

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BEATRIZ MORAES SOBRAL

**MODELAGEM MATEMÁTICA DAS ETAPAS DE PRÉ-
TRATAMENTO HIDROTÉRMICO E HIDRÓLISE
ENZIMÁTICA DA PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR**

SÃO CARLOS -SP

2026

BEATRIZ MORAES SOBRAL

**MODELAGEM MATEMÁTICA DAS ETAPAS DE PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO E
HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, com área de concentração em Simulação e Controle de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gonçalves da Cruz

São Carlos-SP

2026

Sobral, Beatriz Moraes

Modelagem matemática das etapas de pré-tratamento hidrotérmico e hidrólise enzimática da palha da cana-de-açúcar / Beatriz Moraes Sobral -- 2026.
97f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Antonio José Gonçalves da Cruz

Banca Examinadora: Antonio José Gonçalves da Cruz,
Ruy de Sousa Júnior, Edson Romano Nucci

Bibliografia

1. Modelagem matemática. 2. Pré-tratamento hidrotérmico. 3. Hidrólise enzimática. I. Sobral, Beatriz Moraes. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Arildo Martins - CRB/8 7180

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Beatriz Moraes Sobral, realizada em 09/03/2026.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Antonio Jose Gonçalves da Cruz (UFSCar)

Prof. Dr. Ruy de Sousa Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Edson Romano Nucci (UFSJ)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e meus amigos, que me incentivaram a seguir sempre em frente e com garra.

AGRADECIMENTO

A Deus, pela vida eterna, pelo imenso amor, cuidado e sustento a cada dia.

À minha família: mãe, Zé, pai, Berta, vô Odilson, vó Helena, vô Alcides, vó Ivete, tia Melissa, Piu, tio Junior, Suellen, Vi, Matheus, Gi, Bru, Lolô e Kauê, por todo incentivo, conversas, apoio e suporte para conseguir fazer o mestrado e nesse retorno para São Carlos, seja presencial ou por telefone. Vô Takeo (*in memoriam*), tia Ione, tia Ieda, tio Mário, Fábio, Ric, Dudu, Julinha, Erika, tia Zilda, Ylla e Rafa, não tenho palavras para agradecer pelo acolhimento, carinho e ensinamentos de vocês durante o ano e meio de transição entre o fim de 2022 e o início da pós-graduação, meu coração se enche de gratidão por vocês!

Aos meus amigos, por me estenderem a mão, os ouvidos e o coração; por se fazerem presentes e fortalecer. De forma especial: Isa Morales e Marisa, vocês fazem parte do meu dia a dia, lembro de vocês sempre, muito obrigada pela amizade, irmandade e carinho mesmo à distância. Amanda Falqueto, sou muito grata a Deus pela sua vida e como nossa amizade tem sido fortalecida e com grande salto desde o ano passado, você é uma bênção na minha vida, muito obrigada pela sua amizade, pelos momentos de conversa e de compartilhamento, é uma honra viver isso com você. Isa Vieira, Bia Gonçalves e Amanda, foi muito rico nosso tempo de discipulado, aprendi muito com vocês no nosso tempo de troca e de comunhão – minha percepção acerca de muitas coisas se tornou mais leve depois desse tempo com vocês! Pastor Will e Carol, Pastor Ricardo e Amanda Rennó, Pastor Lucas e Bia Gonçalves, queridos amigos, vocês são famílias muito amadas e sou grata ao bom Deus pela vida de vocês e por como vocês, sendo amados pelo Senhor, são dedicados a ensinar as Escrituras com fidelidade e amor, assim como por todo cuidado e direcionamento no Caminho do Senhor. À Igreja Presbiteriana de São Carlos, por todo carinho, orações e fidelidade ao Senhor! Danúbia, Deise, Raquel, Ju, Vivi Penteado, Carol Lucena e Paula, muito obrigada pelas conversas, *insights*, encorajamento no Senhor, orações, suporte e disposição, principalmente em agosto. Gabi e Lê, Bi, Lari e André, muito obrigada pelo tempo de amizade, pelos estudos, momentos de conversa e descontração diante de épocas tão tensas, tanto na graduação quanto na pós. Dé Bettim, Thay, Cá, Amanda, Luis, Gio, Gabriel, Wemily, Ray, Bia, Bru Bastos, Ray, Ighor, Marcelo, Iago, Vivi Stefano, Bru, Anna e Ro — amigos do PPGCP — foi transformador e é uma alegria e realização começar passando um mês com vocês e hoje poder continuar acompanhando e torcendo por vocês.

Ju, Gabi e demais profissionais que me ajudaram na área de saúde, muito obrigada.

Aos meus professores, que fizeram parte da minha caminhada e me incentivaram a estudar e me aprofundar sempre mais. À Prof^a. Dr^a. Alessandra Aparecida Verri, que é um grande exemplo de educadora e pessoa e me trouxe conselhos e ânimo desde o início da graduação.

Ao Prof. Dr. Antonio José Gonçalves da Cruz, por toda paciência, compreensão, direcionamento

e suporte.

À banca, por todas as contribuições para o refinamento deste trabalho.

À Profª Drª Rosineide Gomes da Cruz, Drª Mariane Molina Buffo, Drª Letícia Almeida, Paula Castellar e Ms. Nilton Mafra, por me ensinarem os procedimentos no laboratório.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico (CNPq) – Processo 88887.949076/2024-00 pelo suporte financeiro.

EPÍGRAFE

*“Não a nós, Senhor, não a nós, mas ao teu nome dá glória,
por amor da tua misericórdia e da tua fidelidade.”*

(Salmos 115:1, Nova Almeida Atualizada)

RESUMO

A produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica, como a palha de cana-de-açúcar, exige a inclusão de etapas adicionais no processo para liberação dos açúcares (monômeros) que serão posteriormente convertidos em etanol pela via fermentativa. A primeira delas, denominada de etapa de pré-tratamento, promove a desestruturação da parede celular, reduzindo a recalcitrância da biomassa por meio da remoção ou modificação da lignina, do aumento da área superficial, da porosidade, bem como da diminuição da cristalinidade da celulose. Essas modificações têm como objetivo tornar a celulose e a hemicelulose mais acessíveis às enzimas utilizadas na segunda etapa do processo, a hidrólise enzimática. O objetivo deste trabalho foi implementar, no aplicativo Scilab, modelos matemáticos fenomenológicos que descrevessem as etapas do pré-tratamento hidrotérmico e hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar. Uma vez definidos a temperatura (T) e o tempo (t) empregados na etapa de pré-tratamento hidrotérmico, modelos de regressão linear por método de interpolação e pelo método gráfico foram empregados para estimar o fator de severidade (FS) e o rendimento mássico (R_m). A partir destas informações, obteve-se a composição da fração sólida da biomassa pré-tratada a partir da integração das equações diferenciais resultantes dos balanços de massa para os componentes liberados da biomassa ao longo do pré-tratamento. As cinéticas de degradação foram consideradas todas de primeira ordem, por ser a hipótese assumida de forma extensiva na literatura. Na sequência, a composição da fração sólida alimentou o modelo de hidrólise enzimática, que, uma vez fornecidos o tempo da reação e a concentração do extrato enzimático empregado, estima a composição dos açúcares (glicose e xilose) na fração líquida. As informações experimentais utilizadas para o ajuste dos modelos foram obtidas de experimentos realizados no grupo de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento e Automação de Bioprocessos (LaDABio) e do Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB), ambos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. De acordo com os resultados deste trabalho, a divisão da celulose e da hemicelulose em parcelas reativa e não reativa possibilitou a descrição do consumo da fração sólida durante o pré-tratamento; o método gráfico atingiu resultados promissores para a estimativa do fator de severidade, com valores de erro relativo menores que 5% para todas as condições operacionais; o modelo simplificado para a hidrólise enzimática caracterizou os dados experimentais com maior precisão do que o modelo detalhado. Considerando o módulo sequencial dentre as condições testadas, o cenário operacional mais indicado é a isoterma de 195 °C por 10 minutos.

Palavras-chave: Palha de cana-de-açúcar; pré-tratamento hidrotérmico; hidrólise enzimática; modelagem matemática.

ABSTRACT

The production of ethanol from lignocellulosic biomass, such as sugarcane straw, requires the inclusion of additional process steps to release the sugars (monomers, glucose and xylose) that will later be converted into ethanol via the fermentative pathway. The first of these two steps, known as the pretreatment step, promotes the disruption of the cell wall, reducing biomass recalcitrance through the removal or modification of lignin, an increase in surface area and porosity, as well as a decrease in cellulose crystallinity. These modifications aim to make cellulose and hemicellulose more accessible to the enzymes used in the second step of the process, enzymatic hydrolysis. The objective of this work was to implement, in the Scilab software, phenomenological mathematical models that could describe the hydrothermal pretreatment and enzymatic hydrolysis steps of sugarcane straw. Once the temperature (T) and time (t) parameters for the hydrothermal pretreatment stage had been defined, linear regression models were fitted to estimate the severity factor (SF) and the mass yield (MY). Based on this information, the composition of the solid fraction of the pretreated biomass can be obtained by integrating the differential equations resulting from the mass balances of the components released from the biomass during the pretreatment process. All degradation kinetics are assumed to be first order. Subsequently, the composition of the solid fraction is used as input for the enzymatic hydrolysis model, which, once the reaction time and the concentration of the enzymatic extract are provided, estimates the composition of sugars (glucose and xylose) in the liquid fraction. The experimental data used to fit the models were obtained from experiments carried out by the research group of the Laboratory for the Development and Automation of Bioprocesses (LaDABio) and of the Laboratory of Biochemical Engineering (LEB), both in Department of Chemical Engineering, Federal University of São Carlos. According to the results of this study, splitting the cellulose and hemicellulose into reactive and non-reactive parts optimised the description of their degradation profile during pretreatment. Moreover, the graphical method produced promising results for the severity factor estimation, with relative errors of less than 5% for each condition. Regarding enzymatic hydrolysis, the simplified model more accurately characterised the experimental data than the detailed model. Taken together, the most appropriate scenario for the hydrothermal pre-treatment of sugarcane straw is operating at an isothermal temperature of 195 °C for 10 minutes.

Keywords: Sugarcane straw; hydrothermal pretreatment; enzymatic hydrolysis; mathematical modeling.

LISTA DE QUADROS

Quadro 3. 1 - Estudos sobre hidrólise enzimática, as biomassas utilizadas e os pré-tratamentos aos quais elas haviam sido submetidas.	21
Quadro 3. 2 - Modelos analisados para este trabalho com as respectivas abordagens.	33
Quadro 4. 1 - Etapas do pré-tratamento hidrotérmico e respectivos intervalos de integração.	42

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1 - Impactos das mudanças climáticas sobre aspectos hídricos, alimentares e de cultura; humanos; urbanos e de ecossistemas (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023b).....	5
Figura 3. 2 - Projeção de emissão de gases de efeito estufa (em inglês, Greenhouse Gases, GHG) até 2050 em bilhões de toneladas métricas de CO ₂ (Rhodium Group, 2023).....	5
Figura 3. 3 - Projeção da demanda mensal de gasolina até 2026 (Empresa de Pesquisa Energética, 2025).....	6
Figura 3. 4 - Projeção da demanda mensal de etanol hidratado até 2026 (Empresa de Pesquisa Energética, 2025).....	7
Figura 3. 5 - Partes da cana-de-açúcar (adaptado de Negrão et al., 2021).....	8
Figura 3. 6 - Fluxograma da produção de etanol de 1ª geração e algumas aplicações dos resíduos do processo (Sydney et al., 2021).....	10
Figura 3. 7 - Tipos de biocombustíveis e suas fontes (adaptado de Kumar et al., 2020).....	11
Figura 3. 8 - Etapas de produção de E1G (adaptado de Nova Cana, [S.d.].....	12
Figura 3. 9 - Processo de produção de E2G (Aditiya et al., 2016).....	14
Figura 3. 10 - Componentes da parede celular vegetal (adaptado de Bajpai, 2016).....	15
Figura 3. 11 - Mecanismo de rompimento da barreira de lignina, remoção de hemicelulose e amorfização da celulose (adaptado de Mosier et al., 2005).....	16
Figura 3. 12 - Métodos de pré-tratamento do resíduo lignocelulósico (Aditiya et al., 2016; Mosier et al., 2005; Robak; Balcerek, 2018).....	16
Figura 3. 13 - Representação gráfica do Fator de Severidade pelo perfil de temperatura no pré-tratamento hidrotérmico (Ruiz et al., 2021).....	18
Figura 3. 14 - Ação sinérgica da endoglucanase, celobiohidrolase e da β -glicosidase (Ogeda; Petri, 2010).....	20
Figura 3. 16 - Proposta de mecanismo de consumo da celulose e da hemicelulose (adaptado de Moreira Neto e colaboradores, 2023).Celulases.....	23
Figura 3. 16 - Enzimas atuantes no processo de hidrólise enzimática (adaptado de Champreda et al., 2019).....	23
Figura 3. 17 – Decomposição da celulose de rápida e lenta degradação, os açúcares, hidroximetilfurfural e produtos de decomposição formados (Borrega; Nieminen; Sixta, 2011).....	25
Figura 3. 18 - Propostas de decomposição da hemicelulose: (a) Rota de decomposição da hemicelulose em dois produtos (Vallejos et al., 2015); (b) Reações em série, diferenciando-se do modelo de (Saeman, 1945) pela presença dos xilo-oligômeros (Santucci et al., 2015).....	26
Figura 3. 19 - Propostas de decomposição da hemicelulose apresentados por Dos Santos Rocha et al. (2017).....	26
Figura 3. 20 - Esquematização das categorias propostas por Zhang e Lynd (2004) e	

referenciadas por Sousa Jr et al (2011).	27
Figura 3. 21 - Proposta de mecanismo de consumo da celulose e da hemicelulose (adaptado de Moreira Neto e colaboradores, 2023).	29
Figura 3. 22 - Mecanismo proposto considerando separação do substrato em frações amorfa e cristalina e constantes de inibição. Adaptado de Gusakov; Sinitsyn e Klyosov (1985).	31
Figura 4. 1 - Representação esquemática da reação de hidrólise da fração celulósica reativa da palha de cana-de-açúcar durante o pré-tratamento hidrotérmico (adaptado de Dos Santos Rocha, 2017).	35
Figura 4. 2 - Rota proposta para a degradação da fração celulósica reativa durante o pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar.	35
Figura 4. 3 - Rota proposta para a degradação da fração reativa da hemicelulose durante o pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar. Furfural	37
Figura 4. 3 - Rota proposta para a degradação da fração reativa da hemicelulose durante o pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar.	37
Figura 4. 4 – Modelo fenomenológico do algoritmo para modelagem do perfil de degradação da celulose e da hemicelulose, com as variáveis de entrada e de saída. .	38
Figura 4. 5 - Fluxo detalhado da modelagem do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar.	39
Figura 5.1 - Perfil da concentração de celulose não reativa (g/L) em função da temperatura (°C).	47
Figura 5. 2 - Comparativo entre os modelos do presente trabalho — linhas cheias — e os perfis apresentados por Dos Santos Rocha et al. (2017) — linhas tracejadas — e os pontos experimentais (representados pelos símbolos “x”, quadrados e círculos) medidos pelos autores em 2017: (a) Celulose total; (b) Oligômeros; (c) Monômeros; (d) Hidroximetilfurfural. Resultados a 180 °C (em azul), a 195 °C (em vermelho) e a 210 °C (em preto).	49
Figura 5. 3 - Gráfico de Arrhenius para degradação da celulose reativa.	50
Figura 5. 4 - Ajuste linear para concentração de hemicelulose não reativa.	51
Figura 5. 5 - Comparativo entre os modelos deste trabalho — linhas cheias — e os perfis apresentados por Dos Santos Rocha et al. (2017) — linhas tracejadas — e os pontos experimentais e os pontos experimentais (representados pelos símbolos “x”, quadrados e círculos) medidos pelos autores em 2017: (a) Hemicelulose total; (b) Oligômeros; (c) Monômeros; (d) Furfural. Resultados a 180 °C (em azul), a 195 °C (em vermelho) e a 210 °C (em preto).	53
Figura 5. 6 - Gráfico de Arrhenius para degradação da celulose reativa.	54
Figura 5. 7. Superfície de resposta da regressão linear do fator de severidade em função do tempo e da temperatura.	56
Figura 5. 8 - Perfil de temperatura durante o pré-tratamento hidrotérmico (valores experimentais em azul, valores simulados em verde) e a área calculada referente à estimativa do fator de severidade (área hachurada): (a) 170 °C / 5 min; (b) 170 °C / 15 min; (c) 195 °C / 10 min; (d) 220 °C / 5 min; (e) 220 °C / 15 min.	59
Figura 5. 9 – Gráficos de comparação entre o modelo com 15 parâmetros (linhas cheias) e o modelo simplificado com 8 parâmetros (linhas tracejadas) para os perfis de	

concentração de celulose (preto), celobiose (vermelho) e glicose (azul).....	64
Figura 5. 10 – Perfis de concentração de (a) hemicelulose e de (b) xilose abordados pelo modelo simplificado em cada condição de pré-tratamento recebida pela biomassa.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 - Composição de uma amostra de palha de cana-de-açúcar in natura e pré-tratada (Souza, 2016).....	18
Tabela 4. 1 - Condições experimentais de Souza (2016) usados para fazer a regressão linear para o fator de severidade em função do tempo e da temperatura.....	39
Tabela 4. 2 - Composição da palha de cana-de-açúcar pré-tratada hidrotermicamente (adaptado de Souza, 2016).....	43
Tabela 5. 1 Constantes cinéticas da decomposição da celulose reativa quando submetida às temperaturas de 180 °C, 195 °C e 210 °C.....	48
Tabela 5.2 – Comparativo entre os parâmetros de Arrhenius na degradação da celulose obtidos neste trabalho e por Dos Santos Rocha <i>et al.</i> (2017).....	50
Tabela 5. 3 - Constantes cinéticas das reações envolvidas na decomposição da hemicelulose para as temperaturas de 180 °C, 195 °C e 210 °C, e os valores mínimos da função objetivo em cada temperatura.....	52
Tabela 5. 4 - Comparativo entre os parâmetros de Arrhenius na degradação da hemicelulose obtidos neste trabalho e por Dos Santos Rocha et al. (2017).....	54
Tabela 5. 5 - Valores dos intervalos de integração para cada condição de pré-tratamento.....	59
Tabela 5. 6 - Comparativo entre os valores do fator de severidade experimental obtidos por Souza (2016) e estimados neste estudo.....	59
Tabela 5. 7 - Valores dos parâmetros do modelo inicial de acordo com as condições de pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar e os valores mínimos da função objetivo de cada caso.....	61
Tabela 5. 8 - Parâmetros do modelo simplificado de acordo com as condições de pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar e os valores mínimos da função objetivo de cada caso.....	62

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

E1G – Etanol de 1ª geração

E2G – Etanol de 2ª geração

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

FS – Fator de Severidade

GEE – Gases de Efeito Estufa

GHG – *Greenhouse gases* (Gases de efeito estufa)

HMF – Hidroximetilfurfural

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change

PTH – Pré-tratamento hidrotérmico

UNICA – União da Indústria de Cana de Açúcar e Bioenergia

UNICAdata – Observatório da Cana e Bioenergia

LISTA DE SÍMBOLOS

λ_i – Expoente relacionado à desativação enzimática

t_{100_aq} – Tempo em que a curva de aquecimento atinge 100 °C

T_{set} – Temperatura característica da condição do pré-tratamento (isoterma)

Δt – Duração da isoterma

t_{100_resf} – Tempo em que a curva de resfriamento atinge 100 °C

E_a – Energia de ativação

α – Reatividade do substrato

R_m – Rendimento mássico

A_{ci} – Fator pré-exponencial

k_i – Constante cinética da reação “i”

k_{1C} – Constante cinética da conversão de celulose para monômero

k_{2C} – Constante cinética da conversão de celulose para oligômero

k_{1H} – Constante cinética da conversão de hemicelulose para monômero

k_{2H} – Constante cinética da conversão de hemicelulose para oligonômero

R_{0i} – Coordenada de reação relacionada a cada etapa do pré-tratamento hidrotérmico

ω – Parâmetro empírico em função da energia de ativação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. OBJETIVO GERAL	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	4
3.1.1. Demanda de Combustíveis.....	4
3.1.2. Desdobramentos do uso de combustíveis fósseis	4
3.1.3. Biocombustíveis.....	6
3.1.4. Vantagens dos Biocombustíveis.....	7
3.2. CANA-DE-AÇÚCAR	8
3.2.1. Aplicações da cana-de-açúcar e de seus resíduos na indústria.....	9
3.2.2. Etanol 1G e Etanol 2G.....	11
3.2.3. Palha de cana-de-açúcar.....	12
3.3. ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO (E2G).....	13
3.3.1. Etapas de produção do E2G.....	14
3.3.2. Pré-Tratamento.....	15
3.3.2.1. Pré-Tratamento Hidrotérmico	17
3.3.3. Hidrólise enzimática.....	20
3.3.3.1. Definição do processo	20
3.3.3.2. Celulases (enzimas celulolíticas).....	22
3.4. MODELAGEM MATEMÁTICA	23
3.4.1. Pré-Tratamento Hidrotérmico	23
3.4.2. Hidrólise enzimática da biomassa	27
4. METODOLOGIA	34
4.1. Pré-tratamento Hidrotérmico.....	34
4.1.1. Cinética de Solubilização.....	34
4.1.1.1. Celulose.....	34
4.1.1.2. Hemicelulose	37
4.1.2. Fluxo de Trabalho.....	37

4.1.2.1.	Estimativa do fator de severidade (FS) a partir da temperatura (T) e do tempo de pré-tratamento (t) por regressão múltipla	39
4.1.2.2.	Estimativa do fator de severidade (FS) a partir do método gráfico...	40
4.2.	HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA BIOMASSA	43
4.2.1.	Modelo detalhado	44
4.2.2.	Modelo simplificado (Angarita <i>et al.</i> , 2015b; Philippidis; Smith; Wyman, 1993)	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1.	PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO.....	47
5.1.1.	Celulose.....	47
5.1.2.	Hemicelulose	51
5.2.	FLUXO DE TRABALHO.....	55
5.2.1.	Dependência das constantes cinéticas em relação à temperatura.....	55
5.2.2.	Estimativa do Fator de Severidade.....	55
5.2.2.1.	Estimativa por regressão múltipla.....	55
5.2.2.2.	Estimativa pelo método gráfico.....	56
5.3.	HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA BIOMASSA	60
5.3.1.	Comparativos dos perfis de celulose, celobiose e glicose para cada condição da biomassa pré-tratada	63
5.3.1.	Perfis de concentração da hemicelulose e da xilose	65
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	68
	REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

A crise do petróleo de 1973 foi um marco histórico para impulsionar que países repensassem sua matriz energética. No Brasil, essa reflexão foi a força motriz do surgimento do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) em 1975 para investimento em produção de biocombustíveis e, desde então, o país já atingiu uma economia de energia que supera 2,5 bilhões de barris de petróleo na importação de gasolina (Ministério de Minas e Energia, 2024).

Nesse contexto, de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a principal matéria-prima nacional usada na produção de bioetanol é a cana-de-açúcar, cuja safra 2023/2024 atingiu a marca recorde de 1,78 milhões de hectares com 713,2 milhões de toneladas de biomassa processada (Companhia Nacional de Abastecimento, 2024). Em contrapartida, a colheita e o processamento da biomassa geram grande massa de resíduos lignocelulósicos – palha e bagaço de cana, os quais são importantes aliados para o avanço da transição energética através da produção de etanol de segunda geração, também chamado de etanol celulósico (Empresa de Pesquisa Energética, 2021; Leal *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2015; PETROBRAS, 2024). No Brasil, as principais empresas com tecnologia pronta ou em potencial voltada produção desse biocombustível são, respectivamente, a Raízen (*joint venture* entre as companhias Cosan e Shell, com primeira unidade produtora de E2G situada em Piracicaba, atual planta operante em Guariba e unidade com financiamento aprovado para construção em Andradina, todas no estado de São Paulo) e a GranBio (unidade em São Miguel dos Campos, no estado de Alagoas).

Para a obtenção desse biocombustível a partir da biomassa lignocelulósica, são necessárias etapas de processamento: (1) o pré-tratamento que tem por finalidade romper a estrutura cristalina da celulose; (2) a hidrólise enzimática que tem por finalidade hidrolisar os polissacarídeos em açúcares fermentáveis. Na sequência, tem-se a fermentação, que converte os açúcares fermentescíveis em etanol, e a destilação, que concentra e purifica o etanol do vinho produzido (Mosier *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2014). A etapa chave nesse processo é a transformação dos polissacarídeos em açúcares simples que podem ser assimilados pelos microrganismos na fermentação e pode ser realizada pelas rotas química ou enzimática.

Devido às condições operacionais mais moderadas e maior seletividade em comparação com a hidrólise ácida, a hidrólise enzimática tem sido objeto de estudos (Angarita *et al.*, 2015a). Essa rota é realizada por um conjunto de enzimas celulolíticas capazes de hidrolisar a celulose e a hemicelulose presentes na biomassa vegetal, resultando na formação de cadeias carbônicas menores, incluindo seus monômeros, principalmente a glicose e a xilose. Vários microrganismos, como fungos dos gêneros como *Trichoderma*, *Penicillium* e *Aspergillus* (Galbe & Zacchi, 2002; Singhanian *et al.*, 2010), são naturalmente capazes de secretar complexos celulolíticos contendo endoglucanases, exoglucanases e β -glicosidases em diferentes proporções, sendo a mistura das proteínas mais eficiente na degradação da biomassa do que a atuação de cada uma isoladamente (Kim *et al.*, 2014; Skovgaard *et al.*, 2014). Por conta da variedade de microrganismos produtores, os coquetéis enzimáticos produzidos têm características distintas de acordo com as condições de cultivo empregadas, o microrganismo produtor utilizado, o(s) substrato(s) indutor(es) e o tipo de biorreator empregado na realização do cultivo (Cunha, 2015). Comercialmente, corporações como a Novozymes, DuPont e Genencor são algumas das principais fornecedoras de enzimas celulolíticas para produção de combustíveis de segunda geração (Rodrigues; Odaneth, 2021).

