboidratos que a compõe. Este tratamento ataca a celulose devido à reação entre o ozônio e a ligação glicosídica e os radicais hidroxilas gerados na oxidação (KUMAR *et al.*, 2009).

2.6 Produção de bioetanol a partir de pseudocaule da bananeira

O pseudocaule refere-se a um termo da botânica que significa falso caule. Um exemplo comum é o pseudocaule da bananeira que é formado por restos de suas bainhas foliares superpostas e representa a maior quantidade de biomassa residual produzida durante o cultivo da fruta, que depois de sacarificado, este caldo

hidrolisado de biomassa é normalmente adicionado de alguns nutrientes considerados essenciais para o metabolismo do micro-organismo a ser empregado no processo fermentativo. (PSEUDOCAULE, *web*).

Saito e Cabelo (2006) estudaram a produção de etanol empregando como substrato de fermentação farelo de mandioca, onde obtiveram uma produção de etanol de 2,89% (p/p). Negro *et al.*, (2003), verificaram a produção de etanol de vários resíduos lignocelulósicos (eucalipto, álamo, soja, palha de trigo e bagaço) empregando como agente de fermentação *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875, atingindo uma produção média de etanol de 16-19 g/L dependendo da biomassa empregada.

Na utilização de resíduos da bananicultura, Schulz (2010) avaliou o potencial de produção de bioetanol utilizando cascas, polpa e folhas, onde obteve uma concentração final de bioetanol de 29,8 g/L. Silva (2013), verificou uma conversão de celulose em glicose de 37,1 g/L empregando como substrato de fermentação o pseudocaule seco, moído e hidrolisado com ácido sulfúrico diluído (1%, m/v).

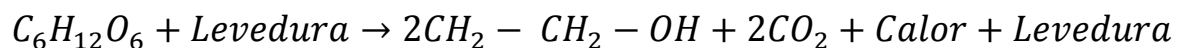
Em outro estudo utilizando o pseudocaule *in natura* como substrato, Gonçalves Filho (2011) obteve uma conversão da celulose em glicose de 74,1% após hidrólise enzimática.

Hopfner (2015) avaliou a produção de etanol por diferentes os micro-organismos, *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 26603, *Pachysolen thannophilus* ATCC 32691 e *Pichia stiptis* ATCC 58376 a partir de cascas frescas, secas e moídas com diferentes concentrações iniciais de açúcares, onde constatou que a utilização das cascas frescas proporcionou maior rendimento em etanol.

Just *et al.*,(2015), avaliaram a produção de bioetanol por *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 26603 e *Pachysolen tannophilus* ATCC 32691, a partir do pseudocaule da bananeira seco, triturado previamente hidrolisado com ácido sulfúrico (2%, m/v) e enzimas comerciais Cellic CTec2 e HTec2, onde obtiveram uma maior produção de etanol (39,5±0,7 g/L) produtividade volumétrica (1,60±0,03 g/L.h) empregando *Saccharomyces cerevisiae* como agente de fermentação.

2.6 Processo de fermentação alcoólica

A fermentação alcoólica é uma operação que promove a conversão de glicose em etanol pela ação de micro-organismos específicos, principalmente leveduras, podendo ser descrita de forma simplificada pela equação abaixo (MOURA *et al.*, 2012):



O processo de fermentação alcoólica a nível industrial é dividido em processos em batelada, processo contínuo e batelada alimentada (PACHECO *et al.*, 2010).

A fermentação em processo batelada ocorre na grande maioria das vezes em laboratório, onde inicialmente é preparado o meio de cultivo necessário à sobrevivência do micro-organismo que será utilizado no processo, transfere-se o meio ao reator e o micro-organismo responsável pela fermentação é inserido e se espera pelo tempo de reação necessário. Ao fim do processo são retirados do reator o caldo fermentado o qual segue para as etapas de separação e purificação (SCHMIDELL e FACCIOTI, 2001). O processo em batelada oferece baixo rendimento para o produto final, porém apresenta menor risco de contaminação por agentes externos (CARVALHO e SATO, 2001).

Nos processos de batelada alimentada o substrato é adicionado ao reator em condições controladas ao longo do tempo de operação até atingir o volume específico de trabalho. Também permite controle da concentração de açúcares e vazão de alimentação o que torna possível deslocar a rota metabólica do micro-organismo utilizado para uma via do processo específica. No Brasil 70% das usinas de etanol operam com este processo devido seu alto rendimento em etanol produzido (SCHMIDELL e FACCIOTI, 2001).

A aplicação de processos contínuos para fermentação alcoólica exige maior controle operacional e maior produtividade em volume do produto final. É caracterizado pela alimentação contínua e vazão constante do meio de cultura do

micro-organismo utilizado ao reator, onde o volume do reator é mantido pela retirada constante do caldo já fermentado (SCHMIDELL e FACCIOTI, 2001).

O processo de fermentação também pode ser classificado conforme o método de cultivo dos micro-organismos que pode ser em cultivo submerso ou em estado sólido. No primeiro, os micro-organismos são mantidos em um meio de cultura com uma fase líquida contendo os nutrientes necessários ao seu desenvolvimento; no outro, os micro-organismos são mantidos em um meio nutritivo que não possui água livre, neste caso a umidade pode afetar o seu desenvolvimento (MUSSATO e ROBERTO, 2004).

Dentre os micro-organismos disponíveis para o processo fermentativo, o mais utilizado na conversão de açúcares em etanol são as leveduras que são definidas como sendo um fungo especializado, monocelular e desclorofilado, dentre as quais a mais conhecida e utilizada é a *Saccharomyces cerevisiae* porque ela se desenvolve em substratos mais simples, formado por fontes de carbono e sais minerais (PACHECO *et al.*, 2010).

A etapa de fermentação alcoólica da biomassa lignocelulósica ocorre em processos integrados como: hidrólise e fermentação separadas (SHF), hidrólise e fermentação simultâneas (SSF), sacarificação simultânea e co-fermentação (SSCF) e bioprocesso consolidado (CBP) (SCHULZ, 2010).

No processo de hidrólise e fermentação separado ocorre inicialmente a sacarificação enzimática da biomassa e então a fermentação pode seguir por dois caminhos distintos, no primeiro acontece a fermentação sequencial dos carbonos C₆ e C₅, a qual segue para evaporação de etanol, mas mantém a fermentação de C₅. Na segunda rota os açúcares de carbonos C₅ são separados durante a hidrólise da hemicelulose e ocorre a fermentação paralela dos carbonos C₅ remanescentes e C₆, e então o produto final de ambos é separado via destilação (BACOVSKY, DALLOS, WÖRGETTER, 2010).

Na via de processo SSF, os açúcares produzidos na hidrólise são simultaneamente fermentados a etanol, reduzindo enormemente a inibição dos produtos à hidrólise. Nesta configuração existe um contraponto entre o custo de produção da celulase e o custo da hidrólise/fermentação. Tempos de reação menores para a hidrólise envolvem maiores custos de celulase (PACHECO *et al.*, 2010).

A sacarificação e fermentação simultâneas com co-fermentação segue depois do pré-tratamento da biomassa e sacarificação e fermentação simultânea dos açúcares C₅ e C₆. Neste caso são empregados micro-organismos geneticamente modificados como bactéria do gênero *Zymomonas mobilis* (BACOVSKY, DALLOS, WÖRGETTER, 2010).

Para Hamelinck *et al.*,(2005), o final da evolução da tecnologia da fermentação é o estabelecimento do bioprocesso consolidado (CBP), no qual as quatro transformações biológicas envolvidas na produção do etanol (produção de enzimas, sacarificação, fermentação de hexoses e fermentação de pentoses) ocorrem em uma única etapa.

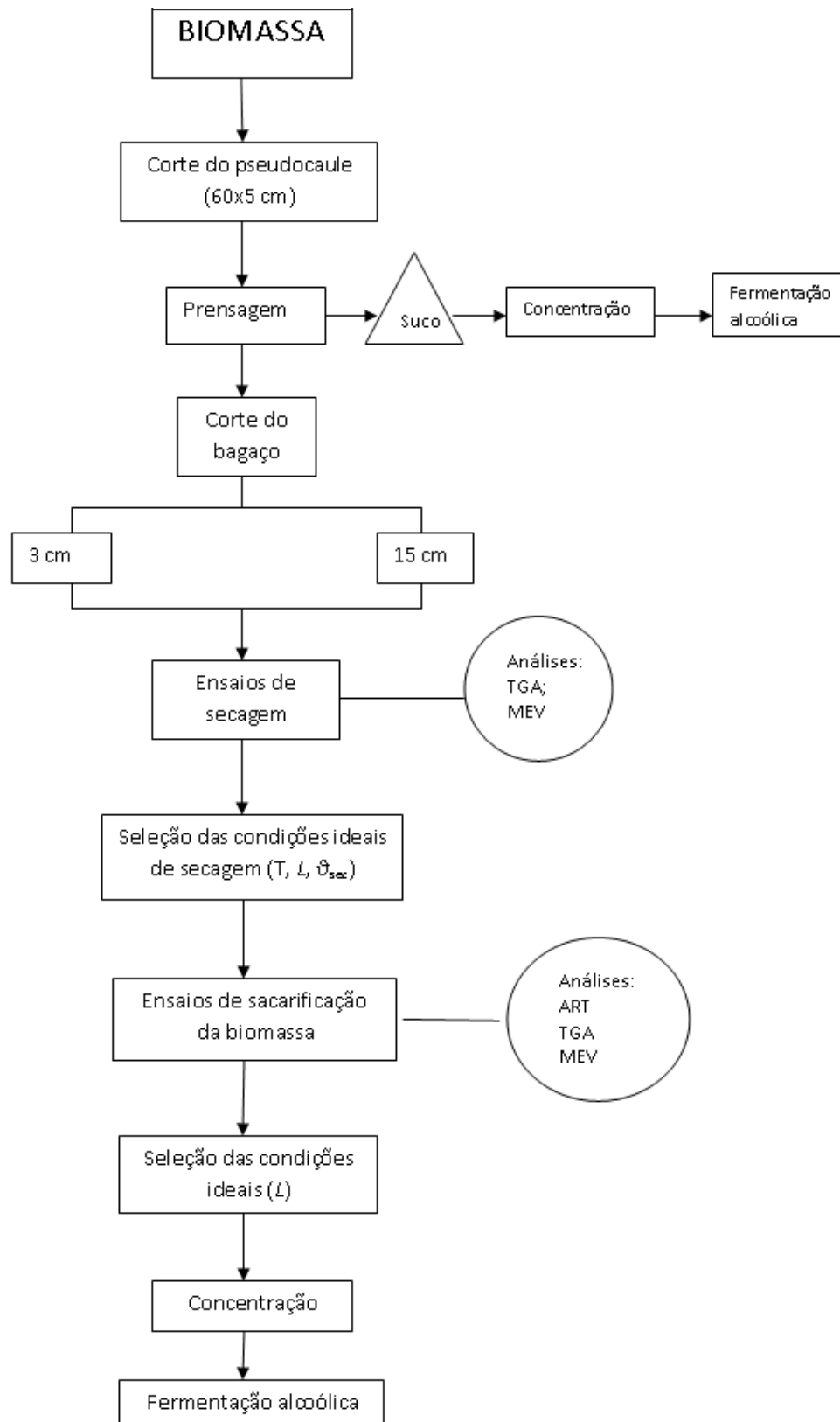
3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Biomassa

Foi empregado pseudocaule de bananeira da espécie *Musa cavendishii* (popularmente conhecida na região sul do Brasil como nanica), coletado em plantações da região de Joinville, SC.

A biomassa residual foi submetida a diferentes tipos de tratamentos nos laboratórios de pesquisa da Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) visando a obtenção de caldo rico em açúcares e a sua subsequente fermentação para produção de etanol, conforme pode ser observado na Figura 11.

Figura 11: Fluxograma dos ensaios e análises realizados com o pseudocaule de bananeira visando a produção de etanol 2G.



3.2 Preparo da biomassa

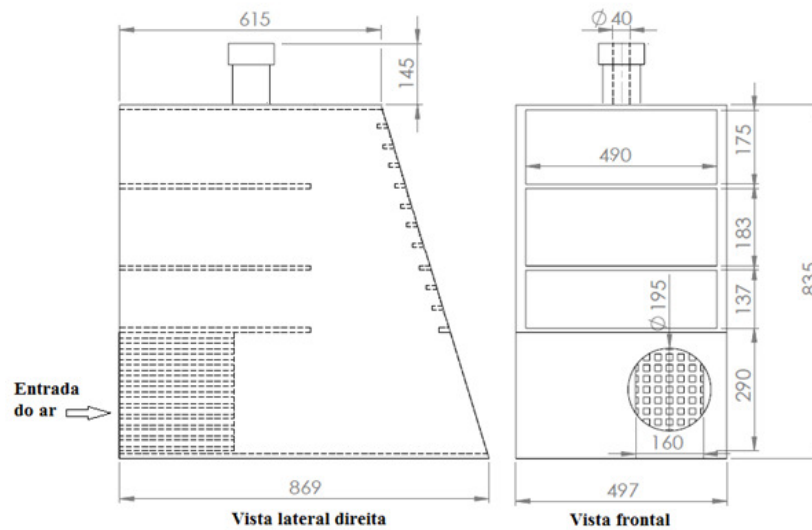
O pseudocaule fresco foi inicialmente cortado em lascas de 45 cm de comprimento e 10 cm de largura e, após separação das suas bainhas foliares, prensado duas vezes em prensa de rolos da marca Hidro-Industrial para remoção do excesso de líquido (suco) antes de ser conduzido ao secador. Na primeira etapa de prensagem foi utilizada uma distância entre rolos de 6 mm e, na segunda, 3 mm. O bagaço foientão cortado em pedaços de dois diferentes comprimentos (3 e 15 cm), com ± 2 cm de largura, e conduzido aos ensaios de secagem para posterior sacarificação e fermentação. O suco resultante da prensagem foi armazenado em congelador e posteriormente fermentado de forma isolada, sem ser misturado ao caldo sacarificado de pseudocaule.

3.3 Ensaios de secagem

Essa etapa teve como principal objetivo indicar as condições operacionais ideais de secagem do bagaço de pseudocaule de bananeira de forma a obter uma maior velocidade de secagem e, conseqüentemente, uma maior produtividade do processo.

Os ensaios foram conduzidos em secador de bandejas marca COEL HW 500, com dimensões internas de 0,497 m de largura, 0,495 m de altura e duas diferentes profundidades: 87,0 cm na base e 61,5 cm no topo, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12: Vista lateral e dimensões internas do secador utilizado nos ensaios



Foram realizados 12 ensaios de secagem empregando diferentes condições de temperatura ($T = 50, 60$ e 70 °C), comprimento dos pedaços de bagaço ($L = 3$ e 15 cm) e velocidade do ar de secagem na entrada do secador ($\vartheta_{ar} = 0$, sem convecção; $\vartheta_{ar} = 2,8$ m/s, com convecção). A identificação desses ensaios e respectivas condições operacionais estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Secagem do bagaço de pseudocaule de bananeira em secador de bandejas empregando diferentes valores de temperatura (T), tamanho da partícula de biomassa (L) e velocidade do ar na entrada do secador (ϑ_{ar}).

Ensaio	T (°C)	L (cm)	ϑ_{ar} (m/s)
1	50	3	0
2	50	3	2,6
3	50	15	0
4	50	15	2,6
5	60	3	0
6	60	3	2,9
7	60	15	0
8	60	15	2,9
9	70	3	0
10	70	3	2,8
11	70	15	0
12	70	15	2,8

Em cada um dos ensaios de secagem, a biomassa úmida, foi distribuída na superfície de bandejas em uma única camada de espessura ± 1 cm (Figura 13). Cada ensaio de secagem foi realizado com apenas um tamanho de partícula empregando bandejas de dimensões 0,45 m por 0,45 m. As bandejas possuíam fundo de tela com furo na forma de losango (25x25 mm) e fio de 1 mm de espessura.

Para reduzir a influência de uma eventual ausência de homogeneidade na câmara de secagem foram utilizadas, em cada um dos ensaios de secagem, duas bandejas. Uma delas foi colocada na parte inferior do secador, próxima ao sistema de entrada e aquecimento do ar e a outra, na parte superior do secador, próximo à saída do ar de secagem (Figura 13).

Figura 13: Disposição das bandejas com as amostras do bagaço dentro do secador



Ventilador fixado dentro do secador (debaixo da bandeja cega), antes do sistema de aquecimento composto por resistências elétricas, foi utilizado para a obtenção de ar forçado. Os valores médios da velocidade do ar na câmara de secagem (ϑ_{ar}) apresentados na Tabela 4 foram calculados a partir de nove leituras realizadas com anemômetro digital fixado em diferentes posições da entrada do secador conforme mostrado no Anexo A.

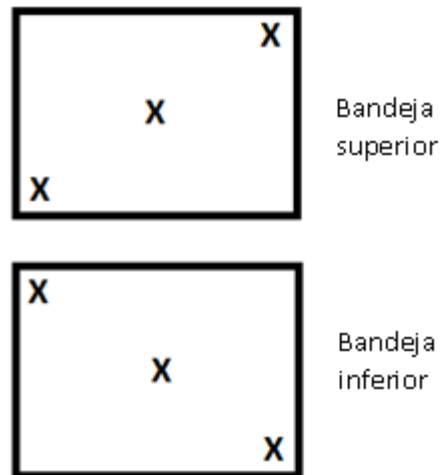
O valor médio da velocidade do ar na entrada do secador, considerando todos os 12 ensaios de secagem realizados, foi de $2,8 \pm 0,14$ m/s. Para a área interna média da seção do secador de $0,404 \text{ m}^2$ (calculada a partir das dimensões internas do secador) perpendicular à direção do ar de secagem, a velocidade média do ar de secagem dentro da câmara de secagem foi em torno de 0,22 m/s.

Nos experimentos de secagem sem ar forçado (Ensaio 1, 3, 5, 7 e 9) a entrada de ar foi mantida totalmente fechada enquanto que nos demais ensaios (com circulação forçada de ar, Ensaio 2, 4, 6, 8 e 10), totalmente aberta. A umidade relativa do ar ambiente utilizado nos ensaios com ar forçado variou de 29 a 38% para os ensaios a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 34 a 44% para $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e de 42 a 52% para $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.1 Amostragem e determinação da umidade

Periodicamente, para cada uma das bandejas na câmara de secagem foram coletadas três amostras de diferentes posições da superfície de secagem, conforme mostra a Figura 14. Após acondicionamento em cadinhos de porcelana de 50 mL previamente secos e pesados (tara), as amostras úmidas foram conduzidas à secagem em estufa na temperatura de $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h para determinação da umidade percentual, conforme metodologia descrita na norma ASTM E-871. Todas as análises foram realizadas com uma replicata.

