

OBTENÇÃO DE PLACAS DE CELULOSE EXTRAÍDAS A PARTIR DO CAPIM ELEFANTE

Edison Rogério Marques de Oliveira¹
Karina Gonçalves Benatti¹
Prof. Dra. Mércia Barbosa Cavalcante Fernandes²
Universidade São Francisco
edisonmarkes@gmail.com
karina.gbenatti@hotmail.com

¹Aluno do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco;
Campus Campinas-Swift

²Professora Orientadora Dra. Mércia B. C. Fernandes, Curso de Engenharia Química,
Universidade São Francisco; Campus Campinas-Swift.

Resumo. O estudo de obtenção de celulose a partir do capim elefante busca uma alternativa para substituição do uso de eucalipto como matéria-prima para as indústrias de papel e celulose. Essas árvores levam de 6 a 7 anos para atingir a idade de corte, enquanto o capim elefante possui ciclos de 110 dias. O setor de papel e celulose brasileiro é destaque mundial como o quarto maior produtor de celulose e o nono maior produtor de papel, o que torna o Brasil um ótimo cenário para aplicação deste estudo. Analisando parâmetros de quantificação e rendimento, o experimento foi executado através de uma sequência de processos físico-químicos e operações unitárias estudadas durante a graduação de Engenharia Química. Inicialmente, efetuou-se a fragmentação do material, seguida com pré-tratamentos químicos: hidrotérmico, ácido e alcalino, responsáveis pela quebra da ligação e remoção parcial da lignina e hemicelulose presentes no capim. Através do branqueamento, houve a remoção da lignina residual. O teor de celulose foi quantificado por determinação de cinzas e os resultados da otimização do processo foram satisfatórios, alcançando teores em massa bruta com até 80,16% de pureza e chegando a 40,96% de rendimento líquido revertidos em massa. Neste estudo, avaliaram-se ainda os efeitos de diferentes aplicações de pré-tratamentos nas propriedades do capim, buscando-se determinar um agente branqueador eficaz para o material analisado. Através dos estudos conduzidos, foi possível definir um método com satisfatória obtenção de teor de celulose e ótimo rendimento em massa quando comparado com o cenário industrial do setor de papel e celulose.

Palavras-chave: Celulose; Capim elefante; Lignina; Pré-tratamento; Branqueamento.

Abstract. The study to obtain cellulose of the elephantgrass aims at an alternative to replace the use of eucalyptus as raw material for the industries of paper and cellulose. These trees take from 6 to 7 years to reach the age of cut, while elephantgrass has cycles of 110 days. The Brazilian paper and cellulose sector is global prominence as the fourth largest producer of cellulose and the ninth largest producer of paper, making Brazil a great scenario for the application of this study. Analyzing the parameters of quantification and yield, the experiment was performed through a sequence of physical-chemical processes and unit operations studied during the graduation in Chemical Engineering. Initially, the material was fragmented, followed by chemical pre-treatments: hydrothermal, acid and alkaline, responsible for the breaking of the binding and partial removal of the lignin and hemicellulose present in the grass. Through bleaching, the residual lignin was removed. The cellulose content was quantified by the determination of the ash and the results of the process

optimization were satisfactory, reaching contents of crude mass with up to 80.16% purity and obtaining 40.96% of liquid yield reversed in mass. In this study, it was also evaluated the effects of different applications of pre-treatments on grass properties, seeking to establish an effective bleaching agent for the material analyzed. Through the studies conducted, it was possible to establish a methodology with satisfactory cellulose content and great mass yield when compared to the industrial scenario of paper and cellulose.

Keywords: Cellulose; Elephantgrass; Lignin; Pretreatment; Bleaching.

Introdução

A extração da celulose para fabricação de papel é um tema amplo e tem diversas aplicações e uso no mundo. No Brasil e mundialmente falando, essa extração é feita de maneira tradicional, ou seja, é produzido a partir da madeira de eucalipto ou, em alguns casos, madeira de pinus. A diferença que existe na produção de papel é relacionada ao tratamento químico dado à celulose, este pode variar em algumas etapas do processo determinando à qualidade da celulose extraída e dos subtipos específicos.

O setor de papel e celulose brasileiro é destaque na área florestal no âmbito mundial como o quarto maior produtor de celulose, com 17,4 milhões de toneladas em 2015, sendo o nono maior produtor de papel - posição muito semelhante ao dos maiores consumidores de papel, com 10,4 milhões de toneladas produzidas neste mesmo ano base, além de ser o 13º maior mercado de consumidores per capita de papel (MENDES, 2016).

No Brasil, a produção de celulose e papel utiliza essencialmente espécies de eucalipto, que levam de seis a sete anos para atingir a idade de corte. Esse tempo de corte é considerado curto em relação aos outros países, que produzem outros tipos de árvores e não possuem solo e clima favorável como no Brasil. Também são usadas algumas espécies de árvores do tipo pinus, nas regiões do Sul. Para produzir uma tonelada de papel são consumidas cerca de 20 árvores de eucalipto (PILÓ-VELOSO, 1993).

Do ponto de vista químico, o papel é composto por uma cadeia de fibras de celulose, essas fibras caracterizam resistência ao papel, quanto mais juntas e entrelaçadas, mais resistente ele é. A celulose possui milhares de monômeros de glicose unidos pelas ligações de hidrogênio, além disso, a união dessas células também é composta por uma substância conhecida como lignina, que tem a funcionalidade de grudar, colar, como um cimento, dando-lhe rigidez e resistência (PILÓ-VELOSO, 1993).

Após a madeira ser cortada, limpa e descascada, é feito o processo de polpação, que é o processo de separação das fibras, melhorando a qualidade do papel. A polpação pode ser dividida em dois tipos: Tipo 1 - feita por processo químico, onde é removida a maior parte da lignina, e outros componentes, nesse processo há por volta de 50% de redução da massa inicial; Tipo 2 – A madeira é desfibrada mecanicamente com mínima remoção dos seus componentes, esse processo leva a um aproveitamento quase total da massa de madeira (PILÓ-VELOSO, 1993).

O processo químico de polpação mais utilizado no Brasil é o processo kraft. Na polpação kraft, os cavacos de madeira são submetidos à reação com uma solução contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), o “licor branco”. Isso ocorre dentro de um equipamento chamado de digestor, mantido a altas pressões e temperaturas. Nessa etapa ocorre a fragmentação da lignina em substâncias facilmente solúveis, que são retiradas por processo de lavagem. A pasta obtida é a polpa, de coloração escura, chamada polpa bruta ou polpa marrom. O processo seguinte é o branqueamento da polpa, que é feito em várias etapas, usando, por exemplo: dicloro (Cl₂), dióxido de cloro (ClO₂), hipoclorito de sódio (NaClO), oxigênio (O₂) e ozônio (O₃), dentre outros. Entre um estágio de branqueamento e outro,

a polpa é lavada com grande quantidade de água, para que as substâncias responsáveis pela coloração possam ser removidas (MENEGOL, 2012).