Apesar de todos os avanços realizados ao longo de vários anos em pesquisas de produção do etanol 2G envolvendo as suas várias etapas, a baixa eficiência de hidrólise e o alto custo da produção de celulasas continuam sendo obstáculos significativos nesse processo. A formação de produtos inibidores durante a fase de pré-tratamento, a desativação da celulase por adesão à lignina e a inibição da atividade das enzimas pelos produtos – principalmente celobiose e glicose – são alguns dos aspectos que prejudicam a viabilidade do processo (Andrić *et al.*, 2010; Angarita *et al.*, 2015a; Champreda *et al.*, 2019; Fernandes *et al.*, 2022; Philippidis; Smith; Wyman, 1993; Pratto, 2015; Pratto *et al.*, 2016; Singhanian *et al.*, 2010). Para reverter essa situação, diversas pesquisas investigam os mecanismos envolvidos para que esses gargalos sejam cada vez menos atuantes, as reações desejadas sejam mais frequentes, e o custo seja continuamente reduzido a cada avanço.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia Bioquímica do Departamento de Engenharia Química da UFSCar (DEQ/UFSCar), por exemplo, possui diversos estudos para aprimorar o processo. Alguns deles foram referentes à influência da carga de sólidos, de fatores operacionais (como pH e temperatura), impacto da

morfologia sobre a produção de enzimas, desenvolvimento de metodologias de cultivo, estudos de diferentes fontes de carbono, características dos coquetéis produzidos por diferentes microrganismos, além de outros assuntos com pesquisa em progresso (Buffo, 2020; Carvalho, 2017; Cunha, 2011; Farinas *et al.*, 2010; Florencio, 2016).

Portanto, este trabalho propõe a integração dos modelos matemáticos para o pré-tratamento hidrotérmico e hidrólise enzimática. Diante disso, a abordagem da influência de uma etapa sobre o rendimento da operação seguinte possibilita uma compreensão mais ampla do processo e condições de otimização que favoreçam ainda mais a sua viabilidade.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Avaliar condições de tempo e temperatura que otimizem o rendimento do pré-tratamento hidrotérmico e da hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar a partir de modelos matemáticos implementados em módulo sequencial.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Compilar dados experimentais do grupo de pesquisa e da literatura das etapas de pré-tratamento hidrotérmico e de hidrólise enzimática;
- Obter parâmetros cinéticos dos modelos matemáticos propostos.
- Implementar no aplicativo Scilab modelos matemáticos que descrevam a integração entre as etapas de pré-tratamento hidrotérmico, hidrólise enzimática.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

3.1.1. Demanda de Combustíveis

Desde os primórdios da civilização, a humanidade recorreu a combustíveis para fins de proteção, alimentação, aquecimento, iluminação e outras atividades essenciais. Entre os primeiros insumos empregados com esse propósito, destacam-se a madeira e os óleos e gorduras de origem vegetal e animal (Minuano, 2007; Pereira, 2019; Ramalho e Suarez, 2013).

Conforme as atividades humanas foram se desenvolvendo e aprimorando, a demanda por combustíveis fósseis cresceu e teve o primeiro salto durante a Revolução Industrial (século XVIII) com o uso de carvão mineral e vegetal. Anos depois, o advento dos automóveis popularizou o consumo de gasolina, diesel (derivados do petróleo) e gás natural. Com isso, a exploração de minas de carvão e a busca por poços de petróleo para perfuração se tornaram mais intensas — assim como as consequências de seu uso desenfreado, não apenas nos séculos passados, mas também no presente e, projeta-se, nos vindouros (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023a; Minuano, 2007; Pereira, 2019).

3.1.2. Desdobramentos do uso de combustíveis fósseis

Com o aumento da necessidade de produção industrial devido ao crescimento populacional e ao incentivo ao consumo, houve maior queima de combustíveis fósseis, o que também resultou na maior emissão de gases de efeito estufa (GEE) — o que tende a aumentar, de acordo com o portal de notícias da revista Forbes (2025), considerando o avanço tecnológico da inteligência artificial.

Alguns efeitos colaterais desse desenvolvimento econômico estão apresentados na Figura 3.1, na qual podem ser verificadas as consequências adversas (destacadas em vermelho) nos aspectos de saúde humana, infraestrutura urbana, disponibilidade alimentar e hídrica. Os ícones em cinza abordam apenas que esses ecossistemas estão sendo alterados devido ao clima, porém, ainda não se tem conhecimento se os efeitos sobre eles serão negativos ou positivos (ou ambos, como

no caso da presença das listras vermelhas e verdes simultaneamente).

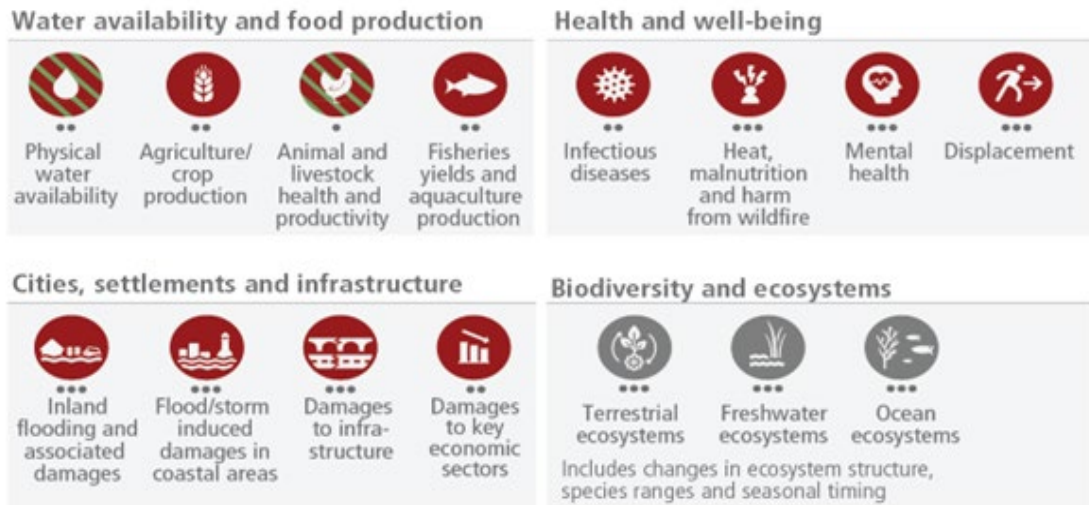


Figura 3. 1 - Impactos das mudanças climáticas sobre aspectos hídricos, alimentares e de cultura; humanos; urbanos e de ecossistemas (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023b).

Outros prováveis impactos apresentados pelo Painel Internacional de Mudanças Climáticas – em inglês, “Intergovernmental Panel on Climate Change” (IPCC, 2023a) — como resultantes das emissões decorrentes da interferência humanas são a acidificação dos oceanos, aumento de temperaturas extremas, elevação do nível do mar. O mesmo relatório ainda correlaciona o nível do aumento da temperatura global até 2090 com a intensidade de emissões, as quais, de acordo com a projeção da Observação Climática do Grupo Rhodium, apresentada na Figura 3.2, tendem a estar elevadas em 2050, principalmente se a indústria não investir em

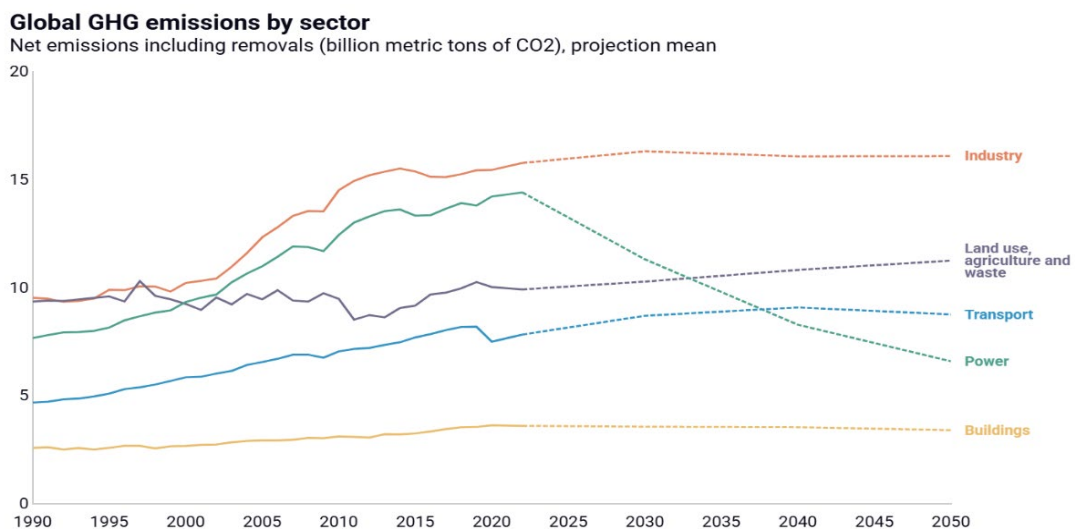


Figura 3. 2 - Projeção de emissão de gases de efeito estufa (em inglês, Greenhouse Gases, GHG) até 2050 em bilhões de toneladas métricas de CO₂ (Rhodium Group, 2023).

medidas de redução dos GEE liberados em suas operações.

3.1.3. Biocombustíveis

Além dos efeitos climáticos, a dependência da matriz energética em relação aos combustíveis fósseis traz dificuldades econômicas. Diante da Crise do Petróleo em 1973, o governo brasileiro lançou o Programa Nacional de Álcool (Proálcool) em 1975, através do qual foi incentivada a produção de combustíveis a partir de fontes renováveis (com destaque para o etanol obtido pela fermentação da glicose no processamento da cana-de-açúcar). O Ministério de Minas e Energia (2024) estima que, até novembro de 2024, foram economizados cerca de 205 bilhões de dólares, que seriam gastos pela importação de gasolina.

A Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2025) publicou em outubro de 2025 as perspectivas da demanda de alguns combustíveis (óleo diesel S-10, óleo diesel + biodiesel, gasolina, bioetanol hidratado e anidro, querosene de aviação e gás liquefeito de petróleo), principalmente entre 2024 e a projeção em 2026. Como pode ser observado nas Figuras 3.3 e 3.4, espera-se um aumento de volume de etanol hidratado em 2026 e redução de necessidade de gasolina em comparação com 2025, o que indica a importância da indústria em otimizar as condições de operação para atender ao máximo essa necessidade de consumo e reduzir a emissão dos GEE ao tornar a transição energética um processo cada vez mais viável.

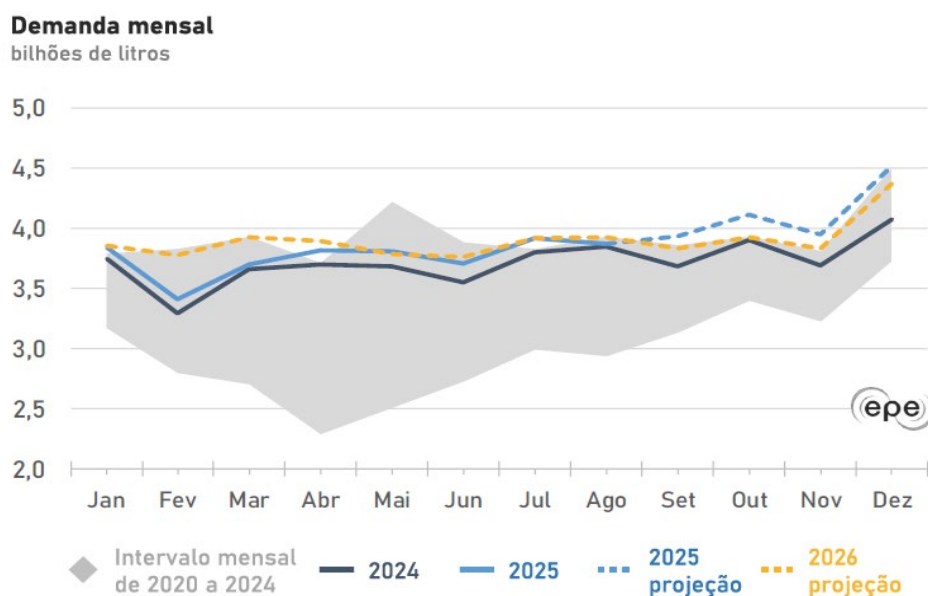


Figura 3. 3 - Projeção da demanda mensal de gasolina até 2026 (Empresa de Pesquisa Energética, 2025).

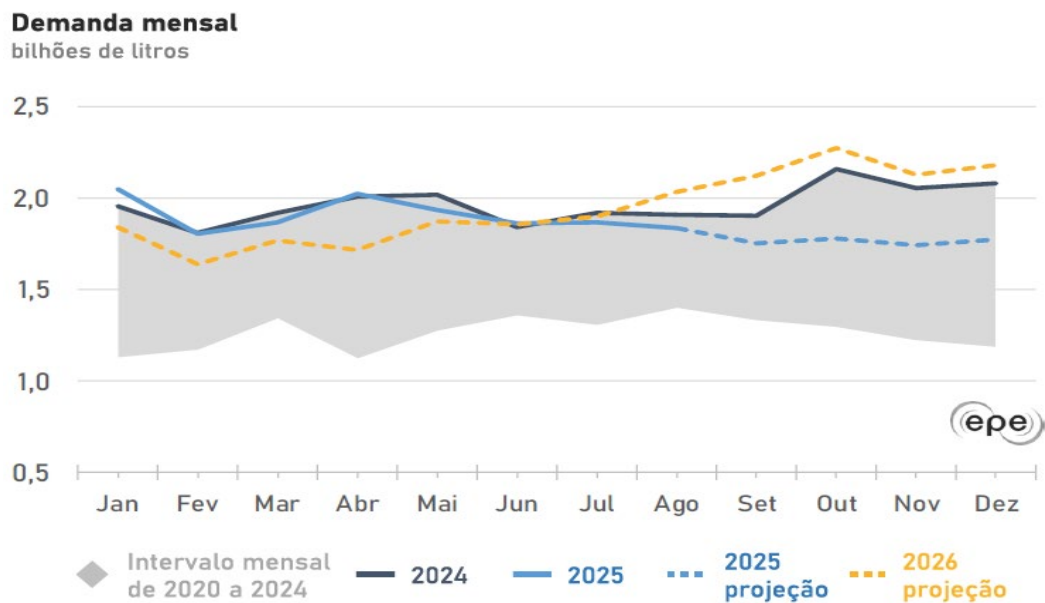


Figura 3. 4 - Projeção da demanda mensal de etanol hidratado até 2026 (Empresa de Pesquisa Energética, 2025).

3.1.4. Vantagens dos Biocombustíveis

Prasad *et al.* (2024) abordaram algumas das vantagens dos biocombustíveis em comparação com os combustíveis fósseis. Uma delas é que, devido ao ciclo biogeoquímico do gás carbônico, o cultivo da matéria-prima combinado com a queima do biocombustível forma um conjunto de atividades que se aproximam de um quadro de neutralidade de emissão de carbono. Em adição, sua biodegradabilidade e ausência de enxofre na matéria-prima, assim como o fato de as fontes serem ambientalmente amigáveis são outros pontos positivos para redução do uso de fontes fósseis.

A associação CropLife Brasil (2020) destaca ainda a variedade de biomassa disponível para processamento no setor energético. Essa diversidade favorece significativamente a economia do país, visto que os produtores poderão ter ainda mais retorno com a venda de seu cultivo, considerando o aumento da necessidade de combustíveis, assim como o prejuízo cada vez maior em decorrência do preço para importação de barril de petróleo.

Políticas como o RenovaBio (Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis, [S.d.]; União da Indústria de Cana-de-açúcar e Bioenergia (UNICA), 2019) e eventos internacionais, como as Conferências das Partes (em inglês:

Conference of the Parties, COP) – principalmente as edições 28, em Dubai, e 30, em Belém (PA), representam a urgência com que os países precisam reorganizar suas estruturas, refletir e investir em oportunidades de bioenergia para suprir a demanda de tecnologia e para suportar as condições climáticas extremas, como as ondas de calor cada vez mais frequentes, além de outros fenômenos naturais (Agência Nacional de Energia Elétrica, 2025; Creutzig *et al.*, 2015) e, assim, possibilitar um futuro mais equilibrado para as próximas gerações.

3.2. CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) é uma planta do grupo das gramíneas perenes de grande porte — ou de cultura semiperene no caso do setor sucroenergético devido à redução gradual do rendimento industrial após cada colheita. Essa característica torna seu cultivo vantajoso, visto que não é necessário replantio anual: o canavial tem duração de cerca de seis anos, e seu brotamento depende apenas da permanência de um fragmento de caule no solo (Agro Estadão, 2024; Nova Cana, [S.d.]; Nunes, [S.d.]; Torres, 2025). Além disso, a planta é composta pelo colmo (parte que contém a sacarose) e as folhas, sendo que a fração de material lignocelulósico corresponde a dois terços da cana, como indicado na Figura 3.5 (Negrão *et al.*, 2021; Pacheco, 2011; Torres, 2025).

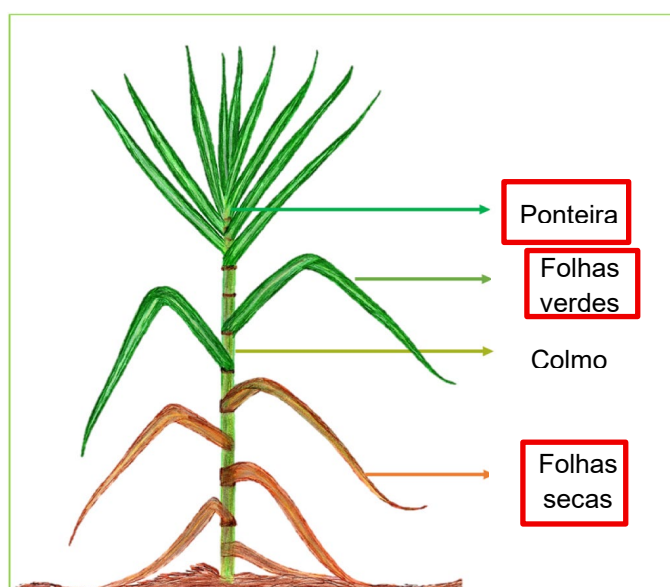


Figura 3. 5 - Partes da cana-de-açúcar (adaptado de Negrão *et al.*, 2021).

Na safra 2024/25, os estados que se destacaram na área colhida foram São Paulo — responsável por cerca de metade desse valor —, Goiás e Minas Gerais, todos situados na região Centro-Sul. No âmbito nacional, área colhida atingiu aproximadamente 8,77 milhões de hectares, com produtividade de 77,2 toneladas/ha (Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), 2025). No entanto, de acordo com o relatório quinzenal da primeira quinzena de novembro de 2025 e com o terceiro levantamento da safra 2025/26, apesar do aumento da colheita, a produtividade foi menor devido aos fatores climáticos adversos (Companhia Nacional de Abastecimento, 2025). Por consequência, a produção estimada de etanol para a safra 2025/26 é menor em comparação à safra anterior e a proporção da sacarose destinada à produção de açúcar foi maior na safra mais recente (União da Indústria de Cana-de-açúcar e Bioenergia (UNICA); Observatório de Cana e Bioenergia (UNICAdata), 2025).

Ainda assim, o cultivo da cana-de-açúcar é a terceira principal cultura do Brasil, ficando atrás apenas da soja e do milho, e superando o algodão e o café (Portal Mais Agro, 2025). Dessa forma, atribuir usos eficientes e responsáveis a uma matéria-prima tão relevante para a economia nacional e de grande versatilidade torna-se uma tarefa indispensável para o avanço tecnológico do setor sucroenergético e, conseqüentemente, para o desenvolvimento tecnológico brasileiro.

3.2.1. Aplicações da cana-de-açúcar e de seus resíduos na indústria

Além do etanol (anidro e hidratado), da energia elétrica e do açúcar, existem muitas outras aplicações que têm a cana-de-açúcar como sua base (Companhia Nacional de Abastecimento, 2025; Maga *et al.*, 2019; Pacheco, 2011).

Agro Estadão (2024); Freitas *et al.* (2021) e Sydney *et al.* (2021) compilaram algumas outras possíveis finalidades destinadas à cana. Ainda no campo, a vinhaça resultante da destilação do etanol é utilizada como biofertilizante devido à sua rica composição mineral e nutricional, o que também a torna um bom substrato na produção de biogás e de bio-hidrogênio por digestão anaeróbia, complementando o suprimento energético da usina. Também a partir do etanol derivado da cana-de-açúcar, é possível produzir o hidrogênio verde também a partir de reforma a vapor do etanol (Folha de São Paulo, 2024). Em adição, de acordo com Agro Estadão (2024), a cana pode ser usada como ração animal e, a partir do bagaço, é possível produzir

tanto bioplásticos (Nova Cana, 2020), quanto carvões vegetal e ativado.

Os outros componentes da biomassa (lignina e cinzas), também podem ser convertidos em produtos de plataforma nas biorrefinarias. A lignina, por exemplo, é abordada por Freitas *et al.* (2021) como uma rica fonte de compostos aromáticos, portanto, pode ser um dos reagentes na produção de bio-óleos, cosméticos, pesticidas, compostos fenólicos e floculantes. As cinzas, por sua vez, também são versáteis e podem ser usadas na produção de zeólitas, materiais de eletrodo e materiais de construção devido às concentrações de minerais. Os autores adicionam ainda a matéria lignocelulósica como matéria-prima para produção de xilitol, de ácido cítrico, de ácido succínico e de ácido glutâmico e de nanocelulose.

Outras destinações dos resíduos do processamento da cana-de-açúcar estão apresentadas na Figura 3.6.

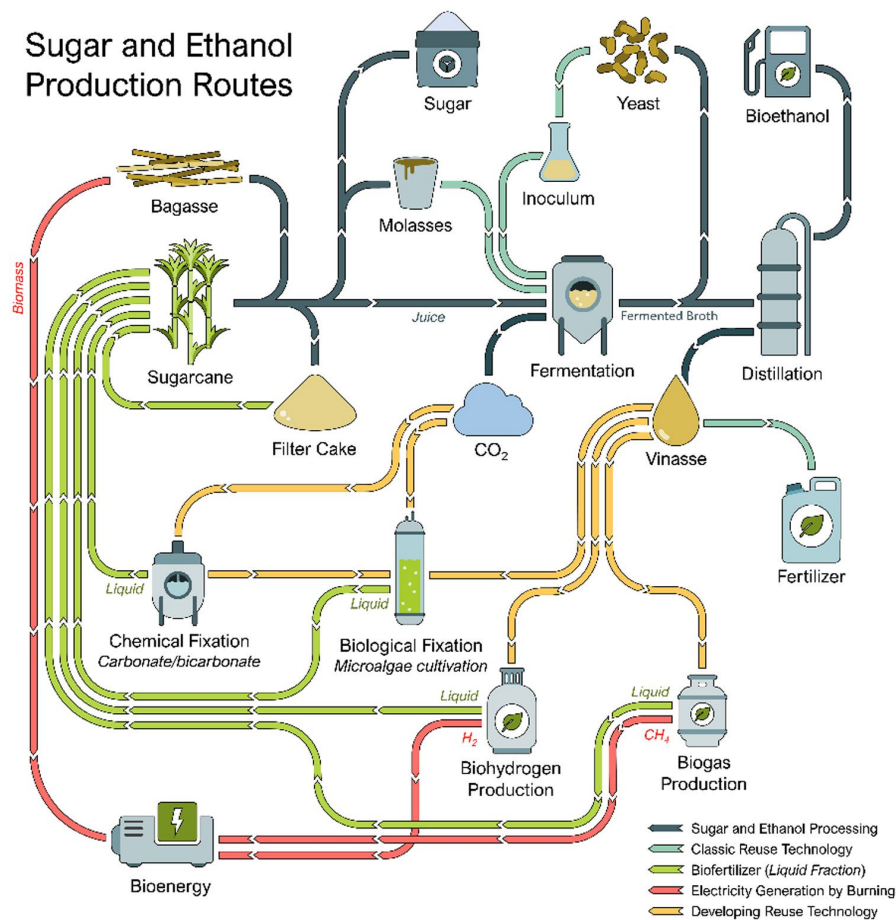


Figura 3. 6 - Fluxograma da produção de etanol de 1ª geração e algumas aplicações dos resíduos do processo (Sydney *et al.*, 2021).

3.2.2. Etanol 1G e Etanol 2G

O Etanol de 1ª Geração (E1G) e o Etanol de 2ª Geração (E2G) diferem entre si pela fonte do açúcar a ser fermentado: na produção do E1G, eles provêm da sacarose do caldo de cana e, no caso do E2G, a origem está nos polissacarídeos da matriz lignocelulósica, isto é, na celulose e na hemicelulose. A Figura 3.7 classifica os diferentes tipos de combustível a partir de suas fontes, e a denominação por gerações indica o grau de evolução tecnológica e a complexidade do processo produtivo envolvido.

