

Artigo

Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*)

Grasel, F. S.; Stiehl, A. C. R.; Bernardi, L. P.; Herpich, T. L.; Behrens, M. C.; Andrade, J. B.; Schultz, J.; Mangrich, A. S.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (1), 4-14. Data de publicação na Web: 19 de dezembro de 2016

<http://rvq.sbg.org.br>

Innovation in Biorefineries I. Production of Second Generation Ethanol from Elephant Grass (*Pennisetum purpureum*) and Sugarcane Bagasse (*Saccharum officinarum*)

Abstract: In this first part of our work about innovation in biorefineries, the biomass is previously treated to separate cellulose from other components of the vegetal biomass, followed by acid hydrolysis to produce glucose, which is then fermented to produce second generation (2G) ethanol. The unwanted biomass generated in this first stage will be submitted to pyrolysis to produce biochar, bio-oil, and biogas in a subsequent bio-refinery procedure. In this work, elephant grass (*Pennisetum purpureum*) and sugarcane bagasse (*Saccharum officinarum*) were subjected to acid hydrolysis, under atmospheric pressure, as an example of the initial part of the process. Higher cellulose yield was obtained for sugarcane bagasse than for elephant grass, with values of 45 % and 32 %, respectively. In evaluation of the sugar produced, the two grasses showed values of approximately 13 g/100 g of dry biomass. In terms of the 2G ethanol obtained, sugarcane bagasse presented a yield of 96 L.t⁻¹ of dry biomass, while the elephant grass yielded 79 L.t⁻¹. Despite the fact that sugarcane bagasse showed a higher 2G ethanol production potential, elephant grass is a good alternative, due to its adaptability and capacity to grow in various climates and under adverse soil conditions.

Keywords: Biorefineries; elephant grass; sugarcane bagasse; 2G ethanol; acid hydrolysis.

Resumo

Nesta primeira parte do nosso trabalho sobre inovação em biorrefinarias, a biomassa é previamente tratada para separar a celulose de outros componentes da biomassa vegetal, seguida de hidrólise ácida para produzir glicose, a qual é fermentada para produzir etanol de segunda geração (2G). A biomassa residual gerada nesta primeira será submetida à pirólise para produzir *biochar*, bio-óleo, e biogás em um procedimento subsequente de biorrefinaria. Neste trabalho, capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) e bagaço de cana (*Saccharum officinarum*) foram submetidos à hidrólise ácida, sob pressão atmosférica, como um exemplo da parte inicial do processo. O maior rendimento de celulose foi obtido para o bagaço de cana do que para o capim-elefante, com valores de 45 % e 32 %, respectivamente. Na avaliação do açúcar produzido, as duas gramíneas mostraram valores de cerca 13 g/100 g de biomassa seca. Em termos do etanol 2G obtido, o bagaço de cana apresentou um rendimento de 96 L.t⁻¹ de biomassa seca, enquanto o capim-elefante rendeu 79 L.t⁻¹. Apesar do fato de que o bagaço de cana apresentar maior potencial de produção 2G etanol, o capim-elefante não deixa de ser uma boa alternativa, devido à sua adaptabilidade e capacidade de crescer em vários climas e sob condições adversas de solo.

Palavras-chave: Biorrefinarias; capim elefante; bagaço de cana; etanol 2G; hidrólise ácida.

* Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CEP 81531-990, Curitiba-PR, Brasil.

 mangrich@ufpr.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170003](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170003)

Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*)

Fábio dos S. Grasel,^{a,b} Ana C. R. Stiehl,^b Luis P. Bernardi,^{b,c} Tiago L. Herpich,^b Michele C. Behrens,^{b,d} Jailson B. de Andrade,^e Juliana Schultz,^f Antônio S. Mangrich^{f,g,h}

^a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, CEP 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil.

^b Escola Estadual Técnica São João Batista, CEP 95780-000, Montenegro-RS, Brasil.

^c Universidade Feevale, Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, CEP 91501-970, Novo Hamburgo-RS, Brasil.

^d Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Química, CEP 90619900, Porto Alegre-RS, Brasil.

^e Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, CEP 40170-290, Salvador-BA, Brasil.

^f Universidade Federal do Paraná, Dep. de Química, CEP 81531-990, Curitiba-PR, Brasil.

^g Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente, INCT EA, CEP 40170-290 Salvador-BA, Brasil.

^h Universidade Federal de Sergipe, Dep. de Química, CEP 49100-000, São Cristovão-SE, Brasil.