Por possuir um curto ciclo de plantio e alto teor de celulose, o capim elefante é uma espécie com alto potencial para ser utilizado como fonte alternativa em diversas áreas, sendo uma delas a produção de papel.

A agricultura no Brasil tem passado por muitas mudanças devido às constantes discussões ligadas a questões ecológicas, econômicas e sociais. Muitas indústrias têm usado materiais lignocelulósicos, assim, podendo utilizar diversos resíduos agrícolas ou excedentes de atividades agrícolas, em que, por meio de tratamentos químicos, termoquímicos ou rotas bioquímicas, obtém-se o produto-alvo, aperfeiçoando o processo de eficiência e reduzindo impactos ambientais, como a poluição do ar atmosférico pela eliminação de CO₂ por veículos automotores (SIQUEIRA, 2016).

O biopolímero que mais está presente na parede celular das células vegetais é a celulose. Mas para se obter essa substância demanda vários processos, a citar: pré-tratamento da biomassa, que pode incluir quebra da parede celular (para um melhor aproveitamento da celulose disponível), isolamento dos açúcares e lignina (SIQUEIRA, 2016).

Capim-elefante: propriedades e potencial como fonte alternativa para obtenção de celulose

Conforme evidenciado por Toscan (2013) “estudos com diversas gramíneas perenes usadas como culturas energéticas vêm sendo realizados em diversos países, sendo que tais plantas diferem quanto ao potencial produtivo, propriedades físico-químicas da biomassa, demandas ambientais e as necessidades de manejo. No Brasil, o capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) tem sido alvo deste tipo de estudo e, desde escalas laboratoriais até em escala piloto, têm-se constatado as potencialidades se sua biomassa. Estas plantas são culturas perenes consideradas adequadas como matéria-prima por causa de seus altos rendimentos, baixo custo, por serem cultivadas em terras inférteis, e causarem menores impactos ambientais. As gramíneas são apontadas como culturas energéticas em potencial por causa da alta produtividade por hectare, abundância, disponibilidade e a possibilidade de utilização de toda a planta.

Entre as biomassas lignocelulósicas, o capim-elefante se destaca pelo seu elevado potencial produtivo e características como resistência considerável à seca e ao frio. Podendo ser descrito com uma gramínea perene, de hábito de crescimento cespitoso, atingindo de 3 a 5 m de altura, com colmos eretos. Desenvolve-se bem em temperaturas entre 18 e 30 °C e vivendo em áreas com precipitação de 800 a 4000 mm, entretanto, o melhor desenvolvimento se dá em altitudes de até 1500 m e com temperaturas de 24 °C (MORAIS, 2008).

Sua estrutura morfológica é semelhante à do bagaço de cana-de-açúcar, apresentando em sua composição 65 % de fibras e 35 % de material não fibroso. Sendo o capim-elefante uma espécie de alta eficiência fotossintética (metabolismo C₄), ou seja, com maior eficiência no aproveitamento da luz e altamente eficiente na fixação de CO₂ atmosférico, tem-se como resultado uma maior capacidade de produção de matéria seca (QUESADA, 2005).

Outros fatores favoráveis ao cultivo de gramíneas perenes, como o capim-elefante, são que a necessidade de preparo de solo está limitada ao ano em que essas culturas são plantadas e propiciam menor risco de erosão do solo. E finalmente, uma vez que essas plantas possuem poucas pragas naturais, elas podem ser produzidas com pouca ou nenhuma utilização de pesticidas (XIE et al., 2011).

Pré-Tratamento

O pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos é essencial para a bioconversão, pois esses materiais apresentam diversas barreiras físicas e químicas que inibem consideravelmente os processos de extração (SILVA, 2012).

O pré-tratamento consiste numa das etapas mais relevantes em termos de custos diretos, influenciando consideravelmente também os custos das etapas que precedem e sucedem o processo, bem como os custos de matéria-prima e de capital. Deste modo, o pré-tratamento deve ser bastante eficiente em termos de rendimento, seletividade, funcionalidade, simplicidade operacional, segurança e atributos ambientais, ter um reduzido consumo de insumos químicos, energia e utilidades, evitar a formação de subprodutos, requerer baixo investimento e custo operacional (SANTOS et al., 2012).

Durante as últimas décadas, várias abordagens têm sido utilizadas para o desenvolvimento de pré-tratamentos de baixo custo para a liberação dos açúcares da celulose e hemicelulose. Estudos de diferentes pré-tratamentos publicados na literatura são descritos em termos dos mecanismos envolvidos, vantagens e desvantagens (Tabela 1).

Tabela 1. Vantagens e desvantagens de diferentes pré-tratamentos em biomassa lignocelulósica

Pré-Tratamento	Classificação	Vantagens	Desvantagens	Fonte
Biológico	Biológico	Baixo consumo de energia; Efetiva deslignificação;	Perda de celulose, baixa velocidade de hidrólise	[2]
Mecânico (moinho)	Físico	Redução de cristalinidade da celulose;	Alto custo de energia	[1]
Hidrotérmico (água)	Físico-Químico	Remoção da hemicelulose; Aumento da área superficial;	Menor remoção de lignina	[3]
Explosão a Vapor	Físico-Químico	Aumento da área superficial; Degradação da hemicelulose; Alteração da estrutura da lignina; Custo-benefício;	Perda de parte da xilose, rompimento incompleto da matriz carboidrato-lignina, geração de compostos tóxicos (inibidores)	[2]
AFEX (ammonia fiber expansion)	Físico-Químico	Aumento da área superficial; remoção parcial de lignina e hemicelulose; Não produz compostos inibidores;	Recuperação da amônia, não é efetivo para biomassas com alta concentração de lignina	[1]
Ácido Diluído	Químico	Hidrolise da hemicelulose a xilose e outros açúcares; Alteração da estrutura da lignina;	Difícil recuperação do ácido, corrosivo, alto custo, formação de substâncias tóxicas (inibidores)	[2]
Alcalino	Químico	Remoção da hemicelulose e lignina; Aumento da área superficial;	Longos tempos de residência, não se pode recuperar os sais	[2]
Ozonólise	Químico	Redução do teor de lignina; Não produz substâncias tóxicas;	Alto custo, necessidade de grande quantidade de ozônio	[1]
Organosolv	Químico	Hidrolise da hemicelulose a xilose; Efetiva deslignificação;	Alto custo, necessidade de recuperação do solvente	[1]

Fontes: ^[1] MOSIER et al., 2005; ^[2] BALAT, 2011.; ^[3] SANTOS et al., 2012

Em geral, os pré-tratamentos podem ser divididos em processos biológicos, físicos, físico-químicos, químicos ou ainda uma combinação desses processos.