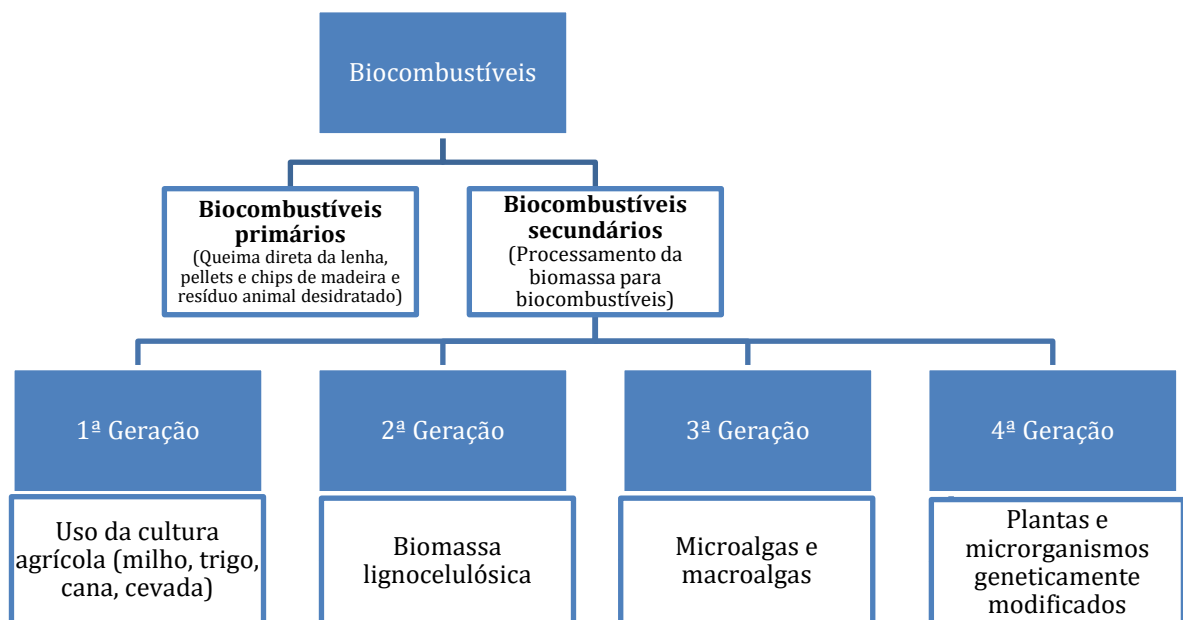


Figura 3. 7 - Tipos de biocombustíveis e suas fontes (adaptado de Kumar et al., 2020).

A produção de E1G a partir da cana-de-açúcar ocorre de acordo com as etapas apresentadas na Figura 3.8 e foi responsável por cerca de 78,92% do etanol produzido

no Brasil, com a fração restante sendo proveniente do milho (CONAB, 2025).



Figura 3. 8 - Etapas de produção de E1G (adaptado de Nova Cana, [S.d.])

De acordo com Pacheco (2011) e com Agro Estadão (2025), esse processo já é consolidado na indústria, o que agrega segurança e previsibilidade na cadeia produtiva. Porém, a sazonalidade da produção, a limitação no rendimento pela formação de subprodutos, e altas demandas energética e hídrica reduzem a viabilidade e a vantagem competitiva desse biocombustível.

É nesse contexto que empresas como Raízen (Guariba, SP) e GranBio (São Miguel dos Campos, AL) no Brasil e a DuPont (Nevada, Iowa) nos Estados Unidos começaram a investir no E2G como uma nova oportunidade de perseverar no caminho da transição energética ao conciliar sustentabilidade e o mundo corporativo. As vantagens e o processo de produção serão abordados na seção 3.3.

3.2.3. Palha de cana-de-açúcar

Assim como o bagaço, a palha de cana-de-açúcar (conjunto formado pelas pontearas, folhas verdes e folhas secas) também é um resíduo nas usinas sucroalcooleiras e corresponde a 14%, em base seca, da massa de cana (Negrão *et al.*, 2021; Saad *et al.*, 2008), totalizando cerca de 837,35 milhões de toneladas na safra 2025/26. Além da celulose (31 - 45%), hemicelulose (20 - 30%), lignina (12 - 31%), extrativos (4 - 16%) e cinzas (2 - 8%), essa biomassa também carrega em sua composição uma grande variedade de minerais, como nitrogênio, potássio, cálcio e enxofre (Aguiar *et al.*, 2021; Lisboa *et al.*, 2018).

Devido à presença desses componentes, essa porção é deixada sobre o solo como forma de proteção contra erosão, além de favorecer a infiltração de água no solo e ser uma rica fonte de nutrientes para os microrganismos presentes no solo (Pessatte, 2009).

Por outro lado, a demanda crescente por biocombustíveis aumenta a quantidade de matéria-prima necessária para sua produção, e melhorar a variedade de biomassa disponível pode favorecer a produção de E2G (Pereira *et al.*, 2015). Como forma de oferecer um parâmetro quantitativo para buscar equilibrar as finalidades de uso da palha, Carvalho *et al.* (2017) estimou a massa mínima necessária de 7 toneladas de cana por hectare. Com esse dado, é possível estudar formas de otimizar o mercado de bioenergia enquanto o cultivo agrícola também é beneficiado.

3.3. ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO (E2G)

O E2G apresenta diversas vantagens em relação ao E1G.

A primeira delas é a diversidade e o custo de fontes de matéria lignocelulósica: a matéria-prima pode ser obtida a partir de resíduos urbanos, industriais, agrícolas e florestais, tais como resíduos de alimentos, polpa química da indústria de celulose e papel, folhas, palhas e serragem (Okolie *et al.* 2021; Su *et al.*, 2020). Essa característica, de acordo com Okolie *et al.* (2021), possibilita ainda menor dependência das fontes fósseis – devido à variedade de oportunidades – e, com isso, maior segurança energética para o país. Os autores também destacaram o benefício de incentivar a agricultura local.

No entanto, os dois principais destaques do E2G se relacionam com o próprio uso da terra. Visto que sua matéria-prima tem sua origem nos resíduos e não no produto principal, a produção do etanol lignocelulósico não demanda maior área de cultivo – o que também implica em maior produtividade por área – e não estabelece competição com a indústria alimentícia na finalidade do uso da biomassa, como é o caso da divisão de caldo de cana entre produção de açúcar e de etanol 1G (Maga *et al.*, 2019; Su *et al.*, 2020).

Em contrapartida, a recalcitrância desse tipo de biomassa é um obstáculo para o acesso à celulose. Isso resulta na necessidade de uma etapa denominada pré-tratamento, que requer investimento elevado pelos altos custos para aquisição de catalisadores e de reagentes, assim como para manutenção do equipamento (frequentemente fragilizados pela corrosão) e para tratamento de água residuária. Em

adição, a hidrólise que sucede essa etapa também é custosa, seja pela corrosão dos equipamentos pelo uso de reagentes ácidos (via ácida), seja pela quantidade limitada de fornecedores de coquetéis de celulases e hemicelulases (via enzimática).

3.3.1. Etapas de produção do E2G

A literatura aborda a produção do E2G como tendo 4 etapas principais: (i) pré-tratamento; (ii) hidrólise; (iii) fermentação e (iv) destilação (Aditya *et al.*, 2016; Robak e Balcerek, 2018). As duas primeiras serão detalhadas nas seções seguintes, mas todas estão apresentadas na Figura 3.9.

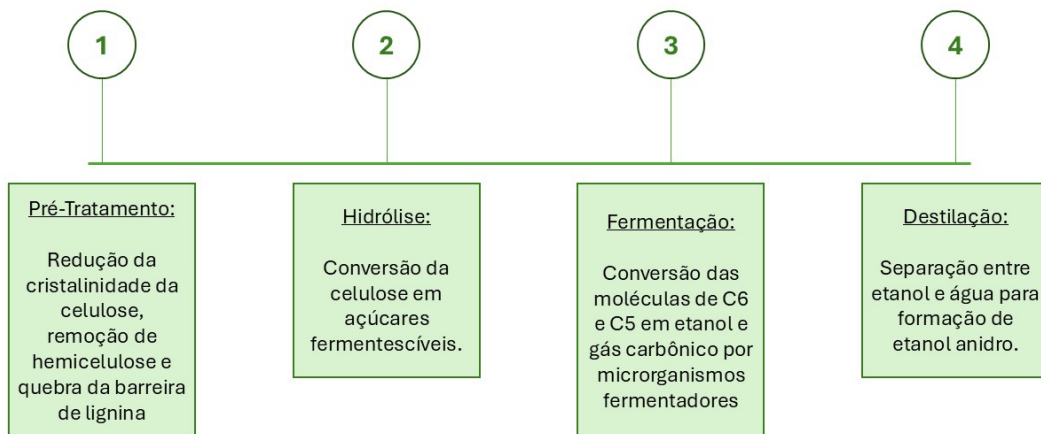


Figura 3. 9 - Processo de produção de E2G (Aditya *et al.*, 2016).

3.3.2. Pré-Tratamento

As células vegetais dos materiais lignocelulósicos possuem três principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina. De acordo com a definição de Mosier *et al.*, 2005), a celulose consiste em um conjunto de moléculas poliméricas de glicose interligadas, com alta cristalinidade e hidrofobicidade e resistente à quebra devido à força das interações intra e intermoleculares. A hemicelulose também é um polissacarídeo, porém, trata-se de uma molécula composta por diferentes monômeros, os quais podem ser pentoses (xilose, arabinose, por exemplo) ou hexoses (glicose, galactose, manose, frutose), e envolve as microfibrilas de celulose na parede celular. Já a lignina é um composto aromático polialcoólico que confere ainda mais rigidez às paredes das células vegetais (Bajpai, 2016; Mosier *et al.*, 2005). A Figura 3.10 destaca as estruturas moleculares dos componentes.

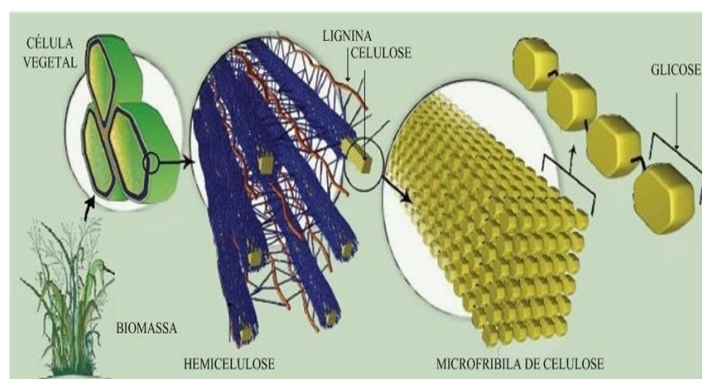


Figura 3. 10 - Componentes da parede celular vegetal (adaptado de Bajpai, 2016).

A etapa de pré-tratamento na produção do E2G tem como principal objetivo aumentar o acesso das enzimas à celulose durante a hidrólise enzimática. Para tanto, é necessário tornar a matéria-prima menos recalcitrante (mais suscetível à ação das celulases), remover a hemicelulose e romper a barreira rígida de lignina, como esquematizado na Figura 3.11.

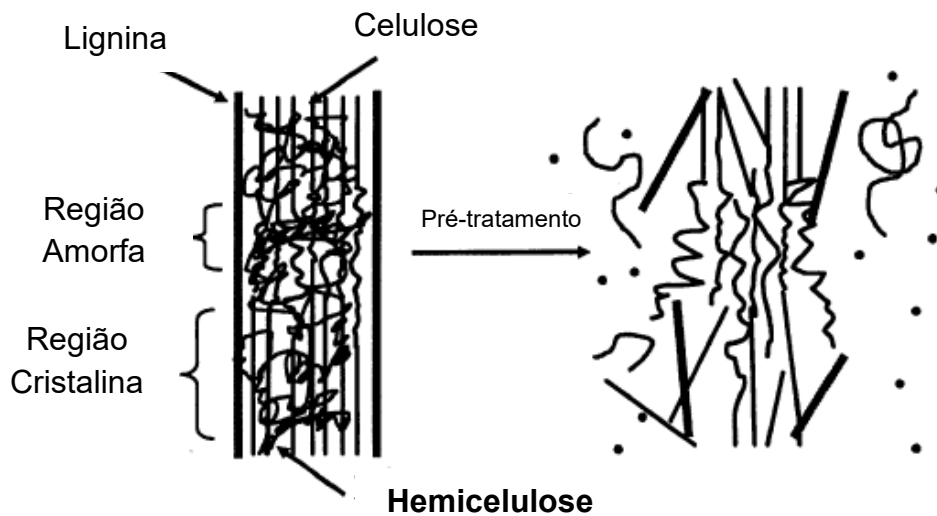


Figura 3. 11 - Mecanismo de rompimento da barreira de lignina, remoção de hemicelulose e amorfização da celulose (adaptado de Mosier et al., 2005).

Esse procedimento pode ocorrer por via física, físico-química, química ou biológica, e é fundamental para aumentar a eficiência da hidrólise e, conseqüentemente, a eficiência global do processo de produção de etanol lignocelulósico. A Figura 3.12 apresenta os métodos disponíveis e as respectivas classes em que estão inseridos.

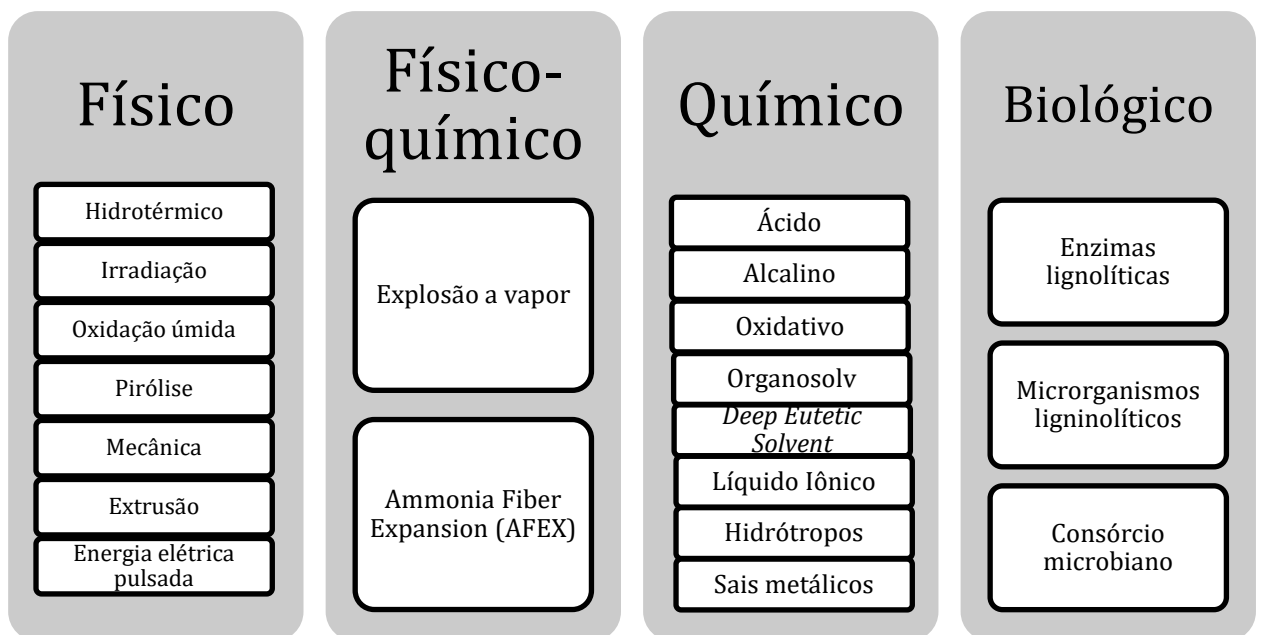


Figura 3. 12 - Métodos de pré-tratamento do resíduo lignocelulósico (Aditya et al., 2016; Mosier et al., 2005; Robak; Balcerek, 2018).

Essas rotas diferem entre si pelo solvente utilizado, pela eficácia na redução da cristalinidade da celulose e aumento da sua área acessível, assim como na remoção de hemicelulose e de lignina. Diante disso, os impactos do uso de cada um se refletem principalmente na concentração de compostos inibidores formados, na demanda de energia, na corrosão dos equipamentos e no respectivo custo para adquirir e recuperar o solvente (Aditiya *et al.*, 2016; Mosier *et al.*, 2005).

Dentre os métodos listados, o hidrotérmico (*liquid hot water*, “LHW”), também é chamado de auto-hidrólise devido aos ácidos formados na fração líquida durante o pré-tratamento atuarem como catalisadores das reações (os quais também são responsáveis pela redução no pH do meio). É apresentado como amigável ao meio ambiente por utilizar como solvente apenas água em temperaturas mais elevadas (redução de custo de recuperação), e tem como outra vantagem a baixa formação de produtos inibidores de microrganismos celulolíticos e da hidrólise enzimática.

3.3.2.1. Pré-Tratamento Hidrotérmico

O pré-tratamento hidrotérmico (PTH) ocorre em água líquida a elevadas temperatura e pressão. Durante a etapa, ocorre a solubilização da hemicelulose e a conversão dos polímeros em outros componentes, tais quais os respectivos oligômeros e monômeros, e os produtos de degradação, tais como furfural, 5-hidroximetilfurfural, ácido acético, ácido fórmico (Batista *et al.*, 2019; Dos Santos Rocha *et al.*, 2017; Souza, 2016), além de compostos fenólicos, majoritariamente formados a partir da degradação da lignina: ácido tânico, ácido gálico, ácido ferúlico, ácido 4-hidroxibenzoico, vanilina entre outros (Kim *et al.*, 2011; Michelin *et al.*, 2023; Ximenes *et al.*, 2010, 2011).

A intensidade do processo é caracterizada por um parâmetro chamado de Fator de Severidade (FS), que usa como variáveis de entrada a temperatura e o tempo, e pode auxiliar na representação do perfil de composição de celulose, hemicelulose, lignina e outras substâncias após sua finalização, como destacado na Tabela 3.1 dos resultados obtidos no pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar realizado por Souza (2016). É importante observar nessa tabela que, quanto maior o fator de severidade, menor a concentração final de hemicelulose (devido à maior degradação). Além disso, de acordo com os dados, a composição do pré-tratamento hidrotérmico de isoterma

de 195 °C por 10 minutos é a mais favorável: maior concentração de celulose (menor decomposição do polissacarídeo) e baixa porcentagem de hemicelulose, cuja presença dificulta o acesso dos reagentes à celulose durante a hidrólise.

Tabela 3. 1 - Composição de uma amostra de palha de cana-de-açúcar in natura e pré-tratada (Souza, 2016).

Componente	Palha in natura	170°C/ 5 min	170°C/ 15 min	195°C/ 10 min	220°C/ 5 min	220°C/ 15 min
Celulose (%)	33,13	43,63	43,57	58,84	56,74	54,67
Hemicelulose (%)	26,25	27,24	21,77	7,52	2,02	1,81
Lignina	18,21	28,13	27	28,89	37,02	36,88
Cinzas	6,21	1,35	1,09	5,5	6,37	8,74
Extrativos	15,31	0	0	0	0	0
FS	-	3,23	3,39	4,10	4,70	4,99

Fisicamente, de acordo com Ruiz e colaboradores (2021), esse parâmetro engloba tanto o período de aquecimento e de resfriamento do sistema, quanto o período isotérmico do sistema. A Figura 3.13 demonstra a abordagem gráfica dessa etapa.

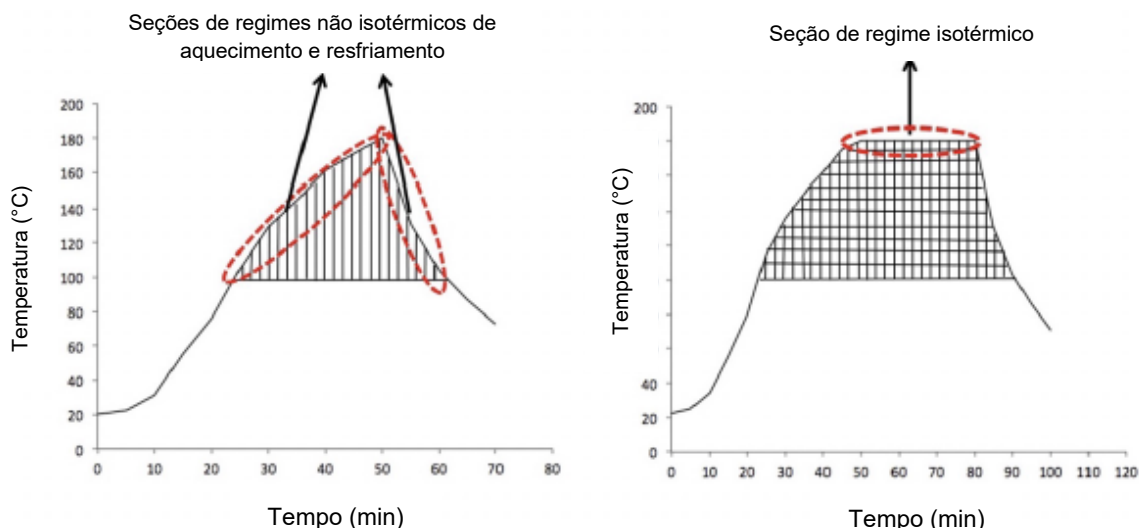


Figura 3. 13 - Representação gráfica do Fator de Severidade pelo perfil de temperatura no pré-tratamento hidrotérmico (Ruiz et al., 2021).

A partir disso, o Fator de Severidade é definido, em sua forma discretizada, pela Equação 3.1 (Overend; R. P.; Chornet, 1987; Ruiz et al., 2021; Souza, 2016).

Já na forma contínua, esse parâmetro é calculado pelo logaritmo na base 10 da soma das coordenadas de reação das regiões de aquecimento, de isoterma e de resfriamento (Equações 3.2 a 3.7).

$$FS = \log \left\{ \sum_{i=1}^n \left[t \cdot \exp \left(\frac{T_i(t) - T_{ref}}{14,75} \right) \right] \right\} \quad (3.1)$$

$$(R_0)_{aquecimento} = \int_{t_1}^{t_2} \exp \left[\frac{T(t) - 100}{\omega} \right] dt \quad (3.2)$$

$$(R_0)_{isoterma} = \int_{t_2}^{t_3} \exp \left[\frac{T_{isoterma} - 100}{\omega} \right] dt = \exp \left[\frac{T_{isoterma} - 100}{\omega} \right] \cdot (t_3 - t_2) \quad (3.3)$$

$$(R_0)_{resfriamento} = \int_{t_1}^{t_2} \exp \left[\frac{T(t) - 100}{\omega} \right] dt \quad (3.4)$$

$$R_{0total} = R_{0aquecimento} + R_{0isoterma} + R_{0resfriamento} \quad (3.5)$$

$$FS = \log(R_{0total}) \quad (3.6)$$

$$FS = \log \left(R_{0aquecimento} + R_{0isoterma} + R_{0resfriamento} \right) \quad (3.7)$$

Nas quais R_0 corresponde à coordenada de reação de cada fase, T_{ref} é a temperatura de referência como sendo 100 °C (amplamente utilizado na literatura) e 14,75 °C como sendo a energia de ativação necessária para quebra da ligação glicosídica do carboidrato durante um pré-tratamento hidrotérmico e considerando a hipótese de uma reação de primeira ordem.

3.3.3. Hidrólise enzimática

3.3.3.1. Definição do processo

Após as modificações ocorridas na biomassa após o pré-tratamento, Aditiya *et al.* (2016) definem a hidrólise como a etapa na qual as ligações β -1,4-glicosídicas são clivadas pela inserção de uma molécula de água e destaca o impacto da eficiência sobre a fermentação posterior e, por consequência, sobre a qualidade e rendimento do etanol lignocelulósico produzido, como apresenta a Figura 3.14.

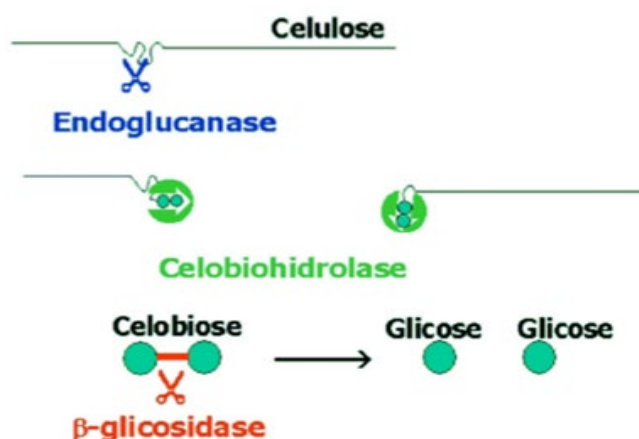


Figura 3. 14 - Ação sinérgica da endoglucanase, celobiohidrolase e da β -glicosidase (Ogeda; Petri, 2010).

Essa operação unitária pode ocorrer por duas vias: a rota ácida e a rota enzimática, a qual utiliza soluções que contém mistura de enzimas, chamadas de Fcelulases, para reduzir as moléculas de celulose e de hemicelulose para formar oligossacarídeos, dissacarídeos ou monossacarídeos.

Embora ambos ainda sejam onerosos, a via enzimática se destaca pelos seguintes pontos, segundo Angarita *et al.* (2015) e Costa *et al.* (2021):

- Condições brandas de temperatura e pressão;
- Menores custos de manutenção devido à corrosão provocada pelos ácidos nas condições de trabalho;
- Maior seletividade devido ao complexo enzima-substrato;
- Menor formação de compostos inibitórios a partir dos monômeros.

Visando a alcançar maior eficiência da hidrólise, muitos estudos têm sido realizados com diversas biomassas e composições para investigar condições ótimas,

seja de cargas de sólidos, de carga enzimática ou de cultivo ou outros métodos, como apresentado no Quadro 3.1, e tornar o processo cada vez mais viável industrialmente.

Quadro 3. 1 - Estudos sobre hidrólise enzimática, as biomassas utilizadas e os pré-tratamentos aos quais elas haviam sido submetidas.