* mangrich@ufpr.br

Recebido em 3 de junho de 2016. Aceito para publicação em 19 de dezembro de 2016

1. Introdução

- 1.1.** Estabelecendo os passos necessários para as biorrefinarias
- 1.2.** Vantagens do capim elefante para a produção do etanol de segunda geração
- 1.3.** Pré-tratamento da biomassa
- 1.4.** Hidrólise enzimática VS hidrólise ácida

2. Materiais e Métodos

- 2.1.** Pré-Tratamento das biomassas
- 2.2.** Tratamento das Biomassas
- 2.3.** Processo de fermentação com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*
- 2.4.** Hidrólise ácida da celulose

3. Resultados e Discussão

4. Conclusões

1. Introdução

A descoberta dos combustíveis fósseis foi de grande importância para o desenvolvimento mundial, desde a revolução industrial, no século XVIII, sendo que ainda são a maior fonte de energia consumida no mundo.¹⁻³ A grande dependência desses combustíveis, as previsões de escassez no futuro e, especialmente, os impactos negativos no ambiente, no clima e na saúde humana, têm despertado o interesse de órgãos governamentais, da indústria e da comunidade científica para o desenvolvimento de energias renováveis.^{1,4-9} As biomassas, vegetais ou animais, são antigas fontes de energia, mas ainda não são *commodities* estabelecidas. O aproveitamento de rejeitos de biomassa tornou-se objetivo importante em ciência e tecnologia de biocombustíveis visando à produção de energia e a redução da poluição. Os biocombustíveis ganharam importância na década de 70, devido à crise do petróleo. A produção de biocombustíveis líquidos a partir da biomassa lignocelulósica pode reduzir, de forma significativa, a dependência mundial dos combustíveis fósseis, além de contribuir com a redução dos gases causadores do efeito estufa.^{1,10-12} Desde a criação do Pró-álcool, em 1975, o Brasil tornou-se referência mundial na produção de álcool etílico para uso em automóveis.^{1,10} Das diferentes rotas tecnológicas desenvolvidas mais recentemente, os biomateriais produzidos a partir da biomassa por processos térmicos, como a pirólise, têm se revelado também alternativas importantes. Por pirólise, paralelamente aos biocombustíveis, resultam também subprodutos que são utilizados como matéria prima para a indústria química e como condicionadores orgânicos de solos para a agricultura.¹³ Os conceitos de química verde e de pilhas combustíveis microbianas têm sido também pesquisados e discutidos no aproveitamento dos rejeitos de biomassas.^{14,15}

1.1. Estabelecendo os passos necessários para as biorrefinarias

A inovação estudada em nossos laboratórios, em termos da instalação de biorrefinarias, mostra o uso de equipamentos com boas possibilidades de fazer o necessário *scale up* para desenvolver módulos industriais. A etapa de pré-tratamento da biomassa, separação da celulose, da hemicelulose e lignina, hidrólise ácida e fermentação da glicose resultante para preparar o etanol 2G, relatada neste trabalho, está sendo feita ainda com vidraria e equipamentos comuns de laboratório. O próximo passo será a utilização de um reator de hidrólise e fermentação. No projeto estudam-se diferentes tipos de biomassas para a produção de biocombustíveis líquidos como o etanol 2G, bio-óleo, ou diesel verde, biogás e *biochar*. Assim, os processos utilizados no aproveitamento da biomassa lignocelulósica são os processos químicos e/ou bioquímicos de hidrólise e fermentação como o realizado neste trabalho mais o processo termoquímico de pirólise.

1.2. Vantagens do capim elefante para a produção do etanol de segunda geração

Economicamente, para a produção de etanol 2G, a biomassa de capim-elefante tem vantagens sobre outras importantes matérias-primas agrícolas, tais como milho, soja e cana-de-açúcar devido ao seu curto período de produção, a custo bem menor e sem interferir significativamente na produção de alimentos.¹⁶ O capim elefante é nativo da África e foi introduzido no Brasil por volta de 1920. É bastante eficiente na fixação do CO₂ através da fotossíntese. A principal vantagem, no entanto, é a do aproveitamento de biomassa com alta capacidade de desenvolvimento mesmo em condições climáticas e de solos adversas.¹² Os Estados Unidos, assim como o Brasil são conhecidos por serem grandes produtores de etanol de primeira geração.^{17,18} Nos Estados

Unidos, as pesquisas de combustíveis de segunda geração estão voltadas principalmente para o uso de talo, palha e sabugo, rejeitos da industrialização do milho, alimento muito produzido e consumido pelos norte-americanos. Pesquisa-se lá ainda para esse fim a *switchgrass*, uma gramínea local também muito produtiva semelhante ao capim elefante.^{5,17,19,20} No Brasil, os estudos sobre etanol 2G provêm de diversas matérias-primas. Por exemplo, em São Paulo, e outros estados do Sudeste e do Nordeste, pesquisadores e a indústria utilizam bagaço e palha da cana-de-açúcar.^{5,21-23} No Rio Grande do Sul, há estudos principalmente com o capim-elefante, que é muito produtivo no Estado, podendo gerar até quatro colheitas anuais, com poucos insumos para seu ciclo de produção e fácil crescimento em diferentes tipos de solo.^{12,24,25} A cana-de-açúcar não é tão naturalmente adaptável aos diferentes climas e solos, fazendo com que a produção do biocombustível dessa gramínea se concentre em certas regiões do país, o que acarreta em aumento de custos no transporte do produto, e conseqüente aumento do preço. No Sul do Brasil, onde não se produz etanol de cana-de-açúcar, paga-se até 35 % mais caro por esse combustível, quando comparado a estados do Sudeste.²⁶ Com a cana-de-açúcar pode-se obter o combustível em primeira geração, por meio da fermentação de seu caldo açucarado, e o de segunda-geração, a partir de seus bagaço e palha.^{1,27} Do capim-elefante somente se consegue produzir o etanol 2G, mas ele se destaca pela alta produtividade, que deriva de seu rápido e fácil crescimento. Em um ano, pode-se obter 45 t de biomassa seca por hectare plantado, enquanto o bagaço de cana-de-açúcar renderia cerca de 12 t nas mesmas condições.²⁵