Figura 14: Pontos de retiradas das amostras para determinação do teor de umidade



A partir dos valores de massa de água (m_a) e massa seca (m_b) da biomassa ao longo do período de secagem, foram calculados os parâmetros de umidade percentual em base úmida (umidade absoluta percentual, $UA\%$) (Equação 1) e teor de umidade em base seca (U) (Equação 2) e construídos os respectivos gráficos cinéticos.

$$UA\% = \frac{m_a}{m_a + m_b} 100 \quad (1)$$

$$U = \frac{m_a}{m_b} \quad (2)$$

Onde,

$UA\%$ – umidade percentual (%)

U – teor de umidade (g/g)

m_a – massa de água da amostra (g)

m_b – massa seca da amostra (g)

3.3.2 Determinação da Velocidade Instantânea de Secagem

Utilizando as curvas ajustadas aos pontos experimentais (uso do Programa Excel com ajuste curvas suavizadas) relativas a cada uma das bandejas (posição superior e inferior) e cada um dos ensaios de secagem foram obtidos os valores ajustados de U para cada 0,5 h de operação ($\Delta t = 0,5 \text{ h}$). A partir desses valores, calculou-se a variação de umidade (ΔU) em função de Δt ao longo de todo o período de secagem e estimou-se os valores da velocidade instantânea de secagem ($\vartheta_{sec} = \Delta U / \Delta t \cdot A_{sec}$) com base na Equação 3 proposta por Foust (1982).

$$\vartheta_{sec} = \frac{dma}{dt \cdot A_{sec}} \quad (3)$$

Onde,

ϑ_{sec} – velocidade instantânea de secagem ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$)

dma – variação da massa úmida da amostra em base seca (ΔU) durante Δt (g)

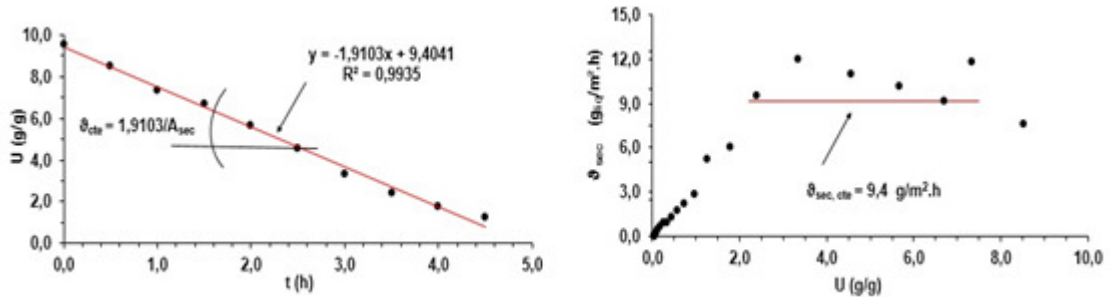
dt – tempo de secagem considerado no cálculo de ΔU ($\Delta t = 0,5 \text{ h}$)

A_{sec} – área de secagem, considerada como a área superficial de uma bandeja ($A_{sec} = 0,2025 \text{ m}^2$)

3.3.3 Determinação da Velocidade Constante de Secagem

A partir dos gráficos de $U = f(t)$ foi identificado o período de secagem constante (Equação da reta) correspondente a cada um dos ensaios, calculado o valor de velocidade constante de secagem ($\vartheta_{sec,cte}$) e construídos os gráficos de $\vartheta_{sec} = f(U)$, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15: Exemplo do tratamento matemático dos dados de secagem $U = f(t)$ para determinação da velocidade de secagem constante ($\vartheta_{sec,cte}$) em uma área de secagem (A_{sec}) de $0,2025 \text{ m}^2$.



3.3.4 Determinação da produtividade no processo de secagem

A produtividade média da secagem (Q), expressa na unidade kg/h.m^2 , representou a quantidade de biomassa seca por unidade de hora e por unidade de área de secagem. O valor de Q foi estimado a partir da Equação 4 com base na massa úmida de pseudocaule contida em cada bandeja no início do processo (m_t) e no tempo de secagem (t) necessário para a umidade da biomassa atingir o teor de umidade de equilíbrio (U_E).

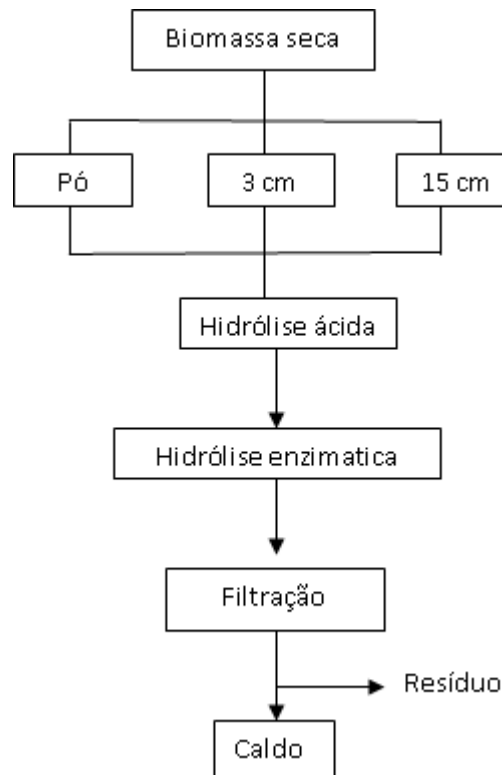
$$Q = \frac{m_t}{t_{sec} \times A_{sec}} \quad (4)$$

Onde m_t refere-se à massa da amostra úmida disposta na bandeja de secagem e t_{sec} , ao tempo de secagem .

3.4 Sacarificação da biomassa

A Figura 16 apresenta o fluxograma operacional da sacarificação da biomassa.

Figura16: Procedimento experimental da sacarificação da biomassa



Foram realizados três experimentos de sacarificação empregando diferentes tamanhos de partículas (pó, 3 e 15 cm) de biomassa seca. As condições operacionais de secagem foram aquelas consideradas como ideais a partir dos ensaios de secagem (item 3.3).

Para obtenção do pó, a biomassa seca foi moída em moinho de facas marca Solab – SL32, até granulometria de 30 mesh (0,595 mm).

Os experimentos foram feitos em triplicata e conduzidos em frascos de Erlenmeyers de 500 mL contendo 250 mL de volume de trabalho e concentração de 70 g/L de biomassa (em massa seca).

Inicialmente a massa seca (m_s) do pseudocaule de bananeira foi submetida à hidrólise ácida com H_2SO_4 2% m/m_s , 120 °C, 15 min, conforme proposto por Souza *et al.* (2014). Em seguida, após atingir temperatura ambiente, o pH da mistura foi ajustado para 5,5 com NaOH anidro e realizada a hidrólise enzimática com o emprego de enzimas comerciais Cellic CTec2® e HTec2® cedidas pela empresa Novozymes Latin America Ltda. As proporções de enzimas em relação à massa seca de biomassa foram de 6% m/m_s para celulase e 2% m/m_s para hemicelulase.

Essas concentrações de enzimas foram definidas com base nos trabalhos de Schulz (2010) e Souza *et al.*,(2014).

As reações enzimáticas foram realizadas a 45 °C, durante 24 h, sob agitação constante (frequência de agitação de 70 min⁻¹), empregando meio aquoso com tampão citrato de sódio/ácido acético 0,1 M, conforme proposto por Gonçalves Filho (2011).

3.4.1 Cálculo dos parâmetros cinéticos da etapa de sacarificação

Foram calculados dois parâmetros cinéticos relativos à obtenção de açúcares redutores (AR) após sacarificação do bagaço de pseudocaule de bananeira isento de suco e previamente seco. O rendimento $Y_{AR/ms}$ (Equação 5), expresso em g/g representou a produção de AR com base na massa seca do pseudocaule empregada no processo.

O rendimento percentual R% (Equação 6) foi calculado tendo como base de cálculo o rendimento teórico de AR ($Y_{teórico}$) proveniente da sacarificação total da massa de celulose presente na biomassa seca, 44% m/ms, conforme Gonçalves Filho (2011). Não foi considerado em $Y_{teórico}$ o valor de AR (xilose, arabinose, etc.) proveniente da hidrólise da hemicelulose (16,5% m/s).

$$Y_{AR/ms} = \frac{AR_2 - AR_1}{ms} \quad (5)$$

Onde:

AR_2 = concentração de açúcares redutores após sacarificação (g/L);

AR_1 = concentração de açúcares redutores antes da sacarificação (g/L).

$$R\% = \frac{Y_{AR/ms}}{Y_{teórico}} \cdot 100 \quad (6)$$

O valor de AR_1 relativo a cada tratamento foi obtido a partir de amostra retirada no início do processo de sacarificação, antes da hidrólise ácida. Nesse caso,

a biomassa foi submetida ao mesmo tipo de tratamento térmico da hidrólise ácida (120 °C/15 min), porém, com a adição da mesma quantidade de água em substituição ao ácido sulfúrico.

3.5 Ensaios de Fermentação

Foram realizados três ensaios de fermentação identificados por Ensaio de Glicose (EG), Ensaio com Pseudocaule concentrado 1x (EP1), Ensaio com Pseudocaule concentrado 2x (EP2). Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

A composição dos mostos relativos a cada ensaio é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5: Composição dos mostos utilizados nos ensaios de fermentação

Nutrientes	Concentração (g/L)		
	Ensaio EG*	Ensaio EP1	Ensaio EP2
Glicose anidra	90	-	-
AR*	-	45	90
Extrato de levedura	3,0	3,0	3,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,5	0,5	0,5
K ₂ HPO ₄	1,0	1,0	1,0
MgSO ₄	0,1	0,1	0,1
CaCl ₂	0,1	0,1	0,1

* Açúcares redutores após sacarificação do farelo de pseudocaule de bananeira e concentração do caldo.

Os ensaios de fermentação foram conduzidos em frascos de Erlenmeyer de 250 mL contendo 80% (v/v) de meio de cultivo e 20% (v/v) de inóculo. Os frascos foram acondicionados em *shaker* orbital com frequência de agitação de 100 min⁻¹ e temperatura de incubação de 30 °C. O pH inicial do meio de fermentação foi previamente acertado para 4,5 em todos os ensaios.

Os caldos do pseudocaule de bananeira utilizado nos ensaios EP1 e EP2 foram obtidos a partir da secagem e sacarificação da biomassa nas condições ideais estabelecidas nos itens 3.3 e 3.4, respectivamente.

Para a obtenção dos valores de AR de 45 e 90 g/L, o caldo sacarificado (AR \approx 20 g/L) foi concentrado em banho-maria sob agitação constante (uso de agitador tipo hélice fixo em suporte universal) na temperatura de 75 ± 5 °C.

Antes da inoculação, todos os meios de cultivo foram esterilizados em autoclave elétrico a 121 °C (1 atm de pressão) durante 15 min.

Como inóculo (20% v/v) foi utilizada a cultura pura de *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 26603 previamente cultivada em meio sintético de mesma composição daquela correspondente ao meio do Ensaio EG (Tabela 5). O inóculo foi obtido a partir de cultivo líquido em frasco de Erlenmeyer agitado (incubadora com frequência de agitação de 100 min^{-1}); pH inicial 4,5; 30 °C; 24 h. Após inoculação (início da fermentação), a concentração de massa seca de células no caldo enriquecido foi de 1,3 g/L.

Como pré-inóculo (cultura iniciadora do inóculo) foi utilizada uma suspensão microbiana (5 mL/Erlenmeyer) retirada de cultivo de superfície em meio sólido (cultivo em placas de Petri) contendo o meio de manutenção da mesma composição do meio EG, acrescida de 20 g/L de Ágar-Ágar.

3.6 Métodos Analíticos

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA) do pseudocaule *in natura*, seco e moído (pó) não hidrolisado, pó após hidrólise ácida e pó após hidrólise enzimática (sacarificado).

As amostras retiradas do caldo da sacarificação (início e final do processo) e da fermentação (início e a cada três horas de processo) foram armazenadas em congelador para posterior determinação das concentrações de açúcares redutores (AR) e etanol (P); esse último, exclusivo às amostragens da fermentação. Todas as análises foram feitas em duplicata.

No caso da fermentação, cada frasco de Erlenmeyer foi considerado uma amostra. Trinta e cinco mililitros de cada amostra foram centrifugados a 3500 rpm, 17 °C durante 10 min empregando centrífuga Excelsa 4 – Modelo 280-R com rotor de diâmetro 14 polegadas (força centrífuga de 2938 g). Em seguida, o sobrenadante

foi vertido em micro tubos de ensaios, lacrados com tampa de rosca e re-congelados até realização das análises de AR e P.

3.6.1 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada com a intenção de visualizar o que acontece com a estrutura do material após passar pelos processos de secagem e sacarificação ácida e enzimática. Este procedimento foi realizado no laboratório de materiais da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC em um microscópio de eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM 6701F.

3.6.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada no laboratório de pesquisa em materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, com o objetivo de verificar a perda de massa de uma amostra em diferentes regiões de aquecimento. Para cada análise foram empregadas entre 5-10 mg de amostra. As análises foram feitas em um analisador termogravimétrico da marca *TA Instruments*, modelo TA50Q, com atmosfera inerte e uma rampa de aquecimento de 10 °C por minuto, da temperatura ambiente até atingir 900 °C, sendo utilizado como gás de arraste o nitrogênio (adaptada de Carrier, *et al.*,2011).

3.6.3 Determinação de açucares redutores (AR)

A determinação de AR foi realizada pelo método colorimétrico do ácido dinitrosalicílico (DNS), adaptado de Miller (1959), onde 500 µl de amostra previamente diluída em água destilada foram adicionadas de 500µl DNS e aquecidas em banho-maria a 100 °C durante 5 min. Em seguida a mistura foi

rapidamente resfriada em banho de gelo e após adição de 5 ml de água destilada foi colocada em cubeta de acrílico para leitura de absorbância em espectrofotômetro LKB – Biochrom – Novaspec II no comprimento de onda de 540nm.

Para o cálculo da concentração de AR foi utilizada a Equação 7, resultante da curva de calibração construída com diferentes concentrações de glicose anidra (Anexo B).

$$AR = \frac{Abs + 0,0141}{0,6311} fd \quad (7)$$

Onde, *Abs* correspondeu ao valor da absorbância e *fd* ao fator de diluição da amostra.

3.6.4 Determinação da concentração de etanol (P)

Amostras previamente armazenadas em congelador foram descongeladas em banho-maria a 60 °C e analisadas em cromatógrafo gasoso Agilent - Modelo 6890 equipado com detector de FID (*Flame Ionization detector*) e coluna HP1-*Crosslinked Methyl Siloxane* (50 m x 0,32mm x 1,05 µm). Como gás de arraste foi empregado gás Hélio (He) com alto grau de pureza.

A concentração de etanol (P) foi calculada pelo equipamento a partir de uma curva de calibração construída com padrões contendo o produto nas concentrações de (em g/L): 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0.

3.7 Construção dos gráficos de cinética do consumo de substrato e formação do produto

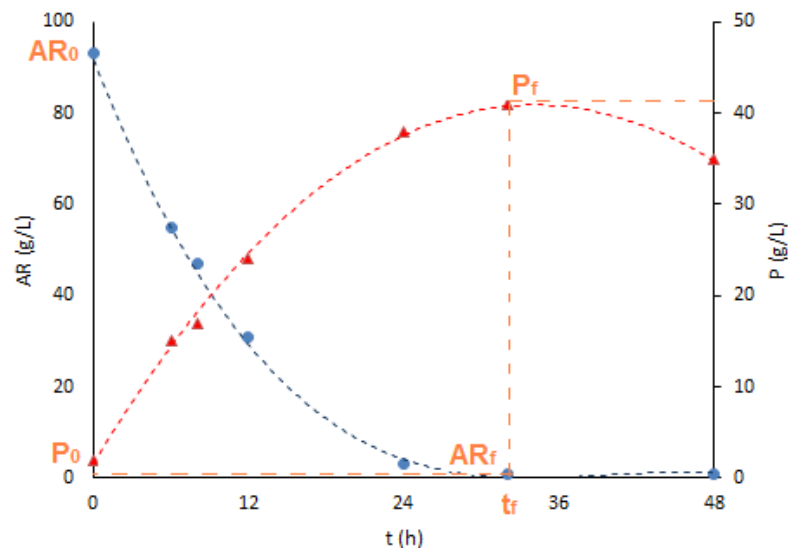
Conhecendo-se os valores das concentrações de AR e P ao longo do tempo de fermentação (t) foram construídos os gráficos de consumo de açúcar e formação

do produto para cada um dos 3 ensaios realizados. As curvas ajustadas (ajuste polinomial de 4ª ou de 5ª ordem) foram traçadas pelo programa Excel empregando valores médios de cada uma das variáveis (AR e P) calculados a partir das duplicatas de ensaios e duplicatas de análises.

Através da leitura de cada uma dessas curvas foram retirados os respectivos valores de AR e P no início (AR_1 e P_0) e no final (AR_2 e P_f) da fermentação.

Entendeu-se como final de fermentação (t_f) o tempo em horas necessário para o processo atingir o final da fase de acúmulo de P ($dP/dt = 0$) no caldo fermentado, conforme pode ser visto no exemplo dado na Figura 17.

Figura 17: Modelo da cinética de consumo do substrato (●) e formação de produto (▲) para a determinação do tempo final de fermentação (t_f) e concentrações iniciais e finais de açúcares redutores (AR_1 e AR_2) e etanol (P_0 e P_f).



3.8 Cálculo dos parâmetros cinéticos de fermentação

Os cálculos dos fatores de conversão de açúcares redutores em etanol e da produtividade volumétrica (Q_P) foram calculados conforme as Equações 8 e 9 respectivamente.

$$Y_{P/S} = \frac{P_f - P_0}{AR_2 - AR_1} \quad (8)$$

$$Q_P = \frac{P_f - P_0}{t_f} \quad (9)$$

Onde,

$Y_{P/S}$ – fator de conversão de substrato em produto ou rendimento em etanol (g/g)

Q_P – produtividade volumétrica em etanol (g/L.h)

AR_1 – concentração inicial de açúcares redutores (g/L)

AR_2 – concentração final de açúcares redutores (g/L)

P_0 – concentração inicial de produto (g/L)

P_f – concentração final de produto (g/L)

t_f – tempo final de fermentação (h)

3.9 Análises estatísticas

Os valores de $\vartheta_{\text{sec,cte}}$ obtidos nos ensaios de secagem foram submetidos à análise de variância pelo Teste de Tukey com nível de significância de 5% (ANOVA), utilizando o programa OriginPro 7.5.

Os valores de concentração de açúcares redutores totais determinados no caldo sacarificado foram submetidos ao teste estatístico para rejeição de valores desviantes (Teste Q de Dixon), sendo aceitos ou não, conforme proposto por Rorabacher (1991). Em seguida, os valores aceitos foram submetidos à ANOVA, conforme já descrito.

Os valores de $Y_{P/S}$ e Q_P relativos a cada um dos ensaios de fermentação foram também analisados pelo método ANOVA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Secagem do pseudocaule de bananeira

Durante a realização dos ensaios de secagem, o teor de umidade do pseudocaule fresco (em base úmida) colhido no campo foi de $90,13 \pm 2,83\%$. Depois de prensado e removido o excesso de líquido (suco) essa umidade foi reduzida para $72,69 \pm 2,28\%$.

Após corte do bagaço de pseudocaule prensado nas dimensões desejadas (3 e 15 cm) o material foi submetido à secagem nas diferentes condições de temperatura e velocidade do ar de secagem conforme descrito em 3.3. As variações da umidade em base úmida (UA) ao longo do tempo de secagem relativas aos ensaios realizados podem ser vistos nas Figuras 18, 19 e 20.

Figura 18: Cinética da secagem do pseudocaule de bananeira a 50 °C empregando tamanho de partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem ar forçado(a, c) e com ar forçado(b, d).