Autor	Biomassa	Pré-tratamento
Souza (2016)	Palha de cana-de-açúcar	Hidrotérmico
Florencio <i>et al.</i> (2016)	Bagaço de cana-de-açúcar	Explosão a vapor
Skovgaard <i>et al.</i> (2014)	Palha de trigo	Hidrotérmico
Aditiya <i>et al.</i> (2015)	Palha de arroz	Ácido
Ben Taher <i>et al.</i> , (2017)	Casca de batata	Ácido, alcalino e hidrotérmico
Serra <i>et al.</i> (2022)	Palha de milho	Não pré-tratado
Utekar <i>et al.</i> (2021)	Casca de laranja	Alcalino assistido por ultrassom
Schneider <i>et al.</i> , (2018)	Celluflok E, glycerol P.A. e glicerol residual (resíduo da produção de biodiesel)	Não pré-tratado

3.3.3.2. Celulases (enzimas celulolíticas)

Para ocorrer o mecanismo de hidrólise enzimática, Adsul *et al.* (2020) destacaram o que foi classificado como base do coquetel: endoglucanase, exoglucanase e β -glicosidase. Esse grupo é chamado de celulases, ou enzimas celulolíticas, pois são responsáveis por fazer parte da degradação das moléculas de celulose em compostos de menor cadeia molecular.

A endoglucanase atua nas regiões amorfas da celulose, presentes principalmente após o pré-tratamento. De acordo com Aditiya *et al.* (2016) e com Aditiya *et al.* (2016) Skovgaard *et al.* (2014), esse tipo de enzima se associa à parte amorfa da molécula e cliva a ligação glicosídica ao ligá-la com uma molécula de água, de forma que as fibras são reduzidas, são gerados terminais redutores e não redutores e é a enzima mais indicada para aumentar velocidade da diminuição da viscosidade nos primeiros instantes da liquefação da fração sólida. As exoglucanases (também chamadas de celobiohidrolases) são aquelas que agem nos terminais redutores e não redutores gerados pela ação da endoglucanase, resultando na formação de celobiose ou glicose. Por fim, a β -glicosidase quebra a ligação glicosídica da celobiose para liberar moléculas de glicose. Esse conjunto de eventos demonstra a sinergia entre esses biocatalisadores e, portanto, a importância da diversidade na composição dos kits enzimáticos.

Para produção dessas misturas de enzimas, cujas proporções podem variar dependendo da composição da biomassa após o pré-tratamento (Fernandes *et al.*, 2022; Kim *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2014; Mafa; Pletschke; Malgas, 2021; Ogeda; Petri, 2010; Van Dyk; Pletschke, 2012), podem ser utilizados diversos tipos de microrganismos, como bactérias aeróbias e anaeróbias, além de fungos aeróbios e anaeróbios (Champreda *et al.*, 2019). Dentre os fungos, as linhagens principais são *Trichoderma*, *Aspergillus* e *Penicillium*, com a primeira se destacando devido à disponibilidade e menor quantidade de informações sobre os outros gêneros. Além das celulases, Adsul *et al.* (2020) destacam a importância das enzimas acessórias, como as xilanases para a hemicelulose e a lacase para a lignina, para amplificar a ação das enzimas celulolíticas ao degradar as moléculas que envolvem a celulose e dificultam o acesso entre os biocatalisadores e seu substrato principal. A Figura 3.15 apresenta os componentes da parede celular vegetal e as respectivas enzimas atuantes durante a hidrólise.

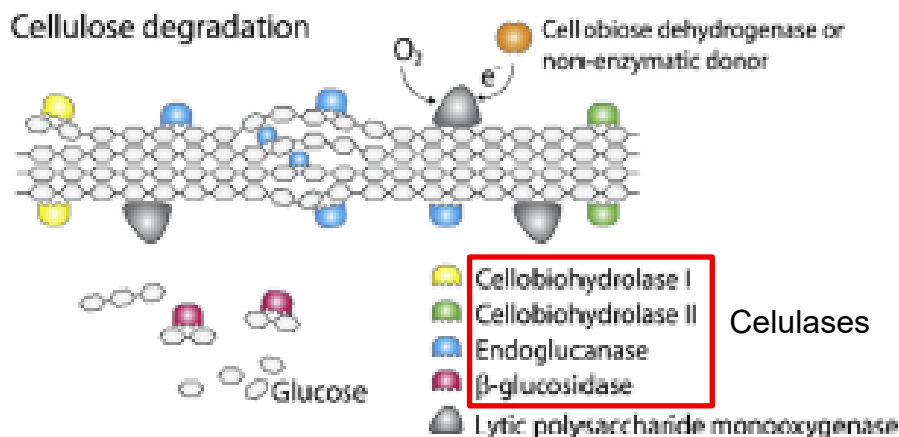


Figura 3. 16 - Enzimas atuantes no processo de hidrólise enzimática (adaptado de Champreda *et al.*, 2019).

3.4. MODELAGEM MATEMÁTICA

3.4.1. Pré-Tratamento Hidrotérmico

Devido à importância do resultado do pré-tratamento sobre a eficiência das etapas seguintes, foram propostos muitos modelos que buscassem compreender e descrever com precisão as rotas de decomposição da celulose e da hemicelulose. No que se refere aos balanços de massa da literatura analisada, a abordagem adotada por todos os autores foi a cinética de 1ª ordem devido à praticidade das equações e, ainda assim, representar os dados experimentais com precisão.

O primeiro modelo de decomposição foi apresentado por Saeman (1945) e aplicado posteriormente, com algumas modificações, por Aguilar *et al.* (2002). Nos dois estudos, além do mesmo tipo de pré-tratamento das respectivas biomassas, foi considerado que o monômero é formado diretamente pelo polímero, sem a presença de oligossacarídeos, e que sofre degradação, assim como ambos abordaram a presença de frações facilmente degradáveis e frações mais resistentes nos polímeros. No entanto, Saeman (1945) focou em aumentar a eficiência de conversão de celulose para açúcares redutores, enquanto Aguilar *et al.* (2002) trataram da condição que favorece o consumo de hemicelulose, ao mesmo tempo em que reduz a formação de compostos inibidores (ácido acético – a partir dos grupos acetil da hemicelulose — e furfural, a partir das pentoses). Outros pontos de divergência foram a abordagem da conversão dos dois polissacarídeos, ao invés de modelar apenas a decomposição da celulose, e os autores calcularam as concentrações máximas teóricas dos produtos

caso a conversão dos polissacarídeos tivesse sido de 100%.

Garrote; Domínguez e Parajó (2001), apesar de também aplicarem a divisão da hemicelulose em dois tipos (suscetível à reação, $Xn_{\text{Suscetível}}$, e não suscetível), acrescentaram os xilo-oligossacarídeos à sequência de reações, e diferenciaram a classe dos oligossacarídeos entre os de cadeia longa (XO_{Longo}) e os de cadeia curta (XO_{Curto}), com o primeiro tipo formando o último. Outro aspecto é que os pesquisadores propõem uma reação paralela dos oligossacarídeos curtos formando xilo-oligômeros e furfural, como demonstrado na Figura 3.16.

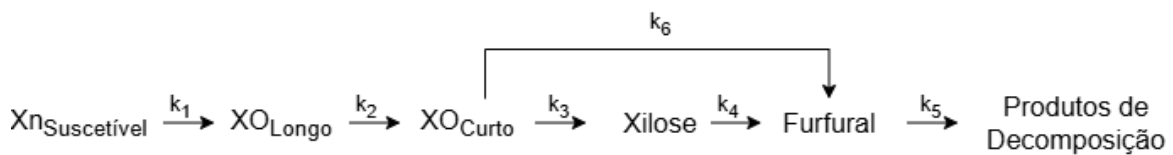


Figura 3.1 - Rota de degradação da parcela suscetível da hemicelulose (xilana), produtos formados e constantes cinéticas (adaptado de Garrote; Domínguez; Parajó, 2001).

Borrega; Nieminen e Sixta (2011) também consideraram a hipótese de existência de duas frações de hemicelulose que têm comportamentos distintos, mas, em seu modelo, ambas reagem no meio, como apresentado na Figura 3.17. O que as diferencia é a velocidade de degradação: XN1 e XN2 se referem à hemicelulose de rápida e de lenta decomposição respectivamente. Outro ponto é que, além do furfural, o consumo da xilose também pode formar produtos de decomposição.

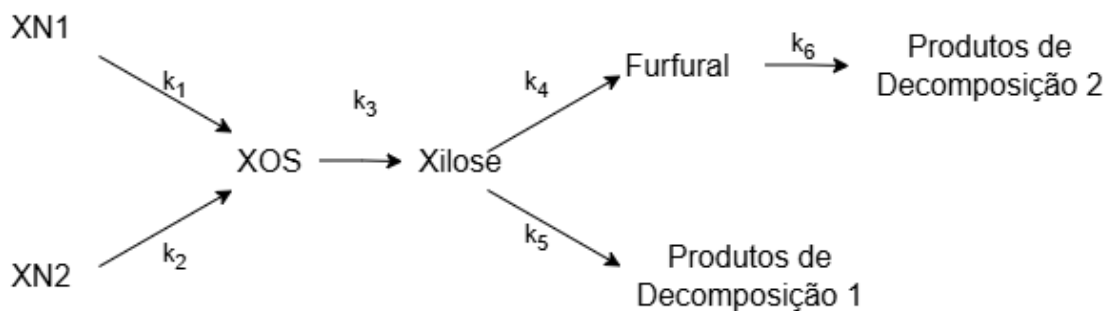


Figura 3.2 – Modelo com frações de hemicelulose com diferentes velocidades de degradação e produtos de decomposição formados pela xilose (Borrega; Nieminen; Sixta, 2011).

De forma análoga, a celulose também é composta por frações de rápida e de lenta degradação (GN1 e GN2 respectivamente), mas, para este polissacarídeo, a proposta foi que produtos de decomposição (PD) poderiam ser formados a partir de todos os açúcares e do 5-hidroximetilfurfural, como apresentado na Figura 3.18.

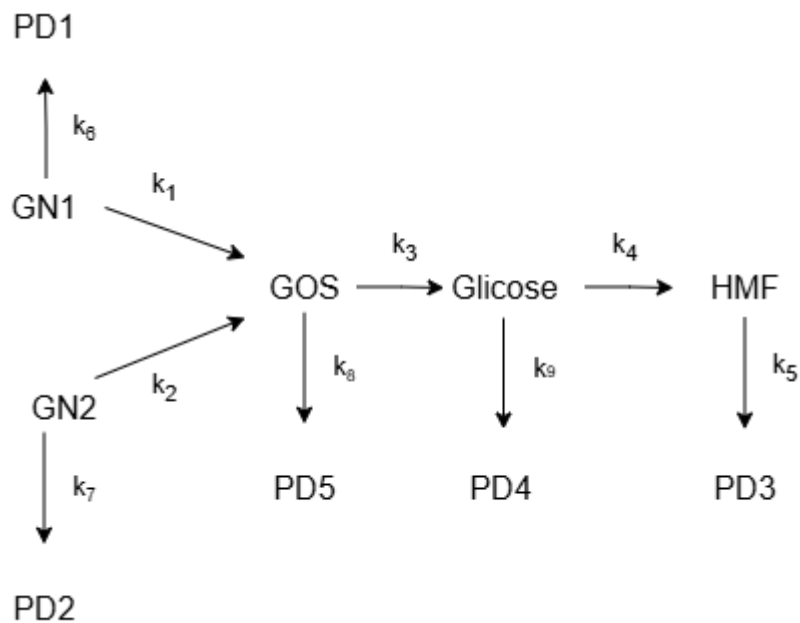
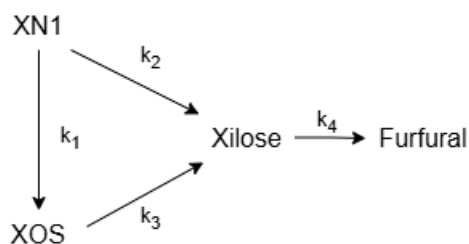


Figura 3. 17 – Decomposição da celulose de rápida e lenta degradação, os açúcares, hidroximetilfurfural e produtos de decomposição formados (Borrega; Nieminen; Sixta, 2011).

Vallejos *et al.* (2015) e Santucci *et al.* (2015) propuseram modelos mais simplificados, com a hemicelulose (xilana) produzindo xilo-oligômeros. No entanto, Vallejos *et al.* (2015) sugeriram a ocorrência de reação paralela da xilana sendo decomposta tanto em oligômeros quanto em monômeros, sem mencionar a decomposição do furfural, enquanto Santucci *et al.* (2015) consideraram apenas a presença de reações em série, com a xilose sendo formada apenas pelos oligômeros. A Figura 3.19a demonstra o modelo de Vallejos *et al.* (2015), e o modelo de Santucci *et al.* (2015) pode ser visualizado pela Figura 3.19b.

a)



b)

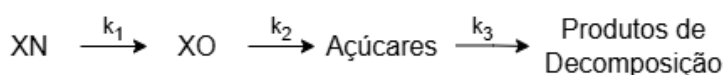
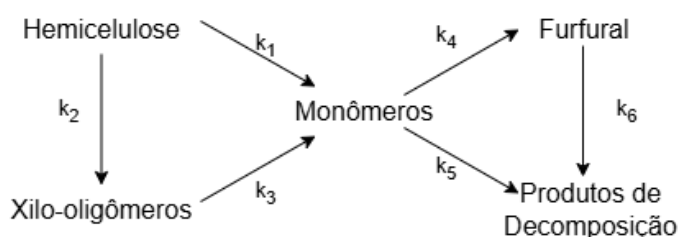


Figura 3. 18 - Propostas de decomposição da hemicelulose: (a) Rota de decomposição da hemicelulose em dois produtos (Vallejos et al., 2015); (b) Reações em série, diferenciando-se do modelo de (Saeman, 1945) pela presença dos xilo-oligômeros (Santucci et al., 2015).

Por fim, Dos Santos Rocha et al. (2017) sugeriu rotas de degradação para os polissacarídeos similares ao de Borrega; Nieminen e Sixta (2011). As únicas diferenças entre os modelos são o sentido da reação representada pela constante cinética k_6 , que se refere ao consumo do furfural, e a extensão da proposta para a decomposição da celulose, como mostrado na Figura 3.20.

a)



b)

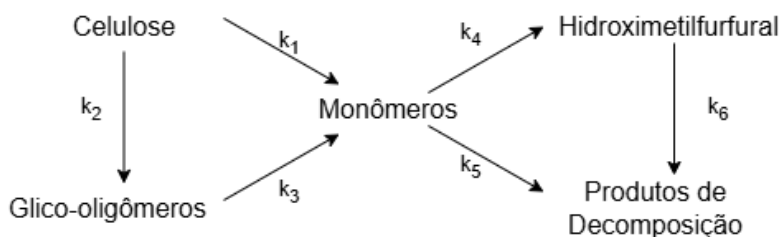


Figura 3. 19 - Propostas de decomposição da hemicelulose apresentados por Dos Santos Rocha et al. (2017).

3.4.2. Hidrólise enzimática da biomassa

Devido à complexidade e ao custo elevado da hidrólise enzimática, diversos estudos têm sido conduzidos visando compreender melhor a influência de diversos fatores e dos mecanismos envolvidos e, com isso, identificar as condições operacionais que otimizem o rendimento dessa etapa para favorecer a quantidade de açúcares disponíveis para a fermentação posterior.

Zhang e Lynd (2004) e Sousa Jr. *et al.* (2011) classificam os modelos de hidrólise enzimática em quatro grupos: não mecanísticos, semimecanísticos, baseados na funcionalidade e baseados na estrutura, como destacado na Figura 3.20. Os modelos não mecanísticos não incluem a representação da adsorção enzimática à matriz. Já os semimecanísticos e os baseados na funcionalidade consideram a interação enzima-substrato (via Langmuir ou modelo de Michaelis-Menten, por exemplo), diferenciando-se pelo número de variáveis associadas ao substrato, além da atividade de solubilização enzimática. Quanto aos modelos estruturais, esses se distinguem dos demais por enfatizarem diretamente as propriedades da estrutura do substrato. Segundo Zhang e Lynd (2004), os modelos semimecanísticos e os baseados na funcionalidade são particularmente promissores como base para o projeto de reatores.

Modelo Não mecanístico	Modelo Semimecanístico	Modelo baseado na funcionalidade	Modelo baseado na estrutura
<ul style="list-style-type: none">• Não há modelagem da adsorção enzimática;• Correlação empírica.	<ul style="list-style-type: none">• Modelagem da adsorção enzimática;• Concentração como variável relativa ao substrato OU atividade enzimática.	<ul style="list-style-type: none">• Variáveis relativas ao estado do substrato e às enzimas.	<ul style="list-style-type: none">• Variáveis relativas às propriedades estruturais do substrato.

Figura 3. 20 - Esquematização das categorias propostas por Zhang e Lynd (2004) e referenciadas por Sousa Jr et al (2011).

A partir dessas quatro categorias de modelos matemáticos, diversas abordagens têm sido propostas e fatores que possam descrever a hidrólise enzimática. Da literatura analisada, a maioria se dividiu entre duas principais aproximações:

- **Adsorção física das enzimas:** Para que a reação ocorra, a enzima deve se ligar ao substrato; em seguida, após a acomodação da região acessível do substrato no sítio ativo, ocorre a conversão, e o sítio ativo torna-se disponível novamente. Embora a adsorção possa ser representada por equação diferencial ordinária de primeira ordem (abordagem cinética), é frequente a aproximação através do método da isoterma de Langmuir e suas variações (Bansal *et al.*, 2009). É importante destacar que, visto que celulose e hemicelulose são polissacarídeos, é comum que autores se concentrem na conversão diretamente em monossacarídeos ou dissacarídeos.
 - Balanços de massa (adaptado de Philippidis; Smith; Wyman, 1993)

$$\text{Celulose} \quad \frac{dC}{dt} = -r_1 - r_3 \quad (3.8)$$

$$\text{Celobiose} \quad \frac{dG_2}{dt} = 1,056 \cdot r_1 - r_2 \quad (3.9)$$

$$\text{Glicose} \quad \frac{dG}{dt} = 1,053 \cdot r_2 + 1,111 \cdot r_3 \quad (3.10)$$

$$\text{Hemicelulose} \quad \frac{dH}{dt} = -r_4 \quad (3.11)$$

$$\text{Xilose} \quad \frac{dX}{dt} = 1,136 \cdot r_4 \quad (3.12)$$

- Velocidades de reação, especificadas na Figura 3.21, propostas por Moreira Neto *et al.* (2023)

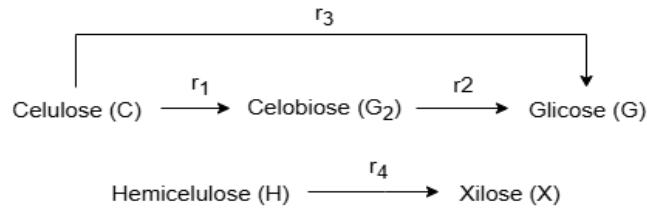


Figura 3. 21 - Proposta de mecanismo de consumo da celulose e da hemicelulose (adaptado de Moreira Neto e colaboradores,

$$r_1 = \frac{k_{1r} \cdot E_{celulase_bc} \cdot C}{1 + \frac{G_2}{k_{1iG_2}} + \frac{G}{k_{1iG}} + \frac{X}{k_{1iX}}} \quad (3.13)$$

$$r_2 = \frac{k_{2r} \cdot E_{beta_livre} \cdot G_2}{K_{2m} \cdot \left(1 + \frac{G}{k_{2iG}} + \frac{X}{k_{2iX}}\right) + G_2} \quad (3.14)$$

$$r_3 = \frac{k_{3r} \cdot E_{celulase_bc} \cdot C}{1 + \frac{G_2}{k_{3iG_2}} + \frac{G}{k_{3iG}} + \frac{X}{k_{3iX}}} \quad (3.15)$$

$$r_4 = \left(\frac{k_{4r} \cdot H}{1 + \frac{X}{k_{4iX}}} \right) \cdot \left(\frac{H}{k_S + H} \right) \quad (3.16)$$

- Balanço de massa para a enzima (Angarita *et al.*, 2015b; Bansal *et al.*, 2009; Kadam; Rydholm; McMillan, 2004; Moreira Neto *et al.*, 2023)

$$E_{ads} + E_{livre} = E_{total} \quad (3.17)$$

$$E_{ads} = E_{total} - E_{livre} \quad (3.18)$$

- Isoterma de Langmuir

$$E_{ads} = \frac{E_{max} \cdot K_{ad} \cdot E_{livre} \cdot S}{1 + K_{ad} \cdot E_{livre}} \quad (3.19)$$

S: Concentração de substrato (g substrato / L solução)

E_{max} : capacidade máxima de adsorção de enzima por massa de substrato (g enzima / g substrato)

E_{ads} : Concentração de enzima adsorvida ao substrato (g enzima / L solução)

E_{livre} : Concentração de proteína não ligada ao substrato (g enzima / L solução)

K_{ads} : constante de dissociação para adsorção / dessorção (L solução / g enzima)

K_{nr} : constante cinética da reação “n” (L solução / g.h)

K_{ni} : constante de inibição de cada produto na reação “n” (g / L solução)

• **Modelo de Michaelis-Menten:** modelo cinético descrito pela Equação 3.20 que descreve a velocidade de uma reação enzimática em função da concentração de substrato (S), considerando a formação e dissociação do complexo enzima-substrato (Johnson; Goody, 2011). A constante K_M representa a concentração de substrato na qual $V = V_{max}/2$ podendo, em certas condições, ser interpretada como constante de dissociação aparente do complexo enzima-substrato. Em sistemas heterogêneos, Gaikwad e Chakraborty (2013) destacam que limitações de transferência de massa podem influenciar os valores dos parâmetros V_{max} e K_M .

$$V = V_{max} \cdot \frac{S}{K_M + S} \quad (3.20)$$

V: Velocidade de reação (g/L/Tempo)

S: Concentração de substrato (g/L)

V_{max} : Velocidade máxima de reação (g/L/Tempo)

K_M : Constante de dissociação do complexo enzima-substrato; concentração de substrato que atinge a condição de $V = V_{max}/2$ (g/L)

Além dessas estratégias, Bansal *et al.* (2009) relataram as abordagens com correlações empíricas e a que analisa a etapa a partir dos celo-oligossacarídeos solúveis. No entanto, cada um dos trabalhos se deparou com as restrições de cada modelo devido às hipóteses assumidas: a variação na velocidade de reação devido à conversão do substrato, com redução da capacidade máxima de adsorção (isoterma de Langmuir); as condições de homogeneidade do meio reacional, inibição por produto e limitação da quantidade de ligações β -glicosídicas à ação enzimática (Michaelis-Menten); adequação assegurada apenas nas condições estritas do experimento (modelo empírico) e distribuição desconhecida dos terminais acessíveis

em moléculas insolúveis (modelo de celo-oligossacarídeos solúveis).

Na tentativa de superar essas limitações, diferentes autores investigaram variáveis específicas do processo. Kadam; Rydholm e McMillan (2004) por exemplo, avaliaram o impacto da temperatura sobre as constantes cinéticas de formação de produto.

Em adição, houve pesquisas em que, para aprimorar a precisão quanto à caracterização do substrato, os autores referenciaram a influência da lignina sobre a adsorção enzimática (Moreira Neto *et al.*, 2023). Já em outros estudos, como o de Gusakov; Sinitsyn; Klyosov (1985), em que foram diferenciadas a região amorfa (S_{am}) e a região cristalina da celulose (S_{crist}), como demonstrado na Figura 3.22 e nas Equações 3.21 a 3.29.

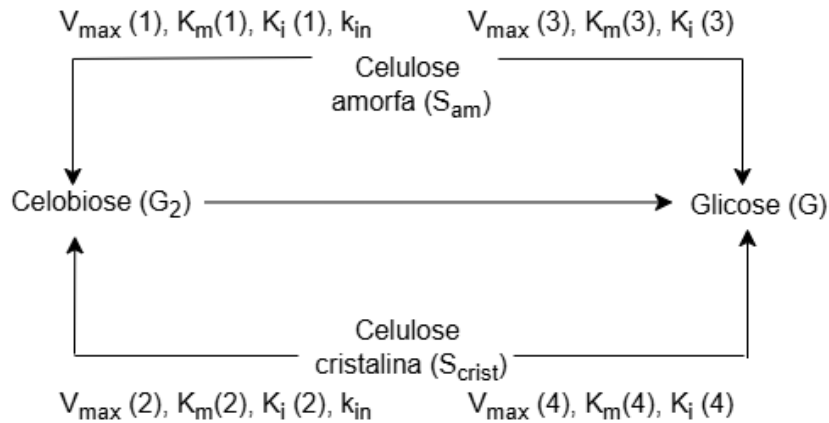


Figura 3. 22 - Mecanismo proposto considerando separação do substrato em frações amorfa e cristalina e constantes de inibição. Adaptado de Gusakov; Sinitsyn e Klyosov (1985).

$$\frac{d[S_{am}]}{dt} = -v_1 - v_3 \quad (3.21)$$

$$\frac{d[S_{crist}]}{dt} = -v_2 - v_4 \quad (3.22)$$

$$\frac{d[G_2]}{dt} = v_1 + v_2 - v_5 \quad (3.23)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = v_3 + v_4 + v_5 \quad (3.24)$$

$$v_1 = \frac{V_{max}(1) \cdot [S_{am}] \cdot e^{-k_{in} \cdot t}}{K_m(1) \cdot \left(1 + \frac{[G_2]}{K_i(1)} + \frac{[S_{crist}]}{K_m(2)}\right) + [S_{am}]} \quad (3.25)$$

$$v_2 = \frac{V_{max}(2) \cdot [S_{crist}] \cdot e^{-k_{in} \cdot t}}{K_m(2) \cdot \left(1 + \frac{[G_2]}{K_i(2)} + \frac{[S_{crist}]}{K_m(1)}\right) + [S_{crist}]} \quad (3.26)$$

$$v_3 = \frac{V_{max}(3) \cdot [S_{am}]}{K_m(3) \cdot \left(1 + \frac{[G]}{K_i(3)} + \frac{[S_{crist}]}{K_m(4)}\right) + [S_{am}]} \quad (3.27)$$

$$v_4 = \frac{V_{max}(4) \cdot [S_{crist}]}{K_m(4) \cdot \left(1 + \frac{[G]}{K_i(4)} + \frac{[S_{am}]}{K_m(3)}\right) + [S_{crist}]} \quad (3.28)$$

$$v_5 = \frac{V_{max}(5) \cdot [G_2]}{K_m(5) \cdot \left(1 + \frac{[G]}{K_i(5)}\right) + [G_2]} \quad (3.29)$$

$V_{max}(i)$: Velocidade máxima da reação i ;

$K_m (i)$: Constante de Michaelis-Menten da reação i ;

$K_i (i)$: Constante de inibição da reação i ;

k_{in} : Constante de inativação.