1.3. Pré-tratamento da biomassa

Biomassas lignocelulósicas são compostas de celulose, hemicelulose, lignina e espécies químicas inorgânicas. A composição varia

dependendo da biomassa em causa, assim como a metodologia de pré-tratamento. Por exemplo, três pré-tratamentos foram comparados para o bagaço de cana-de-açúcar utilizando, ácido sulfúrico diluído, peróxido de hidrogênio alcalino e hipoclorito de sódio/peróxido de hidrogênio. Obteve-se o melhor rendimento na hidrólise enzimática e fermentação alcoólica posteriores, através do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino. Destaque-se que o pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído, embora não tão eficiente quanto o com peróxido de hidrogênio, é mais barato, consome menos reagente, sendo também uma boa opção. O pré-tratamento de palha de arroz com a *Trichoderma viride*, buscando uma deslignificação mais eficiente, resultou na elevada eficiência de remoção de lignina de 74% em período de 30 dias. Foi sugerido que uma maior eficiência na sacarificação poderia ser conseguida em processo de pré-tratamento e sacarificação simultâneos. Foram investigados ainda, os efeitos de tratamento *organosolv* na digestibilidade enzimática do cipreste japonês. Depois do pré-tratamento foi observado rendimento elevado de glicose de 60 % na hidrólise enzimática, além de elevada concentração de etanol (22,1 g.L⁻¹), para sacarificação e fermentação simultâneas, utilizando a levedura termotolerante, *K. marxianus* NBRC1777. Assim há espaço para desenvolvimento de pesquisas em pré-tratamento de biomassa para se estabelecer melhores processos de biorrefinarias.²⁸⁻³²

1.4. Hidrólise enzimática VS hidrólise ácida

A hidrólise enzimática da celulose para a produção de etanol a partir de biomassas lignocelulósicas é metodologia muito utilizada porque apresenta, em condições ideais, em temperaturas de 40-50 °C, à pressão atmosférica, rendimento de até 0,85 g glicose/g de celulose. Entretanto, aspectos operacionais relacionados ao elevado tempo

de processo, (48 a 72 h), desativação catalítica por inibição da atividade enzimática, bem como, o elevado custo das enzimas, têm acarretado incertezas quanto às viabilidades técnica e econômica do processo.²⁵ Assim, outro método em estudo para a produção de etanol 2G a partir de biomassas lignocelulósicas, adotado neste

trabalho, é o da hidrólise ácida, em vez da hidrólise enzimática. Na reação de hidrólise ácida, o íon hidrônio ataca o oxigênio que faz ligação entre os monômeros de açúcares formadores da cadeia de celulose, quebrando esta ligação e formando a glicose,³³ conforme apresentado na Figura 1.

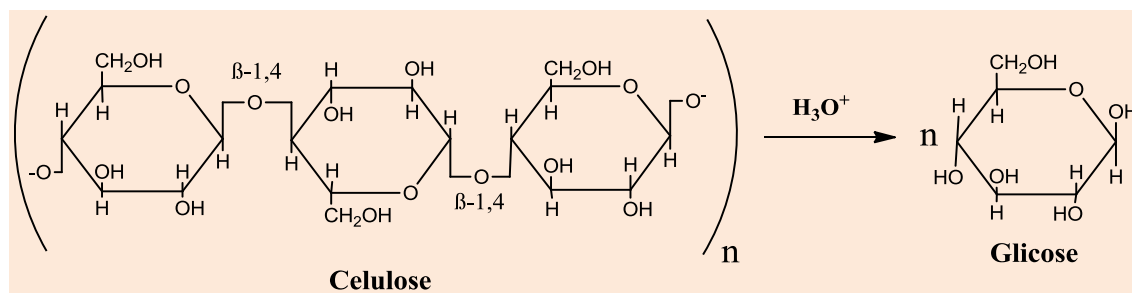


Figura 1. Clivagem das ligações β -1,4 glicosídicas da celulose em meio ácido e obtenção da glicose