Pré-tratamento Físico

Entre os pré-tratamentos físicos pode-se citar a moagem, a variação de temperatura (altas temperaturas, congelamento, descongelamento), variação de pressão, extrusão, secagem e a irradiação (raios gama, feixe de elétrons, micro-ondas, etc.) sendo que para cada um deve-se avaliar sua real efetividade. Os pré-tratamentos físicos aumentam a área superficial específica e diminuem tanto o grau de polimerização quanto a cristalinidade da celulose. Porém estes pré-tratamentos exigem, normalmente, grande quantidade de energia, são de elevado custo e empregam meios puramente mecânicos para reduzir o tamanho das partículas da matéria-prima, aumentando assim sua área superficial (AGBOR et al., 2011).

Pré-Tratamento Hidrotérmico

De acordo com o estudo realizado por Toscan (2013), “o método hidrotérmico utiliza como princípio o uso de água, no estado líquido ou gasoso ou ambos, em temperaturas e pressões elevadas. Nessas condições a água tem suas propriedades químicas modificadas: a) o pKa da água é afetado pela temperatura de modo que o pH da água pura a 200 °C é cerca de 5,0; b) a água tem uma constante dielétrica anormalmente elevada que permite que as substâncias iônicas dissociem. Com essas alterações, a água é capaz de penetrar na estrutura celular da biomassa, hidratar a celulose e clivar as ligações éter e éster favorecendo a hidrólise da hemicelulose e sua remoção.”

A água remove a hemicelulose do material lignocelulósico através de uma combinação de dissolução e auto-hidrólise em temperaturas variando de 120 °C a 200 °C, sendo que essa remoção de hemicelulose pode chegar a ser de 100 %. Em meio aquoso, a lignina sofre tanto degradação quanto repolimerização, sendo a fração de lignina solubilizada dependente das condições operacionais e da matéria-prima. Esta solubilização envolve tanto a quebra da ligação lignina-carboidrato quanto à reação de despolimerização. Ainda, com o aumento do tempo e da temperatura de reação, o grau de polimerização da celulose pode diminuir, podendo-se ter uma perda de até 22 % do total de celulose presente (SILVA, 2012).

Toscan (2010) realizou testes em duas condições de tempo e temperatura de pré-tratamento hidrotérmicos no capim-elefante, sendo estas 5 e 30 minutos e 120 e 220 °C, respectivamente. Verificou-se que os resultados mais promissores foram obtidos na temperatura máxima e no menor período de tempo.

Pré-tratamento Químico

Os pré-tratamentos químicos tem se baseado em métodos que têm sido amplamente utilizados na indústria do papel para a deslignificação de materiais lignocelulósicos para produzir produtos de papel de alta qualidade. Os pré-tratamentos químicos utilizando ácidos, peróxidos, solventes orgânicos, líquidos iônicos, etc., atuam no material lignocelulósico possibilitando o aumento do tamanho dos poros, solubilizando a lignina, a hemicelulose e a celulose, e aumentando a área superficial. A base e o ácido mais utilizados em pré-tratamentos são hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄), respectivamente (MOSIER et al., 2005).

O objetivo principal dos pré-tratamentos ácidos é solubilizar a hemicelulose, tornando a celulose mais acessível e resultando, conseqüentemente, em valores mais elevados de rendimentos. Em meio ácido, as principais reações são hidrólises dos polissacarídeos, que

resultam na despolimerização das cadeias, tanto da hemicelulose, quanto da celulose, resultando na liberação de oligômeros e monômeros. Apesar de não ser uma catálise seletiva, a hidrólise ácida da hemicelulose ocorre em taxas mais elevadas que a da celulose, devido principalmente, à cristalinidade desta (CANILHA et al., 2011).

Essa peculiaridade cinética permite a utilização da catálise ácida como pré-tratamento para solubilizar a hemicelulose, mantendo a maior parte da celulose na fração sólida. No entanto, uma desvantagem dos pré-tratamentos ácidos, em comparação com os pré-tratamentos em meio alcalino, é que a temperatura de reação é geralmente mais elevada, onerando custos mais elevados ao processo (GALB; ZACCHI, 2012).

O meio ácido também resulta em modificações na lignina, mas, diferentemente do que ocorre em condições alcalinas, a presença do ácido favorece as reações de condensação. Por esse motivo, durante o pré-tratamento, a massa molar da lignina pode aumentar, dificultando a sua solubilização. Como consequência, os materiais pré-tratados em condições ácidas geralmente têm elevado teor de lignina (TOQUERO; BOLADO, 2014).

O pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído tem sido amplamente utilizado, principalmente no processamento de gramíneas, com relativo sucesso (CANILHA et al., 2011).

O presente trabalho visa uma alternativa de matéria-prima para extração de celulose a partir do capim-elefante (*Pennisetum purpureum cv. Guaçu*), avaliando e comparando os resultados obtidos entre os métodos de extração por pré-tratamento hidrotérmico e ácido diluído, considerando também a combinação destes processos, subsequente da formação de placas de celulose, avaliando se o uso da metodologia empregada pode ser adequado à produção no setor industrial.

Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de Engenharia Química da Universidade São Francisco, no campus Swift, na cidade de Campinas, SP. Utilizado como material de estudo o capim-elefante *Pennisetum purpureum cv. Guaçu*, cultivar desenvolvido e fornecido pelo Instituto de Zootecnia de São Paulo (IZ), em idade de maturação de 110 dias de rebrota e 20 dias após corte de uniformização, com altura média de 2,5 metros.

O experimento geral foi dividido em etapas, sendo descritas através do diagrama indicado pela Figura 1:

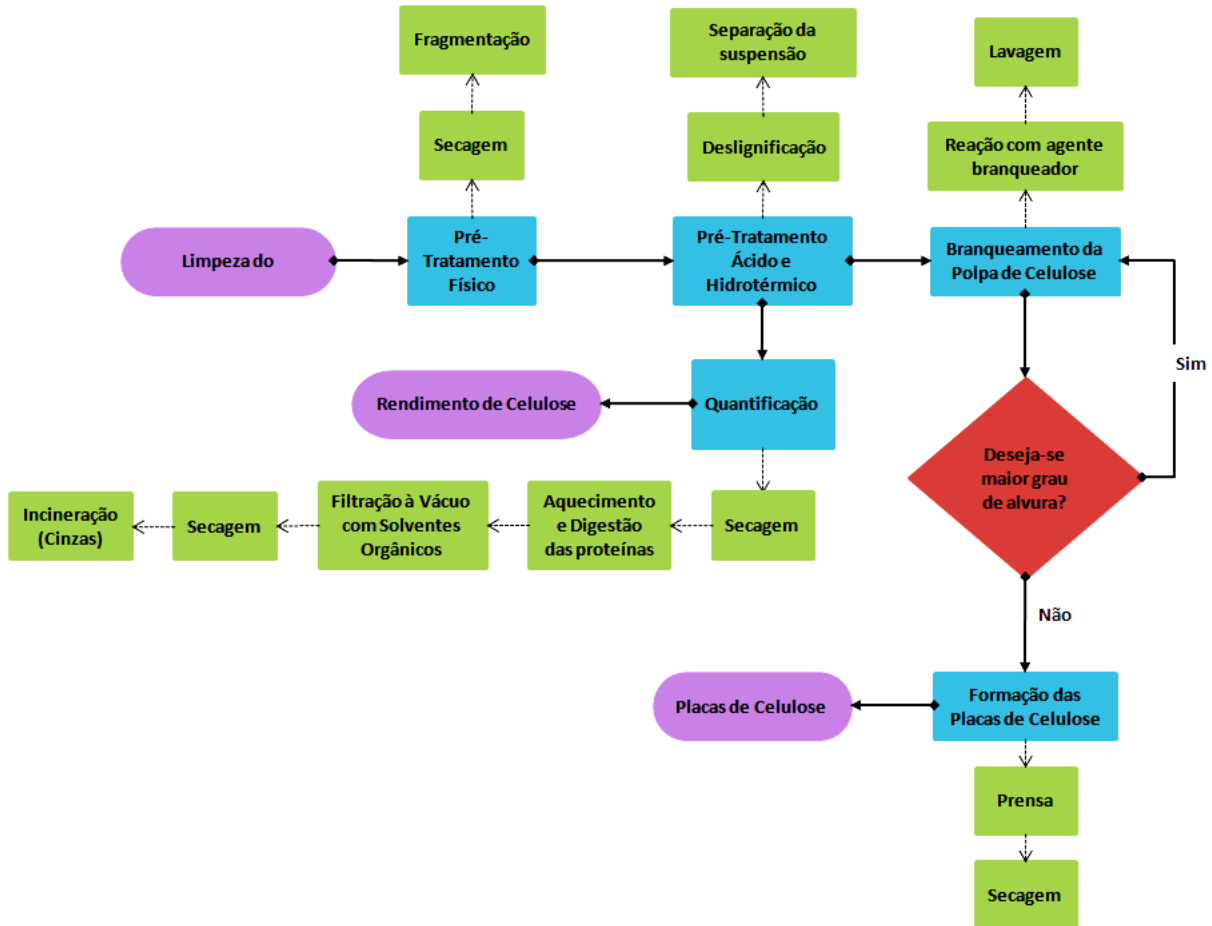


Figura 1. Diagrama geral do processo executado no experimento. Fonte: elaborado pelo autor.

Limpeza do material

Com a finalidade de facilitar as etapas seguintes – evitando que as sujidades do capim sigam para o processo – o material foi lavado com água corrente em temperatura ambiente.

Secagem

A etapa de secagem possuiu como principal finalidade facilitar a fragmentação, onde foi realizada a desidratação do capim-elefante em estufa de secagem a 55°C por 72 horas.

Fragmentação

Através dos mecanismos de fragmentação por compressão e cisalhamento, reduziu-se o capim a tamanhos que facilitem a digestão ou cozimento durante o pré-tratamento. Neste processo foi utilizado um moinho de facas conforme o esquema indicado pela Figura 2.

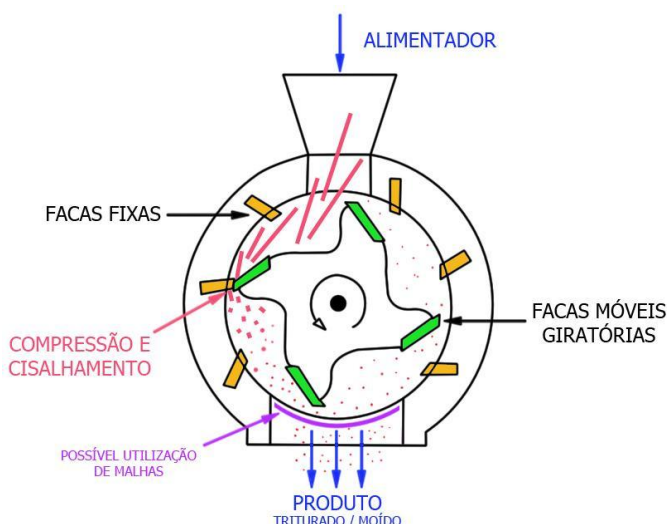


Figura 2 – Esquema de operações unitárias envolvidas na fragmentação por moinho de facas.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pré-tratamento hidrotérmico

O pré-tratamento hidrotérmico foi processado em autoclave, respeitando as limitações do equipamento disponível e que, segundo a literatura (TOSCAN, 2010), seriam suficientes para aplicação do processo. Utilizou-se a temperatura mínima recomendada pelos estudos de referência (120°C), variando-se apenas o tempo de exposição do material entre 5 e 30 minutos, tendo como veículo a água deionizada.

Pré-tratamento com ácido diluído

Realizou-se o pré-tratamento do material através de utilização da solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 10% exposto às mesmas condições de temperatura e tempos do pré-tratamento hidrotérmico (5 e 30 minutos de autoclavagem à 120°C).

Deslignificação alcalina

Durante o processo de deslignificação alcalina, utilizou-se o Hidróxido de Sódio (NaOH) para neutralizar o pH das suspensões formadas até a faixa de 8 à 10, mantendo a amostra aquecida a 70°C por 1 hora em banho térmico.

Separação da suspensão

A suspensão formada foi submetida à remoção da fase líquida (residual dos pré-tratamentos e deslignificação alcalina) e partes não trituradas durante a fragmentação, onde utilizou-se as técnicas de peneiramento com peneira de 20 Mesh, sedimentação por 1 hora, sifonação com auxílio de pipeta e centrifugação a 3500 RPM por 10 minutos.

Branqueamento

Segundo Castro (2009), o processo de branqueamento “é a purificação da celulose, pois dependendo do grau de cozimento efetuado a pasta pode conter até 5% de lignina. O teor de lignina presente é responsável pela tonalidade da polpa, que pode variar do marrom ao cinza.

A remoção da lignina é necessária não só para se obter uma celulose pura, mas também para dar um aspecto de alvura elevado, característica fundamental para proporcionar alta qualidade ao produto final.”

Foram utilizados dois tipos de agentes branqueadores: peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 20% em conjunto com hidróxido de sódio (NaOH) 1N em proporção 1:10 e hipoclorito de sódio P.A. (NaClO 10~12%), ambos em proporção 1:10 de celulose bruta e agente branqueador, seguido de aquecimento à 80°C por 10 minutos com agitação a cada 2 minutos e lavagem com água destilada em abundância entre as repetições. Este procedimento foi repetido por 3 vezes em cada um dos agentes branqueadores para remoção eficiente da lignina, mantendo o pH final da pasta celulósica entre 8 e 10.

Formação de placa de celulose

A polpa/pasta celulósica formada antes e após o processo de branqueamento foi levada a uma forma e prensada para se moldar a uma fina espessura. Após prensagem, a forma com a pasta celulósica ainda úmida, foi levada à estufa a temperatura de 40°C para retirada da umidade e formação da placa de celulose bruta ou branqueada (também consideradas como papel sem tratamento final – sem aditivos).