Para incorporar o efeito da agitação à hidrólise enzimática, Gaikwad e Chakraborty (2013) desenvolveram uma abordagem teórico-experimental. Os autores determinaram os parâmetros cinéticos de Michaelis–Menten (V_{max} e K_M) para ação da endoglucanase, exoglucanase e β -glicosidase em diferentes velocidades de agitação, ajustando expressões algébricas que os relacionam à velocidade de mistura e que refletem a influência da transferência de massa no sistema. Além disso, avaliaram a variação do grau de polimerização da celulose durante a hidrólise e consideraram, no modelo, os efeitos de inibição competitiva e não competitiva causados pelos produtos glicose e celobiose, concluindo que a inibição não competitiva foi a predominante. Dessa forma, demonstraram como a agitação influencia tanto a cinética quanto a extensão da reação.

A busca por uma descrição matemática precisa da hidrólise enzimática esbarra frequentemente na elevada quantidade de parâmetros a serem estimados e na complexidade dos fenômenos envolvidos. Apesar dessas dificuldades, as contribuições de cada estudo têm ampliado o entendimento sobre o processo e pavimentado o caminho para sua otimização em escala industrial. O Quadro 3.2 apresenta um resumo dos estudos analisados e as respectivas abordagens para modelagem da hidrólise da biomassa lignocelulósica.

Quadro 3. 2 - Modelos analisados para este trabalho com as respectivas abordagens.

Título	Autor	Abordagem
A dynamic model for cellulosic biomass hydrolysis: a comprehensive analysis and validation of hydrolysis and product inhibition mechanisms	Tsai <i>et al.</i> (2014)	Adsorção (Langmuir) + inibição
A Novel Kinetic Modeling of Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Pretreated by Hydrothermal and Organosolv Processes	Moreira Neto <i>et al.</i> (2023)	Adsorção, predominantemente (Langmuir); Michaelis-Menten + inibição
Development and Validation of a Kinetic Model for Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass	Kadam; Rydholm; McMillan (2004)	Adsorção (Langmuir) + inibição
Kinetics of the enzymatic hydrolysis of cellulose: 1. A mathematical model for a batch reactor process	Gusakov; Sinitsyn; Klyosov (1985)	Michaelis-Menten + inibição
Stoichiometry and kinetics of single and mixed substrate uptake in <i>Aspergillus niger</i>	Lameiras <i>et al.</i> (2018)	Michaelis-Menten + Cinética de Hill + inibição + repressão da expressão enzimática
Modeling Simultaneous Saccharification and Fermentation of Softwood	Pettersson; Eklund; Zacchi (2002)	Adsorção
Study of the enzymatic hydrolysis of cellulose for production of fuel ethanol by the simultaneous saccharification and fermentation process	Philippidis; Smith; Wyman (1993)	Adsorção
Mixing effects on the kinetics of enzymatic hydrolysis of Avicel for batch production of cellulosic ethanol	(Gaikwad; Chakraborty, 2013)	Michaelis-Menten; Celo-oligossacarídeos solúveis + inibição
Estudo cinético da hidrólise enzimática de celulose de bagaço de cana-de-açúcar	(Carvalho, 2011)	Michaelis-Menten + inibição

4. METODOLOGIA

4.1. Pré-tratamento Hidrotérmico

Os experimentos de pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar foram realizados em reator de aço inoxidável (modelo 4584, Parr Instrument Company, Moline, Illinois, EUA) equipado com agitador, aquecedor e controle de temperatura. Os detalhes experimentais utilizados para estimativa dos parâmetros cinéticos encontram-se descritos em Dos Santos Rocha *et al.* (2017), e os dados da biomassa pré-tratada e fator de severidade obtidos por Souza (2016)

Para explicar a degradação dos carboidratos durante o pré-tratamento, modelos cinéticos são propostos, baseados nos resultados experimentais. Equações cinéticas de primeira ordem são usadas para representar reações de hidrólise e degradação dos componentes durante a etapa de pré-tratamento. Os experimentos foram realizados por Dos Santos Rocha *et al.* (2017) nas temperaturas de 180 °C, 195 °C, e 210 °C (razão sólido-líquido 1:10 m/v, e velocidade de agitação de 200 rpm).

4.1.1. Cinética de Solubilização

4.1.1.1. Celulose

Durante o pré-tratamento hidrotérmico da biomassa lignocelulósica ocorre a hidrólise da celulose e da hemicelulose levando à geração de glico-oligômeros e xilo-oligômeros de açúcares, que atuam como intermediários em reações para produzir monômeros de açúcares e produtos de degradação dos açúcares (Garrote *et al.*, 2002). Com base na perspectiva adotada por esses autores, que consideraram a existência de uma fração de hemicelulose suscetível à reação e outra fração não suscetível, adotou-se a mesma abordagem para a descrever o mecanismo de reação da celulose. Considerou-se que a celulose total é composta por uma fração denominada de “celulose reativa” (parcela “amorfa” do polímero, isto é, mais suscetível à ação enzimática) e outra de “celulose não reativa” (parcela “cristalina”, a qual recebe menos ação das enzimas e, por isso, a velocidade de degradação foi considerada nula neste trabalho) (Equação 4.1). A Equação 4.2 descreve a variação da concentração de celulose reativa ao longo do pré-tratamento.

$$Celulose\ total = Celulose\ reativa + Celulose\ não_reativa \quad (4.1)$$

$$Conc_{Celulose\ reativa}(t) = Conc_{Celulose\ total}(t) - Conc_{Celulose\ total}(t = t_{final}) \quad (4.2)$$

Com as concentrações de celulose no tempo final sendo conhecidas para as três temperaturas de operação, foi realizado um ajuste linear para generalizar o modelo e torná-lo aplicável em qualquer condição de tempo e de temperatura.

A Figura 4.1 apresenta o esquema de reação proposto para descrever a degradação da fração celulósica da palha de cana-de-açúcar durante o pré-tratamento hidrotérmico.

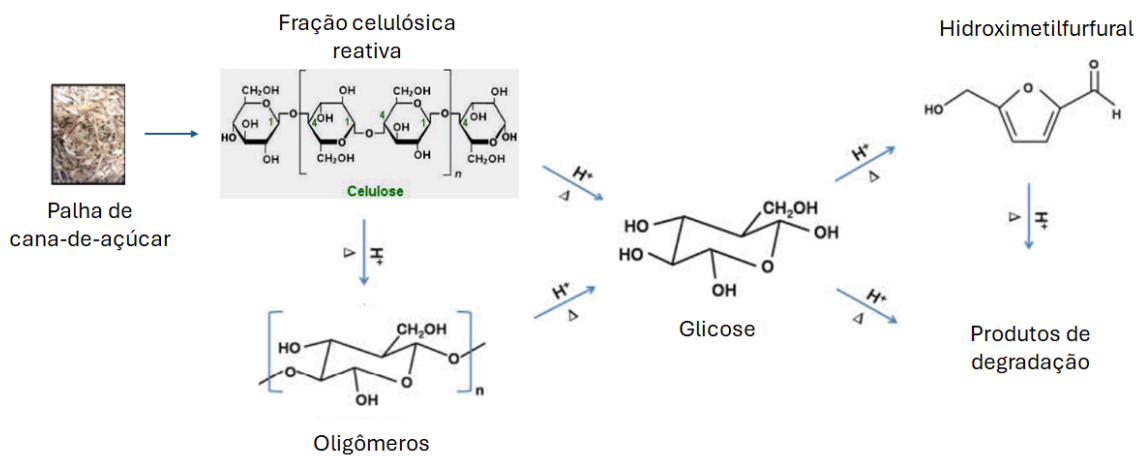


Figura 4. 1 - Representação esquemática da reação de hidrólise da fração celulósica reativa da palha de cana-de-açúcar durante o pré-tratamento hidrotérmico (adaptado de Dos Santos Rocha, 2017).

De acordo com a Figura 4.1, a degradação da fração celulósica reativa da palha de cana-de-açúcar durante a etapa de pré-tratamento hidrotérmico pode ser representada pelas rotas ilustradas na Figura 4.2.

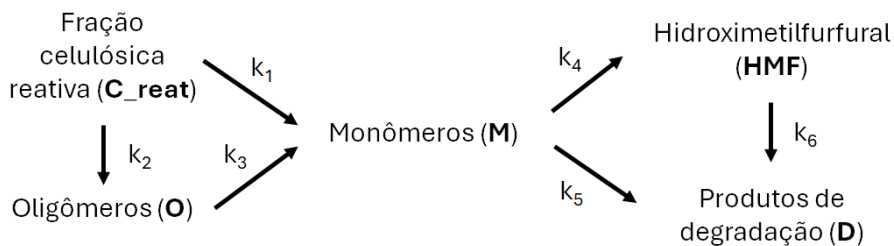


Figura 4. 2 - Rota proposta para a degradação da fração celulósica reativa durante o pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar.

Adotando cinética de primeira ordem para as reações, os balanços de massa no interior do reator de pré-tratamento levam às Equações 4.3 a 4.7 para descrever o processo.

$$\frac{dC_{C_{reat}}}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot C_{C_{reat}} \quad (4.3)$$

$$\frac{dC_O}{dt} = k_2 \cdot C_{C_{reat}} - k_3 \cdot C_O \quad (4.4)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_1 \cdot C_{C_{reat}} + k_3 \cdot C_O - (k_4 + k_5) \cdot C_M \quad (4.5)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = k_4 \cdot C_M - k_6 \cdot C_{HMF} \quad (4.6)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_5 \cdot C_M + k_6 \cdot C_{HMF} \quad (4.7)$$

onde: k_1 a k_2 representam as taxas de solubilização para a fração celulósica em monômeros (M) e oligômeros (O), respectivamente, k_3 é a taxa de solubilização de oligômeros (O) em monômeros, k_4 é a taxa de transformação de monômeros de glicose (M) em hidroximetilfurfural (HMF), e k_5 e k_6 representam as taxas de degradação da glicose (M) e do hidroximetilfurfural (HMF) em produtos de degradação (D), respectivamente.

O sistema composto pelas Equações (3) a (7) foi integrado empregando o método de Runge–Kutta de ordem 4 no aplicativo *Scilab*® (versão 2025.0.0).

Os valores das constantes cinéticas reportados por Dos Santos Rocha *et al.* (2017) foram utilizados como estimativas iniciais na etapa de ajuste dos parâmetros, realizada pelo algoritmo genético flexível (pacote *optim_ga*) do aplicativo *Scilab*®. A Equação 4.8 apresenta a função objetivo (F_{obj}) empregada na etapa de otimização. No cálculo da F_{obj} , as variáveis foram normalizadas pelos seus valores máximos.

$$F_{obj} = \sum_{t=0}^{40} \left[(C_C^{mod} - C_C^{exp})^2 + (C_O^{mod} - C_O^{exp})^2 + (C_M^{mod} - C_M^{exp})^2 + (C_{HMF}^{mod} - y_{HMF}^{exp})^2 \right] \quad (4.8)$$

4.1.1.2. Hemicelulose

A decomposição da hemicelulose foi análoga à da celulose, diferenciando as frações reativa e não reativa, como apresentado na Figura 4.3, com a parcela não reativa correspondendo à concentração do polissacarídeo no tempo final da isoterma de pré-tratamento, e o sistema de equações diferenciais foi composto pelas Equações 4.9 a 4.14.

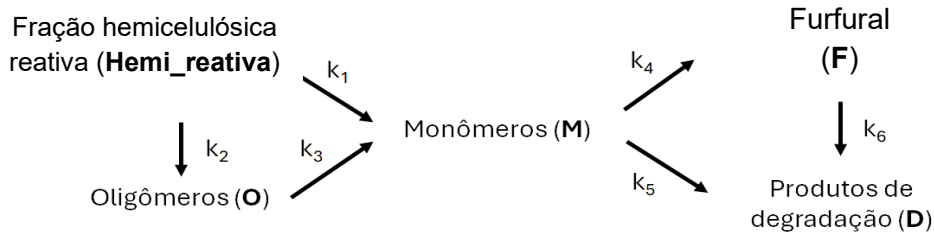


Figura 4. 4 - Rota proposta para a degradação da fração reativa da hemicelulose durante o pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar.

$$\frac{dC_{H_reat}}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot C_{H_reat} \quad (4.9)$$

$$\frac{dC_{O_H}}{dt} = k_2 \cdot C_{C_reat} - k_3 \cdot C_{O_H} \quad (4.10)$$

$$\frac{dC_{M_H}}{dt} = k_1 \cdot C_{H_reat} + k_3 \cdot C_{O_H} - (k_4 + k_5) \cdot C_{M_H} \quad (4.11)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_4 \cdot C_{M_H} - k_6 \cdot C_F \quad (4.12)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_5 \cdot C_{M_H} + k_6 \cdot C_F \quad (4.13)$$

$$F_{obj} = \sum_{t=0}^{40} \left[(C_H^{mod} - C_H^{exp})^2 + (C_{O_H}^{mod} - C_{O_H}^{exp})^2 + (C_{M_H}^{mod} - C_{M_H}^{exp})^2 + (C_F^{mod} - C_F^{exp})^2 \right] \quad (4.14)$$

4.1.2. Fluxo de Trabalho

Para o pré-tratamento hidrotérmico, este trabalho busca desenvolver um modelo que descreva adequadamente o perfil de degradação da fração sólida da palha de cana-de-açúcar e, com isso, obter de forma precisa a composição que seguirá para ser hidrolisada.

A Figura 4.4 apresenta a proposta do fluxograma de trabalho a partir da abordagem fenomenológica. De forma macroscópica, a proposta é a seguinte: a composição da biomassa *in natura* é inserida no modelo como valores iniciais para obtenção dos valores das constantes cinéticas; ao inserir o tempo de duração e a

temperatura da isoterma de pré-tratamento, torna-se possível estimar a composição final da fração sólida da palha.

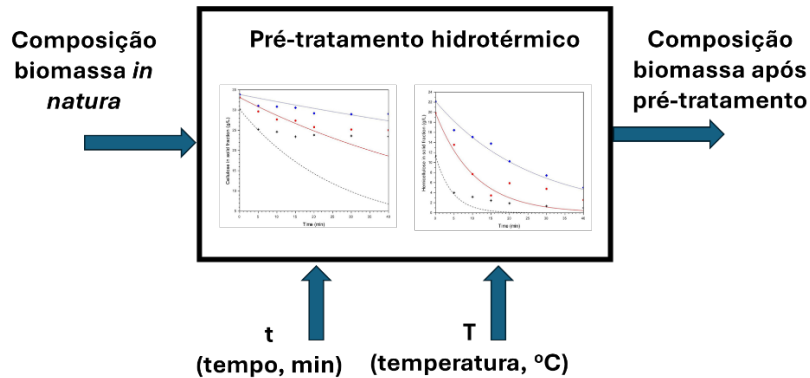


Figura 4. 5 – Modelo fenomenológico do algoritmo para modelagem do perfil de degradação da celulose e da hemicelulose, com as variáveis de entrada e de saída.

Essa configuração pode ser explicada pela Figura 4.5 com mais detalhes pela divisão em blocos. Com a concentração inicial da biomassa e a partir dos dados de Dos Santos Rocha *et al.* (2017) (vetor de variável de entrada 1) e da otimização abordada acima, são obtidos os valores das constantes cinéticas para as temperaturas de 180 °C, 195 °C e 210 °C. Então, essas informações são usadas para calcular a energia de ativação e o fator pré-exponencial pela linearização da equação de Arrhenius para as duas reações de conversão de cada polissacarídeo (celulose e hemicelulose sendo convertidas em seus respectivos oligômeros e monômeros). Juntando esses valores com o tempo de pré-tratamento (variável de entrada 2), é possível estimar o valor das constantes cinéticas em qualquer temperatura (variável de entrada 3).

Em seguida, com o uso de um interpolador linear e dados de fator de severidade para cada condição experimental, dessa vez com os dados coletados por Souza (2016), estima-se o fator de severidade para as condições de entrada, calcula-se o rendimento mássico pela equação apresentada por Batista *et al.* (2019) e, assim, corrigir a concentração da fração sólida restante do modelo para os valores na base de biomassa pré-tratada.

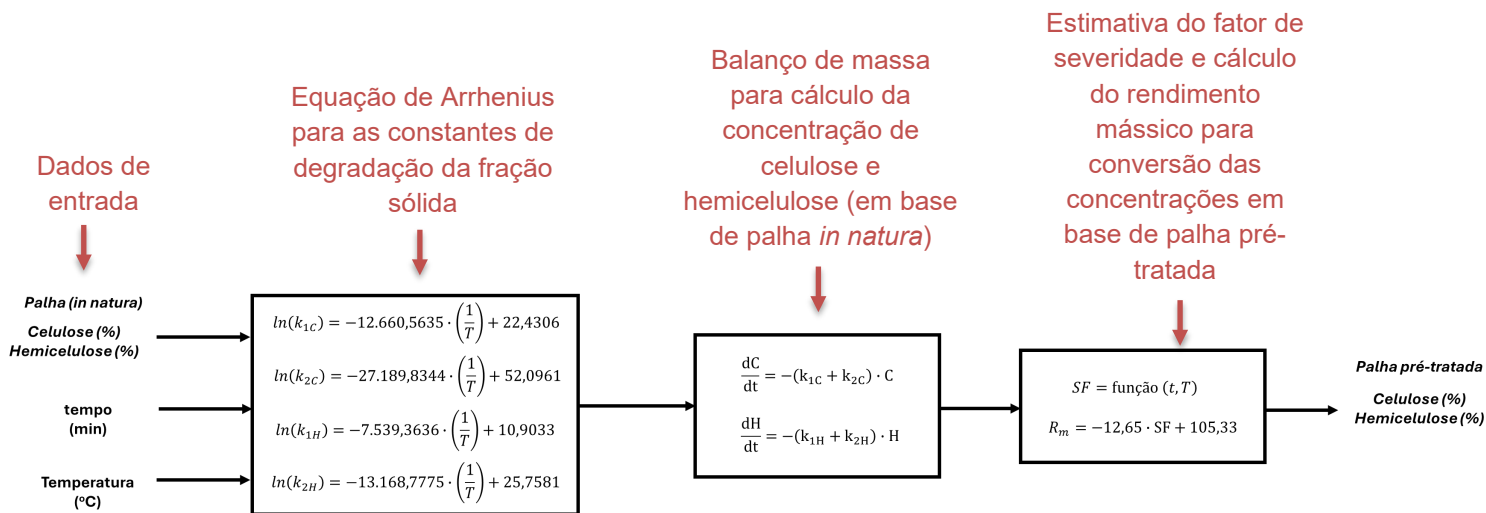


Figura 4. 6 - Fluxo detalhado da modelagem do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar.

4.1.2.1. Estimativa do fator de severidade (FS) a partir da temperatura (T) e do tempo de pré-tratamento (t) por regressão múltipla

Para tornar o modelo útil para quaisquer condições, foram utilizadas as seguintes condições a partir dos dados de Souza (2016) apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1 - Condições experimentais de Souza (2016) usados para fazer a regressão linear para o fator de severidade em função do tempo e da temperatura.

Condição	x (variável independente) = Temperatura (°C)	y (variável independente) = Tempo (min)	z (variável dependente) = FS (-)
1	5	170	3,23
2	15	170	3,39
3	10	195	4,10
4	5	220	4,70
5	15	220	4,99

Devido ao conjunto restrito de 5 pontos experimentais, o método de ajuste seguido foi o linear, visto que, para o ajuste quadrático, seriam necessários, no mínimo, 6 pontos para que o sistema fosse estável por utilizar 6 parâmetros no modelo

– o que faria com que o sistema de equações fosse indeterminado.

Esses valores foram normalizados para estarem no limite entre $a_1=0,1$ e $b_1 = 0,9$ através das Equações 4.15 e 4.16.

$$x = a_1 + \frac{(x_{exp} - x_{min})}{(x_{max} - x_{min})} \cdot (b_1 - a_1) \quad (4.15)$$

$$y = a_1 + \frac{(y_{exp} - y_{min})}{(y_{max} - y_{min})} \cdot (b_1 - a_1) \quad (4.16)$$

A partir do resultado dessas equações, foram criados vetores e matrizes, cujos elementos variavam entre 0,1 e 0,9 e passo de 0,01, e uma nova matriz chamada de “X” foi formada com número de colunas sendo o total de variáveis independentes somado a 1. Quanto aos elementos, por definição, foram iguais a 1 (função “ones” do Scilab) na primeira coluna; iguais aos resultados de x na segunda coluna e os resultados de y na terceira coluna. Com esses resultados, foi calculada a matriz de coeficientes “b” pela divisão matricial da matriz X pelo vetor z.

Assim, o chamado “Z previsto” é descrito pelo ajuste linear representado pela 4.17, com XX correspondendo ao tempo e YY, à temperatura.

$$ZZ = b(1) + b(2) \cdot XX + b(3) \cdot YY \quad (4.17)$$

Para obter a estimativa do fator de severidade, basta inserir o valor de tempo na nova variável XX1, o valor de temperatura em YY1, calcular o novo valor de xxn substituindo a variável x_{exp} da Equação X pelo valor de XX1 e fazer o mesmo caminho com YY1 e yyn, alterando o valor de y_{exp} para YY1 na Equação 4.17.

4.1.2.2. Estimativa do fator de severidade (FS) a partir do método gráfico

Como apresentado na seção 3.3.3, o fator de severidade pode ser calculado de forma discretizada ou contínua. Com o objetivo de alcançar valores que descrevam as condições de pré-tratamento com melhores aproximações em relação à interpolação descrita pela Equação 4.17 adotou-se uma abordagem contínua baseada no cálculo da área sob a curva temperatura em função do tempo. Para tanto, as curvas de aquecimento e de resfriamento foram ajustadas por regressão linear no *software*

Scilab pela função “*reglin*” a partir dos pontos experimentais coletados por Souza (2016).

No caso do aquecimento, o ponto inicial para a regressão foi definido como o par experimental (10 minutos, T (10)) das condições de 170 °C/5 e 15 minutos e 220 °C/5 e 15 minutos, uma vez que, em tempos inferiores, não se observou variação significativa da temperatura.

Para o resfriamento, por sua vez, o tempo foi padronizado de forma que o primeiro elemento do vetor correspondesse a tempo nulo e os demais fossem obtidos pela subtração entre o tempo experimental original e o tempo empírico associado ao último ponto da isoterma. De forma a alcançar o equilíbrio entre representar o conjunto de dados com a maior amplitude possível e reduzir os efeitos de erros experimentais, os intervalos utilizados foram a partir do último ponto da isoterma até o último ponto da fase de resfriamento da condição de 220 °C / 15 minutos devido à inclinação da queda térmica ser aproximadamente constante durante o resfriamento, o que seria mais representativo do que os casos em que houve diminuição abrupta em um ponto e posterior mudança na inclinação.

A forma genérica utilizada para o comando de regressão linear para ambas as curvas é descrita pela Equação 4.18. A ressalva para a curva de resfriamento é que, após o ajuste, foi mantido o coeficiente angular, enquanto o novo coeficiente linear foi definido como a temperatura da isoterma.

$$\begin{aligned} & [\textit{coeficiente angular}, \textit{coeficiente linear}] \\ & = \textit{reglin}([\textit{vetor novo composto pelos vetores de tempo de cada experimento utilizado}]); \quad (4.18) \\ & [\textit{vetor novo composto pelos vetores de temperatura de cada experimento utilizado}] \end{aligned}$$

Com os coeficientes obtidos para cada fase, foi possível calcular as integrais das coordenadas de reação (R_0) de cada região no período em que o sistema se encontra em temperatura igual ou maior que a referência, isto é, igual ou acima de 100 °C. Os intervalos de integração estão destacados no Quadro 4.1.

Quadro 4. 1 - Etapas do pré-tratamento hidrotérmico e respectivos intervalos de integração.