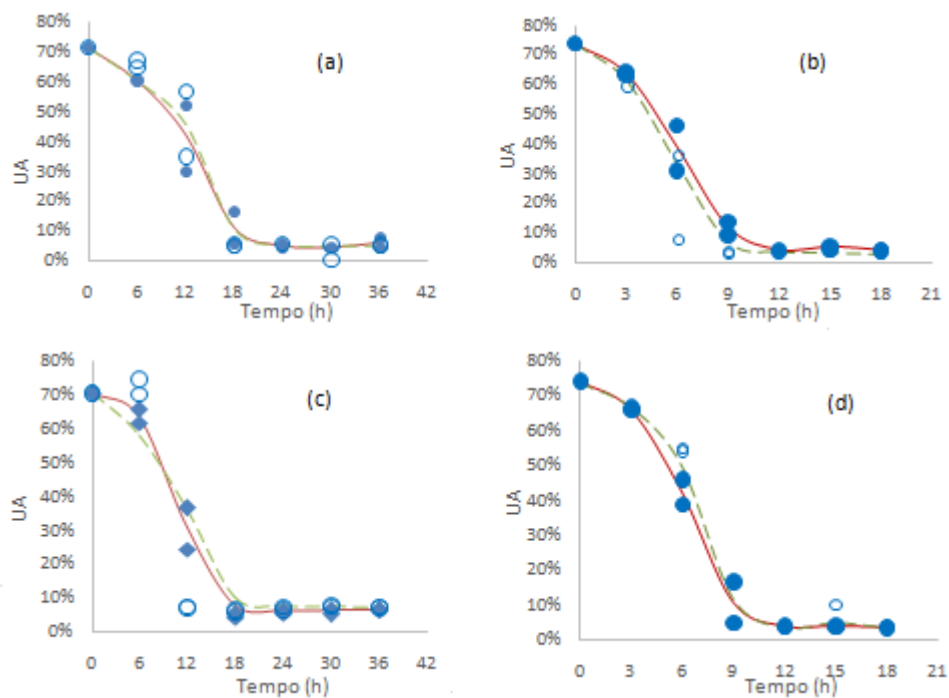


Figura 19: Cinética de secagem do pseudocaule de bananeira a 60 °C empregando tamanho de partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem ar forçado(a, c) e com ar forçado(b, d).

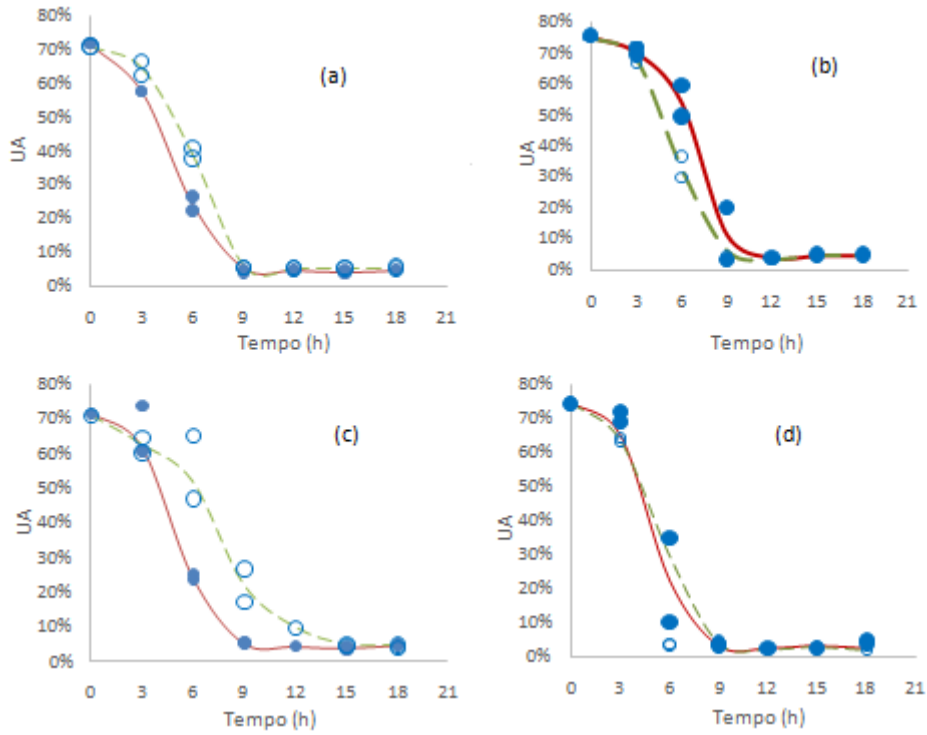
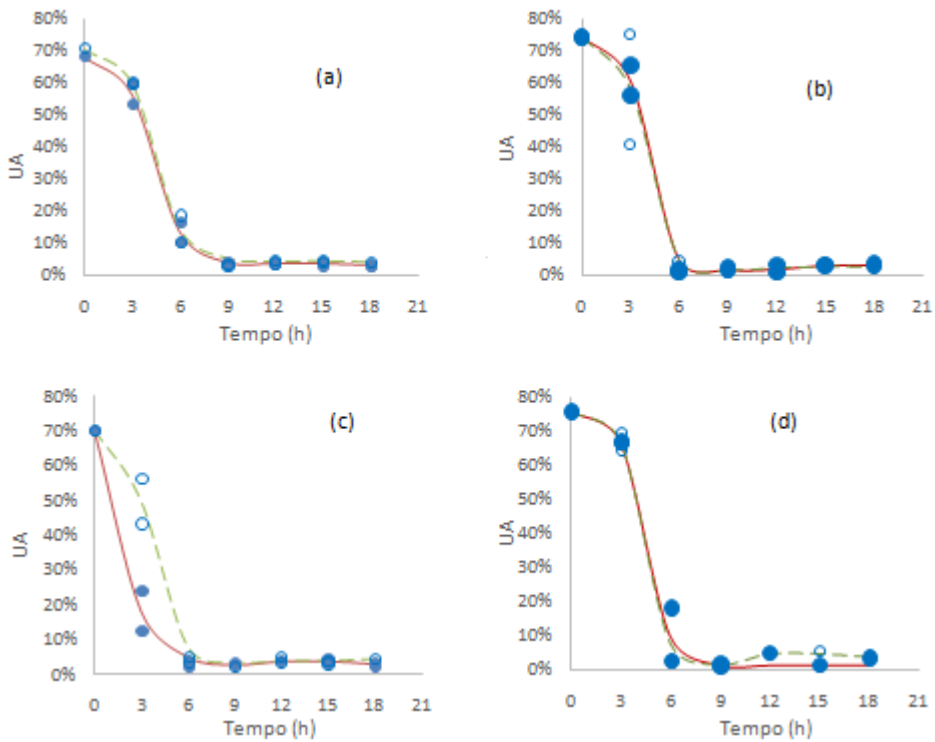


Figura 20: Cinética de secagem do pseudocaule de bananeira a 70 °C empregando tamanhos de partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem ar forçado (a, c) e com ar forçado(b, d).



A partir das Figuras 18, 19 e 20 pode-se observar a formação de um período inicial com menor velocidade de redução de UA em relação a seqüência do processo de secagem, o qual corresponde ao período necessário para atingir o equilíbrio térmico entre o ar e o material dentro da câmara de secagem. A partir deste momento, UA diminui rapidamente até atingir um valor mínimo de umidade, o qual só poderá ser reduzido se forem alteradas algumas das condições de processo que vem sendo empregadas, principalmente a temperatura.

Sabe-se que o transporte de massa é o principal fenômeno que limita a velocidade de secagem de materiais, no entanto, isto só é verdadeiro, somente para o período após o equilíbrio térmico do sistema. Na fase inicial de secagem as resistências térmicas de superfície (resistência convectiva) e de condução possuem forte influência sobre a velocidade do processo. Após atingir-se o equilíbrio térmico do sistema (câmara de secagem + material no secador), as resistências térmicas se tornam desprezíveis frente à resistência global de transporte de massa (K_m), a qual representa a soma das resistências devido à convecção na superfície do corpo e à difusão molecular do vapor de água no interior do material. Inicia-se, assim, o período de velocidade constante de secagem ($\vartheta_{sec,cte} = \text{constante}$) onde K_m também é uma constante. No final do período de secagem constante, onde praticamente toda a água livre já foi evaporada, atinge-se o teor de umidade crítico e inicia-se a fase de declínio de ϑ_{sec} (período de velocidade decrescente) onde a influência da resistência devido à difusão começa a ser bem maior do que a contribuição convectiva. Essa última fase se desenvolve até atingir-se o teor de umidade de equilíbrio no material “seco” (U_E) (FOUST, 1982).

Entende-se como U_E a quantidade de água que fica retida no interior do material, ou em seus poros delgados que não é removida pelo processo de secagem e pode ser identificado pelas curvas de cinética de secagem (FOUST, 1982).

Com 24 h de secagem, independentemente das condições de secagem, já havia sido atingido U_E em todos os ensaios de secagem. O Quadro 2 apresenta esses valores.

Quadro 2: Teores de umidade de equilíbrio (em base úmida) para os ensaios de secagem empregando diferentes condições de secagem.

Temperatura	Tamanho de partícula (L)							
	Sem ar forçado				Com ar forçado			
	3 cm	$t_{UE}(h)$	15 cm	$t_{UE}(h)$	3 cm	$t_{UE}(h)$	15 cm	$t_{UE}(h)$
50 °C	5,23±0,62%	18,25	7,12±0,01%	18,2	4,13±0,01%	8,8	4,15±0,01%	9,22
60 °C	4,74±0,01%	12,2	5,82±0,02%	13,4	3,97±0,01%	8,5	2,90±0,01%	8,8
70 °C	3,72±0,01%	6,4	3,88±0,01%	5,9	2,30±0,01%	5,6	2,47±0,02%	5,6

Para a secagem das partículas de 3 cm ou 15 cm realizada a 50 °C e sem convecção, o U_E foi atingido somente após 18 h de secagem. Ao empregar o ar forçado com velocidade estimada de 0,22 m/s na câmara de secagem ($\vartheta_{ar} = 2,8$ m/s na entrada do secador), esse tempo foi reduzido pela metade, comprovando assim a forte influência da convecção no processo.

O aumento da temperatura também contribuiu para a redução de U_E , independentemente do tamanho da partícula (L) ou da presença ou não de ar forçado, conforme pode ser observado no Quadro 2. Os menores valores de U_E (2,30 e 2,47%) foram obtidos na secagem do pseudocaule a 70 °C com circulação forçada de ar. Esses valores foram alcançados com tempo de secagem de até 6 h.

Maia (2013) também realizou um estudo de secagem do pseudocaule cortado em lascas e prensado, em diferentes temperaturas (50, 60 e 70 °C) onde obteve teores de umidade de equilíbrio de 4,90, 4,05 e 4,26% respectivamente. Convém lembrar que outra variável de processo com forte influência sobre o processo de secagem, principalmente nos casos em que foi utilizada a circulação forçada de ar, é a umidade relativa do ar ($UR\%$) capturada na atmosfera e aquecida na temperatura desejada. Mesmo não sendo objeto de estudo neste trabalho, cabe ressaltar que o ar ambiente foi utilizado sem desumidificação prévia e o seu valor variou entre 29-38% para os ensaios a 50 °C, de 34-44% para 60 °C e de 42-52% para os de 70 °C.

A partir dos valores de m_a e m_b utilizados para estimar $UA\%$ (Figuras 18, 19 e 20) calculou-se os respectivos valores de U (Tabelas C.1 e C.2 do Anexo C) e construiu-se os gráficos de $U = f(t)$ (Figuras C.1 a C.3 do Anexo C).

O uso de U ao invés de UA foi em função de que U é calculado em base seca de biomassa (Equação 2) e não em base úmida como utilizada em UA (Equação 1). A massa seca é constante durante todo o processo de secagem e em função disto tem sido a base de cálculo mais utilizada para análise do comportamento da secagem. Com os gráficos de $U = f(t)$ calculou-se os valores de velocidade de

secagem instantânea (ϑ_{sec}) e o respectivo período de tempo com velocidade constante de secagem ($\vartheta_{sec,cte}$) conforme descrito nos itens 3.3.2 e 3.3.3, respectivamente.

4.1.1 Velocidade de secagem e velocidade constante de secagem

Os valores de ϑ_{sec} e $\vartheta_{sec,cte}$ obtidos nos ensaios de secagem a 50 °C, 60 °C e 70 °C podem ser observados nas Figuras 21, 22 e 23, respectivamente. No Quadro 3 estão apresentados os valores de $\vartheta_{sec,cte}$ correspondentes a cada um dos ensaios realizados.

Figura 21: Velocidade de secagem (ϑ_{sec}) do pseudocaule de bananeira a 50 °C empregando tamanho das partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem circulação de ar (a, c) e com circulação forçada de ar (b, d).

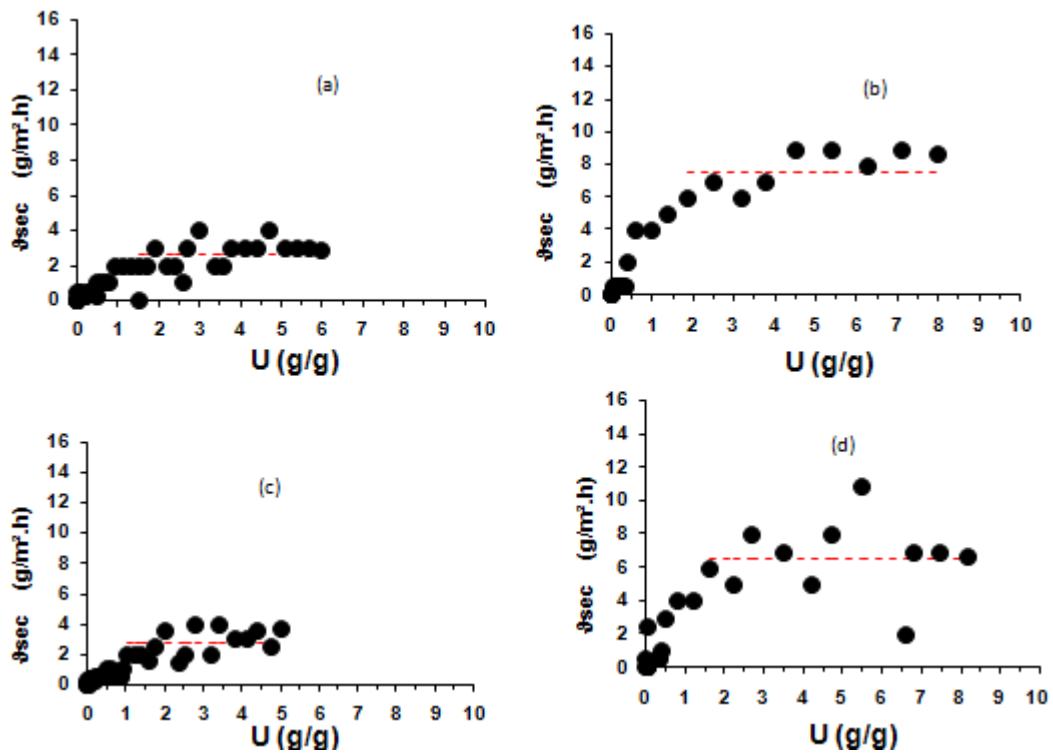


Figura 22: Velocidade de secagem (ϑ_{sec}) do pseudocaule de bananeira a 60 °C empregando tamanho das partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem circulação de ar (a, c) e com circulação forçada de ar (b, d).

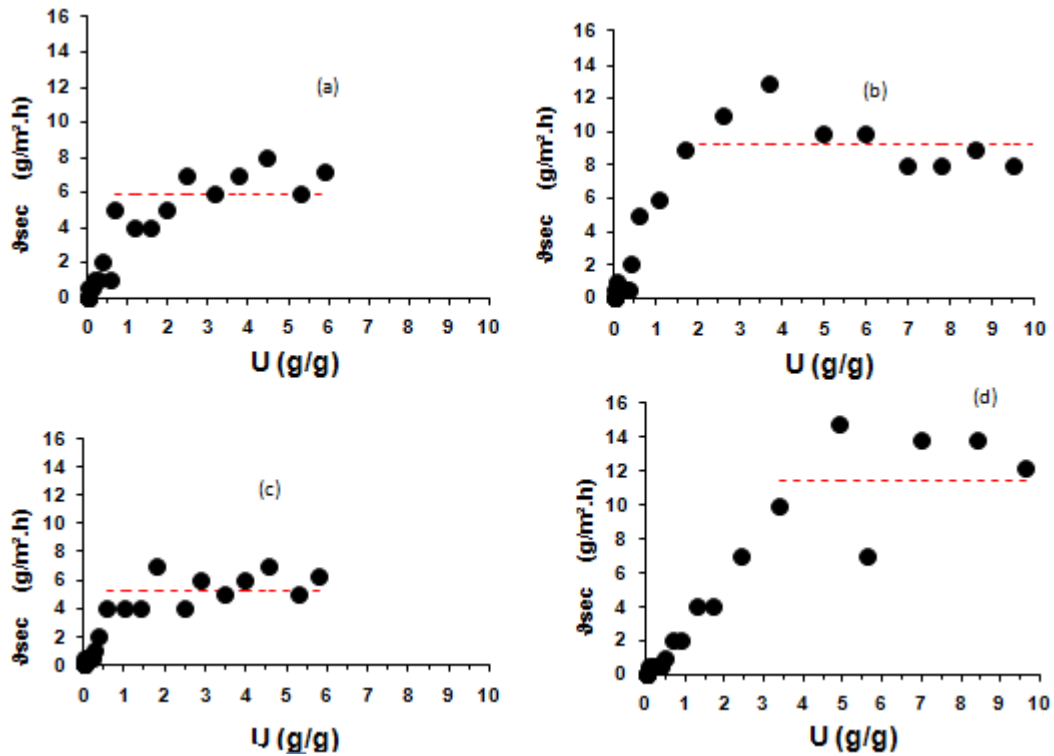
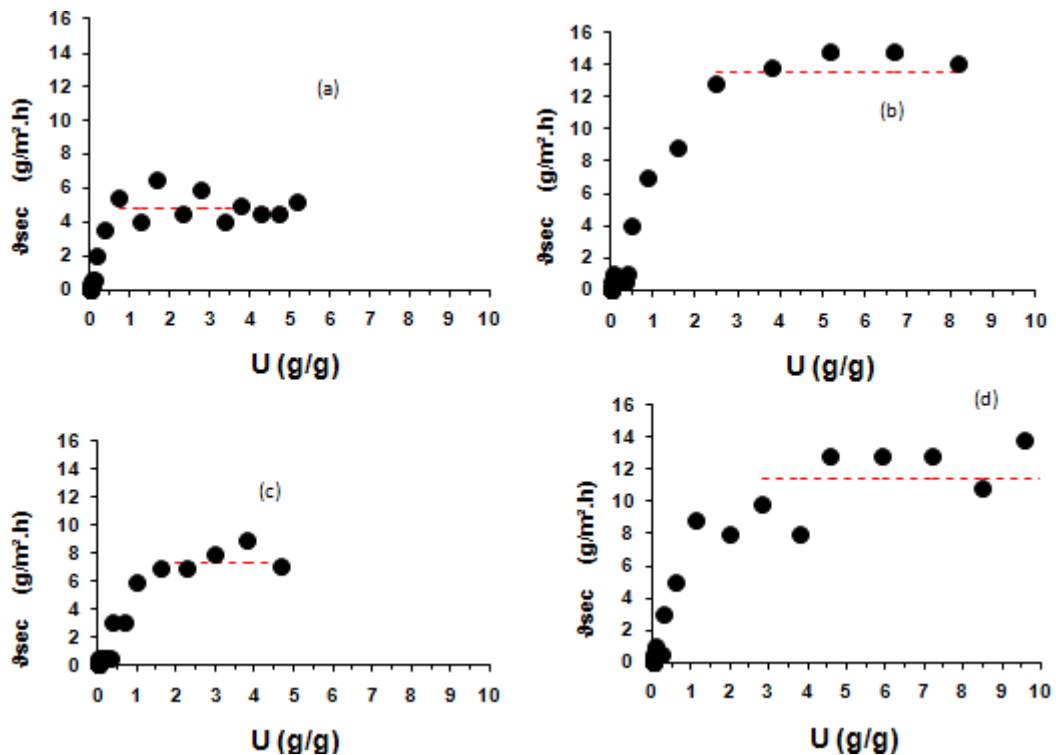


Figura 23: Velocidade de secagem (ϑ_{sec}) do pseudocaule de bananeira a 70 °C empregando tamanho das partículas de 3 cm (a, b) e 15 cm (c, d), sem circulação de ar (a, c) e com circulação forçada de ar (b, d).