A hidrólise da celulose catalisada por ácido é, porém, uma reação complexa e heterogênea, envolvendo fatores físicos e químicos seguindo o mecanismo de clivagem das ligações glicosídicas β -1,4. Este método apresenta, no entanto, vantagens importantes sobre o processo enzimático, em virtude da disponibilidade, garantia de fornecimento e menor custo dos reagentes, além da maturidade tecnológica e reduzidas restrições em termo de propriedade intelectual. Por outro lado, existem algumas desvantagens dadas à possibilidade de corrosão do reator, a necessidade da recuperação de ácido, menor rendimento de reação (entre 50 % e 60 % em condições ideais) e geração de compostos inibidores da fermentação durante a hidrólise como, por exemplo, o 5-hidroximetilfurfural. Os processos de hidrólise ácida são realizados geralmente com H_2SO_4 , com aquecimento, em condições de pressão elevada, em reatores que demandam maior sofisticação tecnológica. Para exemplificar, utilizaram-se dejetos pirolisados de plantações de algodão, conseguindo-se a produção máxima de glicose de 17,4 %, a partir da hidrólise com H_2SO_4 a $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizando a autoclavagem a $121 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 min. A fermentação por *Saccharomyces cerevisiae*,

de um hidrolisado contendo $31,6 \text{ g.L}^{-1}$ de glicose rendeu $14,2 \text{ g.L}^{-1}$ de etanol em 24 h.³⁴ Normalmente, os processos de hidrólise enzimática apresentam a vantagem no rendimento em relação à hidrólise ácida, mas os problemas aqui são, o elevado tempo de processo (48 a 72 h), desativação catalítica por inibição da atividade enzimática, além do elevado custo das enzimas.¹ Já os processos que utilizam a hidrólise ácida possuem menores custos, tanto em reagentes, como em obras de engenharia.

Neste trabalho utilizamos a hidrólise ácida da celulose e fermentação da glicose resultante para produzir etanol 2G, com metodologia simplificada, sem a utilização de pressão, visando o processo integral de biorrefinaria. Foram utilizadas as biomassas de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e capim elefante (*Pennisetum purpureum*). Os pré-tratamentos realizados nas biomassas foram ácido seguido de básico para a remoção das hemiceluloses e ligninas.^{23,35} A fermentação alcoólica dos açúcares obtidos foi realizada com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, não isolada.³⁶

2. Materiais e Métodos

As biomassas lignocelulósicas de capim-elfante e bagaço de cana-de-açúcar utilizadas neste trabalho foram cedidas gentilmente por produtores locais (latitude -24° 41' 19", longitude -51° 27' 40").³⁷ Os reagentes químicos usados nos experimentos foram: D-(+)-glicose anidra PA, ácido 3,5-dinitrossalicílico PA marca Neon e os demais eram da marca Vetec, Quimix e Synth com graus de pureza PA.

2.1. Pré-Tratamento das biomassas

As biomassas foram secas ao sol durante uma semana, trituradas em liquidificador (Skymesen, TA-02) e levadas à estufa (100 °C ± 2), até peso constante, sendo posteriormente armazenadas em dessecador. Para os pré-tratamentos, foram pesadas em balança analítica (Bosch, SAE 200), aproximadamente 25 g de cada biomassa seca, transferidas para um béquer de 1000 mL, ao qual foram adicionados 500 mL de H₂SO₄ 0,5 % m/v. As suspensões foram agitadas magneticamente por 30 min a temperatura ambiente, filtradas em funil de Büchner e lavadas com água destilada até pH neutro. Esta etapa do processo teve como objetivo a eliminação de hemiceluloses, que, em contato com ácido, formam rapidamente açúcares monoméricos não fermentáveis pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*, e, depois de exposição excessiva aos íons hidrônio, degradam-se a furfural, um interferente da fermentação.^{6,35,38} Após o primeiro pré-tratamento, as biomassas foram transferidas novamente para béqueres de 1000 mL, contendo 500 mL de solução de NaOH 4 % m/v e mantidas sob agitação magnética e aquecimento à ebulição por 30 min, para a remoção da lignina, um interferente na etapa hidrolítica da celulose.²³ Após o resfriamento do sistema, as amostras foram filtradas em funil de Büchner, lavadas com água destilada, secas em estufa a 100 °C ± 2, e armazenadas

em dessecador. Para o cálculo de rendimento de matéria orgânica, as quais foram consideradas majoritariamente como celulose, foi determinado o teor de material inorgânico através da análise de cinza.³⁹ Para a determinação do teor de cinzas foram pesados em balança analítica aproximadamente 1 g de cada biomassa em cadinhos de porcelana e calcinados durante 4 h em mufla (Lavoisier, 402 B) à temperatura de 550 °C. O rendimento de celulose foi determinado pela diferença entre as massas inicial e final, menos o teor de cinzas determinado após o tratamento.

2.2. Hidrólise ácida da celulose

Para a hidrólise da celulose no processo de obtenção de glicose foram pesados em balança analítica aproximadamente 2 g de biomassa de cada gramínea após o pré-tratamento. Cada amostra de biomassa foi transferida para um frasco de 250 mL, adicionados 100 mL de H₂SO₄ 2 mol.L⁻¹ e levados à refluxo por 30 min. Após o resfriamento do sistema, as soluções foram filtradas em funil de Büchner, ajustado o pH para 5,00 com solução de NaOH a 2 mol.L⁻¹, transferidas para um balão volumétrico de 250 mL, e levadas ao volume de 250 mL com água destilada. Desta solução, 50 mL foram separados para a determinação dos açúcares e os 200 mL restantes para a fermentação alcoólica. A determinação dos açúcares redutores foi realizada pela metodologia de Müller, que consiste na oxidação dos açúcares redutores por ácido 3,5-dinitrossalicílico (ADNS) em meio alcalino.^{25,40} Para isto foi preparada uma curva com 5 pontos em espectrofotômetro (Merck, Pharo 100) com padrões de glicose de 0 a 6 g.L⁻¹, sendo realizada a leitura em 540 nm.