Etapa	Tempo inicial	Tempo final
Aquecimento	Tempo em que o sistema atinge 100 °C na curva de aquecimento (t_{100_aq})	Tempo em que o controlador de temperatura atinge a temperatura da isoterma (t_{Tset})
Isoterma	Tempo em que o controlador de temperatura atinge a temperatura da isoterma (t_{Tset})	Tempo de início da isoterma somada ao intervalo em que a temperatura se manteve constante ($t_{Tset} + \Delta t$)
Resfriamento	Tempo que marca o fim da isoterma ($t_{Tset} + \Delta t$)	Tempo em que o sistema atinge 100 °C na curva de resfriamento (t_{100_resf})

Assim, o desenvolvimento das integrais da fase de aquecimento é descrito pelas Equações 4.19 a 4.21.

$$(R_0)_{aquecimento} = \int_{t_{100_aq}}^{t_{Tset}} \exp\left[\frac{T(t) - 100}{\omega}\right] dt = \int_{t_{100_aq}}^{t_{Tset}} \exp\left[\frac{(a_{aq} \cdot t + b_{aq}) - 100}{\omega}\right] dt \quad (4.19)$$

$$(R_0)_{aquecimento} = \left(\frac{\omega}{a_{aq}}\right) \exp\left[\frac{(a_{aq} \cdot t + b_{aq}) - 100}{\omega}\right]_{t_{100_aq}}^{t_{Tset}} \quad (4.20)$$

$$(R_0)_{aquecimento} = \left(\frac{\omega}{a_{aq}}\right) \left[\exp\left(\frac{a_{aq} \cdot t_{Tset} + b_{aq} - 100}{\omega}\right) - \exp\left(\frac{a_{aq} \cdot t_{100_aq} + b_{aq} - 100}{\omega}\right) \right] \quad (4.21)$$

Para a isoterma, como todos os termos do argumento da função exponencial são constantes, as Equações 4.22 e 4.23 apresentam a expressão matemática dessa etapa.

$$(R_0)_{isoterma} = \int_{t_{Tset}}^{t_{Tset} + \Delta t} \exp \left[\frac{T_{isoterma} - 100}{\omega} \right] dt \quad (4.22)$$

$$(R_0)_{isoterma} = \exp \left[\frac{T_{isoterma} - 100}{\omega} \right] \cdot [(t_{Tset} + \Delta t) - t_{Tset}] \quad (4.23)$$

A expressão da fase de resfriamento é análoga à da região de aquecimento, com mudanças apenas nos coeficientes e no intervalo de integração, como apresentado na Equação 4.24.

$$(R_0)_{resfriamento} = \left(\frac{\omega}{a_{aq}} \right) \cdot \left\{ \exp \left(\frac{a_R \cdot t_{100_resf} + b_R - 100}{\omega} \right) - \exp \left[\frac{a_R \cdot (t_{Tset} + \Delta t) + b_R - 100}{\omega} \right] \right\} \quad (4.24)$$

Por fim, o fator de severidade é definido pela Equação 4.25.

$$FS = \log (R_{0aquecimento} + R_{0isoterma} + R_{0resfriamento}) \quad (4.25)$$

4.2. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA BIOMASSA

Para verificar a qualidade dos modelos matemáticos, foram utilizadas como condições iniciais os valores da Tabela 4.2 da composição de biomassa pré-tratada por Souza (2016).

Tabela 4. 2 - Composição da palha de cana-de-açúcar pré-tratada hidrotermicamente (adaptado de Souza, 2016).

Componente	170 °C/5 min	170 °C/15	195 °C/10	220 °C/5 min	220 °C/15
		min	min		min
Celulose	43,63	43,57	58,84	56,74	54,67
Hemicelulose	27,24	21,77	7,52	2,02	1,81
Lignina	28,13	27	28,89	37,02	36,88

Os sistemas de equações também foram resolvidos pelo método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem no *software* Scilab ®, e a otimização das constantes cinéticas, de inibição, de adsorção da lignina e de desativação enzimática foram realizadas pelo pacote *optim_ga*.

4.2.1. Modelo detalhado

Inicialmente, foram testadas algumas simplificações e adaptações dos modelos de Philippidis; Smith; Wyman (1993) e de Moreira Neto *et al.* (2023) considerando os componentes presentes e atuação ou não da desativação enzimática. O primeiro modelo que melhor se encaixou aplicou os parâmetros relacionados à presença de lignina (concentração mantida constante), de hemicelulose, de xilose e a ocorrência de desativação enzimática e de inibição por celobiose, de glicose e de xilose. Outra modificação em relação ao modelo de Philippidis; Smith; Wyman (1993) foi a hipótese de duas reações de decomposição da celulose: uma formando celobiose, e a outra formando glicose diretamente.

Os balanços de massa para a proposta inicial foram calculados pela resolução numéricas das equações de 4.26 a 4.28, com as velocidades de reação expressas pelas Equações de 4.31 a 4.32.

$$\text{Celulose} \quad \frac{dC}{dt} = -r_1 - r_3 \quad (4.26)$$

$$\text{Celobiose} \quad \frac{dG_2}{dt} = 1,056 \cdot r_1 - r_2 \quad (4.27)$$

$$\text{Glicose} \quad \frac{dG}{dt} = 1,053 \cdot r_2 + 1,111 \cdot r_3 \quad (4.28)$$

$$r_3 = \frac{k'_1 \cdot C \cdot e^{(-\lambda_1 \cdot t)}}{1 + \frac{B}{k_{1iB}} + \frac{G}{k_{1iG}} + \frac{X}{k_{1iX}}} \cdot (1 - K_{1L} \cdot L) \quad (4.29)$$

$$r_2 = \frac{k'_2 \cdot B \cdot e^{(-\lambda_2 \cdot t)}}{K_m \left(1 + \frac{G}{K_{2G}}\right) + B} \cdot (1 - K_{2L} \cdot L) \quad (4.30)$$

$$r_3 = \frac{k'_3 \cdot C \cdot e^{(-\lambda_3 \cdot t)}}{1 + \frac{B}{k_{3iB}} + \frac{G}{k_{3iG}} + \frac{X}{k_{3iX}}} \cdot (1 - K_{3L} \cdot L) \quad (4.31)$$

$$r_4 = \frac{k'_4 \cdot H}{1 + \frac{X}{k_{4iX}}} \quad (4.32)$$

4.2.2. Modelo simplificado (Angarita *et al.*, 2015b; Philippidis; Smith; Wyman, 1993)

Devido à grande quantidade de parâmetros, os expoentes λ_1 , λ_2 e λ_3 da desativação enzimática e os fatores de inibição pela presença de lignina foram anulados, ao mesmo tempo em que foi incluído o fator α (alfa), que corresponde à reatividade do substrato para a fração sólida e é definido pela Equação 4.33.

$$\alpha = \frac{C + H + L}{S_0} \quad (4.33)$$

Em ambos os casos, a concentração de lignina foi mantida constante, com S_0 correspondendo à carga de sólidos de 15% (w/v), isto é, 150 g/L.

Dessa forma, o balanço de massa para a proposta simplificada é formado pelas Equações 4.26 a 4.28 apresentadas anteriormente acrescidas das Equações 4.34 e 4.35. As novas velocidades de reação passaram a ser definidas pelas Equações 4.36 a 4.39, agora com o sistema contando com 8 parâmetros, ao invés dos 15 parâmetros da proposta inicial.

$$r_1 = \frac{k'_1 \cdot \alpha \cdot C}{\left(1 + \frac{B}{K_{1B}} + \frac{G}{K_{1G}}\right)} \quad (4.36)$$

$$r_2 = \frac{k'_2 \cdot B}{K_m \left(1 + \frac{G}{K_{2G}}\right) + B} \quad (4.37)$$

$$r_3 = \frac{k'_3 \cdot \alpha \cdot C}{1 + \frac{B}{k_{3iB}} + \frac{G}{k_{3iG}} + \frac{X}{k_{3iX}}} \quad (4.38)$$

$$r_4 = \frac{k'_4 \cdot \alpha \cdot H}{1 + \frac{X}{k_{4iX}}} \quad (4.39)$$

Hemicelulose

$$\frac{dH}{dt} = -r_4 \quad (4.34)$$

Xilose

$$\frac{dX}{dt} = 1,136 \cdot r_4 \quad (4.35)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

5.1.1. Celulose

Para implementar o modelo de degradação da parcela reativa da celulose, foi realizado um ajuste a partir dos valores de celulose no final do pré-tratamento em cada temperatura relativa à isoterma do processo (fração chamada de “celulose não reativa”) e, com isso, obter o valor que seria subtraído da concentração inicial do polissacarídeo. Com isso, foram obtidos o perfil expresso pela Figura 5.1 e a Equação 5.1 da concentração de celulose não reativa, ambos em função da temperatura.

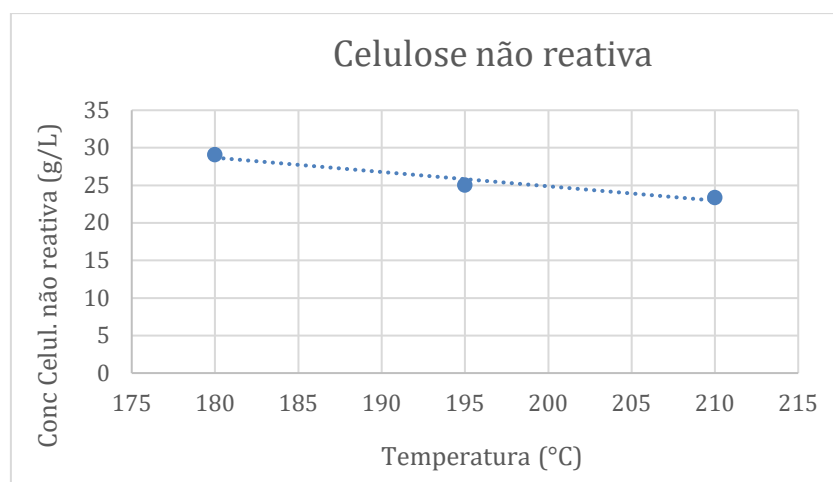


Figura 5.1 - Perfil da concentração de celulose não reativa (g/L) em função da temperatura (°C).

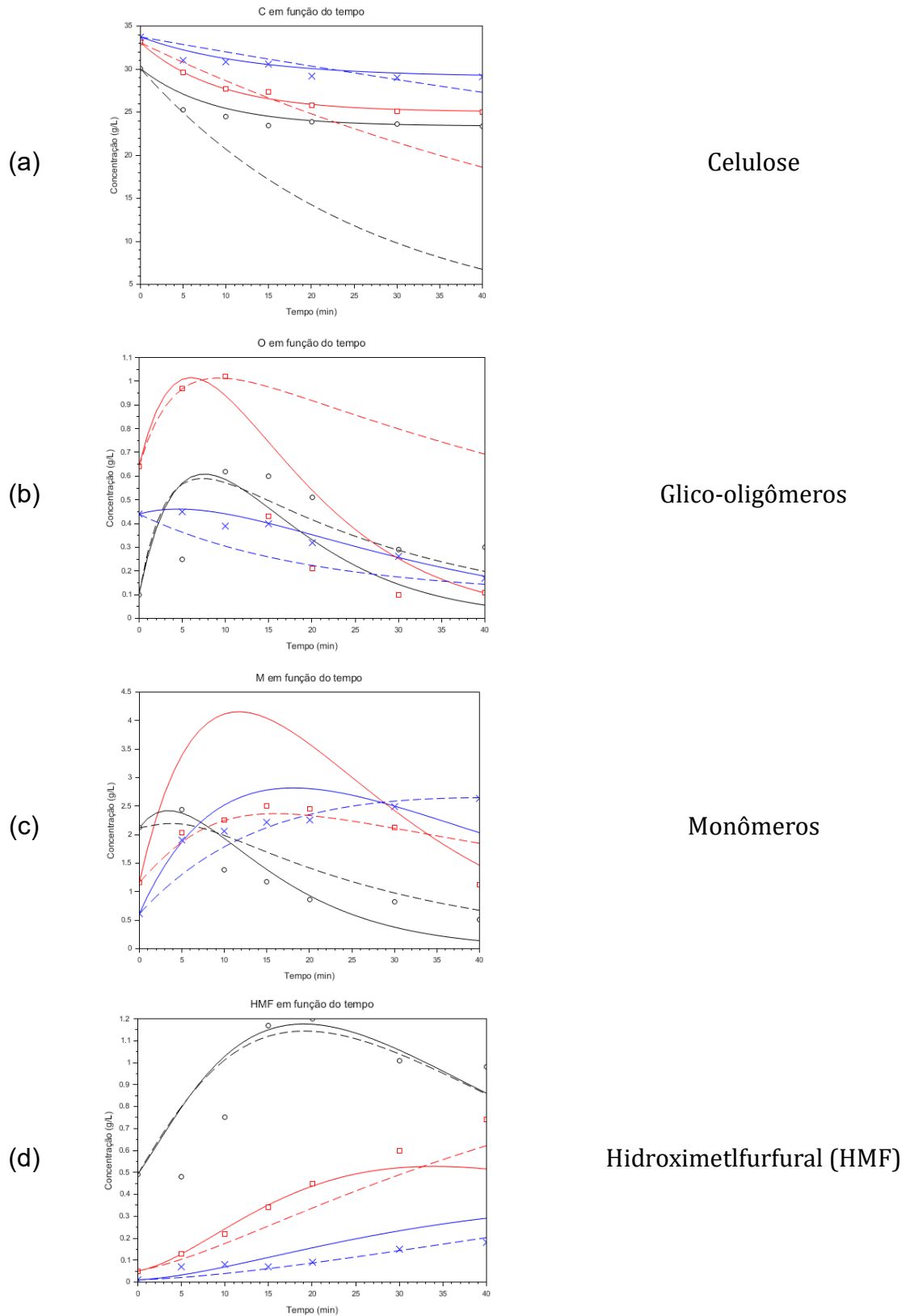
$$\begin{aligned} \text{Celulose}_{\text{não reativa}} &= -0,1907 \cdot T + 63,007 \\ R^2 &= 0,944 \end{aligned} \quad (5.1)$$

Então, aplicando a otimização da função objetivo considerando o balanço de massa e alterando as constantes cinéticas, o valor das constantes para as temperaturas de 180 °C, 195 °C e 210 °C estão apresentados na Tabela 5.1, assim como os valores mínimos da função objetivo em cada caso.

Tabela 5. 1 Constantes cinéticas da decomposição da celulose reativa quando submetida às temperaturas de 180 °C, 195 °C e 210 °C.

ki	T = 180 °C	T = 195 °C	T = 210 °C
k1	0,072	0,085	0,089
k2	0,0065	0,025	0,035
k3	0,046	0,1	0,11
k4	0,0035	0,007	0,03
k5	0,031	0,06	0,08
k6	0,0084	0,02	0,05
Objetivo (mínimo)	0,79	0,44	1,32

Com esses valores, foi possível elaborar os gráficos da Figura 5.2: neles, as linhas cheias representam o modelo deste trabalho, e as linhas tracejadas se referem ao modelo de Dos Santos Rocha *et al.* (2017). É possível observar que a proposta de separação da celulose em fração reativa e não reativa fez uma boa descrição dos pontos experimentais e com mais precisão, assim como apresentou potencial para o perfil de concentração do inibidor HMF.



Celulose

Glico-oligômeros

Monômeros

Hidroximetilfurfural (HMF)

Figura 5. 2 - Comparativo entre os modelos do presente trabalho — linhas cheias — e os perfis apresentados por Dos Santos Rocha et al. (2017) — linhas tracejadas — e os pontos experimentais (representados pelos símbolos “x”, quadrados e círculos) medidos pelos autores em 2017: (a) Celulose total; (b) Oligômeros; (c) Monômeros; (d) Hidroximetilfurfural. Resultados a 180 °C (em azul), a 195 °C (em vermelho) e a 210 °C (em preto).

Visto que o foco desta parte do trabalho foi aprofundar o conhecimento sobre a rota de decomposição da fração sólida da palha de cana-de-açúcar durante o pré-tratamento hidrotérmico, as comparações com Dos Santos Rocha *et al.* (2017) em relação aos parâmetros de Arrhenius foram realizadas apenas para as constantes k_1 e k_2 , como apresentado na Tabela 5.2 e na Figura 5.3. O coeficiente de correlação foi maior que 0,90 para as duas constantes e, em ambos os estudos, é indicada maior tendência de conversão de celulose diretamente em monômero do que em oligômero devido à menor energia de ativação da primeira reação.

Tabela 5.2 – Comparativo entre os parâmetros de Arrhenius na degradação da celulose obtidos neste trabalho e por Dos Santos Rocha *et al.* (2017).

k_i	$\ln(A_c) -$ Presente <i>trabalho</i> (1/min)	$\ln(A_c) -$ Dos Santos <i>Rocha et al.</i> (2017) (1/min)	$E_{ac} -$ Presente <i>trabalho</i> (kJ/mol)	$E_{ac} -$ Dos Santos <i>Rocha et al.</i> (2017)	$R^2 -$ Presente <i>trabalho</i>	$R^2 -$ Dos San- <i>tos Rocha</i> <i>et al. (2017)</i>
k_1	0,728	22,4	12,58	105,14	0,975	0,803
k_2	22,34	49,67	102,49	216,44	0,904	0,755

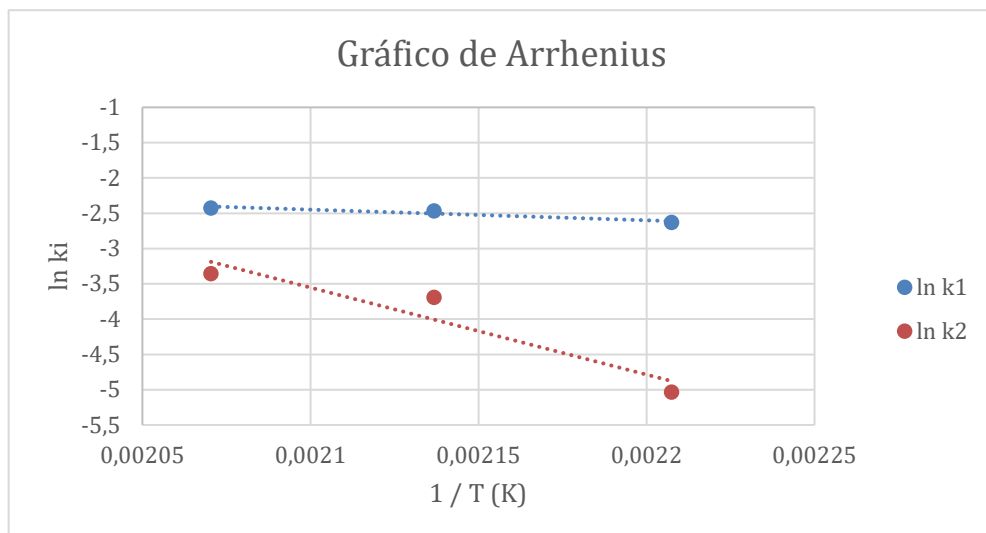


Figura 5. 3 - Gráfico de Arrhenius para degradação da celulose reativa.

Tais resultados são reforçados pelo trabalho de Batista *et al.* (2021), os quais consideraram a existência de uma fração recalcitrante para a celulose e outra que é decomposta (chamada pelos autores de “celulose fracionável”) através de um parâmetro que descrevia a fração recalcitrante da concentração de celulose total. Com essa divisão entre as parcelas, os pesquisadores também obtiveram maior êxito para caracterizar os dados experimentais.

5.1.2. Hemicelulose

De forma análoga à modelagem da conversão de celulose, foi realizado o ajuste linear com base nas concentrações da hemicelulose após 40 minutos de pré-tratamento para as temperaturas de 180 °C, 195 °C e 210 °C. O resultado pode ser verificado pela Figura 5.4, cuja reta é descrita pela Equação 5.2.

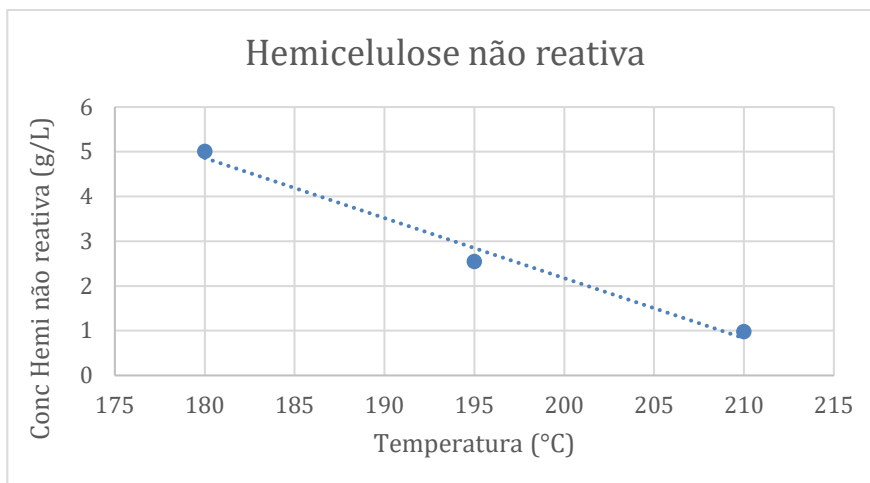


Figura 5. 4 - Ajuste linear para concentração de hemicelulose não reativa.

$$\begin{aligned} Hemicelulose_{\text{n\~{a}o reativa}} &= -0,1343 \cdot T + 29,042 \\ R^2 &= 0,984 \end{aligned} \tag{5.2}$$

Assim como na modelagem do pré-tratamento para a celulose, as constantes cinéticas das reações envolvidas na conversão da hemicelulose e dos outros produtos, presentes na Tabela 5.3, também aumentaram com o incremento de temperatura, demonstrando consistência.

Tabela 5. 3 - Constantes cinéticas das reações envolvidas na decomposição da hemicelulose para as temperaturas de 180 °C, 195 °C e 210 °C, e os valores mínimos da função objetivo em cada temperatura.

ki	180 °C	195 °C	210 °C
k1	0,00731	0,0104	0,0704
k2	0,0439	0,0629	0,0898
k3	0,00500	0,114	0,135
k4	0,00790	0,0279	0,111
k5	0,00912	0,0546	0,0589
k6	0,00282	0,00561	0,0498
Objetivo (mínimo)	0,214	0,614	0,974

Como resultado, os gráficos de concentração da hemicelulose total fizeram uma boa descrição do decaimento, principalmente para o caso da degradação sob 210 °C, possivelmente devido à concentração ter se estabilizado antes dos 40 minutos e, com isso, o valor da concentração da hemicelulose não reativa pode ser definida com maior precisão. Além disso, o modelo matemático para os monômeros também não alcançou grande afastamento em relação aos pontos experimentais, como pode ser verificado na Figura 5.5.

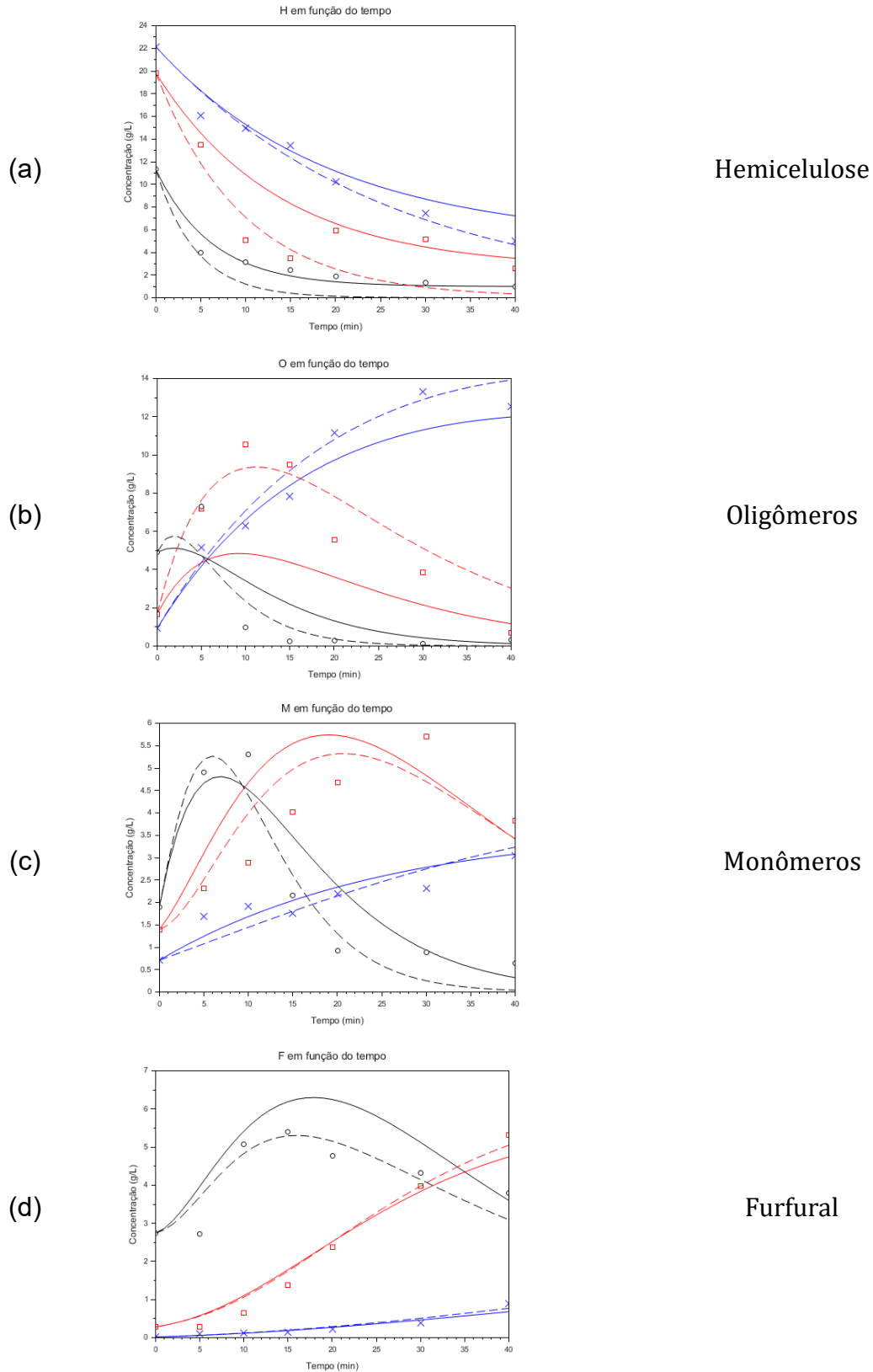


Figura 5. 5 - Comparativo entre os modelos deste trabalho — linhas cheias — e os perfis apresentados por Dos Santos Rocha et al. (2017) — linhas tracejadas — e os pontos experimentais e os pontos experimentais (representados pelos símbolos “x”, quadrados e círculos) medidos pelos autores em 2017: (a) Hemicelulose total; (b) Oligômeros; (c) Monômeros; (d) Furfural. Resultados a 180 °C (em azul), a 195 °C (em vermelho) e a 210 °C (em preto).