Quantificação

O teor de celulose foi determinado seguindo a metodologia utilizada pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) que, segundo Rodrigues (2010), “o método baseia-se na dissolução de todos os componentes da amostra, com exceção da celulose e dos minerais, por meio de reagente ácido específico.”

NOTA: A literatura cita a utilização do solvente Benzeno para quantificação da celulose, porém por questões de segurança da Universidade ele foi substituído por um solvente menos tóxico: o Tolueno que, nesta aplicação, empregaria a mesma função devido à similaridade de suas propriedades.

O procedimento foi executado seguindo os passos descritos de “A” a “J”, seguido do cálculo de rendimento e quantificação da celulose extraída.

- A) Pesou-se aproximadamente 1 g da amostra pré-seca, em tubo de ensaio;
- B) Adicionou-se 16,5 ml do reagente ácido (ácido acético glacial, água destilada e ácido nítrico em proporção 8:2:1) ao tubo de ensaio com a amostra. Tampou-se o tubo com as bolas/cristais de vidro já adicionadas e levou-se ao banho-maria, em ebulição, durante trinta minutos. Esta fase é chamada de digestão das proteínas e carboidratos (ácidos digestíveis);
- C) Após a digestão, os tubos foram retirados do banho-maria e adicionou-se 20 ml de etanol (álcool etílico), deixando-se esfriar;
- D) Separou-se a parte líquida da sólida, por filtração em cadinho, preparando-as para a análise de fibra, na bomba a vácuo;
- E) O material foi transferido, quantitativamente, para o cadinho, com auxílio de uma pisseta contendo álcool;
- F) Após a filtração, foi realizada a lavagem do material com 20 ml de etanol quente;
- G) A seguir, adicionou-se na filtração 20 ml de tolueno quente e, finalmente, adicionou-se 20 ml de éter sulfúrico;

- H) Secou-se o cadinho, em estufa a 105°C, durante 4 horas;
- I) Resfriou-se em dessecador e realizou-se a pesagem (cadinho + celulose + minerais);
- J) Incinerou-se em forno mufla a 550°C, obtendo-se o peso de celulose.

O teor de Celulose foi calculado utilizando-se a equação (I):

$$\text{Teor de Celulose (\%)} = \left(\frac{M_i - M_p - M_f}{M_a} \right) \times 100 \quad (I)$$

Onde:

M_a : Massa da amostra (g)

M_p : Massa do papel filtro (g)

M_i : Massa do cadinho + amostra após secagem (g)

M_f : Massa do cadinho + cinzas (g)

Foram avaliados todos os dados experimentais em termos de concentração de celulose/rendimento, identificando, por fim, qual melhor aplicação e especificação para o maior rendimento.

Resultados e Discussão

Planejamento experimental

Considerando os resultados obtidos em cada teste, compreendendo as etapas descritas em metodologia, elaborou-se um planejamento experimental, a fim de avaliar os resultados das variações de métodos e etapas utilizadas, conforme indicado pela Tabela 2.

O critério utilizado em cada teste realizado foi baseado em selecionar ensaios com maior teor de celulose para dar continuidade a novos testes, eliminando os ensaios com teores menores, obtidos através da quantificação.

Tabela 2. Planejamento experimental do Teste 1

Teste	Amostra (ID)	Tempo de autoclavagem (5 minutos)	Tempo de autoclavagem (30 minutos)	Pré-tratamento hidrotérmico	Deslignificação Alcalina	Pré-tratamento com ácido diluído
1	A1	●	○	●	○	○
	A2	●	○	●	●	○
	A3	○	●	●	○	○
	A4	○	●	●	●	○

● Condição contemplada ○ Condição não contemplada

Fonte: Elaborado pelo autor.

O material utilizado (capim-elefante *Pennisetum purpureum* cv. *Guaçu*) possui, em sua idade de corte de 110 dias, tamanho médio de caule de 2,5 metros, aspecto muito parecido com a cana de açúcar e, devido a este fator, foi cortado com auxílio de um facão de 20 polegadas em pequenas partes para facilitar o processo de limpeza e fragmentação.

Em todo o estudo, utilizou-se para fragmentar o material o equipamento moinho de facas, desenvolvido pelo fabricante Marconi, modelo MA 680. Para o pré-tratamento, utilizou-se o equipamento autoclave modelo Vertical CS do fabricante Primatec Autoclaves, ambos disponibilizados pela Universidade São Francisco.

Teste 1 – Pré-tratamento hidrotérmico e deslignificação Alcalina

No primeiro teste conduzido foi utilizado o capim ainda úmido, assim como executado em métodos utilizando o eucalipto como matéria prima, efetuando e repetindo o processo de trituração com moinho de facas por 3 vezes para obter-se menores partículas, a fim de aumentar a superfície de contato para execução do pré-tratamento. O resultado da fragmentação pode ser observado pela Figura 3.



Figura 3. Fragmentação do capim elefante úmido - Teste 1. Fonte: Próprio autor.

Com auxílio de uma balança semi-analítica, 65 gramas do capim fragmentado foram pesados para cada uma das amostras e acomodados em frascos autoclaváveis identificados, aos quais foram adicionados 400 mL de água destilada e encaminhados para autoclave previamente estabilizada a 120°C, conforme metodologia para pré-tratamento hidrotérmico e planejamento experimental.

Durante o pré-tratamento hidrotérmico, as ligações entre celulose, lignina e hemicelulose foram parcialmente quebradas, assim como indicado pela Figura 4, resultando na solubilização da hemicelulose solúvel em água.

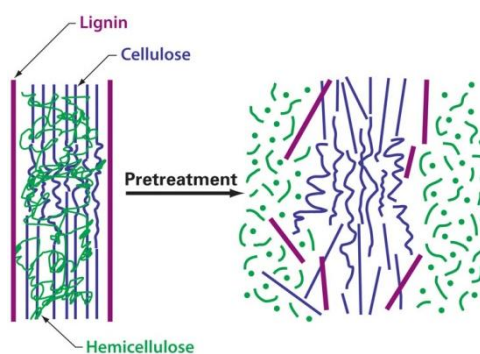


Figura 4. Alterações estruturais na microfibrila celulósica ocasionadas pelo pré-tratamento. Fonte: CANILHA, 2011.

Finalizado o pré-tratamento, todas as amostras foram submetidas à etapa de separação da suspensão, aplicando-se o peneiramento com auxílio de uma peneira de aço inox de 20 Mesh a fim de retirar o material de grande particulado, de sedimentação por 1 hora para precipitação do material por diferença de densidade e ação da gravidade, de sifonação com auxílio de pipeta Pasteur para remoção da fase líquida e de centrifugação em tubos de

centrífuga para auxiliar a sedimentação do material durante a lavagem do precipitado, realizada para remover possíveis sobras de hemicelulose.