2.3. Processo de fermentação com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*

O processo de fermentação alcoólica foi

realizado com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* não isolada, obtido de fermento biológico comercial. Inicialmente os 200 mL da solução de glicose obtidos na hidrólise ácida foram transferidos para um frasco âmbar. Em seguida, foram pesados 10 g da levedura e adicionados a 10 mL de água destilada morna ($32\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$), para a ativação da mesma. Após, a levedura foi adicionada sobre a solução de glicose, e a mistura foi mantida a $34\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ por 24 h para a formação do etanol 2G.⁴¹ As amostras de etanol obtidas através da fermentação das duas gramíneas foram analisadas por cromatografia gasosa em cromatógrafo HP 5890 SERIES II, equipado com coluna capilar de metilsilicone

de 60 metros de comprimento e detector tipo FID, com temperatura em $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, e temperatura do vaporizador de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A programação de temperatura do forno teve temperatura inicial de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 10 min, e após foi submetido a rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura final de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para a determinação do rendimento de etanol foi realizado uma padronização interna e calibração por um ponto, utilizando o padrão de n-butanol. Todas as análises deste trabalho foram realizadas em triplicatas. Cromatograma típico esta mostrado na Figura 2 abaixo.

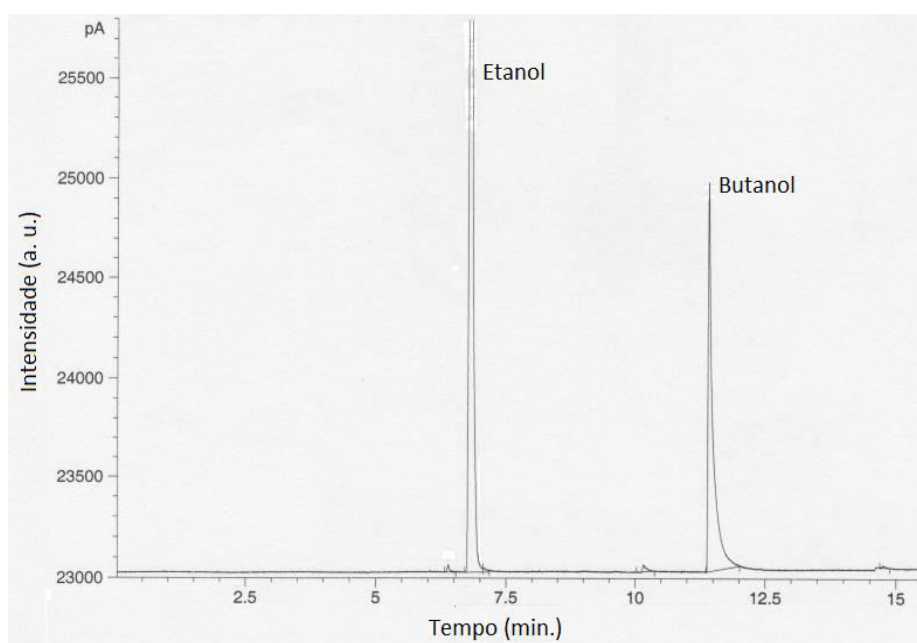


Figura 2. Cromatograma típico da análise do etanol 2G obtido neste trabalho. O n-butanol foi utilizado como padrão de calibração das condições cromatográficas entre as análises

3. Resultados e Discussão

Os resultados do percentual de celulose após o pré-tratamento e demais análises das

biomassas de bagaço de cana-de-açúcar e capim-elefante estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1. Quantidade de celulose após o pré-tratamento, teor de material inorgânico (MI), percentuais de açúcares redutores e etanol

Biomassa lignocelulósica	Celulose ^a	MI antes do tratamento ^a	MI após o tratamento ^a	Açúcares Redutores ^a	Etanol 2G ^b
Bagaço de cana-de-açúcar	45,68 ± 2,21	1,11 ± 0,13	0,87 ± 0,36	12,33 ± 0,32	96 ± 0,16
Capim Elefante	36,99 ± 1,45	11,14 ± 0,20	5,20 ± 0,77	12,71 ± 0,26	79 ± 0,31

^aUnidade de medida: g/100g de biomassa seca; MI = material inorgânico antes e após o tratamento do material lignocelulósico; ^bUnidade de medida: L/t de biomassa seca.