A partir das constantes cinéticas de decomposição da hemicelulose reativa k_1 e k_2 , os resultados dos parâmetros de Arrhenius estão em destaque na Tabela 5.4 e na Figura 5.6. Mesmo apresentando bons coeficientes de correlação, os modelos se diferenciaram ao demonstrar, por meios das energias de ativação, qual a reação preferencial. Considerando a boa precisão da curva – principalmente sob a temperatura de 210 °C, a tendência é que, também para este polissacarídeo, a conversão em monômeros seja mais favorecida que a conversão em oligômeros.

Tabela 5. 4 - Comparativo entre os parâmetros de Arrhenius na degradação da hemicelulose obtidos neste trabalho e por Dos Santos Rocha et al. (2017)

k_i	$\ln(A_H)$ – Presente trabalho (1/min)	$\ln(A_H)$ - Dos Santos Rocha et al. (2017) (1/min)	E_{aH} - Presente trabalho (kJ/mol)	E_{aH} - Dos Santos Rocha et al. (2017) (kJ/mol)	R^2 - Presente trabalho (-)	R^2 - Dos Santos Rocha et al. (2017) (-)
k_1	31,0	10,9	136,29	62,68	0,852	0,808
k_2	8,37	25,75	43,32	109,49	0,9998	0,996

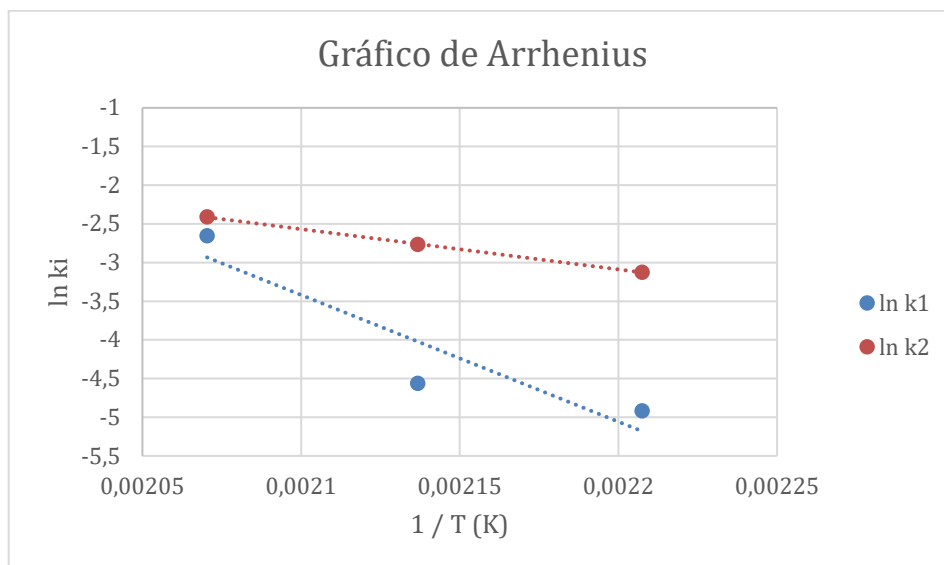


Figura 5. 6 - Gráfico de Arrhenius para degradação da celulose reativa.

5.2. FLUXO DE TRABALHO

5.2.1. Dependência das constantes cinéticas em relação à temperatura

Com base nos ajustes lineares da equação de Arrhenius para decomposição das parcelas reativas da fração sólida, foram obtidas as equações generalizadas para cálculo das constantes cinéticas em que os polissacarídeos são os reagentes (o valor para a constante universal dos gases utilizado foi de $8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/(mol.K)). Portanto, os perfis das constantes em função do inverso da temperatura (em Kelvin) puderam ser definidas pelas Equações 5.3 a 5.6.

$$\ln(k_{1C}) = -1512,8 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + 0,7278 \quad (5.3)$$

$$\ln(k_{2C}) = -12328 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + 22,336 \quad (5.4)$$

$$\ln(k_{1H}) = -16393 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + 31,006 \quad (5.5)$$

$$\ln(k_{2H}) = -5210,4 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + 8,3738 \quad (5.6)$$

5.2.2. Estimativa do Fator de Severidade

5.2.2.1. Estimativa por regressão múltipla

Ao final da simulação, os valores das concentrações ficam calculados em função da massa de palha de cana-de-açúcar *in natura* inserida no reator. Dessa forma, para encontrar a composição da biomassa após o pré-tratamento, é necessário corrigir as concentrações através do rendimento mássico.

Para utilizar o modelo proposto por Batista *et al.* (2019) em qualquer condição de fator de severidade, a regressão linear em função do tempo e da temperatura resultou na superfície de resposta da Figura 5.7, a qual é descrita pela Equação 5.7, cujo coeficiente de correlação foi de aproximadamente 0,9981.

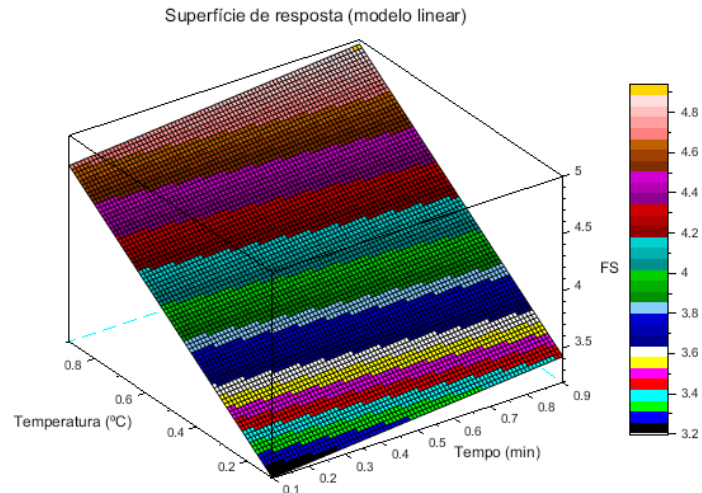


Figura 5. 7. Superfície de resposta da regressão linear do fator de severidade em função do tempo e da temperatura.

$$FS = 2,982 + 0,28125 \cdot t_{norm} + 1,91875 \cdot T_{norm} \quad (5.2)$$

A partir das inclinações apresentadas na superfície de resposta e dos coeficientes da equação de ajuste, é possível notar que a influência da temperatura sobre a estimativa do fator de severidade é muito maior do que o impacto do tempo sobre a variável dependente.

5.2.2.2. Estimativa pelo método gráfico

Com o ajuste dos pontos experimentais obtidos por Souza (2016) e a nova atribuição de valor para o coeficiente linear do resfriamento como sendo igual à temperatura de isoterma, o aquecimento e o resfriamento passaram a ser descritos, respectivamente, pelas Equações 5.3 e 5.4.

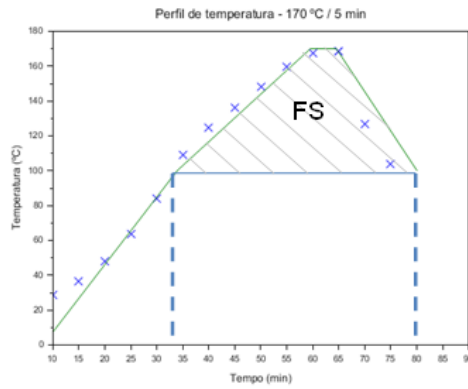
$$T_{aq}(t) = 2,732 \cdot t + 7,347 \quad (5.3)$$

$$T_{resf}(t) = -4,511 \cdot t + T_{set} \quad (5.4)$$

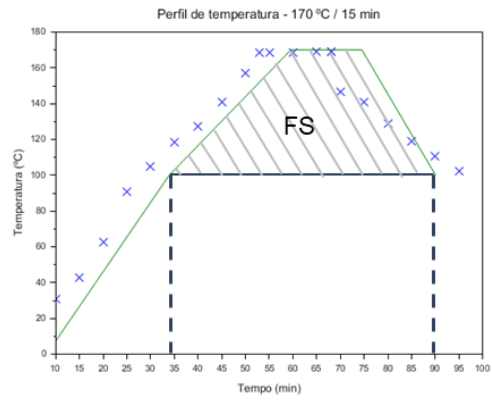
A partir dessas equações, foi possível imprimir os perfis de temperatura para as cinco condições, como apresentado na Figura 5.8. Como pode ser visto nos gráficos, algumas dificuldades para a melhor adequação dos pontos ao modelo foram quedas abruptas no início do resfriamento em alguns casos; outro aspecto é a própria limitação da reta em representar o perfil da temperatura, visto que curvas de maior ordem (2ª ou 4ª ordem) descreveriam melhor o processo. No entanto, devido à presença da equação da curva das fases ocorrer como argumento da função exponencial a ser integrada, a aplicação desses polinômios de maior grau seria inviável no cálculo do fator de severidade.

Além disso, é importante destacar que outro obstáculo para melhor ajuste se encontra na resposta do reator quando o controlador de temperatura se aproxima do valor desejado. Nesse momento, o aquecimento é desacelerado para evitar que ocorra o “*overshooting*”, isto é, que a variável controlada atinja valores maiores que o especificado, dificultando a manutenção da temperatura constante e demandando maior energia para restabelecer o valor desejado. Por fim, a dificuldade em coletar os dados experimentais durante o processo e a variação térmica rápida são fatores que reduzem a compreensão sobre o real comportamento da temperatura no interior do equipamento.

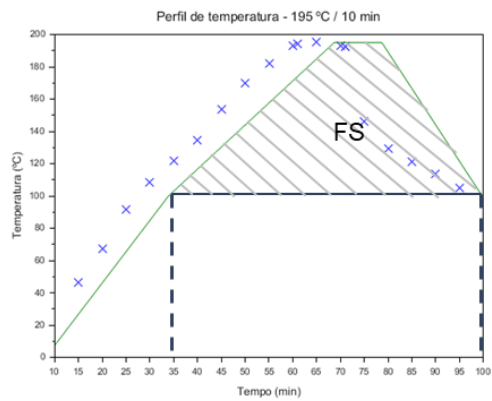
(a)



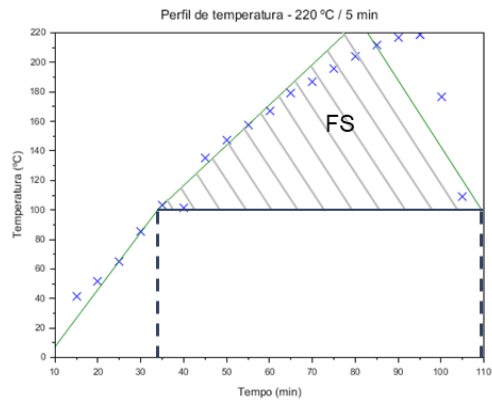
(b)



(c)



(d)



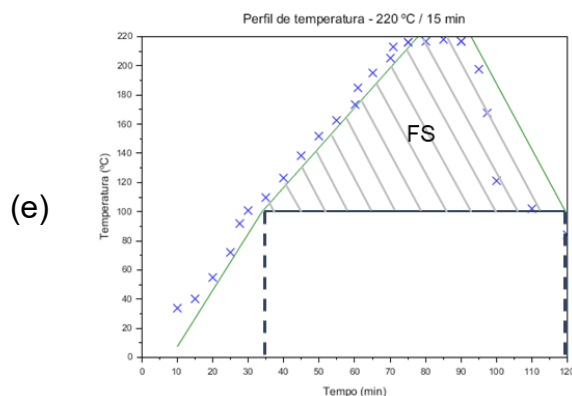


Figura 5. 8 - Perfil de temperatura durante o pré-tratamento hidrotérmico (valores experimentais em azul, valores simulados em verde) e a área calculada referente à estimativa do fator de severidade (área hachurada): (a) 170 °C / 5 min; (b) 170 °C / 15 min; (c) 195 °C / 10 min; (d) 220 °C / 5 min; (e) 220 °C / 15 min.

A partir da área resultante dos gráficos da Figura 5.8 e considerando os valores aproximados dos limites de integração destacados na Tabela 5.5, foi obtido o resultado do fator de severidade para cada condição, todos apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5. 5 - Valores dos intervalos de integração para cada condição de pré-tratamento.

Condição	t_{100_aq} (min)	t_{Tset} (min)	Δt (min)	t_{100_resf} (min)
170 °C, 5 min	33,91	60	5	80
170 °C, 15 min	33,91	60	15	90
195 °C, 10 min	33,91	69	10	100
220 °C, 5 min	33,91	78	5	109
220 °C, 15 min	33,91	78	15	119

Tabela 5. 6 - Comparativo entre os valores do fator de severidade experimental obtidos por Souza (2016) e estimados neste estudo.

Condição de pré-tratamento	FS experimental	FS estimado	Erro relativo
170 °C, 5 min	3,23	3,08	4,64%
170 °C, 15 min	3,39	3,36	0,88%
195 °C, 10 min	4,10	3,98	2,93%
220 °C, 5 min	4,70	4,55	3,19%
220 °C, 15 min	4,99	4,84	3,01%

Pela Tabela 5.6, é indicado que, apesar de haver algumas divergências entre os valores experimentais e os simulados, o modelo proposto apresenta respostas com menos de 5% de erro relativo. Portanto, é possível antecipar com proximidade o fato de severidade das condições analisadas neste trabalho, assim como o de outros cenários operacionais.

Em comparação com o método da regressão múltipla, este modelo é mais indicado por calcular o fator de severidade a partir das curvas específicas geradas em função dos valores de entrada para a temperatura constante e intervalo de isoterma desejados. Isso permite que a quantidade de cenários possíveis de serem testados é mais abrangente, e o resultado alcançado para o fator de severidade descreve melhor a condição de pré-tratamento.

5.3. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA BIOMASSA

Para a hidrólise enzimática, foram implementados dois modelos na tentativa de descrever o fenômeno adequadamente. No primeiro, foram estimados 15 parâmetros, como apresentados na Tabela 5.7: as constantes cinéticas de reação (3), expoente de desativação enzimática (3), constante de inibição por celobiose e por glicose (5), coeficiente de adsorção da lignina (3) e constante de Michaelis-Menten (1), tendo como referência o modelo de Philippidis; Smith; Wyman (1993).

Tabela 5. 7 - Valores dos parâmetros do modelo inicial de acordo com as condições de pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar e os valores mínimos da função objetivo de cada caso.

Parâmetros	170 °C, 5 min	170 °C, 15 min	195 °C, 10 min	220 °C, 5 min	220 °C, 15 min
k1'	2,698	3,015	7,205	6,944	5,677
λ1	0,054	0,032	0,012	0,009	0,009
K1B	0,102	0,102	0,068	0,077	0,068
K1G	0,090	0,060	0,060	0,068	0,083
K1L	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
k2'	23,038	25,646	24,425	28,591	29,297
λ2	0,042	0,030	0,033	0,035	0,029
Km	0,126	0,092	0,136	0,132	0,132
K2G	0,108	0,108	0,072	0,108	0,108
K2L	0,005	0,003	0,003	0,005	0,004
K3'	4,527	4,179	7,676	6,668	0,900
λ3	2,009	1,806	0,001	0,000	0,000
K3B	0,073	0,096	0,068	0,077	0,094
K3G	0,060	0,090	0,060	0,068	0,068
K3L	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003
Objetivo (mínimo)	2,098	0,792	0,683	0,282	0,251

De acordo com os dados da Tabela 5.7, a maior queda da concentração de celulose ocorreu para a palha pré-tratada a 195 °C por 10 minutos. Um possível motivo é que as ligações β-glicosídicas da celulose estavam mais suscetíveis à ação das enzimas do que as biomassas pré-tratadas a 170 °C e com menor concentração de inibidores (HMF ou furfural) do que a palha pré-tratada a 220 °C.

Já no modelo simplificado, foi incluída a reação de conversão de hemicelulose em xilose. Com base na proposta de redução de parâmetros realizada por Angarita *et al.* (2015), o número de parâmetros foi reduzido para 8, como apresentado na Tabela 5.8, com o mesmo valor da constante de inibição por celobiose, glicose e xilose para todas as reações: constantes cinéticas de reação (4), parâmetros de inibição (3) e constante de Michaelis-Menten (1).

Tabela 5. 8 - Parâmetros do modelo simplificado de acordo com as condições de pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar e os valores mínimos da função objetivo de cada caso.

Parâmetros	170 °C, 5 min	170 °C, 15 min	195 °C, 10 min	220 °C, 5 min	220 °C, 15 min
k1'	0,0225	0,359	0,524	1,157	1,291
KIB	3,017	7,409	7,500	7,040	6,000
KIG	0,150	0,297	0,0690	0,213	0,110
KIX	0,500	2,389	2,217	1,659	2,575
k2'	18,098	20,434	26,160	21,420	22,703
Km	14,650	5,905	3,000	10,960	8,849
k3'	0,725	0,125	11,410	2,358	1,930
k4'	0,425	0,398	6,346	8,275	8,535
Objetivo (mínimo)	1,214	0,823	0,279	0,133	0,0873

Nessa abordagem, a formação da glicose por celulose e pela celobiose é favorecida na decomposição da biomassa pré-tratada a 195 °C por 10 minutos, mas a conversão da celulose em celobiose e da hemicelulose em xilose é crescente com o aumento da temperatura. A intensificação da degradação da hemicelulose conforme aumenta o fator de severidade, assim como o ápice da conversão da celulose da biomassa pré-tratada na condição intermediária de pré-tratamento vão ao encontro dos resultados encontrados por Souza (2016).

Quanto ao método, o modelo simplificado descreveu melhor os pontos experimentais possivelmente porque a menor quantidade de parâmetros implicou em menor erro associado. Assim, houve menos obstáculos para que o mínimo global da função otimizada fosse encontrado.

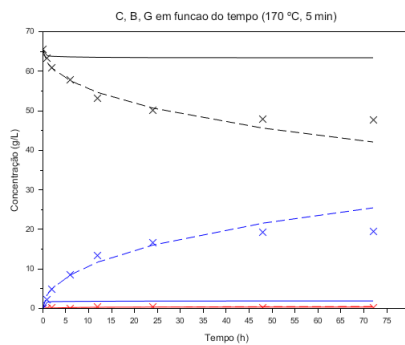
5.3.1. Comparativos dos perfis de celulose, celobiose e glicose para cada condição da biomassa pré-tratada

Embora o modelo com 15 parâmetros (linhas cheias na Figura 5.9) tivesse alcançado um bom ajuste inicialmente, o modelo simplificado (linhas tracejadas na mesma figura) se aproximou ainda mais dos pontos experimentais, principalmente para as concentrações de celulose e de glicose. Além do maior rigor agregado pela adição de hemicelulose e de xilose ao modelo, a abordagem simplificada aprimora o entendimento dos mecanismos envolvidos ao remover termos que não possuem tanto impacto no contexto do equacionamento e, como consequência, destaca os parâmetros mais relevantes e reduz o custo computacional.

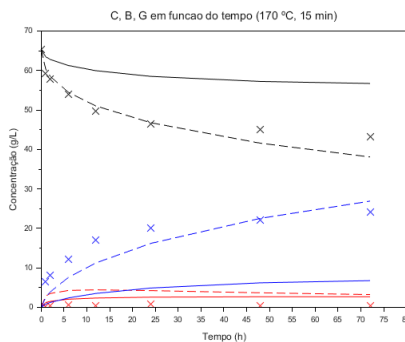
T (°C) t (min)

170 °C 5 min

Perfil de Concentração



170 °C 15 min



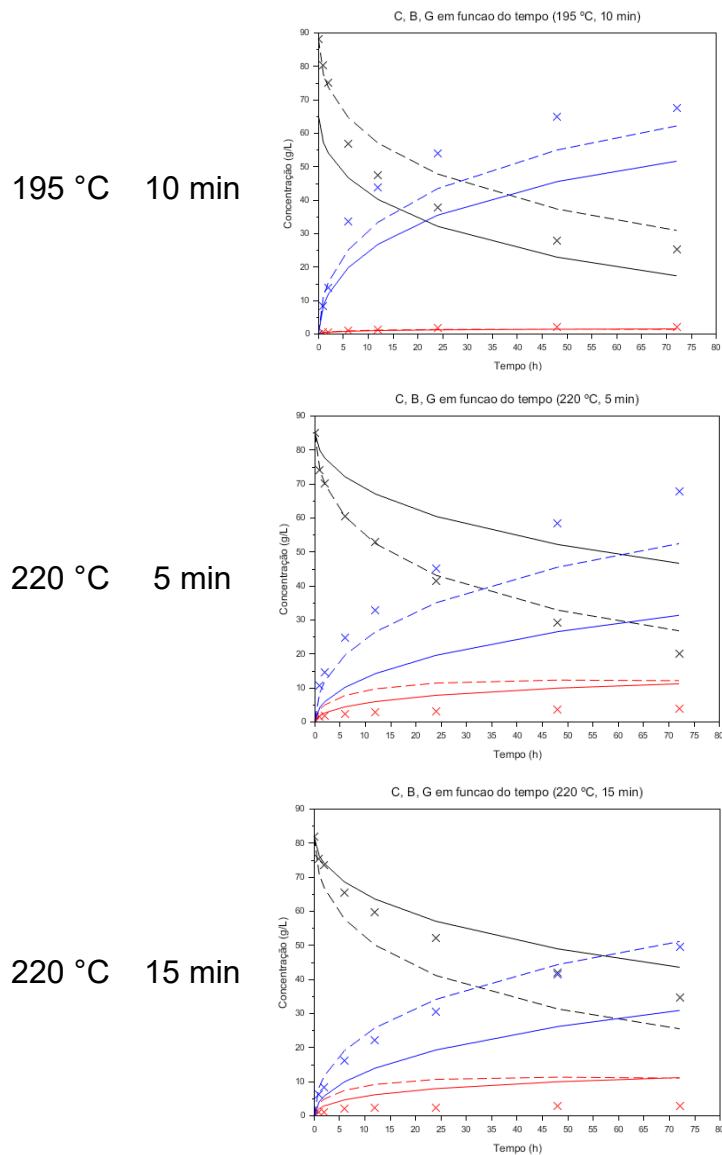


Figura 5. 9 – Gráficos de comparação entre o modelo com 15 parâmetros (linhas cheias) e o modelo simplificado com 8 parâmetros (linhas tracejadas) para os perfis de concentração de celulose (preto), celbiose (vermelho) e glicose (azul).

5.3.1. Perfis de concentração da hemicelulose e da xilose

Como dito anteriormente, a hemicelulose e a xilose só estiveram presentes no modelo simplificado, e os seus respectivos perfis de concentração estão apresentados na Figura 5.10a e 5.10b respectivamente. Como pode ser verificado, principalmente nos resultados da biomassa pré-tratada a 220 °C, tanto por 5 minutos quanto por 15 minutos, que o modelo se adequou bem aos valores experimentais, o que corrobora com a hipótese de que o aumento da severidade da etapa, além de favorecer a decomposição da hemicelulose durante o pré-tratamento, beneficia a conversão na hidrólise enzimática.

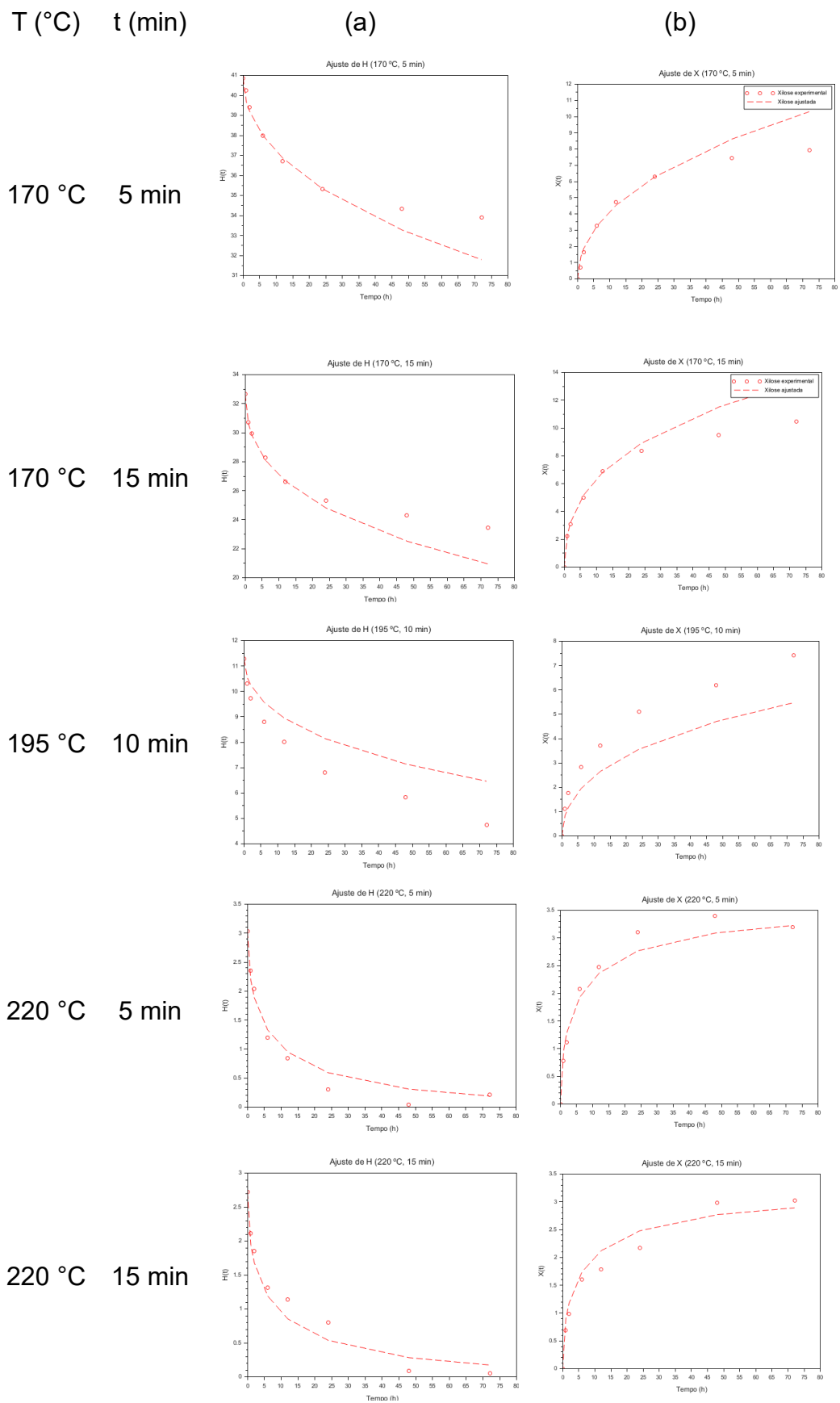


Figura 5. 10 – Perfis de concentração de (a) hemicelulose e de (b) xilose abordados pelo modelo simplificado em cada condição de pré-tratamento recebida pela biomassa.