Os valores de $\vartheta_{\text{sec,cte}}$ mostrados nas Figuras 21, 22 e 23 são apresentados no Quadro 3.

Quadro 3: Valores de velocidade constante de secagem ($\vartheta_{\text{sec,cte}}$) estimados na secagem de pseudocaule de bananeira empregando diferentes condições operacionais.

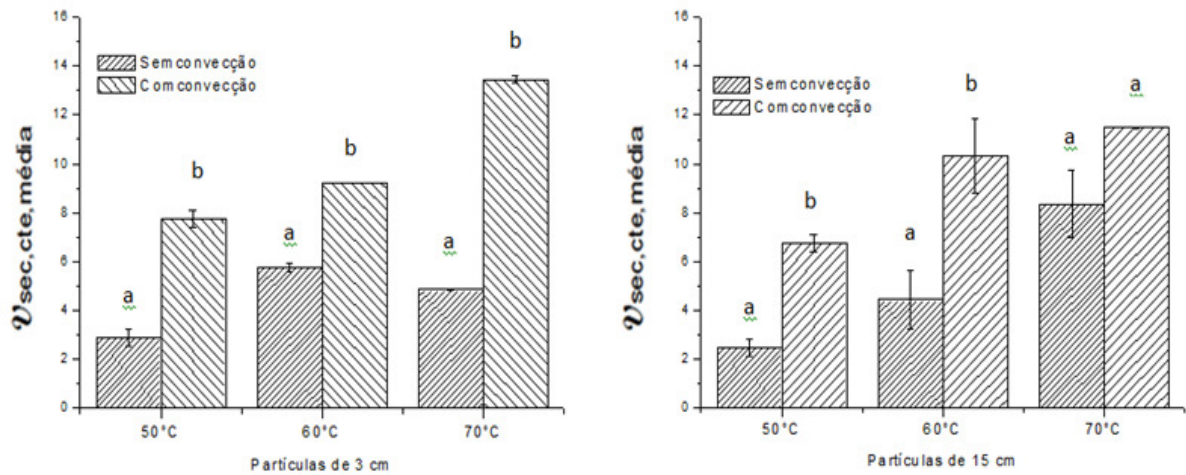
Temperatura	$\vartheta_{\text{sec,cte}}$ (g/h.m ²)	Tamanho de partícula, L			
		3 cm		15 cm	
		Sem ar forçado ($\vartheta_{\text{ar}} = 0$)		Com ar forçado ($\vartheta_{\text{ar}} = 2,8$ m/s na entrada do secador)	
50 °C		2,87±0,33	2,48±0,36	7,74±0,36	6,75±0,35
60 °C		5,78±0,17	4,46 ±1,20	9,19±0,01	10,34±1,50
70 °C		4,85±0,04	8,36 ±1,38	13,44±0,15	11,49±0,03

Com base nos valores de velocidade constante de secagem obtidos, observa-se que o aumento da temperatura de secagem e o uso da circulação forçada de ar conduz a um acréscimo significativo da taxa de secagem e, conseqüentemente, uma redução do tempo necessário para atingir a umidade de equilíbrio.

Yoshida e Menegalli (2000) ao realizar o estudo de secagem de milho superdoce a uma temperatura de 50 °C, com velocidade do ar de 1,28 e 0,75 m/s, concluíram que a taxa de secagem tem um pequeno aumento, quando se trabalha com valores de velocidade maiores, podendo-se considerar que a velocidade do ar tem um pequeno efeito sob as curvas de secagem quando comparada a temperatura, a qual exerce maior influência do que a velocidade do ar de secagem.

A partir dos valores médios de $\vartheta_{\text{sec,cte}}$ para cada condição empregada nos ensaios de secagem (convecção, tamanho de partícula e temperatura), foi utilizado o método de Tukey (95% de confiança) para análise de variância. Na Figura 24 é mostrada se há ou não diferença significativa em relação ao emprego de circulação forçada de ar para cada temperatura e tamanhos de partículas empregadas.

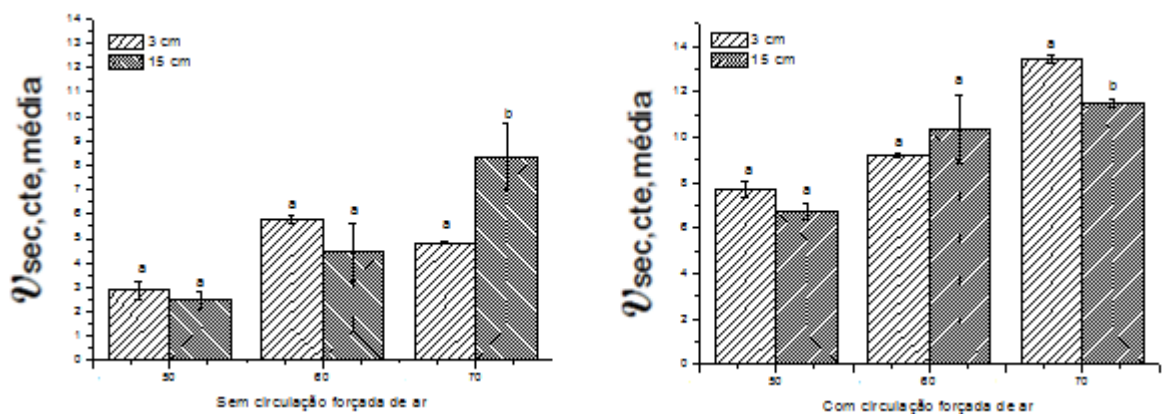
Figura 24: Velocidade constante de secagem dos tamanhos de cortes de 3 e 15 cm, a 50, 60 e 70 °C com e sem convecção. As colunas são as médias de velocidade e as barras o desvio padrão. Letras iguais significam medias sem diferença significativa.



Com base na análise de variância (Figura 24), verifica-se que não houve diferença significativa em relação ao emprego de circulação de ar forçado no processo de secagem para a temperatura de 70 °C com tamanho de corte de partícula de 15 cm. Os ensaios conduzidos a temperaturas de 50 e 60°C com partículas de 3 e 15 cm apresentaram diferença significativa quanto ao emprego de circulação de ar forçado. Também houve diferença significativa para o ensaio empregando 70 °C e tamanho de partícula de 3 cm.

Na Figura 25 está apresentada a análise de variância em relação aos tamanhos de partículas empregados nos ensaios de secagem estudados.

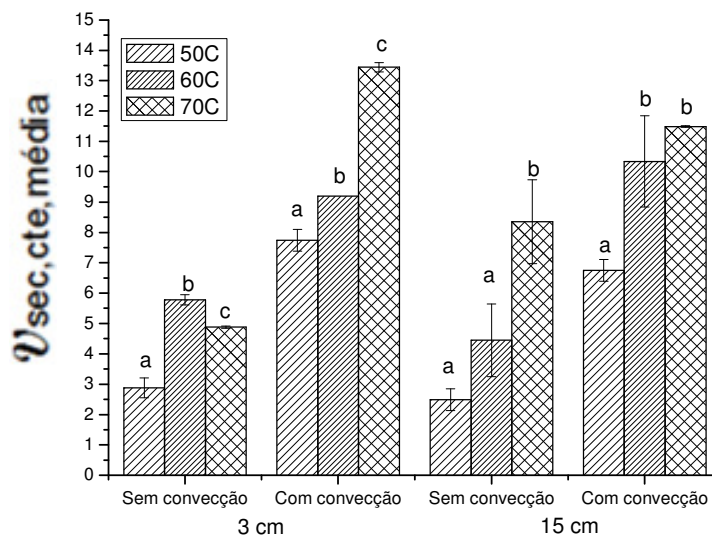
Figura 25: Velocidade constante de secagem dos tamanhos de cortes de 3 e 15 cm, a 50, 60 e 70 °C com e sem convecção. As colunas são as médias de velocidade e as barras o desvio padrão. Letras iguais significam medias sem diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).



Comparando os diferentes tamanhos de partículas empregados na secagem, verifica-se que há apenas diferença significativa ($p < 0,05$) para o ensaio de secagem com temperatura de 70 °C sem e com circulação de ar forçado. Para os outros ensaios não houve diferença significativa.

Uma comparação geral entre todos os ensaios, tomando como base de análise as diferentes temperaturas empregadas, pode ser vista na Figura 26.

Figura 26: Velocidade constante de secagem para partículas de 3 e 15 cm, a 50, 60 e 70 °C, com e sem convecção. As colunas são as médias de velocidade e as barras o desvio padrão. Letras iguais significam médias sem diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).



A partir da Figura 26 observa-se que dentro do mesmo grupo de experimentos, com exceção ao uso de $L = 3$ cm sem convecção, o valor de $V_{sec,cte}$ aumentou com o acréscimo da temperatura. Também se constata que não houve diferença significativa para o emprego do tamanho de corte de 15 cm sem convecção entre as temperaturas de 50 e 60 °C e o mesmo para partículas de 15 cm com convecção entre as temperaturas de 60 e 70 °C.

Sabe-se que quanto maior a velocidade de secagem maior a produtividade da operação (Q_{sec}), conforme apresentado a seguir.

4.1.2 Determinação da produtividade do processo de secagem (Q_{sec})

O processo de secagem foi o de reduzir para até 10% a umidade absoluta do pseudocaule prensado, onde a partir das curvas de umidade absoluta foi possível estimar para cada um dos experimentos o tempo final de secagem (t_{sec}) e a partir desse valor, calcular a sua produtividade, conforme Equação 4. Para a Análise da Superfície de Resposta em relação aos valores de Q_{sec} foram utilizados apenas os valores relativos aos ensaios conduzidos a 50 °C e 70 °C porque apresentaram diferença significativa em relação ao emprego da temperatura e partícula.

Os resultados gerais obtidos na Análise da Superfície de Resposta, variando-se T , L e ϑ_{ar} , estão apresentados na Tabela 6.

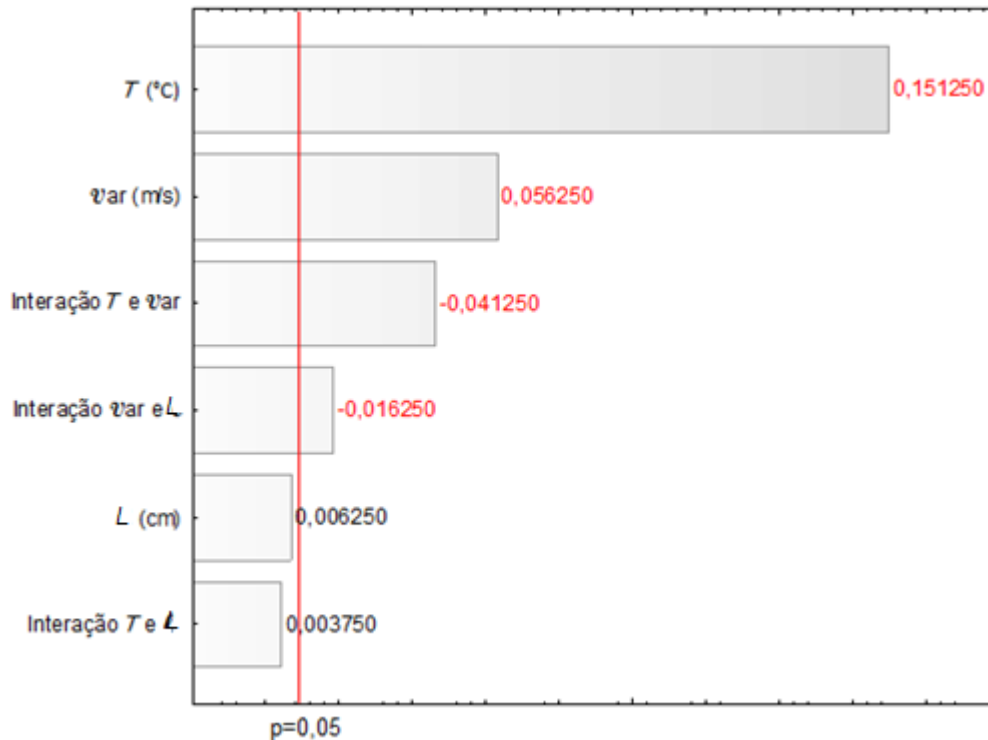
Tabela 6: Tempo final de secagem (t_{sec}) e respectivo valor da produtividade (Q_{sec}) obtidos nos ensaios em duplicata (a e b) da secagem do pseudocaule de bananeira.

Ensaio	Condições de secagem:	t_{sec}	Q
	T, L, ϑ_{ar}	(h)	(kg/m ² .h)
1/a	50 °C, 3 cm, 0	18,25	0,09
1/b	50 °C, 3 cm, 0	18,25	0,09
2/a	50 °C, 15 cm, 0	17	0,1
2/b	50 °C, 15 cm, 0	18	0,1
3/a	50 °C, 3 cm, 2,8 m/s	9,25	0,19
3/b	50 °C, 3 cm, 2,8 m/s	8,5	0,2
4/a	50 °C, 15 cm, 2,8 m/s	9,2	0,19
4/b	50 °C, 15 cm, 2,8 m/s	9,25	0,19
9/a	70 °C, 3 cm, 0	6,4	0,27
9/b	70 °C, 3 cm, 0	6,5	0,27
10/a	70 °C, 15 cm, 0	5,5	0,31
10/b	70 °C, 15 cm, 0	5,75	0,3
11/a	70 °C, 3 cm, 2,8 m/s	5,6	0,31
11/b	70 °C, 3 cm, 2,8 m/s	5,6	0,31
12/a	70 °C, 15 cm, 2,8 m/s	6	0,29
12/b	70 °C, 15 cm, 2,8 m/s	5,8	0,3

Com os dados da Tabela 6 foram calculados os resultados apresentados na Figura 27, que correspondem aos efeitos sobre as variáveis estudadas. Um efeito

positivo expressa que o valor da variável aumenta na direção do nível superior e um efeito negativo expressa que o valor da variável aumenta na direção do nível inferior.

Figura 27: Gráfico de Pareto do efeito estimado da $T(^{\circ}\text{C})$, ϑ_{ar} (m/s), L (cm) e de suas interações sobre a produtividade de secagem (Q). Os efeitos à direita da linha de $p=0,05$ (linha em vermelho) são estatisticamente significativos.



Analisando-se a Figura 27, verifica-se que o maior efeito sobre a produtividade de secagem foi devido à temperatura, seguida da velocidade do ar de secagem e da interação entre T e ϑ_{ar} e da interação entre ϑ_{ar} e L . A Figura 27 mostra que quando se utiliza $T = 70^{\circ}\text{C}$ tem-se um ganho de até 0,15 kg/h.m² pontos em Q . O mesmo pode ser observado para ϑ_{ar} , ou seja, quando utiliza-se no processo de secagem a convecção ($\vartheta_{ar} = 2,8$ m/s), tem-se um aumento da produtividade de 0,056 kg/h.m². O perfil de Q em função das variáveis T e ϑ_{ar} pode ser visto no Anexo D.

4.3 Sacarificação da biomassa

O pseudocaule da bananeira previamente seco a 70°C durante 18 h com circulação forçada de ar (com convecção), conforme indicado nos ensaios de

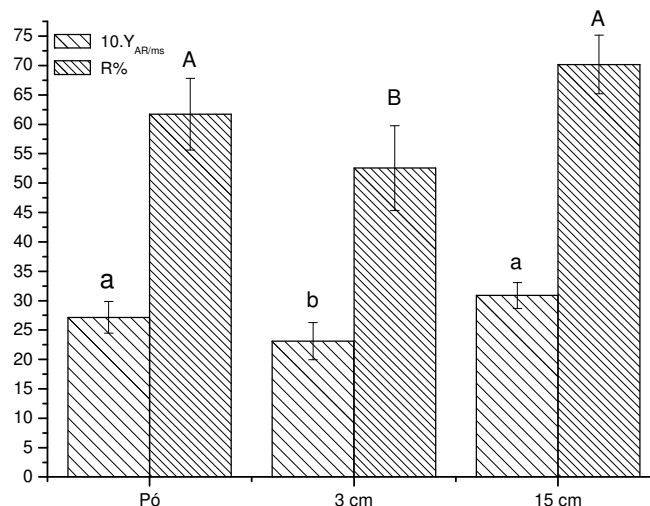
secagem realizados anteriormente foi sacarificado nos comprimentos de partícula de 3 cm, 15 cm e pó, de acordo com o item 3.4 (hidrólise ácida seguida de hidrólise enzimática). Os valores das concentrações de açúcares redutores e respectivos rendimentos em relação à massa seca de biomassa empregada na sacarificação ($Y_{AR/ms}$) e em relação ao rendimento teórico da hidrólise da biomassa (R%) obtidos nos experimentos são mostrados no Anexo E. Os valores médios desses parâmetros são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Concentração de açúcares redutores no início (AR_1) e no final (AR_2) da sacarificação de 70 g/L de biomassa seca de pseudocaule de bananeira e respectivos rendimentos em AR ($Y_{AR/ms}$ e R%)

Sacarificação	AR_1 (g/L)	AR_2 (g/L)	$Y_{AR/ms}$ (g/g)	R % (%)
Pó	5,43 ±0,16	24,44 ±1,87	0,27±0,03	61,73 ±6,10
3 cm	4,94 ±1,86	21,13 ±2,22	0,23 ±0,03	52,56 ±7,21
15 cm	4,27 ±0,69	22,41 ±5,51	0,31±0,02	70,17 ±4,99

A análise de variância (Teste de Tukey, $p < 0,05$) dos valores de rendimento apresentados na Tabela 7 são mostradas na Figura 28.

Figura 28: Análise de variância para o emprego de diferentes tamanhos de partículas na sacarificação da biomassa. Letras iguais significam que não houve diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).



Com base na Figura 28 foi possível constatar que apenas o emprego de $L = 3$ cm apresentou diferença significativa para os rendimentos $Y_{AR/ms}$ e R% em comparação ao uso da biomassa na sua forma pó ou $L = 15$ cm. Esperava-se que,

quanto menor o tamanho da partícula maior seria o rendimento em AR visto que essa redução normalmente conduz ao aumento da área superficial da biomassa em contato com o reagente; o que não ocorreu entre $L = 3$ cm e 15 cm. Não foi possível explicar esse menor rendimento com a partícula de 3 cm.

Ao comparar as três dimensões de partículas sacarificadas para uma eventual ampliação de escalas foi possível verificar durante os experimentos que a forma pó facilitaria o seu transporte e armazenamento devido ao menor volume ocupado pela biomassa seca. Para o caso de $L = 15$ cm só foi possível acondicionar a massa seca necessária de pseudocaule (70 g/L) no volume de trabalho testado (250 mL) após esmagamento do mesmo no frasco de reação.

Dependendo do tipo de reator a ser empregado na ampliação de escalas (tambor rotativo ou tanque com sistema de agitação, por exemplo) a forma pó ou 15 cm poderiam ser empregadas. No entanto, é necessário avaliar com cuidado a influência da homogeneidade do sistema sobre o rendimento do processo. Além disto, seria preciso avaliar, também, o custo operacional da moagem do material para a forma pó.