O teor de celulose após o pré-tratamento, menos o material inorgânico, do bagaço de cana-de-açúcar foi em torno de 20 % a mais em massa do que o capim-elefante. Conforme apresentado no Quadro 1, pode-se verificar que a celulose de capim elefante contém até dez vezes mais materiais inorgânicos que a do bagaço de cana-de-açúcar, sendo que esta diferença cai para seis vezes após o tratamento do material lignocelulósico. Os resultados encontrados de teor de cinzas *in natura* e celulose para o bagaço de cana-de-açúcar e capim-elefante estão muito próximos aos encontrados por Rocha et al., 2014 e Li et al., 2015 sendo, respectivamente, 1,2 % e 44,3 %, para o primeiro e 5,5 – 9,3 % e 32.8 – 38.8 % para o segundo. Na avaliação da eficiência da hidrólise das biomassas, o capim-elefante, mesmo tendo um menor percentual de celulose que o bagaço de cana-de-açúcar, gerou quantidades similares de açúcares redutores, aproximadamente 12,5 g/100 g de biomassa seca para ambas as gramíneas. Em relação à produção de etanol 2G, o bagaço de cana-de-açúcar foi superior ao capim-elefante, gerando em torno de 96 L de etanol 2G por t da biomassa seca, enquanto o capim-elefante gerou em torno de 79 L. Considerando que a conversão teórica de glicose em etanol é de 0,51 g/g⁴⁴ os rendimentos encontrados foram de 0,62 g/g para o bagaço de cana-de-açúcar e 0,49 g/g e capim elefante. O rendimento de etanol do bagaço de cana-de-açúcar foi superior ao teórico, provavelmente pela conversão de

açúcares não determináveis pelo método DNS. Os monossacarídeos, tais como, glicose e frutose são açúcares redutores, capazes de se oxidarem na presença de agentes oxidantes em soluções alcalinas, enquanto que os dissacarídeos não possuem essa característica. Considerando que o capim-elefante pode render até 45 t de massa seca por hectare ao ano⁴⁵ e a cana-de-açúcar somente 12 t,^{1,33} pode-se concluir com os resultados obtidos neste trabalho, que há um potencial de produção de 2,8 t de etanol 2G por hectare de capim-elefante plantado ao ano, enquanto o bagaço de cana-de-açúcar rendeira cerca de 0,9 t. A cana-de-açúcar, no entanto, possui a vantagem de produzir também etanol 1G, através da sacarose de seu caldo.²⁷ Por outro lado, no processo de biorrefinarias que estamos considerando, os rejeitos sólidos do processo apresentado neste estudo, poderão ser misturados com outras biomassas de menor valor energético e tratados por pirólise para produzir biogás, bio-óleo, ou diesel verde, e *biochar*. Cabe ainda destacar, que o capim-elefante é uma gramínea que se adapta a qualquer tipo de clima e solo, podendo ser cultivada em muitas áreas que a cana-de-açúcar não se adaptaria, como, por exemplo, no extremo Sul do Brasil.

4. Conclusões

Foi possível hidrolisar as biomassas de

capim-elefante e bagaço de cana-de-açúcar em meio ácido a pressão atmosférica e obter açúcares que foram fermentados com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* gerando etanol 2G. O capim-elefante e o bagaço de cana-de-açúcar geraram quantidades similares de açúcares redutores, aproximadamente 12,5 g/100 g de biomassa seca, para ambas as gramíneas. O potencial de produção de etanol 2G em relação as biomassas secas é de 96 L.t⁻¹ para o bagaço de cana de açúcar e de 79 L.t⁻¹ para o capim-elefante. Como o capim-elefante pode render até 45 t de massa seca por hectare plantado por ano, e a cana-de-açúcar somente 12 t de bagaço de cana por hectare, os resultados deste trabalho indicam que há um potencial de produção de 3.160 L de etanol 2G por hectare de capim-elefante por ano e 1.152 L de etanol 2G por hectare de cana-de-açúcar por ano. Considerando que cana-de-açúcar produz também etanol 1G, no total a produção seria de 11.000 L de etanol por hectare plantado por ano, isso sem levar em conta a produção de etanol 2G de sua palha. Em termo de biorrefinaria, no entanto, o capim elefante é biomassa adequada para a produção de etanol de segunda geração. O capim-elefante apresenta ainda a vantagem de ser uma gramínea que se adapta a qualquer tipo de clima e solo, podendo ser cultivado em muitas áreas que a cana-de-açúcar não se adaptaria, como no extremo Sul do Brasil. Pesquisas em andamento em planta piloto de pirólise em nosso laboratório estudam as características dos rejeitos do processo de hidrólises ácida e/ou enzimática em misturas com biomassa de menor potencial para a produção de etanol 2G para a avaliação da produção, também, de biogás, bio-óleo e *biochar* no novo conceito de biorrefinaria.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, ao CNPq e à FUNDECT-MS pelas bolsas concedidas e pelo apoio financeiro à pesquisa. Agradecimentos também ao professor

Fernando Caetano e Aldonir José Batista pelo apoio dado ao projeto.

Referências Bibliográficas

¹ Santos, F.; Colodette, J.; Queiroz, J. H.; *Bioenergia e Biorrefinaria - Cana de açúcar & Espécies Florestais*, 1a. ed, Produção independente: Viçosa, 2013.