Conforme previsto pelo planejamento experimental, aplicou-se o método de deslignificação alcalina adicionando NaOH às amostras A2 e A4 até pH 8.3 em ambas (faixa permitida de pH 8 à 10). Agitou-se as amostras e manteve-se em banho térmico à 70°C por 1 hora para auxiliar a reação e remoção da lignina solúvel e meio alcalino. Devido à grande quantidade de lignina presente no capim, o resultado do pré-tratamento das amostras A2 e A4 foram soluções com coloração amarelo forte, indicando uma grande carga de lignina presente na amostra. As amostras A1 e A3 foram analisadas sem que um método de deslignificação fosse aplicado, adquirindo uma coloração bege com tonalidade clara.

Lavou-se as pastas formadas com água e encaminhou-se para estufa à 40°C para secar o material por 4 horas, obtendo-se a formação de placas de celulose bruta (sem branqueamento) indicados pelas Figuras 5 e 6.



Figura 5. Formação de placas sem a presença de NaOH - 1A1 e 1B1. Fonte: Próprio autor.



Figura 6. Formação de placas com a presença de NaOH - 1A2 e 1B2. Fonte: Próprio autor.

O material seco foi submetido à metodologia de quantificação, resultando nos valores indicados pela Tabela 3.

Tabela 3. Resultados de teor de celulose - Teste 1

Amostra	Celulose bruta (<i>Ma</i>)	Papel Filtro (<i>Mp</i>)	Cadinho + Amostra Secos (<i>Mi</i>)	Cadinho + Cinzas (<i>Mf</i>)	Teor de celulose $((Mi-Mp-Mf)/Ma) \times 100$
ID	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)
A1	0,354	0,872	190,473	189,555	13,164
A2	0,247	0,870	198,872	197,830	69,838
A3	0,239	0,871	115,495	114,554	29,486
A4	0,140	0,870	136,773	135,826	54,669

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme evidenciado pela tabela de resultados, o método utilizando a deslignificação alcalina (amostras A2 e A4) após o pré-tratamento foi mais eficiente, resultando em um maior teor de celulose em ambas as condições de tempo de exposição do material, com teor de 69,838% em 5 minutos de exposição e 54,669% para 30 minutos. O rendimento em massa neste teste foi toda a massa utilizada para quantificação (celulose bruta), onde as mesmas amostras obtiveram os melhores resultados.

Teste 2 – Pré-tratamento com ácido diluído e deslignificação Alcalina

A partir dos resultados obtidos do teste 1 foi possível elaborar o planejamento experimental para o teste 2 (Tabela 4), repetindo o procedimento de pré-tratamento hidrotérmico seguido da deslignificação alcalina e avaliando novas condições com a utilização de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 10% para auxiliar na remoção da hemicelulose.

Tabela 4. Planejamento experimental do Teste 2

Teste	Amostra (ID)	Tempo de autoclavagem (5 minutos)	Tempo de autoclavagem (30 minutos)	Pré-tratamento hidrotérmico	Deslignificação Alcalina	Pré-tratamento com ácido diluído
2	B1	●	○	●	●	○
	B2	●	○	●	●	●
	B3	○	●	●	●	○
	B4	○	●	●	●	●

● Condição contemplada ○ Condição não contemplada

Fonte: Elaborado pelo autor.

No teste 2, o mesmo processo de fragmentação do teste 1 foi realizado, porém repetido por 5 vezes, resultando em um tamanho de particulado menor que do teste 1, indicado pela Figura 7.



Figura 7. Fragmentação do capim elefante úmido - Teste 2. Fonte: Próprio autor.

O mesmo procedimento de pré-tratamento e deslignificação alcalina do teste 1 foi empregado durante o teste 2, modificando apenas os frascos B2 e B4, os quais foram adicionados 400 mL de ácido sulfúrico 10% durante o processo de autoclavagem, enquanto os frascos B1 e B3 foram adicionados apenas água destilada.

Após finalizado o procedimento de pré-tratamento, o material foi passado por peneira de 20 Mesh para diminuição e uniformização do particulado, sendo encaminhado para a deslignificação com correção de pH até 8,3 utilizando o NaOH e banho térmico por 1 hora à 70°C, executou-se a lavagem das pastas e encaminhou-se para estufa à 40°C por 4 horas, obtendo-se a formação de placas de celulose bruta indicados pelas Figuras 8 e 9. As amostras B1 e B3 resultaram em placas de coloração bege, enquanto as amostras com pré-tratamento ácido (B2 e B4) adquiriram coloração marrom-escura.



Figura 8. Formação de placa após pré-tratamento com água - B1 e B3.
Fonte: Próprio autor.



Figura 9. Formação de placa após pré-tratamento com ácido diluído - B2 e B4.
Fonte: Próprio autor.

As amostras secas foram submetidas à quantificação do teor de celulose, resultando nos valores indicados pela Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de teor de celulose - Teste 2

Amostra	Celulose bruta (<i>Ma</i>)	Papel Filtro (<i>Mp</i>)	Cadinho + Amostra Secos (<i>Mi</i>)	Cadinho + Cinzas (<i>Mf</i>)	Teor de celulose $((Mi-Mp-Mf)/Ma) \times 100$
ID	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)
B1	0,405	1,056	171,882	170,570	63,436
B2	1,010	1,041	136,661	134,811	80,162
B3	0,506	1,034	201,850	200,500	62,547
B4	1,005	1,027	123,662	121,895	73,587

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme evidenciado pelos resultados obtidos, o método que alcançou um maior teor de celulose foi o utilizado nas amostras pré-tratadas com ácido diluído (B2 e B4) em ambas as condições de tempo de exposição do material, com teor de 80,162% para 5 minutos e 73,587% para 30 minutos de exposição.

Neste teste, avaliou-se também os resultados obtidos do rendimento em massa de cada processo executado, evidenciados pela Tabela 6.

Tabela 6. Rendimento da extração de celulose bruta através da fragmentação com capim úmido - Teste 2

Amostra	Massa Inicial (<i>Mi</i>)	Massa bruta (<i>Mb</i>)	Rendimento bruto $(Mb/Mi) \times 100$	Teor de celulose (<i>Tc</i>)	Massa líquida (<i>Mc</i>) $Mb \times (Tc/100)$	Rendimento líquido $(Mc/Mi) \times 100$
ID	(g)	(g)	(%)	(%)	(g)	(%)
B1	65,003	0,405	0,622	63,436	0,257	0,395
B2	65,000	3,167	4,872	80,162	2,539	3,906
B3	65,001	0,506	0,778	62,547	0,316	0,487
B4	65,001	2,935	4,515	73,587	2,159	3,322

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme resultados obtidos da quantificação e rendimentos calculados, o método de pré-tratamento capaz de produzir um maior rendimento em massa de celulose bruta e líquida foi o executado com a utilização de ácido sulfúrico 10%, obtendo-se uma relação em rendimento líquido de celulose de aproximadamente 9,9 vezes (para exposição por 5 minutos) e 6,8 vezes (para os testes de 30 minutos) maior que o método de pré-tratamento hidrotérmico utilizando apenas água para remoção da hemicelulose.