Os valores de rendimento $Y_{AR/ms}$ mostrados na Tabela 7 foram superiores ao encontrado por Souza *et al.*, (2014) ao sacarificar pseudocaule de bananeira em pó com um complexo enzimático composto por cinco diferentes tipos de enzimas comerciais ($Y_{AR/ms} = 0,19$ g/g), comprovando assim a maior eficiência das enzimas utilizadas neste trabalho para esse tipo de hidrólise. Todas essas enzimas foram fornecidas pela Novozymes®.

Em trabalho recente (dados ainda não publicados) o pseudocaule de bananeira fresco, sem suco e previamente triturado em liquidificador doméstico, foi sacarificado nas mesmas condições operacionais e com as mesmas enzimas utilizadas neste trabalho. A partir de uma concentração de 55g/L de biomassa (em massa seca), definida como a ideal para o tratamento do pseudocaule na sua forma fresca, foi obtida uma concentração máxima de AR da ordem de $17,3 \pm 1,1$ g/L. O valor de $Y_{AR/ms}$ estimado foi de $0,16 \pm 0,02$ g/g e o de R% de $23 \pm 4\%$, ou seja, valores menores do que os observados neste trabalho.

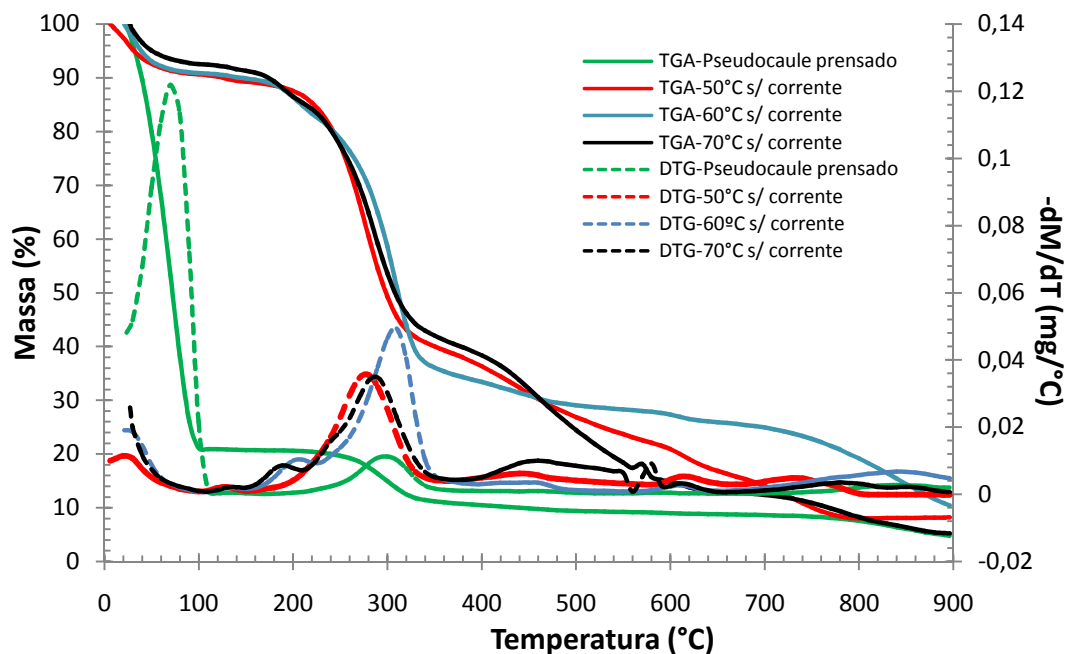
É possível atribuir esse ganho no rendimento em AR devido à etapa de secagem prévia da biomassa. Entretanto, faz-se ainda necessário, um melhor estudo de todo o processo de secagem visando estabelecer a contribuição dessa

etapa sobre o consumo total de energia necessária para a produção desses açúcares. A comparação desse consumo com aquele devido ao uso da biomassa fresca somado à uma análise comparativa das respectivas mão-de-obra e investimentos certamente contribuiriam para a indicação do método ideal de sacarificação do pseudocaule de bananeira para uma eventual produção de etanol em escala industrial.

4.4 Comportamento térmico da biomassa sob diferentes tratamentos

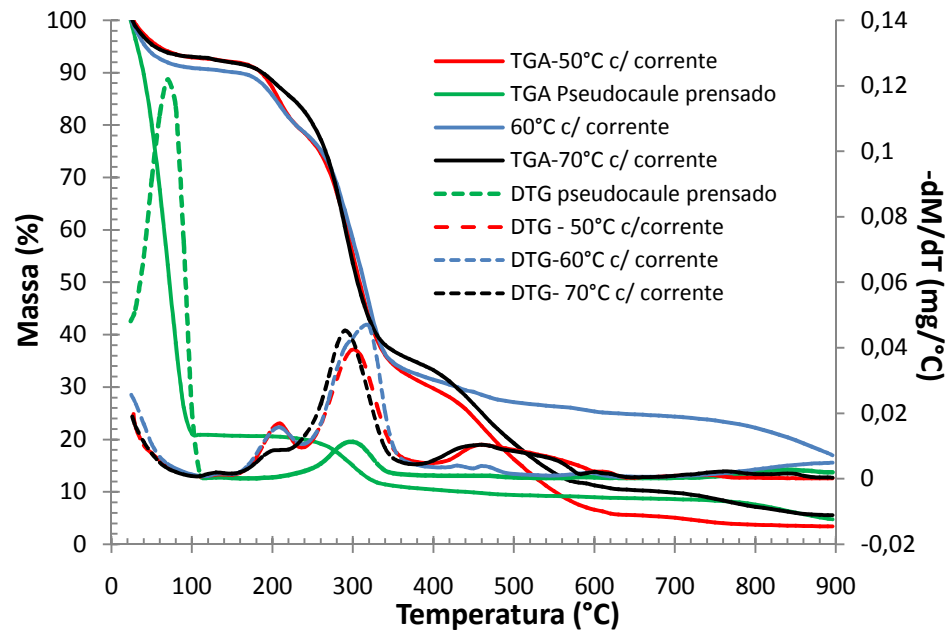
Na Figura 29 estão apresentadas as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e a derivada da curva termogravimétrica (DTG) das amostras de pseudocaule depois de prensado (bagaço) e secas sem corrente de ar (convecção) sob diferentes temperaturas e trituradas.

Figura 29: TGA e DTG das amostras de pseudocaule prensado e seco sem corrente de ar sob diferentes temperaturas e trituradas.



Na Figura 30 estão apresentadas as curvas de TGA e DTG das amostras de pseudocaule prensado (bagaço) e seco com corrente de ar (convecção) sob diferentes temperaturas e trituradas.

Figura 30: TGA e DTG das amostras de pseudocaule prensado e seco com corrente sob diferentes temperaturas e trituras.



Os estágios de degradação térmica apresentados nas figuras 29 e 30 estão apresentados na Tabela 8 para a amostra de pseudocaule *in natura* e na Tabela 9 para as amostras submetidas ao processo de secagem.

Tabela 8: Estágios de degradação térmica para o pseudocaule *in natura*

Estágio	Temperatura	% Perda de massa
I	Ambiente – 120°C	79%
II	170 – 350°C	
III	Acima de 350°C	8,7%

Tabela 9: Estágios de degradação térmica para as amostras prensadas e secas

Estágio	Temperatura	% Perda de massa
I	Ambiente – 140°C	8-11%
II	140 – 360°C	47-51%
III	220-315°C	Hemicelulose
IV	315-400°C	Celulose

Da Figura 29, verifica-se que o pseudocaule prensado apresentou dois estágios principais de degradação térmica. O primeiro, da temperatura ambiente até 120 °C, foi atribuído à evaporação da água contida na biomassa e à remoção de componentes de baixa massa molar, como extrativos. O percentual de perda de

massa observado por TGA nesse estágio foi de 79%. O pseudocaule *in natura*, geralmente, apresentou teor de umidade médio de 95% (determinado por termogravimetria), em função da grande retenção de água no seu interior, que é favorecida pela estrutura do material, formado pelas bainhas foliares superpostas, que possuem espaços vazios entre elas. Para o processo de sacarificação por hidrólise ácida e enzimática parte da umidade foi removida previamente por prensagem do pseudocaule, gerando bagaço com teor de umidade médio de 76%.

No segundo estágio de degradação térmica, de 170 a 350 °C, ocorreu perda de massa relacionada à degradação de hemicelulose, celulose e parte da lignina (Yang *et al.*, 2007). A partir de 350 °C, ocorreu degradação gradativa da lignina até 900 °C. O percentual de perda de massa neste estágio determinado por TGA foi de 8,7%. Em função do elevado teor de umidade, e da alta perda de massa e intensidade do pico relacionado a este nas curvas de TGA e DTG, os demais picos relacionados à degradação das frações lignocelulósicas não ficaram muito evidentes (Figura 29).

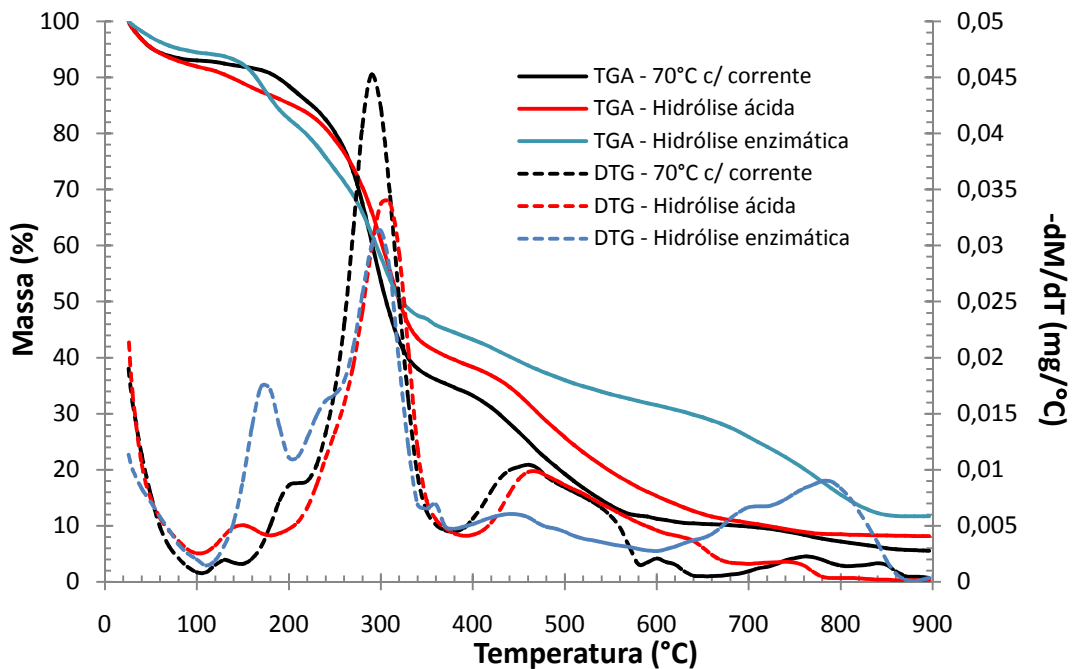
Das curvas de TGA e DTG das amostras de pseudocaule seco sem convecção, verificou-se quatro estágios principais de degradação térmica para todas as temperaturas testadas. Da temperatura ambiente até aproximadamente 140 °C, ocorreu evaporação da água e volatilização de materiais de baixa massa molar (extrativos), como observado para o pseudocaule prensado, com perda de massa variando de 8 a 11%. De 140 até 360 °C, observam-se dois picos de perda de massa, relacionados à degradação de hemicelulose, celulose e parte da lignina, variando de 47 a 51%. Nesta faixa, ocorreu o maior percentual de perda de massa para todas as amostras. Segundo Asadieraghi e Daud (2014), a hemicelulose apresenta estrutura aleatória, amorfa e rica em ramificações e é facilmente degradada termicamente, entre 220 e 315 °C, enquanto a celulose apresenta cadeias poliméricas longas sem ramificações, estrutura ordenada e resistente, com maior estabilidade térmica, degradando entre aproximadamente 315 e 400 °C. Acima de 360 °C até 900 °C, observa-se vários picos relacionados à degradação da lignina, sendo mais intensos nas amostras secas a 60 e 70 °C. Este comportamento pode ser devido ao processo de secagem ocasionar volatilização de materiais de baixa massa molar presentes no pseudocaule, favorecendo à liberação da lignina da estrutura e tornando mais evidente sua presença nas curvas de TGA. A lignina

apresenta uma degradação lenta sob pirólise de 100 até 900 °C, em função de sua cadeia ser composta por anéis aromáticos com várias ramificações. Em torno de 200 °C, ocorre degradação de carboidratos da lignina; em 300 °C, ocorre ruptura das ligações interunidades, resultando em perda de fenóis monoméricos para a fase vapor; e em 500 °C, ocorre a degradação de anéis aromáticos (Asadieraghi e Daud, 2014).

As amostras de pseudocaule previamente seco com corrente de ar (convecção) sob diferentes temperaturas, Figura 30, apresentaram comportamento bastante semelhante aos das amostras secas sem convecção. As poucas diferenças observadas são nos picos em aproximadamente 210 °C e em 500 °C, para secagem a 50 °C, que foram ligeiramente mais intensos e evidentes nas curvas de TGA e DTG com convecção. Nesta temperatura, a convecção pode ter facilitado a liberação de água e volatilização dos extrativos. As amostras de pseudocaule *in natura* e secas a 50 e 70 °C apresentaram baixos teores de cinzas residuais em 900 °C, de 3,5 a 10%, e as secas a 60 °C, de 10 a 17%.

Na Figura 31 estão apresentadas as curvas de TGA e DTG das amostras de pseudocaule prensado, seco a 70 °C com convecção, moído e sem sacarificação e das amostras de pseudocaule seco e moído e submetidas às hidrólises ácida e enzimática.

Figura 31: TGA e DTG de pó de pseudocaule seco a 70 °C com convecção não-hidrolisado e após submetido às hidrólises ácida e enzimática.



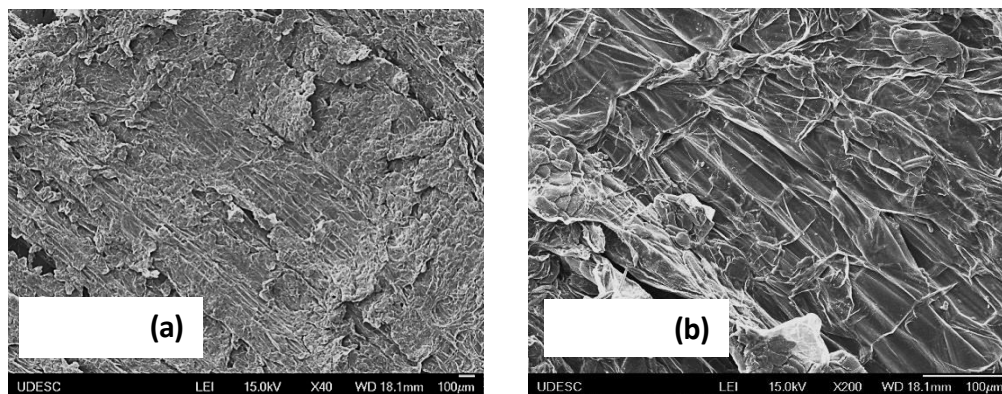
As amostras de pseudocaule seco submetidas à hidrólise ácida e enzimática apresentaram quatro estágios de degradação térmica, com picos bem definidos em todos os estágios. Comparando as curvas de TGA e DTG das amostras secas a 70 °C com convecção com as amostras hidrolisadas por ácido e enzimas, verifica-se diminuição significativa na intensidade dos picos de hemicelulose e celulose, na faixa de 200 a 380 °C. O percentual de perda de massa nessa região foi de 57 % para a amostra somente seca e de 46 % para as amostras secas e hidrolisadas. As amostras submetidas ao tratamento enzimático apresentaram picos menos acentuados entre 370 e 580 °C e mais acentuados entre 110 e 210 °C e entre 600 e 880 °C, comparando-se com as demais amostras.

As amostras submetidas à hidrólise ácida apresentaram em 900 °C em torno de 8 % de cinzas e à hidrólise enzimática de aproximadamente 11 % (Figura 31).

4.5 Estrutura e morfologia da biomassa pseudocaule sob diferentes tratamentos

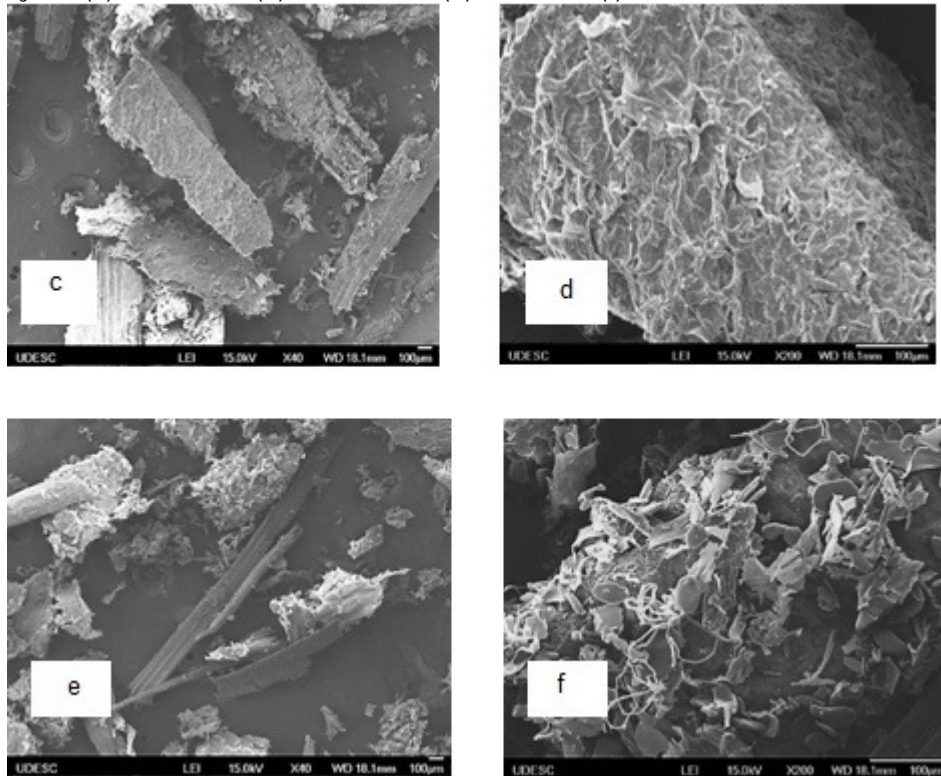
Na Figura 32 estão apresentadas as micrografias de MEV da superfície das amostras de pseudocaule prensado com ampliação de 40 e 200 vezes. A superfície do pseudocaule prensado apresentou estrutura bastante compactada (fechada) e com baixa rugosidade. Não se visualiza a presença de poros e podem ser observados a presença e o alinhamento das fibras em sua estrutura. A parte mais lisa e compactada na estrutura da amostra é referente à lignina e hemicelulose.

Figura 32: Micrografias de MEV da superfície das amostras de pseudocaule prensado – (a) ampliada 40x; (b) ampliada 200x.



Na Figura 33 estão mostradas as micrografias de MEV da superfície das amostras de pseudocaule seco a 50 e 70°C com corrente de ar (convecção) e triturado, ampliadas 40 e 200 vezes.