² Nanda, S.; Azargohar, R.; Dalai, A. K.; Kozinski, J. A. An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2015**, *50*, 925. [[CrossRef](#)]

³ Goldemberg, J. Biomassa e energia. *Química Nova* **2009**, *32*, 582. [[CrossRef](#)]

⁴ Avhad, M. R.; Marchetti, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2015**, *50*, 696. [[CrossRef](#)]

⁵ Khoo, H. H. Review of bio-conversion pathways of lignocellulose-to-ethanol: Sustainability assessment based on land footprint projections. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *46*, 100. [[CrossRef](#)]

⁶ Bensah, E. C.; Kemausuor, F.; Miezah, K.; Kádár, Z.; Mensah, M. African perspective on cellulosic ethanol production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2015**, *49*, 1. [[CrossRef](#)]

⁷ Rocha, G. O. Da; Anjos, J. P. Dos; Andrade, J. B. De Energy trends and the water-energy binomium for Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2015**, *87*, 569. [[CrossRef](#)]

⁸ Pinto, A. C.; Zucco, C.; Galembeck, F.; De Andrade, J. B.; Vieira, P. C. Química sem fronteiras. *Química Nova* **2012**, *35*, 2092. [[CrossRef](#)]

⁹ Rocha, G. O. da; Andrade, J. B. De; Guarieiro, A. L. N.; Guarieiro, L. L. N.; Ramos, L. P. Química Sem Fronteiras: o desafio da energia. *Química Nova* **2013**, *36*, 1540. [[CrossRef](#)]

¹⁰ Verdade, L. M.; Piña, C. I.; Rosalino, L. M. Biofuels and biodiversity: Challenges and opportunities. *Environmental Development* **2015**, *15*, 64. [[CrossRef](#)]

- ¹¹ Subhedar, P. B.; Gogate, P. R. Ultrasound-assisted bioethanol production from waste newspaper. *Ultrasonics Sonochemistry* **2015**, *27*, 37. [CrossRef]
- ¹² Fontoura, C. F.; Brandão, L. E.; Gomes, L. L. Elephant grass biorefineries: towards a cleaner Brazilian energy matrix? *Journal of Cleaner Production* **2015**, *96*, 85. [CrossRef]
- ¹³ Doumer, M. E.; Arizaga, G. G. C.; Silva, D. A. Da; Yamamoto, C.; Novotny, E. H.; Santos, J. M.; Santos, L. O. Dos; Junior, A. W.; Andrade, J. B. De; Mangrich, A. S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, *113*, 434. [CrossRef]
- ¹⁴ Khan, M. Y.; Mangrich, A. S.; Schultz, J.; Grasel, F. S.; Mattoso, N.; Mosca, D. H. Green chemistry preparation of superparamagnetic nanoparticles containing Fe₃O₄ cores in biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, *116*, 42. [CrossRef]
- ¹⁵ Rachinski, S.; Carubelli, A.; Paula, A.; Mangrich, A. S. Pilhas de combustíveis microbianas utilizadas na produção de eletricidade a partir de rejeitos orgânicos: uma perspectiva de futuro. *Silvio Rachinski, Química Nova* **2010**, *33*, 1773. [CrossRef]
- ¹⁶ van Zyl, W. H.; Chimphango, A. F. A.; den Haan, R.; Gorgens, J. F.; Chirwa, P. W. C. Next-generation cellulosic ethanol technologies and their contribution to a sustainable Africa. *Interface Focus* **2011**, *1*, 196. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁷ Gonzalez, R.; Daystar, J.; Jett, M.; Treasure, T.; Jameel, H.; Venditti, R.; Phillips, R. Economics of cellulosic ethanol production in a thermochemical pathway for softwood, hardwood, corn stover and switchgrass. *Fuel Processing Technology* **2012**, *94*, 113. [CrossRef]
- ¹⁸ Jonker, J. G. G.; van der Hilst, F.; Junginger, H. M.; Cavalett, O.; Chagas, M. F.; Faaij, A. P. C. Outlook for ethanol production costs in Brazil up to 2030, for different biomass crops and industrial technologies. *Applied Energy* **2015**, *147*, 593. [CrossRef]
- ¹⁹ Ziolkowska, J. R. Prospective technologies, feedstocks and market innovations for ethanol and biodiesel production in the US. *Biotechnology Reports* **2014**, *4*, 94. [CrossRef]
- ²⁰ Ansanay, Y.; Kolar, P.; Sharma-Shivappa, R. R.; Cheng, J. J. Niobium oxide catalyst for delignification of switchgrass for fermentable sugar production. *Industrial Crops and Products* **2014**, *52*, 790. [CrossRef]
- ²¹ Dantas, G. A.; Legey, L. F. L.; Mazzone, A. Energy from sugarcane bagasse in Brazil: An assessment of the productivity and cost of different technological routes. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2013**, *21*, 356. [CrossRef]
- ²² Dias, M. O. S.; Junqueira, T. L.; Cavalett, O.; Pavanello, L. G.; Cunha, M. P.; Jesus, C. D. F.; Maciel Filho, R.; Bonomi, A. Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane. *Applied Energy* **2013**, *109*, 72. [CrossRef]
- ²³ Xin, D.; Sun, Z.; Viikari, L.; Zhang, J. Role of hemicellulases in production of fermentable sugars from corn stover. *Industrial Crops and Products* **2015**, *74*, 209. [CrossRef]
- ²⁴ Menegol, D.; Luisi Scholl, A.; Claudete Fontana, R.; Pinheiro Dillon, A. J.; Camassola, M. Potential of a *Penicillium echinulatum* enzymatic complex produced in either submerged or solid-state cultures for enzymatic hydrolysis of elephant grass. *Fuel* **2014**, *133*, 232. [CrossRef]
- ²⁵ Scholl, A. L.; Menegol, D.; Pitarelo, A. P.; Fontana, R. C.; Filho, A. Z.; Ramos, L. P.; Dillon, A. J. P.; Camassola, M. Elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum.) pretreated via steam explosion as a carbon source for cellulases and xylanases in submerged cultivation. *Industrial Crops and Products* **2015**, *70*, 280. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁶ ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2015.
- ²⁷ Santos, F. A.; Queiroz, J. H. De; 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 lignocelulósico. *Química Nova* **2014**, *37*, 56. [CrossRef]
- ²⁸ Hiden, A.; Kawashima, A.; Endo, T.; Honda, K.; Morita, M. Ethanol-based organosolv treatment with trace hydrochloric