Teste 3 – Otimização do pré-tratamento com ácido diluído

Buscando obter-se melhores rendimentos através do método que resultou em maior teor de celulose durante o teste 2, executou-se o teste 3 nas condições indicadas pela Tabela 7, decidindo-se otimizar o processo de fragmentação do capim, a fim de aumentar a superfície de contato do material em meio reacional.

Tabela 7. Planejamento experimental do Teste 3

Teste	Amostra (ID)	Tempo de autoclavagem (5 minutos)	Tempo de autoclavagem (30 minutos)	Pré-tratamento hidrotérmico	Deslignificação Alcalina	Pré-tratamento com ácido diluído
3	C1	●	○	●	●	●
	C2	●	○	●	●	●
	C3	○	●	●	●	●
	C4	○	●	●	●	●

● Condição contemplada ○ Condição não contemplada

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através de pesquisas e visita técnica ao Instituto de Zootécnica de São Paulo (IZ) para conhecer o processo de fragmentação utilizado, decidiu-se incluir o procedimento de secagem do capim elefante para remoção da umidade antes de levá-lo ao moinho de facas. O material foi seco em estufa a 55°C por aproximadamente 72 horas e então processado pelo moinho, utilizando uma malha de 20 Mesh para uniformizar o tamanho do material fragmentado. O resultado da fragmentação pode ser verificado pela Figura 10.



Figura 10. Fragmentação do capim elefante seco - Teste 3. Fonte: Próprio autor.

Com o capim fragmentado, pesou-se as amostras e aplicou-se o mesmo procedimento experimental do teste 2, utilizando somente a metodologia de pré-tratamento com ácido sulfúrico 10%, efetuando os testes em duplicata para melhor avaliação dos resultados. As Figuras 11 e 12 ilustram a formação das placas de celulose bruta.



Figura 11. Formação de placa de celulose bruta. C1 e C2. Fonte: Próprio autor.



Figura 12. Formação de placa de celulose bruta. C3 e C4. Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos da quantificação estão evidenciados pela Tabela 8.

Tabela 8. Resultados de teor de celulose - Teste 3

Amostra	Celulose bruta (<i>Ma</i>)	Papel Filtro (<i>Mp</i>)	Cadinho + Amostra Secos (<i>Mi</i>)	Cadinho + Cinzas (<i>Mf</i>)	Teor de celulose $((Mi - Mp - Mf) / Ma) \times 100$
ID	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)
C1	1,027	0,991	176,877	175,396	47,784
C2	1,030	0,991	182,266	180,781	47,879
C3	1,010	1,006	200,923	199,444	46,768
C4	1,034	0,997	190,876	189,426	43,841

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os resultados obtidos da quantificação, foi possível analisar que o teste executado em condição de 5 minutos de exposição ao pré-tratamento resultou em maior teor de celulose, com média de 47,831% entre as amostras C1 e C2.

Por se tratarem das mesmas condições, na análise de rendimento as amostras tiveram suas massas somadas. O resultado pode ser avaliado pela Tabela 9.

Tabela 9. Rendimento da extração de celulose bruta através da fragmentação com capim seco - Teste 3

Amostra	Massa Inicial (<i>Mi</i>)	Massa bruta (<i>Mb</i>)	Rendimento bruto $(Mb / Mi) \times 100$	Teor de celulose (<i>Tc</i>)	Massa líquida (<i>Mc</i>) $Mb \times (Tc / 100)$	Rendimento líquido $(Mc / Mi) \times 100$
ID	(g)	(g)	(%)	(%)	(g)	(%)
C1 + C2	130,002	111,335	85,641	47,831	53,253	40,963
C3 + C4	130,002	73,803	56,771	45,304	33,436	25,720

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme evidenciado pela Tabela 9, a condição de teste avaliada com maior rendimento é a de 5 minutos de exposição ao pré-tratamento com ácido diluído, onde obteve-se o maior rendimento com 85,641% de massa bruta, equivalente a 111,335 gramas. A partir desses valores e dos resultados obtidos através da quantificação, foi possível calcular a massa e o rendimento líquido de celulose de 40,963%, equivalente a 53,253 gramas.

Branqueamento

Após otimizado o processo de extração de celulose, efetuou-se dois testes para branqueamento da celulose bruta, utilizando peróxido de hidrogênio 20% em conjunto com hidróxido de sódio 1N e hipoclorito de sódio P.A. para branquear a massa obtida.

Foi executado o procedimento de branqueamento utilizando o peróxido de hidrogênio em conjunto com o hidróxido de sódio, conforme descrito em metodologia, obtendo como resultado uma pasta com tonalidade marrom claro, conforme Figura 13, mesmo após de 3 tentativas de branqueamento, tornando inviável o uso desses agentes branqueadores nesta etapa.

O processo de branqueamento utilizando hipoclorito de sódio mostrou-se eficaz desde a primeira repetição da etapa, reduzindo consideravelmente a coloração marrom da amostra e alcançando a alvura necessária para produção de papel após a terceira repetição do branqueamento, conforme evidenciado pela Figura 14.

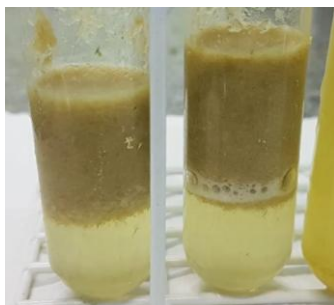


Figura 13. Amostra clareada com H₂O₂ + NaOH (1:10). Fonte: Próprio autor.



Figura 14. Amostra clareada com NaClO. Fonte: Próprio autor.

Placa de celulose branqueada

Após o branqueamento da celulose, foi realizada a prensagem da polpa formada com auxílio de espátula em um recipiente de vidro (placa de Petri) forrada com filme de parafina plástica (*parafilm*) entre a placa e a polpa de celulose branqueada, evitando assim que o material aderisse ao vidro.

Levou-se o material para secagem em estufa a 40°C por 4 horas, resultando assim em uma placa de celulose branqueada, conforme Figura 15.



Figura 15. Placa de celulose branqueada úmida / seca. Fonte: Próprio autor.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos através dos testes executados em laboratório, é possível verificar e concluir que a metodologia de pré-tratamento químico em autoclave utilizando um menor tempo de exposição da amostra (5 minutos) apresenta melhor performance em termos de teor de celulose extraída em comparação com as amostras expostas por maior tempo (30 minutos).