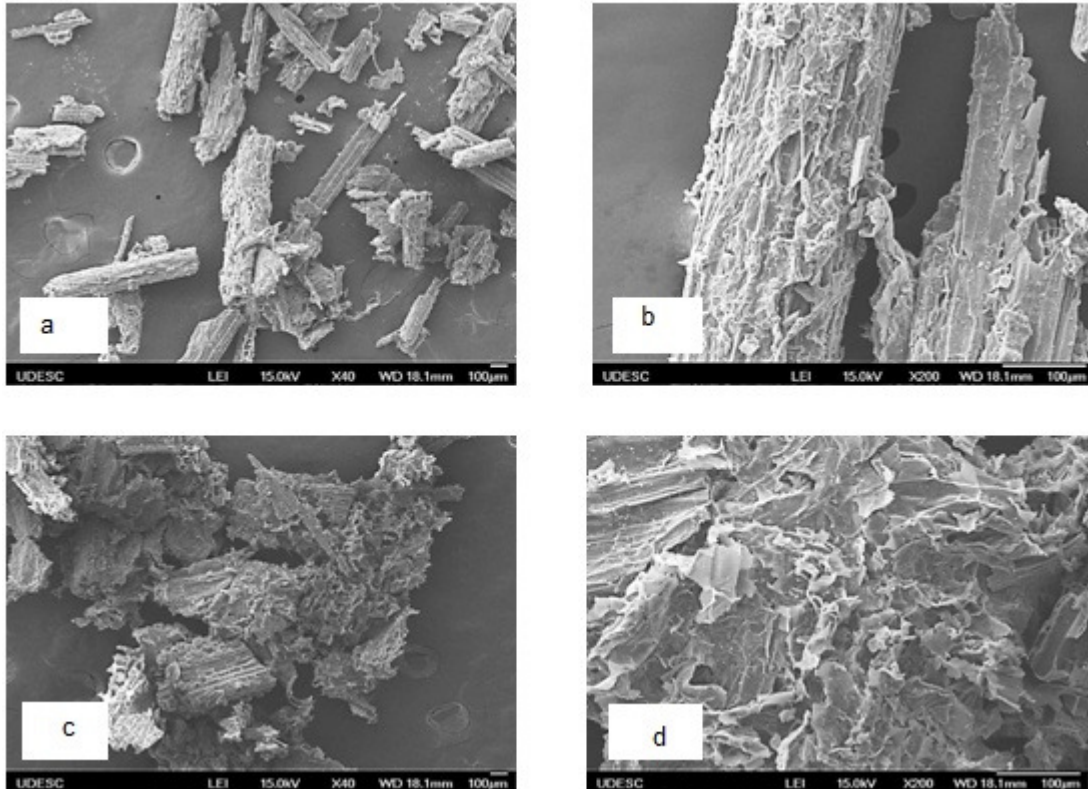
Figura 33: Micrografias de MEV da superfície das amostras de pseudocaule prensado após secagem com convecção - (c) 50 °C, 40x; (d) 50 °C, 200x; (e) 70 °C, 40x; (f) 70 °C, 200x.



Das Figuras 33 (c) e (d), verifica-se que após a secagem com convecção, houve redução do tamanho das partículas da biomassa com o aumento da temperatura, devido à contração de material sólido ocasionada pela evaporação da água. Alterações morfológicas significativas podem ser observadas na superfície das amostras, Figuras 33 (e) e (f), observadas na superfície das amostras. Não se observa mais o alinhamento das fibras na superfície. Ocorre o destacamento de pequenos fragmentos e microfibrilas da estrutura e com isso a formação de poros e aumento da rugosidade em toda a superfície. Estes efeitos foram mais intensificados com o aumento da temperatura, o que pode ter ocorrido devido o aquecimento das amostras na secagem ocasionar a volatilização de materiais de baixa massa molar (como extrativos – ceras e óleos), corroborando com os resultados de TGA descritos anteriormente.

Na Figura 34 estão apresentadas as micrografias de MEV da superfície das amostras de pseudocaule prensado, seco a 70 °C por convecção, triturado e submetido à hidrólise ácida e depois enzimática, ampliadas 40 e 200 vezes.

Figura 34: Micrografias da superfície das amostras de pseudocaule prensado, seco e hidrolisado - (a) hidrólise ácida, 40x; (b) hidrólise ácida, 200x; (c) hidrólise enzimática, 40x; (d) hidrólise enzimática, 200x.



Os processos de hidrólise ácida e enzimática ocasionaram alterações significativas na morfologia da superfície das amostras de pseudocaule prensado, seco e triturado. A hidrólise ácida ocasionou maior remoção dos fragmentos da superfície das amostras previamente secas, ocasionando maior formação de poros e com diâmetros maiores em toda a superfície e em função disto as fibras estendidas na estrutura estão mais evidenciadas, Figuras 34 (a) e (b). Verifica-se também o aparecimento de pequenas partículas na forma de grânulos em algumas partes da superfície. Silva (2013) avaliou a morfologia da superfície do bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento com solução diluída de ácido sulfúrico e também verificou a remoção de parte das células vegetais e formação de poros em toda a superfície.

Nas amostras submetidas à hidrólise enzimática depois do pré-tratamento ácido, a remoção de material da superfície das amostras foi mais acentuada que na hidrólise ácida, aumentando a formação de poros e ocasionando alargamento dos diâmetros desses poros. Alves (2011) e Asadieraghi e Daud (2014), em estudos empregando diferentes pré-tratamentos e hidrólise enzimática em biomassas de fibras de eucalipto e gramíneas híbridas, respectivamente, observaram alterações

semelhantes, que segundo os autores, ocorreram devido à degradação de parte da hemicelulose e lignina da estrutura celular do material, principalmente da superfície.

Estes resultados são corroborados pelas análises de TGA e DTG das amostras hidrolisadas com ácido e enzimas, que mostram a diminuição na intensidade dos picos relacionados às frações lignocelulósicas.

4.6 Ensaio de Fermentação

As cinéticas do consumo de açúcar e formação de etanol relativas aos ensaios de fermentação de glicose (Ensaio EG), caldo hidrolisado de pseudocaule concentrado 1x (Ensaio EP1) e caldo hidrolisado de pseudocaule concentrado 2x (Ensaio EP2) são mostradas nas Figuras 35, 36 e 37, respectivamente. Os símbolos sólidos e linhas cheias dessas figuras corresponderam ao primeiro ensaio de fermentação e os símbolos vazios e linhas tracejadas à sua repetição.

Figura 35. Cinéticas de consumo de açúcares redutores (AR ■, □) e produção de etanol (P ●, ○) observados na fermentação de meio contendo glicose como carboidrato: Ensaio EG.

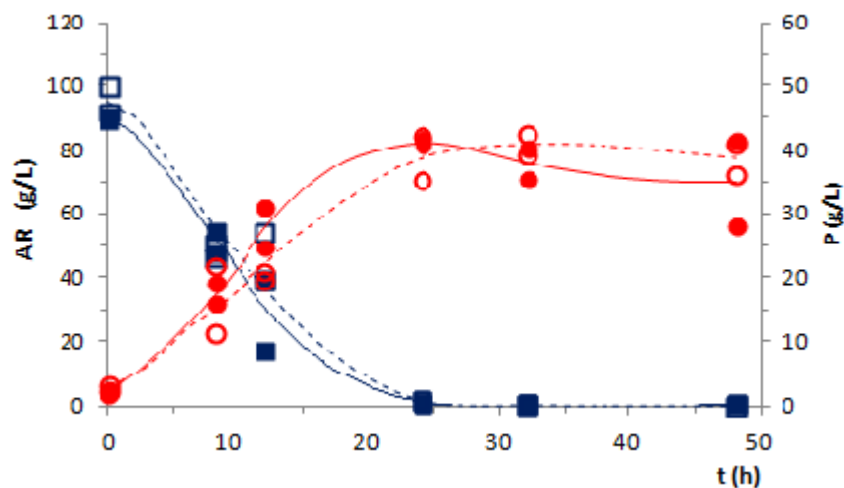


Figura 36. Cinéticas de consumo de açúcares redutores (AR ■, □) e produção de etanol (P ●, ○) observados na fermentação de caldo hidrolisado do pseudocaule, concentrado 1x: Ensaio EP1.

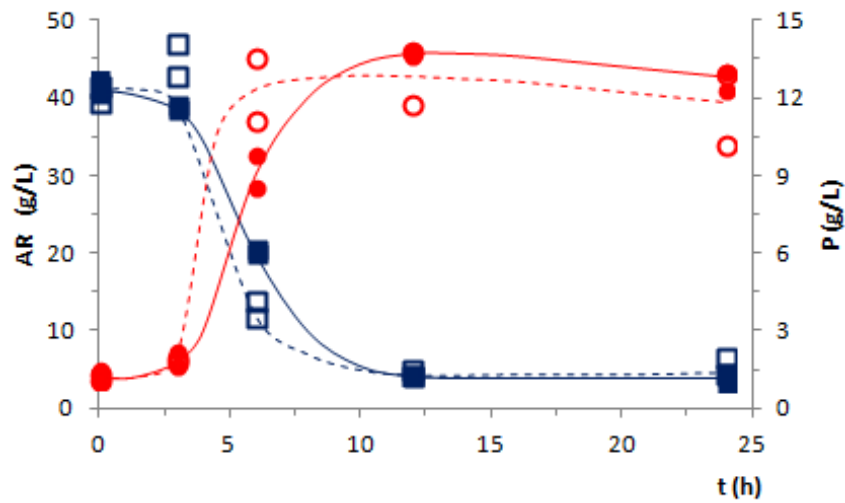
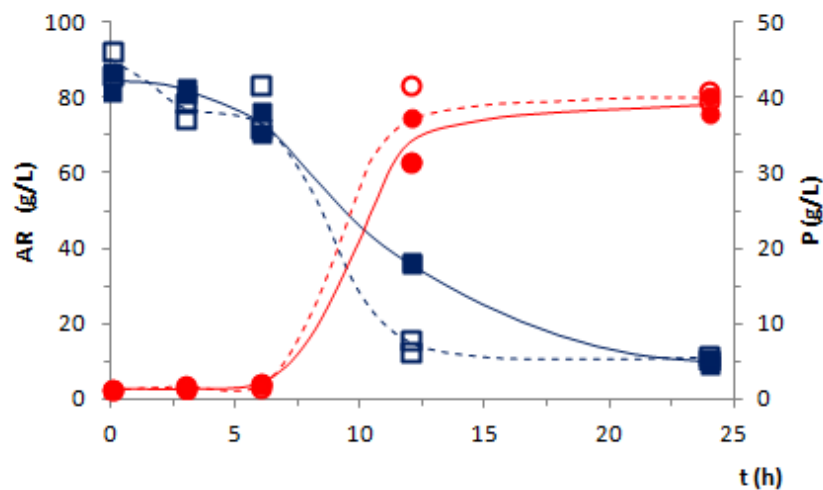


Figura 37. Cinéticas de consumo de açúcares redutores (AR ■, □) e produção de etanol (P ●, ○) observados na fermentação de caldo hidrolisado do pseudocaule, concentrado 2x: Ensaio EP2.



A partir da Figura 37 constatou-se que em até 24 h de fermentação, a quantidade de açúcar presente no meio foi totalmente exaurida. Com base nas informações apresentadas pelo fornecedor, a cepa da espécie *Saccharomyces cerevisiae* (ATCC 26603) foi bastante indicada para este processo porque possui a característica de ser floculante e de possuir tolerância a altas concentrações de açúcar e de etanol, o que é desejável para processos fermentativos com recirculação de micro-organismos ou para processos fermentativos com alta densidade celular.

Os gráficos relativos aos Ensaios EP1 (Figura 36) e EP2 (Figura 37) apresentam a cinética desse micro-organismo empregando o pseudocaule como biomassa.

A partir dos valores de AR e P, iniciais e finais, e do tempo final de fermentação (t_f) retirados das curvas ajustadas das Figuras 35 a 37, foram calculados os parâmetros de rendimento e produtividade para cada um dos ensaios realizados (Tabela 10). Entende-se por t_f como o tempo de fermentação no qual cessa o acúmulo de etanol no caldo fermentado.

Tabela 10: Valores médios de rendimento ($Y_{P/S}$) e produtividade (Q_P) em etanol obtidos nos ensaios de fermentação.

Ensaio	t_f (h)	AR ₀ (g/L)	AR _f (g/L)	P ₀ (g/L)	P _f (g/L)	$Y_{P/S}$ (g/g)	Q_P (g/L.h)
EG	24	89	0,6	1,9	41	0,44	1,63
	24	95	0,2	2,5	41	0,41	1,60
EP1	12	41	4,2	1,2	13,7	0,34	1,04
	11	41	4,3	1,2	12,8	0,32	0,97
EP2	24	84	10	1,2	39	0,51	1,58
	24	90	11	1,2	40	0,49	1,62

T_f : Tempo final da fermentação; AR₀: Açúcares redutores iniciais; AR_f: Açúcares redutores finais; P₀: Concentração de etanol inicial; P_f: Concentração de etanol final; $Y_{P/S}$: Rendimento; Q_P : Produtividade.

Conforme pode ser observada na Tabela 10, a maioria dos valores de $Y_{P/S}$ ficaram próximos ao valor estequiométrico da conversão de glicose em etanol ($Y_{P/S} = 0,511$ g/g), exceto para o caso do uso de caldo hidrolisado sem concentração cujos valores foram em torno de 30% menor. Não foi possível encontrar uma explicação técnica para esse comportamento, pois o que se poderia esperar era tal fato ocorrer com o caldo concentrado devido uma eventual produção de outros metabólicos (carboidratos de reserva) induzidos pela maior concentração inicial de açúcar.

Em relação à produtividade obteve-se valores semelhantes aos obtidos por Souza *et al.*, (2012) ao empregar as cascas de bananas ($Q_P = 1,29$ g/L.h) hidrolisadas como substrato.

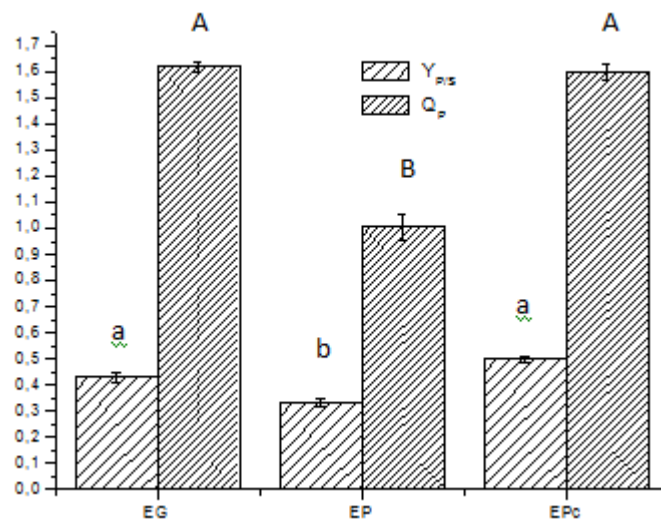
Ao investigar a fermentação da palha de milho com concentração de glicose de 200 g/L, Chu *et al.*, (2012) obtiveram como produtividade 91,3 g/L de etanol. Zhao *et al.*, (2013) ao hidrolisarem bagaço da cana de açúcar pré tratado com ácido fórmico obteve rendimentos de 60-70 g/L.

Hopfner (2015), empregando cascas de bananas como substrato de fermentação com diferentes concentrações iniciais de açúcares redutores (AR_f = 20,

50 e 100 g/L) obteve maior produtividade ($Q_P = 1,32$ g/L) para o mosto obtido de cascas com concentração de AR_1 na ordem de 100 g/L.

A análise de variância pelo teste de Tukey com nível de significância de 95% para o rendimento ($Y_{P/S}$) e produtividade (Q_P) esta mostrada na Figura 38.

Figura 38: Análise de variância dos diferentes meios utilizados na fermentação. Letras iguais significam que não houve diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).



Com base na Figura 38 verificou-se que não houve diferença significativa para o rendimento ($Y_{P/S}$) entre os ensaios de fermentação utilizando glicose e caldo hidrolisado de pseudocaule concentrado como substrato. Houve diferença significativa entre o emprego de glicose e caldo hidrolisado de pseudocaule não concentrado. Para a produtividade (Q_P) não houve entre o emprego dos meios de fermentação com glicose, caldo hidrolisado de pseudocaule não concentrado e concentrado, porém apresentou significância entre a utilização de caldo de pseudocaule hidrolisado não concentrado e concentrado.

CONCLUSÕES

Dentro das diferentes condições operacionais estudadas na secagem do pseudocaule de bananeira em secador de bandejas (temperatura, $T = 50, 60$ e 70 °C, velocidade do ar de secagem na entrada do secador, $v_{ar} = 0$ e $2,8$ m/s e tamanhos das partículas de biomassa, $L = 3$ e 15 cm), apenas L não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) sobre a velocidade de secagem. O emprego de maior temperatura associado à circulação de ar forçado ($v_{ar} = 2,8$ m/s), proporcionou maior velocidade de secagem no período de secagem constante ($v_{sec,cte} = 13,44$ g/h.m²) e maior produção de biomassa úmida processada por unidade de tempo e por unidade da área superficial de secagem ($Q_{sec} = 0,31$ kg/h.m²) sendo, portanto, a condição indicada neste caso.

A secagem prévia do pseudocaule de bananeira não alterou os principais estágios de degradação devido à presença da hemicelulose, celulose e lignina presentes na biomassa, conforme observado nas análises termográficas realizadas. Após a hidrólise ácida os picos referentes à celulose e hemicelulose foram reduzidos demonstrando, assim a contribuição positiva desse pré-tratamento sobre a despolimerização desses compostos. O mesmo comportamento ocorreu com o tratamento enzimático empregado após a hidrólise ácida.

Tanto a secagem quanto as hidrólises ácida e enzimática provocaram alterações morfológicas na superfície da biomassa em comparação à sua estrutura *in natura*. A microscopia eletrônica de varredura constatou que a secagem provocou a redução do tamanho das partículas, abertura de poros e espalhamento de pequenos fragmentos ocasionado pelo acréscimo da temperatura. Com o pré-tratamento ácido, ocorreu a remoção de fragmentos da superfície da biomassa e maior formação de poros. A hidrólise enzimática proporcionou um alargamento do diâmetro desses poros dando um novo rearranjo da estrutura do material.

O máximo rendimento em açúcares redutores na sacarificação com base na massa seca de biomassa empregada ($Y_{AR/ms} = 0,31 \pm 0,02$ g/g) foi obtido com $L = 15$ cm. Esse valor foi semelhante ao rendimento alcançado com a biomassa em pó ($Y_{AR/ms} = 0,27 \pm 0,03$ g/g) e 15% maior do que $L = 3$ cm.

Devido à baixa concentração de açúcar no hidrolisado ($AR_{m\acute{a}x} = 24,44 \pm 1,87$ g/L), o caldo sacarificado foi concentrado até $AR = 50$ e 100 g/L e então fermentado,

resultando em uma produtividade volumétrica em etanol satisfatória de até $1,60 \pm 0,03$ g/L.h com maior AR. Não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre esse valor e o alcançado com o mesmo tipo de fermentação empregando meio sintético contendo a glicose pura como a principal fonte de carbono ($Q_P = 1,62 \pm 0,02$ g/L.h).

REFERENCIAS

AFUSO, R.K.S. Avaliação da potencialidade dos produtos formados na conversão termoquímica por combustão e pirólise de resíduos gerados na bananicultura Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade da Região de Joinville, 2009.

ANEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Biomassa**. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 2008. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par2_cap4.pdf. Acesso em: Fev. 2015.

ALHO, C.F.B.V. Efeito na temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de madeira de *Pinus SP.* e *Eucalyptus sp.* Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Ciências Ambientais e Florestais da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ para obtenção do título de mestre em Ciências, 2012.

ALVES, R.E. Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em ciência e engenharia de materiais, 2011.

ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hidrolisys: a review. **Bioresearch Technology**. V. 101, p. 4851-4861, 2010.

ANWAR, Z. GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, V.7, p.163-173, 2014.

ASADIERAGHI, M.; DAUD, W. M.A.W. Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions. **Energy Conversion and Management**. V. 82, p. 71-82, 2014.

ASTM - Annual book of ASTM standards: E 871 - 82. Standard Test Method Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, 2006.

BACOVSKY, D.; DALLOS, M.; WÖRGETTER, M. Status of 2nd Generation Biofuels Demonstration Facilities. **Biofuels Digest**. V. 39, 2010.

BUJANG, A.S.B. Properties and bulk drying of biomass. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Ciências para obtenção do título parcial de mestre em Ciências da Iowa State University, Ames, 2011

CARDONA, C.A; SANCHEZ, O.J. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**. V. 99, n. 13, p. 5270-5295, 2007.

CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J.M.; HAM-PICHAVENT, F.; CANCELL, F.; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**. V. 35, n. 1, p. 298-307, 2011.

CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L.C.; GÍRIO, F.M. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. **Journal of Scientific & Industrial Research**. V.67, p. 849–864, 2008.

CARVALHO, J.C.M; SATO, S. Fermentação descontínua alimentada. *In* Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica. V. 2, p. 205-222, Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 2001.

CARVALHO, J. G. Compostagem de resíduos agrícolas. Lavras: Editora UFLA, 2006.

CASTRO, A. M.; PEREIRA Jr, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, São Paulo. V. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.

CEPA - Centro de Socioeconômica e Planejamento Agrícola, Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (Cepa/Epagri). **Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina – 2013-2014**. 2014 Disponível em: http://doecweb.epagri.sc.gov.br/website_cepa/publicacoes/Sintese_2014.pdf. Acesso em: Jun. 2015.

CHU, Q.; LI, X.; MA, B.; XU, Y.; OUYANG, J.; ZHU, J.; YU, S., YONG, Q. Bioethanol production: An integrated process of low substrate loading hydrolysis-high and sugar liquid fermentation and solid state fermentation of enzymatic hydrolysis residue. **Bioresource Technology**. V. 123, p. 699-702, 2012.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. Biomassa para energia Editora Unicamp, São Paulo, 2008.

COUTO, L.C.; COUTO, L.; WATZLAWICK, L.F.; CÂMARA, D. Vias de valorização energética da biomassa. **Biomassa e Energia**. V. 1,n.1, p.71-92, 2004

DICIONÁRIO INFORMAL. **Pseudocaule**. Dicionário informal. Disponível em: <http://www.dicionarioinformal.com.bvr/pseudocaule>

DRABER,K.M.M. Etanol de segunda geração já é realidade. Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Bioquímica - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Características da planta**. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/arvore/AG01_31_41020068055.html. Acesso em: Jul. 2015.

ENERGIA RENOVÁVEIS. **Energia de Biomassa**. Disponível em: <<<http://energiasrenovaveis06.com.sapo.pt/T%20ER%20b.html>. Acesso em: Abr. 2015

FAN, L.; LEE, Y.; BEARDMORE, D.R. Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: Effects of major structural features of cellulose on enzymatic hydrolysis. **Biotechnology and bioengineering**. V. 22, p. 177-190, 1980.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Food and agricultural commodities production. In:FAO Statistical Year Book (FAOSTAT), 2013. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>. Acesso em Jun. 2015.

FEDERIZI, M. Potencialidade do uso de resíduos lignocelulósicos da bananicultura como substrato na fermentação do processo de metanização. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia de Processos da

Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos, 2008.

FERNANDES, E.R.K. Valorização de resíduos gerados na bananicultura por pirólise. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos, 2012.

FERREIRA, C.M.A. Avaliação da Torta de Dendê (*Elaeis guineenses*) para produção de Bioetanol de Segunda Geração. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri para obtenção do título de mestre em Química, 2013.

FOUST, A.S.; CLUMP, L.A.; ANDERSEN, C.W.; MAUS, L.B. **Princípios das Operações Unitárias**. Livros Técnicos e Científicos Editora AS, Capítulo, v. 18, 1982.

FURLAN, V.J.M. Produção de bioetanol a partir de resíduos celulósicos da Agroindústria do Arroz. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência dos Alimentos, 2009.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment of lignocelulosic materials for efficient bioethanol production. **Biofuels**, p. 41-65, 2007.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocelulosic materials. **Biomass and Bioenergy**.V. 46, p. 70-78, 2012.

GOLDENBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**.V. 32 n.3, p.582-587, 2009.

GONÇALVES FILHO, L.C. Utilização do pseudocaule da bananeira como substrato da fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos, 2011.

GONÇALVES FILHO, L.C.; FISCHER, G.A.; SELLIN, N.; MARANGONI, C.; SOUZA, O. Hydrolysis of banana tree pseudostem and second-generation ethanol production

by *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Environmental Science and Engineering**, A-2, p.65-69, 2013.

GUEDES, F.F. Inovação na produção de etanol de segunda geração pela sacarificação de resíduos de algodão provenientes da indústria têxtil. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Regional de Blumenau para obtenção do título de mestre em Química, 2012.

HAMELINK, C.N; VAN HOOIJONG, G. FAAIJ, A.P.C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-middle and long term. **Biomass and Bioenergy**. V. 28, p. 384-410, 2005.

HOPFNER, S.A. Produção de Etanol por Diferentes Espécies de micro-organismos a partir de Mostos de Cascas de Banana (frescas ou sacarificadas) com Diferentes Concentrações de Açúcares Redutores. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos, 2015.

JUST, L. P.; LIEBL, G.F.; MONTAGNOLI, M.S.; MARANGONI, C.; SELLIN, N.; SOUZA, O. Produção de bioetanol de pseudocaule de bananeira por diferentes espécies de micro-organismos. **IV Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – SIGERA**. Rio de Janeiro, 2015.

KARUNANITHY, C.; MUTHUKUMARAPPAN, K.; JULSON, J.L. Influence of high shear bioreactor parameters on carbohydrate release from different biomasses. **American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual**, 2008.

KOBAYASHI, H.; FUKUOCA, A. Synthesis and utilization of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**. V. 7, 2013.

KROKIDA, M.K.; KARATHANOS, V.T.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. Drying kinetics of some vegetables. **Journal of Food Engineering**, n. 59, p. 391–403, 2002

KROLL, D. R. Pirólise Rápida de folhas de bananeira em reator de leito fixo. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia de

Processos da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos, 2014.

KUMAR P.; BARRETT D.M.; DELWICHE M.J.; STROEVE P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2009.

LIAO, W.; WEN Z.; HURLEY S.; LIU Y.; LIU C.; CHEN S. Effects of hemicellulose and lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose from dairy manure. **Applied Biochemistry and Biotechnology**.V. 121, p. 1017–1030, 2005.

LUK, H.T.; LAM, T.Y.G; OYEDUN, A.O.; GEBREEGZIABHER, T.; HUI, C.W. Drying of biomass for power generation: A case study on power generation from empty fruit bunch. **Energy**. V. 63,p. 205-215, 2013

MACEDO, I.C. The current situation and prospects for ethanol.**Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 157-165, 2007.

MAIA, B.G.O. Valorização de resíduos da bananicultura e da rizicultura na produção de briquetes. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação da Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos, 2013.

MATTHIESEN, M.L.; BOTEON, M.Análise dos principais pólos produtores de banana no Brasil.**ESALQ/Hortifruti/CEPEA.**, Piracicaba, SP,2002.

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

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Biomassa**. Disponível em: <<<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/biomassa>. Acesso em: Jan. de 2015.

MOOD, S.H.; GOLFESHAN, A.H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G.S.; NAJAFI, G.H.; GHOLAMI, M.; ARDJAMAND, M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77-93, 2013.

MOREIRA, L. B.C. Avaliação dos aspectos ambientais da geração de energia através de termoeletricas e gás natural. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo da Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica para obtenção do título de mestre em Ciências, 2005.

MOURA, A.G.; CASTILHO, E.F.; PALACIO, J.C.E.; RENO, M.L.G.; LORA, E.E.S.; VENTIRINI, O.J.; OLMO, O.A. Biocombustíveis de primeira geração – Bioetanol pela rota convencional. In: LORA, E.E.S.; VENTURINI, O.J.(Org). **Biocombustíveis**, Rio de Janeiro, Ed: Interciência, 2012. p. 359-408.

MUSSATO, S.I.; ROBERTO, I.C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosichydrolyzates for use in fermentative processes: a review. **Bioresource Technology**. V. 93, p. 1-10, 2004.

MUSSATO, S.I.; ROBERTO, I.C. Chemical characterization and liberation of pentose sugars from brewer's spent grain. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. V. 81, p. 268-274, 2006.

MUSSATO, S.I.; TEIXEIRA, J.A.. Lignocellulose as raw material in fermentation processes. **Current Research Technology and Education Topics, Applied Microbiology and Microbial Biotechnology**. A Mendez-Vilas ed., 2010.

NEGRO, M.; MANZANARES, P.; BALLESTEROS, I.; OLIVA, J.M.; CABAÑAS, A.; BALLESTEROS, M. Hydrothermal pretreatment conditions to enhance ethanol production from poplar biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. V. 105, n. 1-3, p. 87-100, 2003.

NIGAN, P.S.; GUPTA, N; ANTHWAL, A. Pre-treatment of agro-industrial residues. In: NIGAN, P.S.; PANDEY, A. **Biotechnology for agro-industrial residues utilization**. 1ed. P. 13-33, Springer, 2009.

OGEDA, T.L.; PETRI, D.F.S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**. V. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

PACHECO, A.M.; GONDIM, D.R.; GONÇALVES, L.R.B. Ethanol production by fermentation using immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* in cashew apple bagasse. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. V.161, n. 20, p.9-17, 2010.

PALOMINO-ROMERO, J.A; LEITE, O.M.; EGUILUZ, K.I.B.; SALAZAR-BANDA, G.R.; SILVA, D.P; CAVALCANTI, E.B. Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. **Química Nova**. V.35, n.2, p. 367-378, 2012.

PITARELO, A.P. Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da paha da cana de açúcar a bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, para obtenção do título de mestre em Química, Sub-área, Química Orgânica, 2007.

RORABACHER, D.B. Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence level. **Analytical Chemistry**. V. 63, n. 2, p. 139-146, 1991.

SAITO, I.M.; CABELLO, C. Produção de etanol a partir de hidrolisado obtido por tratamento hidrotérmico de farelo de mandioca. **Revista Energia na Agricultura**. V. 21, n. 3, p. 34-44, 2006.

SALES, C.A.V.B.; ANDRADE, R.V.; LORA, E.E.S. Geração de eletricidade a partir da gaseificação da biomassa. **Energia Meio Rural**. An. 6, 2006.

SANTOS, D.S. Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica. Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos Universidade Federal do Rio de Janeiro, para obtenção do título de mestre em Processos Bioquímicos, 2012.

SANTOS, F.A.; QUEIROZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; MANFREDI, 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**. V. 37, n. 1, p. 56-62, 2014.

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

SARKAR, N.; GHOSH, S.K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v. 37, p. 19-27, 2012.

SCHMIDELL, W.; FACCIOTI, M. C. R. Biorreatores e processos fermentativos. *In* **Engenharia Bioquímica**. v. 2, p. 205-222, Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 2001.

SCHULZ, M.A. Produção de bioetanol a partir de rejeitos da bananicultura: polpa e cascas de banana. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade da região de Joinville para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos, 2010.

SIDRAS, D.K.; KOUKIOS, E.G.. Acid saccharification of Ball-milled straw. **Biomass**. V. 19, p.289-306, 1989.

SILVA, F.V. Panorama e perspectivas do etanol lignocelulósico. **Revista Liberato**. V. 13, n. 20, p 1 – XX, 2012.

SILVA, M.G.E.; SILVA Jr, J.L.; PINTO Jr, C.R.T. Produção de etanol de segunda geração: Uma revisão. **Revista científica da UNIFAE**. V.4, n.2, 2010.

SILVA, V.F.N. Avaliação de parâmetros experimentais do fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar na obtenção de etanol celulósico e lignina. Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Biotecnologia Industrial, sub-área de Microbiologia Aplicada da Universidade de São Paulo – USP, Escola de Engenharia de Lorena para obtenção do título de doutor em Ciências, 2013.

SINGH, J.; SUHAG, M.; DHAKA, A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. **Carbohydrate Polymers**, V. 117, P. 624-631, 2015.

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Vol. 1, ed. Wiley-VCH, 2006.

SOUZA, E.L.; LIEBL, G.F.; MARANGONI, C.; SELLIN, N.; MONTAGNOLLI, M.S.; SOUZA, O. Bioethanol from fresh and dried banana plant pseudostem. **Chemical Engineering Transactions**. V. 38, 2014.

SOUZA, O.; FEDERIZZI, M.; COELHO, B.; WAGNER, T.M.; WISBECK, E. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, V. 14, n. 4, p. 438-443, 2010.

SOUZA, O.; SCHULZ, M.A.; FISCHER, G.A.A.; WAGNER, M.T.; SELLIN, N. Energia alternativa de biomassa: bioetanol a partir da casca e da polpa de banana. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. V. 16, n. 8, p. 915-921, 2012.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**. V. 83, p. 1–11, 2002.

TAHERZADEH, M; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. **International Journal of Molecular Sciences**. V. 9, p. 1621-1651, 2008.

TOCK, J.Y.; LAI, C.L.; LEE, K. T.; TAN, K. T.; BHATIA, S. Banana biomass as potential renewable energy resource: A Malaysian case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 14, p. 798-805, 2010.

TORRES, G.A.; TARIFA, L.R.M. Dossiê técnico: Aproveitamento de resíduos agrícolas. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. USP Inovação, 2012.

VARGA E; SZENGYEL Z; RECZEY K; Chemical pretreatments of corn stover for enhancing enzymatic digestibility. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. V. 98, p. 73–87, 2002.

VERINGA, H. J.; ALDERLIESTEN, P. Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste. **Industrial Perspectives for Bioethanol**. Instituto UNIEMP, São Paulo, 2000.

VIIKARI, L.; VEHEMAANPERA, J.; KOIVULA, A. Lignocellulosic ethanol: From science to industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 13-24, 2012.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D.H., ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**.V. 86, p. 1781-1788, 2007.

YOSHIDA, C. M. P.; MENEGALLI, F. C. Drying of supersweet corn. In **Proceedings of the 12th International Drying Symposium IDS2000**, Amsterdam. 2000.

ZHAO, X., CHENG, K., LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**. V.82, p.815–827, 2009.

ZHAO, X.; DONG, L.; CHEN, L.; LIU, D. Batch and multi-step fed-batch enzymatic saccharification of Formiline-pretreated sugarcane bagasse at high solid loadings for high sugar and ethanol titers. **Bioresource Technology**.V. 135, p. 350-356, 2013.

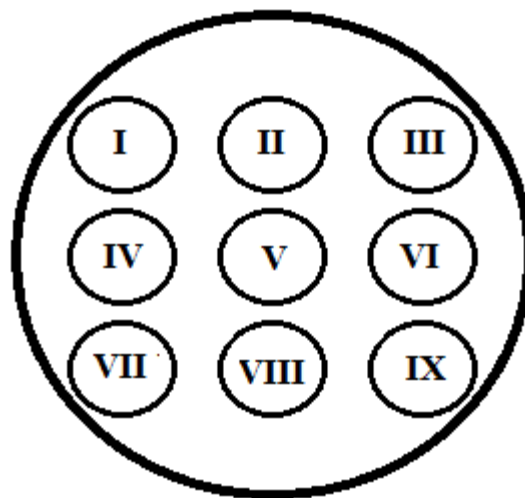
WANG, X.; CHEN, H.; LUO, K.; SAO, J.; YANG, H.. The Influence of Microwave Drying on Biomass Pyrolysis. **Energy & Fuels**.V. 22, n. 1, p. 67-74, 2007.

ANEXO A

Tabela A.1 - Leitura da velocidade média do ar de entrada do secador, obtida em cada ponto de leitura.

T (°C)	ϑ_{ar} no anemômetro (m/s)			$\vartheta_{média,ar}$ (m/s)	Desvio Padrão
50	I = 2,3	II = 2,5	III = 2,4	2,7	±0,6
	IV = 2,5	V = 4,2	VI = 2,7		
	VII = 2,2	VIII = 2,7	IX = 2,4		
60	I = 1,6	II = 3,3	III = 2,6	2,9	±1,2
	IV = 1,9	V = 4,8	VI = 4,3		
	VII = 1,1	VIII = 3,3	IX = 3,5		
70	I = 1,9	II = 3,4	III = 2,8	2,8	±1,1
	IV = 1,2	V = 5	VI = 3		
	VII = 1,4	VIII = 3,3	IX = 3,4		

Figura A.1 - Representação das nove posições medidas da velocidade do ar, na entrada do secador.



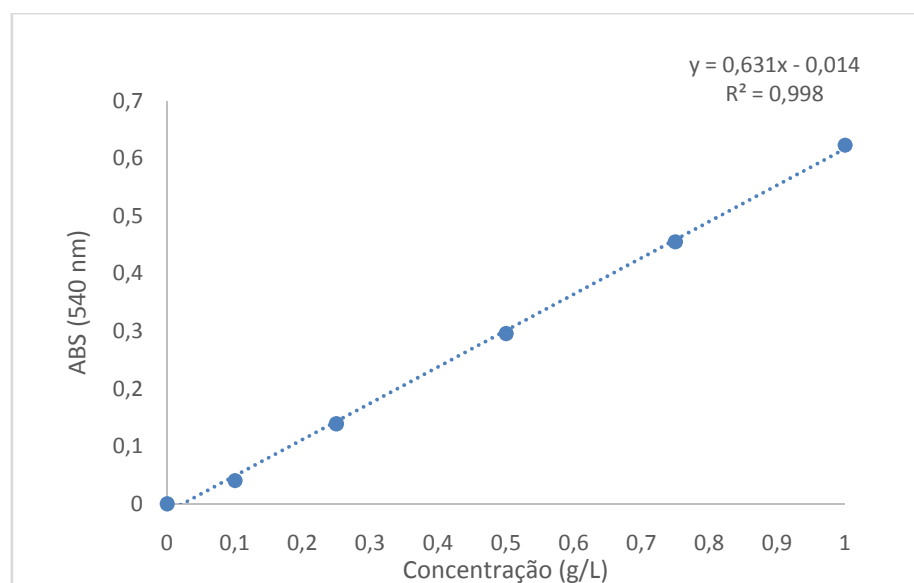
ANEXO B

Dados para obtenção da curva de calibração para análise de açúcares redutores

Quadro B1: Dados para construção da curva de calibração utilizando glicose–Método DNS

Concentração (g/L)	Absorbância	AR (g/L)
0	0	0,00
0,1	0,041	0,09
0,25	0,139	0,24
0,5	0,296	0,49
0,75	0,456	0,74
1	0,624	1,01

Figura B1: Curva de calibração para análise de AR (g/L)



ANEXO C

Tabela C.1 – Valores de U para cada t_{sec} , sem convecção.