- acid improves the enzymatic digestibility of Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa*) by exposing nanofibers on the surface. *Bioresource Technology* **2013**, *132*, 64. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁹ Soares, P. A.; Rossell, C. E. V. *Conversão da Celulose pela tecnologia Organosolv NAIPPE/USP*: São Paulo, 2004.
- ³⁰ Mesa, L.; González, E.; Cara, C.; González, M.; Castro, E.; Mussatto, S. I. The effect of organosolv pretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *168*, 1157. [CrossRef]
- ³¹ Martins, L. H. da S.; Rabelo, S. C.; Costa, A. C. da Effects of the pretreatment method on high solids enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation of the cellulosic fraction of sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* **2015**, *191*, 312. [CrossRef]
- ³² Ghorbani, F.; Karimi, M.; Biria, D.; Kariminia, H. R.; Jaihanipour, A. Enhancement of fungal delignification of rice straw by *Trichoderma viride* sp. to improve its saccharification. *Biochemical Engineering Journal* **2015**, *101*, 77. [CrossRef]
- ³³ Cortez, L. A. B. *Bioetanol de Cana-de-Açúcar*, 1a. ed, Edgard Blucher: São Paulo, 2010.
- ³⁴ Yu, Z.; Zhang, H. Ethanol fermentation of acid-hydrolyzed cellulosic pyrolysate with *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource Technology* **2003**, *90*, 95. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁵ Carvalho, D. M. De; Sevastyanova, O.; Penna, L. S.; Silva, B. P. Da; Lindström, M. E.; Colodette, J. L. Assessment of chemical transformations in eucalyptus, sugarcane bagasse and straw during hydrothermal, dilute acid, and alkaline pretreatments. *Industrial Crops and Products* **2015**, *73*, 118. [CrossRef]
- ³⁶ Bangrak, P.; Limtong, S.; Phisalaphong, M. Continuous Ethanol Production Using Immobilized Yeast Cells Entrapped In Loofa - Reinforced Alginate Carriers. *Brazilian Journal of Microbiology* **2011**, *42*, 676. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁷ Apolo11 Latitude e Longitude das cidades Brasileiras Sage, 2015.
- ³⁸ Timung, R.; Mohan, M.; Chilukoti, B.; Sasmal, S.; Banerjee, T.; Goud, V. V. Optimization of dilute acid and hot water pretreatment of different lignocellulosic biomass: A comparative study. *Biomass and Bioenergy* **2015**, *81*, 9. [CrossRef]
- ³⁹ Gouveia, E. R.; Nascimento, R. T. D.; Souto-Maior, A. M.; De Rocha, G. J. M. Validação de Metodologia para a Caracterização Química de Bagaço de Cana-de-açúcar. *Química Nova* **2009**, *32*, 1500. [CrossRef]
- ⁴⁰ Miller, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry* **1959**, *31*, 426. [CrossRef]
- ⁴¹ Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica*, 8a. ed, LTC: Rio de Janeiro, 2005.
- ⁴² Rocha, G. J. M.; Nascimento, V. M.; Silva, V. F. N. Da; Corso, D. L. S.; Gonçalves, A. R. Contributing to the environmental sustainability of the second generation ethanol production: Delignification of sugarcane bagasse with sodium hydroxide recycling. *Industrial Crops and Products* **2014**, *59*, 63. [CrossRef]
- ⁴³ Li, Y.; Zhang, Y.; Zheng, H.; Du, J.; Zhang, H.; Wu, J.; He, H. Preliminary evaluation of five elephant grass cultivars harvested at different time for sugar production. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2015**, *23*, 1188. [CrossRef]
- ⁴⁴ Santos, F. a; Queiróz, J. H. De; Colodette, J. L.; Fernandes, S. a; Guimarães, V. M. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova* **2012**, *35*, 1004. [CrossRef]
- ⁴⁵ Saraiva, V. M.; König, A. Produtividade do capim-elefante-roxo irrigado com esgoto doméstico tratado no semiárido potiguar e suas utilidades. *HOLOS* **2013**, *1*, 28. [CrossRef]