A partir do teste 1 foi possível concluir que a não utilização do hidróxido de sódio causa a formação de placas de celulose com fracas ligações entre as fibras, pois há uma deslignificação parcial da lignina, o que justifica a possível baixa propriedade em termos de resistência mecânica da placa formada. O critério de sequência dos testes baseou-se no maior resultado em termos de teor e/ou rendimento líquido de massa de celulose, por isso, através dos resultados obtidos, a metodologia com apenas o tratamento hidrotérmico (executado nas amostras 1A1 e 1B1) foi excluída do teste seguinte (teste 2), devido apresentar menor teor de celulose e baixíssimo rendimento em massa líquida total. A partir de então, foi estudado e incluído no planejamento experimental o tratamento com ácido diluído, para estudar uma possível melhoria na performance do rendimento em massa líquida de celulose.

O teste 2 foi executado com o objetivo de verificar as diferenças entre o pré-tratamento hidrotérmico e a utilização de ácido diluído na quebra das ligações e remoção da hemicelulose, seguidos de deslignificação alcalina. Com os resultados obtidos foi possível concluir que o tratamento com ácido diluído pode resultar em uma melhor extração de celulose, característica de melhor performance na quebra das ligações entre as moléculas de celulose, lignina e hemicelulose. Neste teste, a pesar de obter-se um ótimo percentual de teor de celulose (80,162% e 73,587%) houve um baixo rendimento líquido em termos de massa de celulose (3,906% e 3,322%).

No teste 3, obteve-se um previsível menor teor de celulose (47,831% e 45,304%) em comparação com o teste 2, pois de acordo com a literatura (SILVA, 2012) este fator se deve a degradação de parte da celulose durante o processo de secagem, expondo o capim a altas temperaturas por longa duração (72 horas). Foi possível avaliar também que, apesar de obtermos um menor teor de celulose neste teste em comparação com os resultados do teste 2, atingiu-se um alto rendimento líquido em massa de celulose (40,963% e 25,720%), resultado da otimização do processo de fragmentação do capim.

Desta forma pode-se concluir que o procedimento utilizado e otimizado no teste 3 é o mais viável como metodologia para extração e formação de placas de celulose, por apresentar um alto rendimento em massa e um teor de celulose satisfatório se confrontado com o teor de celulose obtido pela indústria de papel e celulose de aproximadamente 50% ao efetivar a extração com eucalipto (PILÓ-VELOSO, 1993).

Com base nos dados obtidos através de experiência em laboratório, pode-se concluir que o teor de celulose teve maior rendimento nos processos que utilizaram o tratamento hidrotérmico e ácido em conjunto, seguido de deslignificação alcalina.

Concluiu-se ainda que o branqueamento da pasta de celulose obtido com maior desempenho foi utilizando o hipoclorito de sódio como agente branqueador, resultando em maior grau de alvura com poucas etapas de branqueamento quando comparado com o uso do

peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio (em proporção 10:1).

Este estudo é uma evidência de que o capim elefante possui grande potencial como matéria prima e capacidade para ser utilizado como meio de obtenção de celulose, passível de formação de placas e branqueamento, garantindo um satisfatório teor de pureza e rendimento em quantidade de massa, adquirindo ainda, qualidades indispensáveis para formação de papel, abrindo portas para novos estudos (até mesmo em escala piloto) e possível aplicação da matéria prima nas indústrias de papel e celulose.

Referências Bibliográficas

MENDES, Letícia; TREICHEL, Michelle; BELING Romar R. et al. **Anuário Brasileiro de Silvicultura 2016 da ABRAF (Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas)**. Editora Gazeta, Santa Cruz do Sul, RS. 56:p.

AGBOR, V. B.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN, D. B. **Biomass pretreatment: Fundamentals toward application**. Biotechnol. Adv. 29:675-685. 2011.

BALAT, M. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review**. Energy Convers. Manage. 52: 858–875. 2011.

CANILHA, Larissa; SANTOS, Victor T. O.; Rocha, George J. M. et al. **A study on the pretreatment of a sugarcane bagasse sample with dilute sulfuric acid**. Journal of industrial microbiology & biotechnology, v. 38, n. 9, p. 1467– 1475, 2011.

CASTRO, Heizir F. **Papel e Celulose – Processos Químicos Industriais II**. UNIVERSIDA DE SÃO PAULO - Escola de Engenharia de Lorena (EEL), p.19-23, 2009

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

MENEGOL, D. **Produção de celulasas e xilanases por *Penicillium echinulatum* para hidrólise enzimática de capim-elefante**. Dissertação de mestrado - Instituto de Biotecnologia, Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, Brasil. 2012.

MORAIS, R. F. **Potencial produtivo e eficiência da fixação biológica de nitrogênio de cinco genótipos de capim elefante (*Pennisetum purpureum*), para uso como fonte alternativa de energia**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).Seropédica, Brasil. 2008.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; Lee, Y.Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. **Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass**. Bioresour Technol. 96: 673-686. 2005.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E.A. e MORAIS, S.A.L. **Isolamento e análise estrutural de ligninas**. Química Nova, v. 16, p. 435-448, 1993.

QUESADA, D. M. **Parâmetros quantitativos e qualitativos de diferentes genótipos de capim elefante com potencial para uso energético.** Tese de Doutorado - Instituto de Agronomia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Seropédica, Brasil. 2005.

RODRIGUES, R.C. (2010). **Métodos de Análises Bromatológicas de Alimentos: Métodos Físicos, Químicos e Bromatológicos.** Documentos 306, Embrapa Clima Temperado, Pelotas-RS, 2010. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/40059/1/documento-306.pdf>>. Acesso em: 7 de nov. 2017.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** Quím. Nova. 35(5):1004-1010. 2012.

SILVA, R. J. **Efeito de pré-tratamento hidrotérmico na hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar.** Trabalho de Conclusão de Curso - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, Brasil. 2012.

SIQUEIRA, Lara N.; GUARDA, Emerson A.; GUARDA, Patrícia M.; SILVA, Roseanne B. R.; BARBOSA, Robson S. **Rendimento de hidrólise e produção de etanol lignocelulósico a partir de biomassa de capim elefante.** Journal of Bioenergy and Food Science. v.3, n.4, p.191-196, 2016.

TOQUERO, C.; BOLADO, S. **Effect of four pretreatments on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation of wheat straw. Influence of inhibitors and washing.** Bioresource technology, v. 157, p. 68–76, 2014.

TOSCAN, Andréia. **Produção de etanol a partir de capim elefante: Avaliação do pré- tratamento hidrotérmico.** Trabalho de Conclusão de Curso, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, Brasil. 2010.

TOSCAN, Andréia. **Efeito do pré-tratamento hidrotérmico no rendimento da hidrólise enzimática do capim-elefante.** Programa de pós-graduação em biotecnologia do centro de ciências agrárias e biológicas da universidade de Caxias do Sul 146f.:il., 2013.

XIE, X. M.; ZHANG, X. Q.; DONG, Z. X.; GUO, H. R. **Dynamic changes of lignin contents of MT-1 elephant grass and its closely related cultivars.** Biomass Bioenergy. 35:1732-1738. 2011.