$\ell=$ t_{sec} (h)	U (m _{H2O} /m _{seca}) 50°C				U (m _{H2O} /m _{seca}) 60°C				U (m _{H2O} /m _{seca}) 70°C			
	3 cm		15 cm		3 cm		15 cm		3 cm		15 cm	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
0	8,09	8,09	6,69	6,69	8,09	7,33	8,09	7,33	7,33	7,33	6,69	6,69
0,5	7,33	7,70	5,67	6,14	6,69	7,00	7,00	6,69	5,67	6,14	4,26	4,26
1	6,69	7,62	5,25	5,67	5,45	6,81	5,90	5,67	4,88	5,67	2,64	3,00
1,5	6,14	7,55	4,26	5,25	4,88	6,69	5,45	5,25	4,56	5,25	2,13	2,13
2	5,67	7,51	3,88	4,88	3,88	5,67	4,56	4,56	3,76	4,88	1,56	1,70
2,5	5,25	7,47	3,55	4,56	3,17	5,25	3,76	4,00	3,00	3,76	1,22	1,33
3	4,88	7,40	3,17	4,26	2,57	4,00	3,00	3,55	2,33	2,85	0,94	1,00
3,5	4,56	7,33	2,85	4,00	2,03	3,00	2,13	3,00	1,63	1,94	0,68	0,75
4	4,26	6,69	2,64	3,76	1,38	2,23	1,50	2,57	1,13	1,27	0,47	0,54
4,5	4,00	6,14	2,33	3,35	0,92	1,63	1,00	2,17	0,69	0,80	0,32	0,37
5	3,55	5,67	2,13	3,17	0,66	1,17	0,67	1,86	0,43	0,49	0,19	0,24
5,5	3,26	5,25	1,94	2,85	0,47	0,85	0,47	1,56	0,25	0,30	0,11	0,15
6	3,00	4,71	1,78	2,70	0,32	0,61	0,33	1,27	0,15	0,16	0,05	0,09
6,5	2,70	4,00	1,56	2,33	0,24	0,45	0,23	1,04	0,10	0,11	0,03	0,05
7	2,45	3,35	1,38	2,03	0,18	0,33	0,18	0,82	0,06	0,08	0,03	0,03
7,5	2,17	3,00	1,27	1,82	0,15	0,24	0,14	0,64	0,05	0,06	0,03	0,03
8	1,90	2,64	1,13	1,63	0,10	0,16	0,10	0,48	0,05	0,06	0,03	0,03
8,5	1,67	2,23	1,00	1,38	0,08	0,10	0,08	0,37	0,04	0,06	0,03	0,03
9	1,50	1,90	0,89	1,22	0,05	0,05	0,05	0,29	0,04	0,05	0,03	0,03
9,5	1,33	1,67	0,79	1,08	0,04	0,04	0,05	0,23	0,04	0,04	0,03	0,03
10	1,17	1,44	0,69	0,92	0,04	0,04	0,05	0,20	0,04	0,04	0,03	0,03
10,5	1,04	1,22	0,61	0,82	0,04	0,04	0,05	0,16	0,04	0,04	0,03	0,03
11	0,92	1,08	0,56	0,72	0,04	0,04	0,05	0,15	0,04	0,04	0,03	0,03
11,5	0,82	0,96	0,50	0,64	0,04	0,04	0,05	0,13	0,04	0,04	0,03	0,03
12	0,72	0,83	0,44	0,56	0,04	0,04	0,05	0,11	0,04	0,04	0,03	0,03
12,5	0,64	0,75	0,39	0,52	0,04	0,04	0,05	0,09	0,04	0,04	0,03	0,03
13	0,56	0,67	0,35	0,45	0,04	0,04	0,05	0,08	0,04	0,04	0,03	0,03
13,5	0,49	0,56	0,32	0,39	0,04	0,04	0,05	0,08	0,04	0,04	0,03	0,03
14	0,44	0,50	0,28	0,35	0,04	0,04	0,05	0,06	0,04	0,04	0,03	0,03
14,5	0,39	0,43	0,23	0,31	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
15	0,33	0,35	0,20	0,27	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
15,5	0,28	0,31	0,18	0,23	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
16	0,23	0,25	0,16	0,20	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
16,5	0,20	0,22	0,14	0,17	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
17	0,18	0,18	0,12	0,15	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
17,5	0,15	0,15	0,10	0,14	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
18	0,12	0,12	0,09	0,11	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03

ANEXO C

Tabela C.2 – Valores de U para cada t_{sec} , com convecção.

$\ell=$ t_{sec} (h)	U (m_{H_2O}/m_{seca}) 50°C				U (m_{H_2O}/m_{seca}) 60°C				U (m_{H_2O}/m_{seca}) 70°C			
	3 cm		15cm		3 cm		15cm		3 cm		15cm	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
0	11,50	10,11	9,53	9,53	15,67	15,67	11,50	12,33	13,29	13,29	15,67	15,67
0,5	9,00	7,70	8,52	8,52	13,29	13,29	8,09	10,11	7,00	6,69	14,38	14,38
1	7,33	6,69	7,33	7,33	10,11	12,33	6,14	9,00	4,88	4,56	13,29	13,29
1,5	6,69	5,67	6,69	6,69	9,00	11,50	5,06	7,33	3,55	3,26	11,50	11,50
2	5,90	4,88	5,67	5,90	6,69	10,76	4,00	6,41	2,77	2,39	10,11	10,11
2,5	4,88	4,00	4,56	4,88	5,67	8,09	3,08	5,25	2,13	1,86	7,33	7,33
3	4,00	3,17	3,35	3,76	4,41	7,00	2,39	3,76	1,56	1,38	4,88	4,88
3,5	2,85	2,33	2,39	2,92	2,92	3,76	1,82	2,85	1,13	1,00	2,85	2,85
4	2,08	1,74	1,78	2,13	2,77	2,33	1,22	1,86	0,74	0,67	1,50	1,50
4,5	1,50	1,22	1,25	1,67	1,86	1,50	0,83	1,22	0,45	0,43	0,82	0,82
5	1,11	0,89	0,96	1,25	1,22	1,00	0,60	0,83	0,27	0,25	0,45	0,43
5,5	0,82	0,67	0,74	1,00	0,59	0,67	0,43	0,60	0,12	0,12	0,25	0,20
6	0,61	0,49	0,56	0,79	0,43	0,50	0,39	0,43	0,05	0,05	0,11	0,09
6,5	0,49	0,37	0,43	0,57	0,30	0,36	0,21	0,32	0,03	0,03	0,05	0,04
7	0,37	0,28	0,33	0,43	0,23	0,27	0,16	0,23	0,03	0,03	0,05	0,04
7,5	0,30	0,21	0,24	0,29	0,18	0,20	0,11	0,17	0,03	0,03	0,05	0,04
8	0,22	0,15	0,18	0,20	0,12	0,14	0,08	0,11	0,03	0,03	0,05	0,04
8,5	0,17	0,11	0,12	0,14	0,09	0,10	0,05	0,08	0,03	0,03	0,05	0,04
9	0,14	0,08	0,09	0,10	0,07	0,06	0,03	0,04	0,03	0,03	0,05	0,04
9,5	0,10	0,05	0,07	0,07	0,05	0,04	0,02	0,03	0,03	0,03	0,05	0,04
10	0,08	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
10,5	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
11	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
11,5	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
12	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
12,5	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
13	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
13,5	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
14	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
14,5	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
15	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
15,5	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
16	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
16,5	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
17	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
17,5	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04
18	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04

Figura C.1: Cinética de secagem da biomassa em base seca a 50 °C empregando partículas de 3 cm com convecção (A) e sem convecção (B) e partículas de 15 cm com convecção (C) e sem convecção (D).

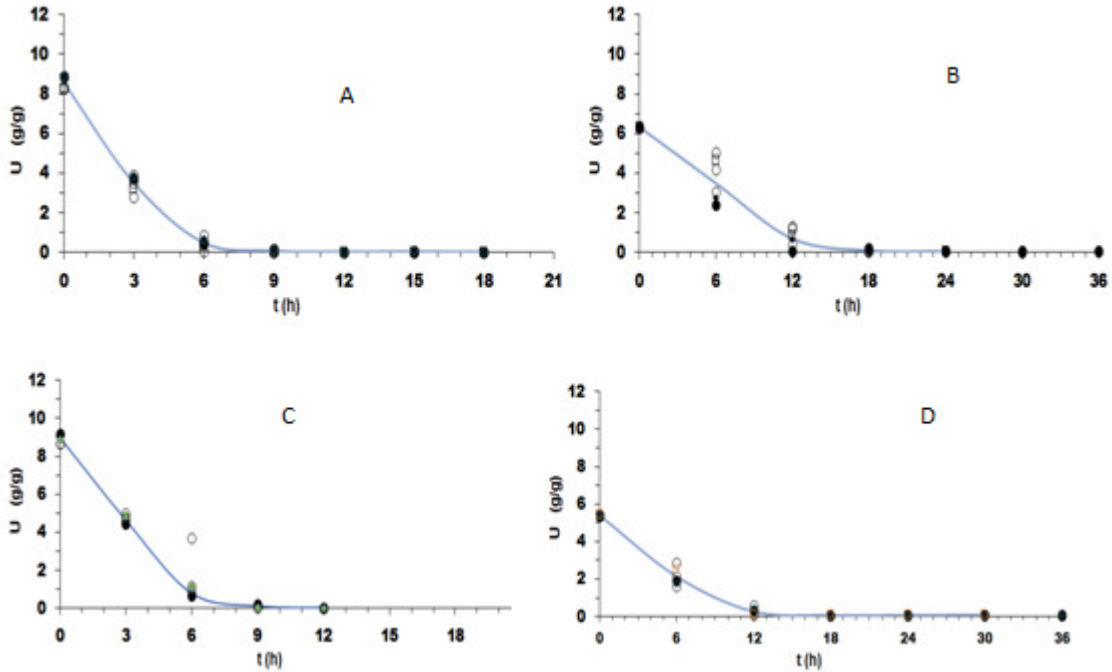


Figura C.2: Cinética de secagem da biomassa em base seca a 60 °C empregando partículas de 3 cm com convecção (A) e sem convecção (B) e partículas de 15 cm com convecção (C) e sem convecção (D).

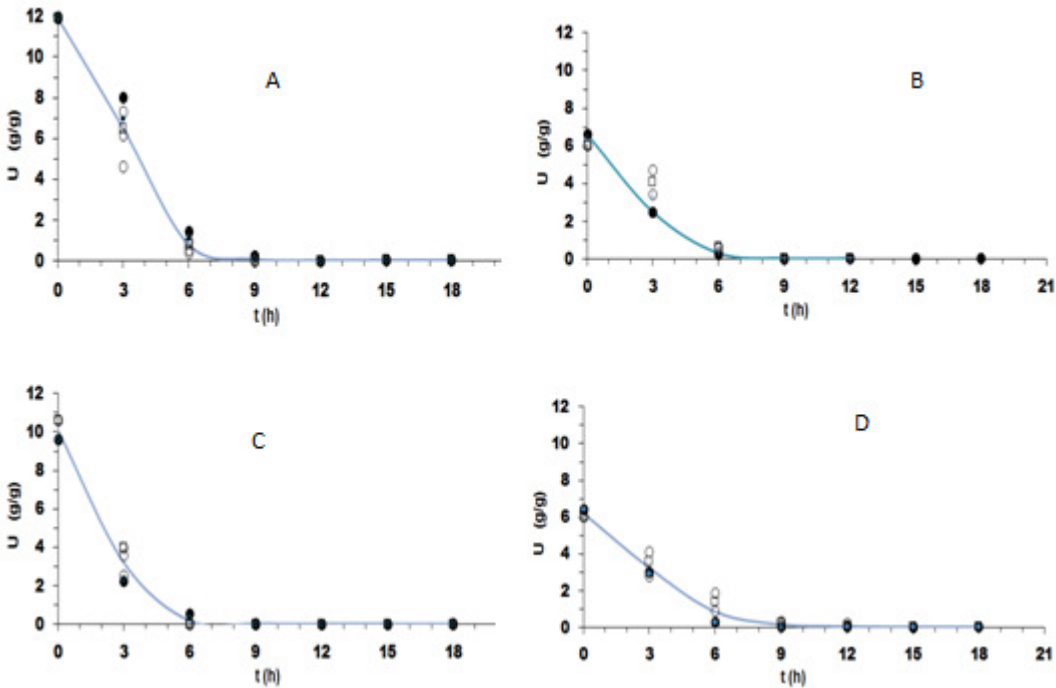
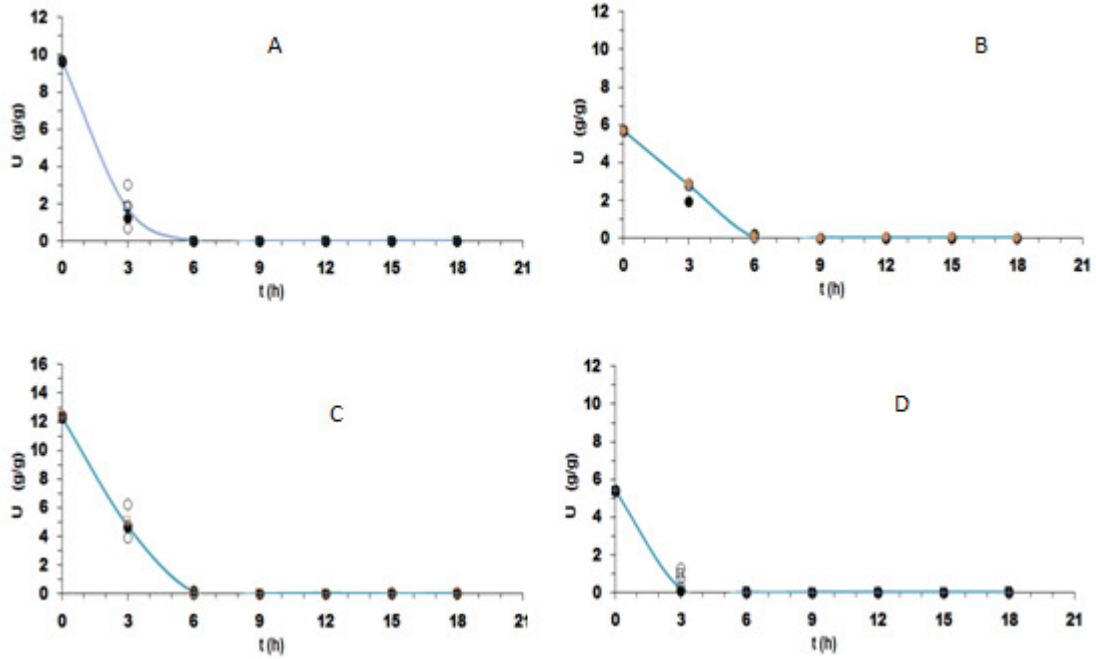


Figura C.3: Cinética de secagem da biomassa em base seca a 70 °C empregando partículas de 3 cm com convecção (A) e sem convecção (B) e partículas de 15 cm com convecção (C) e sem convecção (D).



ANEXO D

Figura D.1 – Variação da produtividade do processo de secagem (Q) em função das variáveis operacionais temperatura (T) e velocidade do ar na câmara de secagem (v_{sec}).

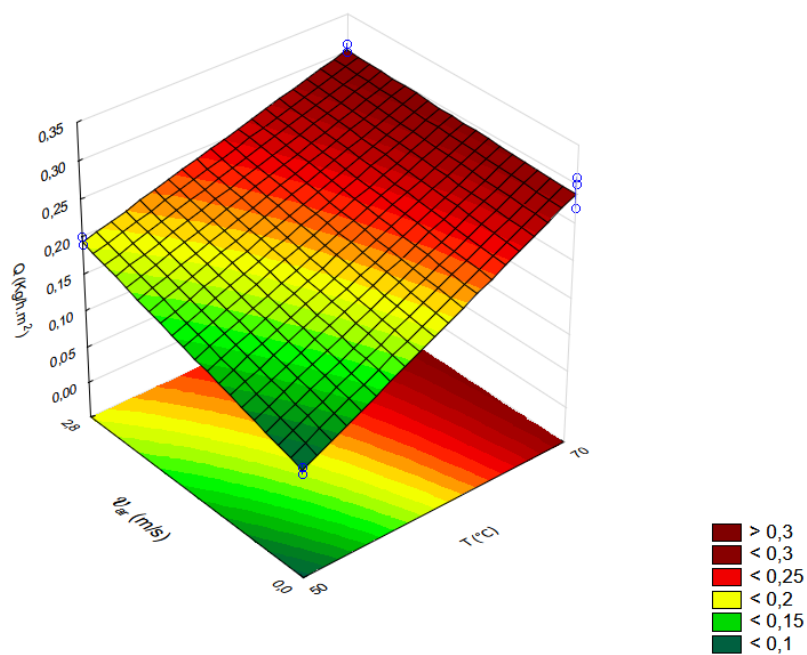
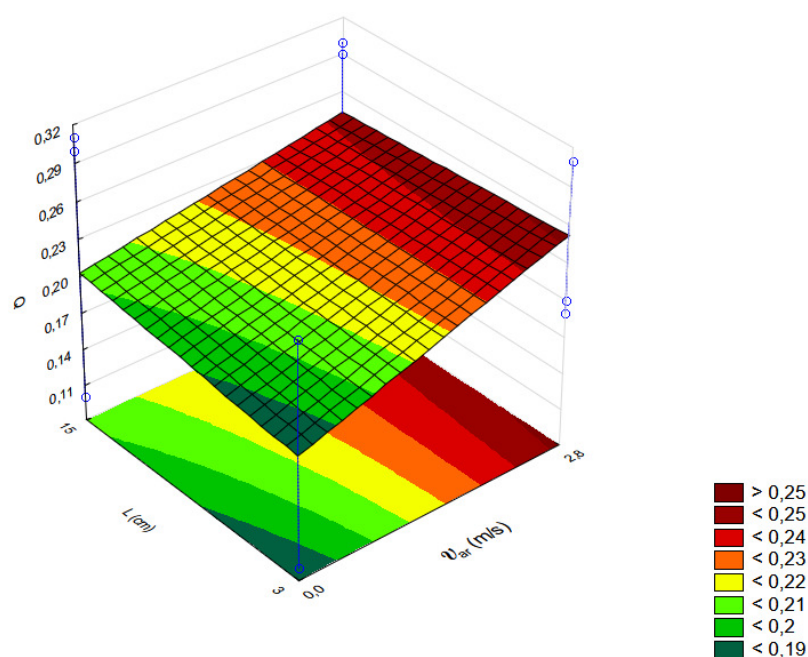


Figura D.2 - Variação da produtividade do processo de secagem em função dos tamanhos de corte e da velocidade do ar de secagem.



ANEXO E

Amostras identificadas pela letra A representam os ensaios realizados com o pó da biomassa seca, a letra B representa os ensaios com partículas de 3 cm e a letra C com tamanhos de 15 cm.

Quadro D.1: Valores da concentração de AR (g/L) antes da sacarificação

Amostra	AR (g/L)
A	8,32
A'	8,55
B	10,26
B'	7,62
C	9,75
C'	8,78

' representa a duplicata do ensaio

Quadro D.2: Valores da concentração de AR (g/L) após a sacarificação da biomassa

Amostra	AR (g/L)
A1	23,47
A1	23,47
A2	26,79
A2	21,72
A3	25,37
A3	25,84
B1	19,03
B1	19,51
B2	22,36
B2	23,63
B3	3,98
B3	4,61
C1	15,07
C1	15,86
C2	23,78
C2	25,69
C3	26,95
C3	27,11

Quadro D.3: Rendimentos da sacarificação

	$Y_{AR/ms}$			R%		
	Pó	3cm	15cm	pó	3cm	15cm
	21,48	14,41	8,28	43,98	29,51	16,96
	21,48	15,09	9,42	43,98	30,90	19,28
		19,17	20,73	53,72	39,25	42,45
	18,99	20,98	23,45	38,88	42,95	48,01
	24,20		25,26	49,54		51,72
	24,88		25,49	50,94		52,19
Média	22,88	17,41	18,77	46,84	35,66	31,68
Desvio padrão	2,68	3,17	7,88	5,50	6,49	16,13