Mesmo favorecendo a decomposição da hemicelulose, o cenário de PTH de 195 °C por 10 minutos é o mais indicado, visto que grande parte da celulose é mantida durante o pré-tratamento e, com isso, a concentração submetida à hidrólise enzimática é maior (Figura 5.2a). Outro aspecto positivo dessa condição é que, de acordo com a Figura 5.9, quando a fração sólida que sofreu os efeitos do pré-tratamento dessa forma é hidrolisada, a quantidade liberada de açúcar supera a concentração de celulose, o que é vantajoso e reduz a carga enzimática necessária para obter uma concentração de glicose que viabilize o processo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Modelar um processo integrando etapas é uma estratégia que possibilita uma compreensão mais ampla de seus mecanismos, e, com isso, evitar condições que reduzam o rendimento final da produção, assim como identificar os cenários em que ele é otimizado.

Diante disso, a simulação e otimização do pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar possibilitou a visualização de forma precisa do comportamento da fração sólida – mais crítica na etapa de hidrólise enzimática devido à complexidade da matriz lignocelulósica – dentro do reator sob diversas condições de temperatura.

No que se refere ao cálculo do fator de severidade, a abordagem contínua do método gráfico a partir do perfil de temperatura gerado em cada condição de pré-tratamento obteve resultados promissores por alcançar erros relativos menores que 5% em relação ao valor obtido experimentalmente. Assim, a modelagem é indicada para obter valores precisos que caracterizem o cenário estudado. Portanto, unindo o ajuste das parcelas não reativas da celulose e da hemicelulose à regressão linear para estimativa do fator de severidade pelo método gráfico, cenários operacionais com maior diversidade nesses parâmetros podem ser testados e descritos adequadamente e obter boas estimativas para o resultado do processo no final do fluxo de trabalho.

Outro ponto a ser destacado é que, apesar de o modelo de Philippidis; Smith; Wyman (1993) se aproximar dos pontos experimentais, o modelo simplificado resultou em curvas mais próximas ao esperado e teve desempenho promissor ao agregar rigor — pela presença de hemicelulose e xilose — e praticidade.

Quanto às combinações de tempo e temperatura estudados, a condição de pré-tratamento a 195 °C durante 10 minutos é a mais indicada. A justificativa é que, na primeira etapa do E2G, não há grande remoção de celulose, mas proporciona alterações na estrutura que favorecem a sua degradação na hidrólise enzimática de forma acentuada, quando ocorre a comparação com outros cenários de operação.

REFERÊNCIAS

ADITIYA, H. B. *et al.* Effect of Acid Pretreatment on Enzymatic Hydrolysis in Bioethanol Production from Rice Straw. **International Journal of Technology**, v. 6, n. 1, p. 3, 28 jan. 2015.

ADITIYA, H. B. *et al.* **Second generation bioethanol production: A critical review. Renewable and Sustainable Energy Reviews.** Elsevier Ltd., 1 dez. 2016.

ADSUL, Mukund *et al.* **Designing a cellulolytic enzyme cocktail for the efficient and economical conversion of lignocellulosic biomass to biofuels. Enzyme and Microbial Technology.** Elsevier Inc., , 1 fev. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **A transição energética no Brasil.** Disponível em: <<https://www.gov.br/aneel/pt-br/assuntos/transicao-energetica/a-transicao-energetica-no-brasil>>.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RenovaBio.** Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/renovabio>>. Acesso em: 23 nov. 2025.

AGRO ESTADÃO. **Cana-de-açúcar: conheça a terceira maior cultura do país e fonte de energia limpa.** Disponível em: <<https://agro.estadao.com.br/inovacao/cana-de-acucar-conheca-a-terceira-maior-cultura-do-pais-e-fonte-de-energia-limpa>>.

AGRO ESTADÃO. **Etanol de primeira e segunda geração: quais as diferenças?** Disponível em: <<https://agro.estadao.com.br/sustentabilidade/etanol-de-primeira-e-segunda-geracao-quais-as-diferencas>>.

AGUIAR, André *et al.* **Sugarcane straw as a potential second generation feedstock for biorefinery and white biotechnology applications. Biomass and Bioenergy** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2021.

AGUILAR, R. *et al.* Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 4, p. 309–318, dez. 2002.

ANDRIĆ, Pavle *et al.* **Reactor design for minimizing product inhibition during enzymatic lignocellulose hydrolysis: I. Significance and mechanism of cellobiose and glucose inhibition on cellulolytic enzymes. Biotechnology Advances,** maio 2010.

ANGARITA, J. D. *et al.* Kinetic modeling for enzymatic hydrolysis of pretreated sugarcane straw. **Biochemical Engineering Journal**, v. 104, p. 10–19, 15 dez.

2015a.

ANGARITA, J. D. *et al.* Kinetic modeling for enzymatic hydrolysis of pretreated sugarcane straw. **Biochemical Engineering Journal**, v. 104, p. 10–19, 15 dez. 2015b.

BAJPAI, Pratima. Structure of Lignocellulosic Biomass. *In: [S.l.: S.n.]*. p. 7–12.

BANSAL, Prabuddha *et al.* **Modeling cellulase kinetics on lignocellulosic substrates**. **Biotechnology Advances**, nov. 2009.

BATISTA, Gustavo *et al.* Effect of severity factor on the hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 275, p. 321–327, 1 mar. 2019.

BATISTA, Gustavo *et al.* Modelagem matemática do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar considerando a fração recalcitrante da celulose. *In: Ciências exatas e da terra: Conhecimentos estratégicos para o desenvolvimento do país 2*. [S.l.]: Atena Editora, 2021. p. 112–116.

BEN TAHER, Imen *et al.* Optimization of enzymatic hydrolysis and fermentation conditions for improved bioethanol production from potato peel residues. **Biotechnology Progress**, v. 33, n. 2, p. 397–406, 10 mar. 2017.

BÍBLIA. **Bíblia Sagrada: Nova Almeida Atualizada**. Tradução: João Ferreira de Almeida. Barueri, SP: Sociedade Bíblica do Brasil (SBB), 2017.

BORREGA, Marc; NIEMINEN, Kaarlo; SIXTA, Herbert. Degradation kinetics of the main carbohydrates in birch wood during hot water extraction in a batch reactor at elevated temperatures. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10724–10732, nov. 2011.

BUFFO, Mariane Molina. **Influência da morfologia e do cisalhamento na produção de enzimas celulolíticas por *Aspergillus niger***. Thesis—[S.l.]: Universidade Federal de São Carlos, 2020.

CARVALHO, Mirella Lucas de. **Estudo cinético da hidrólise enzimática de celulose de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química—São Carlos (SP): Universidade Federal de São Carlos, 28 mar. 2011.

CARVALHO, Paula Squinca De. **Produção de endoglucanases por *Aspergillus niger* utilizando biomassa liquefeita**. São Carlos (SP): UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 22 fev. 2017.

CARVALHO, João Luís Nunes *et al.* Agronomic and environmental implications of

sugarcane straw removal: a major review. **GCB Bioenergy**, v. 9, n. 7, p. 1181–1195, 15 jul. 2017.

CHAMPREDA, Verawat *et al.* **Designing cellulolytic enzyme systems for biorefinery: From nature to application.** **Journal of Bioscience and Bioengineering** Elsevier B.V., , 1 dez. 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar.** Brasília, out. 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/conab/pt-br/atuacao/informacoes-agropecuarias/safras/safra-de-cana-de-acucar/arquivos-boletins/2o-levantamento-safra-2025-26-1/e-book_boletim-de-safras-cana_3o-lev-2025.pdf>. Acesso em: 2 dez. 2025

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Produção de cana-de-açúcar na safra 2023/24 chega a 713,2 milhões de toneladas, a maior da série histórica.** Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/5489-producao-de-cana-de-acucar-na-safra-2023-24-chega-a-713-2-milhoes-de-toneladas-a-maior-da-serie-historica#:~:text=Neste%20cen%C3%A1rio%20a%20produ%C3%A7%C3%A3o%20total,de%20litros%20de%20etanol%20hidratado.>>. Acesso em: 13 jan. 2025.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar.** , abr. 2025.

COSTA, Bruna Ezequielle Bernardes *et al.* Comparison Between Chemical and Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production: a Review. **Revista Virtual de Química**, v. 13, n. 1, p. 242–259, 2021.

CREUTZIG, Felix *et al.* **Bioenergy and climate change mitigation: An assessment.** **GCB Bioenergy** Blackwell Publishing Ltd, , 1 set. 2015.

CROPLIFE BRASIL. **Biocombustíveis, a agricultura como fonte de energia renovável.** Disponível em: <<https://croplifebrasil.org/biocombustiveis-a-agricultura-como-fonte-de-energia-renovavel-2/>>.

CUNHA, Fernanda Marisa da. **Desenvolvimento de processo não-convencional para produção de celulasas por *Aspergillus niger* em biorreator pneumático na presença de bagaço de cana-de-açúcar.** [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos, 2011.

CUNHA, Fernanda Marisa. **Estratégias de melhoria do bioprocessamento de produção de enzimas celulolíticas por *Aspergillus niger* a partir de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração.** [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos, 2015.

DOS SANTOS ROCHA, Martha Suzana Rodrigues *et al.* A kinetic model for hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 176–185, 2017.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Etanol lignocelulósico ou de segunda geração – E2G**. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-628/FS-EPE-DPG-SDB-2021-01-E2G_PT.pdf>. Acesso em: 13 out. 2024.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Perspectivas para o Mercado Brasileiro de Combustíveis no Curto Prazo**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-594/topico-752/Perspectivas%20para%20o%20Mercado%20Brasileiro%20de%20Combust%C3%ADveis%20no%20Curto%20Prazo_2025-10.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2025.

FARINAS, Cristiane S. *et al.* Finding stable cellulase and xylanase: Evaluation of the synergistic effect of pH and temperature. **New Biotechnology**, v. 27, n. 6, p. 810–815, 31 dez. 2010.

FERNANDES, Custan G. *et al.* Enhancing cellulases through synergistic β -glucosidases for intensifying cellulose hydrolysis. **Process Biochemistry**, v. 120, p. 202–212, 1 set. 2022.

FLORENCIO, Camila. Influência dos coquetéis enzimáticos produzidos por *Trichoderma reesei* e *Aspergillus niger* pelo processo de fermentação sequencial na hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 90, p. 53–60, 1 ago. 2016.

FLORENCIO, Camila; BADINO, Alberto C.; FARINAS, Cristiane S. Soybean protein as a cost-effective lignin-blocking additive for the saccharification of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 221, p. 172–180, 1 dez. 2016.

FOLHA DE SÃO PAULO. **USP dá início à primeira produção de hidrogênio a partir de etanol do mundo**. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2024/11/usp-lanca-primeira-planta-de-conversao-de-hidrogenio-a-partir-de-etanol-do-mundo.shtml>>. Acesso em: 2 dez. 2025.

FORBES. **Enquanto a COP30 Discute o Fim dos Combustíveis Fósseis, as Energias Renováveis Estão Prontas**. Disponível em: <<https://forbes.com.br/forbesesg/2025/11/enquanto-a-cop30-discute-o-fim-dos-combustiveis-fosseis-as-energias-renovaveis-estao-prontas/>>. Acesso em: 20 nov.

2025.

FREITAS, Juliana V. *et al.* Sugarcane biorefineries: potential opportunities towards shifting from wastes to products. **Industrial Crops and Products**, v. 172, 15 nov. 2021.

GAIKWAD, Ashwin; CHAKRABORTY, Saikat. Mixing effects on the kinetics of enzymatic hydrolysis of Avicel for batch production of cellulosic ethanol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 11, p. 3988–3999, 20 mar. 2013.

GALBE, M.; ZACCHI, Guido. **A review of the production of ethanol from softwood. Applied Microbiology and Biotechnology**, 2002.

GARROTE, Gil; DOMÍNGUEZ, Herminia; PARAJÓ, Juan Carlos. **Kinetic modelling of corncob autohydrolysis Process Biochemistry**. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/procbio>.

GUSAKOV, A. V; SINITSYN, A. P.; KLYOSOV, A. A. **Kinetics of the enzymatic hydrolysis of cellulose: 1. A mathematical model for a batch reactor process**. [S.l.: S.n.].

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Summary for Policymakers. *In*: CORE WRITING TEAM; H. LEE; J. ROMERO (Orgs.). **Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Geneva, Switzerland: [S.n.]. p. 1–34.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Geneva, Switzerland: [S.n.].

JOHNSON, Kenneth A.; GOODY, Roger S. The original Michaelis constant: Translation of the 1913 Michaelis-Menten Paper. **Biochemistry**, v. 50, n. 39, p. 8264–8269, 4 out. 2011.

KADAM, Kiran L.; RYDHOLM, Eric C.; MCMILLAN, James D. Development and validation of a kinetic model for enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass. **Biotechnology Progress**, v. 20, n. 3, p. 698–705, maio 2004.

KIM, In Jung *et al.* **Synergistic proteins for the enhanced enzymatic hydrolysis of cellulose by cellulase. Applied Microbiology and Biotechnology** Springer Verlag, , 1 out. 2014.

KIM, Youngmi *et al.* Soluble inhibitors/deactivators of cellulase enzymes from lignocellulosic biomass. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 48, n. 4–5, p. 408–415, 7 abr. 2011.

LAMEIRAS, Francisca *et al.* Stoichiometry and kinetics of single and mixed substrate uptake in *Aspergillus niger*. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 41, n. 2, p. 157–170, 1 fev. 2018.

LEAL, Manoel Regis L. V. *et al.* Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: A literature review. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, p. 11–19, jun. 2013.

LI, Jingbo *et al.* Synergism of cellulase, xylanase, and pectinase on hydrolyzing sugarcane bagasse resulting from different pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 155, p. 258–265, 2014.

LISBOA, Izaias P. *et al.* Sugarcane straw removal effects on plant growth and stalk yield. **Industrial Crops and Products**, v. 111, p. 794–806, jan. 2018.

MAFA, Mpho S.; PLETSCHE, Brett I.; MALGAS, Samkelo. Defining the frontiers of synergism between cellulolytic enzymes for improved hydrolysis of lignocellulosic feedstocks. **Catalysts**, v. 11, n. 11, 1 nov. 2021.

MAGA, Daniel *et al.* Comparative life cycle assessment of first- and second-generation ethanol from sugarcane in Brazil. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 24, n. 2, p. 266–280, 11 fev. 2019.

MICHELIN, Michele *et al.* Inhibition of enzyme hydrolysis of cellulose by phenols from hydrothermally pretreated sugarcane straw. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 166, 1 maio 2023.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Programa Nacional do Álcool completa 49 anos com impactos positivos na economia e no meio ambiente**. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/programa-nacional-do-alcool-completa-49-anos-com-impactos-positivos-na-economia-e-no-meio-ambiente#:~:text=Criado%20em%201975%20como%20resposta,desenvolvimento%20econ%C3%B4mico%20do%20Brasil%20nas>>. Acesso em: 13 jan. 2025.

MINUANO, Carlos. **Combustíveis: da madeira ao biocombustível**. Disponível em: <<https://aventurasnahistoria.com.br/noticias/acervo/combustiveis-madeira-ao-biocombustivel-435651.phtml>>.

MOREIRA NETO, João *et al.* A Novel Kinetic Modeling of Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Pretreated by Hydrothermal and Organosolv Processes. **Molecules**, v. 28, n. 14, 1 jul. 2023.

MOSIER, Nathan *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673–686, 2005.

NEGRÃO, Djanira R. *et al.* Inorganics in sugarcane bagasse and straw and their impacts for bioenergy and biorefining: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, p. 111268, 1 set. 2021.

NOVA CANA. Pesquisadores da USP de São Carlos criam plástico a partir do bagaço da cana-de-açúcar. 6 out. 2020.

NOVA CANA. **Cana-de-Açúcar — Tudo sobre esta versátil planta**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/noticias/cana-de-acucar>>. Acesso em: 25 nov. 2025.

NUNES, José Luis da Silva. **Características da cana-de-açúcar**. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/culturas/cana-de-acucar/informacoes-da-cultura/informacoes-gerais/caracteristicas-da-cana-de-acucar_438269.html>. Acesso em: 1 dez. 2025.

OGEDA, Thais Lucy; PETRI, Denise F. S. **Hidrólise enzimática de biomassa** *Quim. Nova*. [S.l.: S.n.].

OKOLIE, Jude A. *et al.* **Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. Waste and Biomass Valorization** Springer Science and Business Media B.V., , 1 maio 2021.

OVEREND; R. P.; CHORNET, E. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 321, n. 1561, p. 523–536, 30 abr. 1987.

PACHECO, Thályta Fraga. **Produção de Etanol: Primeira ou Segunda Geração?** Brasília: [S.n.].

PEREIRA, Carlos Augusto Arentz. A ascensão do combustível fóssil: aspectos tecnológicos, sociais, econômicos e ambientais da substituição da lenha pelo carvão mineral. **Revista Internacional de Ciências**, v. 9, n. 2, p. 127–132, 29 ago. 2019.

PEREIRA, Sandra Cerqueira *et al.* 2G ethanol from the whole sugarcane lignocellulosic biomass. **Biotechnology for Biofuels**, v. 8, n. 1, 2015.

PESSATTE, Ana Camila. **Efeitos do manejo da palha no rendimento da soqueira e na qualidade da cana-de-açúcar**. Dissertação (mestrado)—Lavras: Universidade Federal de Lavras, 23 jan. 2009.

PETROBRAS. **Tudo sobre Transição Energética: o que é, qual a importância.** Disponível em: <<https://nossaenergia.petrobras.com.br/w/transicao-energetica/tudo-sobre-transicao-energetica-o-que-e-qual-a-importancia-principais-beneficios-e-mais>>. Acesso em: 17 jan. 2025.

PETTERSSON, Pär O.; EKLUND, Robert; ZACCHI, Guido. Modeling Simultaneous Saccharification and Fermentation of Softwood. v. 98, 2002.

PHILIPPIDIS, George P.; SMITH, Tammy K.; WYMAN, Charles E. Study of the enzymatic hydrolysis of cellulose for production of fuel ethanol by the simultaneous saccharification and fermentation process. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 41, n. 9, p. 846–853, 1993.

PORTAL MAIS AGRO. **Conheça as principais culturas agrícolas do Brasil: panorama atual e tendências.** Disponível em: <[PRASAD, Shiv *et al.* Review on biofuel production: Sustainable development scenario, environment, and climate change perspectives – A sustainable approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 2, p. 111996, 1 abr. 2024.](https://maisagro.syngenta.com.br/tudo-sobre-agro/principais-culturas-agricolas-brasil/#:~:text=Al%C3%A9m%20das%20culturas%20de%20soja,concentrada%20no%20Sul%20do%20pa%C3%ADs.>. Acesso em: 2 dez. 2025.</p></div><div data-bbox=)

PRATTO, Bruna. **Hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar: estudo cinético e modelagem matemática semi-mecanística.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)—São Carlos (SP): Universidade Federal de São Carlos, 6 mar. 2015.

PRATTO, Bruna *et al.* Enzymatic Hydrolysis of Pretreated Sugarcane Straw: Kinetic Study and Semi-Mechanistic Modeling. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 178, n. 7, p. 1430–1444, 1 abr. 2016.

RAMALHO, H. F. ;; SUAREZ, P. A. Z. **A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino The Chemistry of Oils and Fats and their Extraction and Refining Processes** Rev. Virtual Quim. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>.

ROBAK, Katarzyna; BALCEREK, Maria. Review of Second-Generation Bioethanol Production from Residual Biomass. **Food Technology and Biotechnology**, v. 56, n. 2, p. 174–187, 2018.

RODRIGUES, Valerie J.; ODANETH, Annamma A. Industrial application of cellulases. *In: Current Status and Future Scope of Microbial Cellulases.* [S.l.]: Elsevier, 2021. p. 189–209.

RUIZ, Héctor A. *et al.* **Severity factor kinetic model as a strategic parameter of hydrothermal processing (steam explosion and liquid hot water) for biomass fractionation under biorefinery concept.** *Bioresource Technology* Elsevier Ltd, , 1 dez. 2021.

SAAD, M. B. W. *et al.* Preliminary studies on fungal treatment of sugarcane straw for organosolv pulping. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 43, n. 2, p. 220–225, 5 ago. 2008.

SAEMAN, Jerome F. Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 37, n. 1, p. 43–52, 1 jan. 1945.

SANTUCCI, Beatriz S. *et al.* Autohydrolysis of Hemicelluloses from Sugarcane Bagasse During Hydrothermal Pretreatment: a Kinetic Assessment. *Bioenergy Research*, v. 8, n. 4, p. 1778–1787, 1 dez. 2015.

SCHNEIDER, Willian Daniel Hahn *et al.* Exploring strategies for the use of glycerol in the production of cellulases and xylanases, and the use of these enzymes in the hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Industrial Crops and Products*, v. 122, p. 114–118, out. 2018.

SERRA, Luana Assis *et al.* Screening method for Enzyme-based liquefaction of corn stover pellets at high solids. *Bioresource Technology*, v. 363, 1 nov. 2022.

SINGHANIA, Reeta Rani *et al.* **Advancement and comparative profiles in the production technologies using solid-state and submerged fermentation for microbial cellulases.** *Enzyme and Microbial Technology*, jun. 2010.

SKOVGAARD, Pernille Anastasia *et al.* The role of endoglucanase and endoxylanase in liquefaction of hydrothermally pretreated wheat straw. *Biotechnology Progress*, v. 30, n. 4, p. 923–931, 2014.

SOUZA, Renata Beraldo Alencar de. **Estudo do pré-tratamento hidrotérmico e hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar.** Tese de Doutorado em Engenharia Química—São Carlos (SP): Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, 8 abr. 2016.

SU, Ting *et al.* Lignocellulosic biomass for bioethanol: Recent advances, technology trends, and barriers to industrial development. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 24, p. 56–60, 1 ago. 2020.

SYDNEY, Eduardo Bittencourt *et al.* Current developments and challenges of green

technologies for the valorization of liquid, solid, and gaseous wastes from sugarcane ethanol production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, 15 fev. 2021.

TORRES, Luisa. **Cana-de-açúcar: saiba tudo sobre essa planta**. Disponível em: <<https://blog.syngentadigital.ag/cana-de-acucar/>>.

TSAI, Chien Tai *et al.* A dynamic model for cellulosic biomass hydrolysis: A comprehensive analysis and validation of hydrolysis and product inhibition mechanisms. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 172, n. 6, p. 2815–2837, 2014.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR E BIOENERGIA (UNICA). **RenovaBio gera benefícios para a saúde pública e ambiental**. Disponível em: <<https://unica.com.br/noticias/renovabio-gera-beneficios-para-a-saude-publica-e-ambiental/>>.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR E BIOENERGIA (UNICA); OBSERVATÓRIO DE CANA E BIOENERGIA (UNICADATA). **Acompanhamento quinzenal da safra na região Centro-Sul**. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://unicadata.com.br/listagem.php?idMn=63>>. Acesso em: 26 nov. 2025.

UTEKAR, Pooja G.; KININGE, Madhuri M.; GOGATE, Parag R. Intensification of delignification and enzymatic hydrolysis of orange peel waste using ultrasound for enhanced fermentable sugar production. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 168, p. 108556, 1 nov. 2021.

VALLEJOS, María Evangelina *et al.* Kinetic study of the extraction of hemicellulosic carbohydrates from sugarcane bagasse by hot water treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 1–6, 1 maio 2015.

VAN DYK, J. S.; PLETSCHKE, B. I. A review of lignocellulose bioconversion using enzymatic hydrolysis and synergistic cooperation between enzymes-Factors affecting enzymes, conversion and synergy. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 6, p. 1458–1480, nov. 2012.

XIMENES, Eduardo *et al.* Inhibition of cellulases by phenols. **Enzyme and Microbial Technology**, 2010.

XIMENES, Eduardo *et al.* Deactivation of cellulases by phenols. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 48, n. 1, p. 54–60, 5 jan. 2011.