

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

JÉFERSON FERRONATO

POTENCIAL DO *PANICUM MAXIMUM* PARA PRODUÇÃO DE BIOETANOL

BAGÉ

2017

JÉFERSON FERRONATO

POTENCIAL DO *PANICUM MAXIMUM* PARA PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia.

Orientadora: Dra. Sabrina Neves da Silva

Bagé

2017

JÉFERSON FERRONATO

POTENCIAL DO *PANICUM MAXIMUM* PARA PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 8 de junho de 2017.

Banca examinadora:

Prof. Dra. Sabrina Neves da Silva

Orientador

UNIPAMPA

Prof. Dra. Luciana Machado Rodrigues

UNIPAMPA

Prof. Dr. Luciano Vieceli Taveira

UNIPAMPA

AGRADECIMENTO

Agradeço a professora doutora Sabrina Neves da Silva pela ajuda e colaboração quanto a elaboração desse trabalho, sua orientação foi de suma importância para sua idealização. Aos demais colegas e professores que colaboraram de forma direta e indireta.

Agradeço ao doutor Juliano Lino Ferreira por disponibilizar as amostras necessárias ao trabalho, juntamente com Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Pecuária Sul da cidade de Bagé-RS, ao Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul por disponibilizar os equipamentos para análise. Aos técnicos de laboratório da Universidade Federal do Pampa, por sua colaboração, auxílio e disponibilidade para que tal estudo fosse possível.

Agradeço aos meus amigos e familiares pelo suporte, apoio e tolerância nas vésperas da entrega e apresentação do presente trabalho.

E por último e não menos importante, agradeço aos meus pais e minhas irmãs que fizeram e fazem de tudo para que isso seja possível, sempre me apoiando e acreditando em mim nessa etapa, mesmo estando distante no momento.

“O nosso maior medo não é sermos inadequados. O nosso maior medo é que sejamos poderosos além da conta. É a nossa luz, não a nossa obscuridade, o que mais nos apavora. Ser pequeno não serve ao mundo, não há nada de sábio ao se encolher para que as outras pessoas não se sintam inseguras ao seu redor. Nos todos fomos feitos para brilhar, como as crianças. Não está apenas em alguns de nós, está em todos. E na medida em que deixarmos a nossa luz brilhar, nós inconscientemente, damos as outras pessoas a permissão para fazerem o mesmo na medida que nós liberamos de nosso medo. Nossa presença automaticamente liberta os outros. ”

Trecho do filme Coach Carter – Treinando para a vida

RESUMO

A demanda por energia cresce exponencialmente a nível mundial, assim como são crescentes as exigências ambientais em relação às emissões de poluentes na atmosfera. O Brasil é o pioneiro no uso de biocombustíveis, pois produz etanol de primeira geração a partir de cana de açúcar, e de segunda geração, usando o bagaço e a palha da cana. Qualquer material lignocelulósico pode ser transformado em etanol desde que sua estrutura seja hidrolisada por processos químicos ou biotecnológicos gerando açúcares redutores (AR) fermentáveis. Com isso, o trabalho consistiu em avaliar o potencial para produção de bioetanol da espécie *Panicum Maximum*, onde foram utilizadas as duas cultivares mais comercializadas no Brasil, capim Mombaça (*Panicum Maximum cv. Mombaça*) e capim Tanzânia (*Panicum Maximum Jacq. cv. Tanzânia*). As amostras passaram por processos de separação de folhas, pré-lavagem, deslignificação alcalina, hidrólise ácida, caracterização estrutural, determinação de teor de celulose e quantificação do teor de AR. Através desses processos pode-se evidenciar que nas duas cultivares houve desestruturação da parede celular, indicando que houve deslignificação, porém, percebeu-se que a desestruturação e o aumento de concentração de celulose foram mais evidentes na cultivar capim Mombaça. Os teores de AR encontrados foram de 15,5% e 17,8% de AR em ma/v para amostras de capim Tanzânia e capim Mombaça, respectivamente. Considerando-se toda AR como glicose, pode-se sugerir produção de 88,15 litros e 101,22 litros de etanol por tonelada de capim Tanzânia e capim Mombaça, respectivamente. Considerando a produtividade de 33 ton/ha/ano no Brasil para as duas cultivares pode-se estimar uma produção de etanol de 2908,95 L/ha/ano de capim Tanzânia e 3340,26 L/ha/ano de capim Mombaça.

Palavras-Chave: *Panicum Maximum*, bioetanol, energia.

ABSTRACT

Energy demand is growing exponentially worldwide, as well environmental requirements in relation to emissions of pollutants into the atmosphere. Brazil is pioneer in use of biofuels producing first generation ethanol from sugar cane, and second generation ethanol using bagasse and sugarcane straw. Any lignocellulosic material can be transformed into ethanol through chemical or biotechnological processes generating fermentable reducing sugars (AR). The objective of this study was to evaluate potential for bioethanol production of *Panicum Maximum* species using two most commercialized cultivars in Brazil, Mombaça grass (*Panicum Maximum cv. Mombaça*) and Tanzania grass (*Panicum Maximum Jacq.*). Samples were submitted to processes of leaf separation, prewash, alkaline delignification, acid hydrolysis, structural characterization, determination of cellulose content and quantification of AR content. After these processes, in two cultivars occurred a disruption of cell wall, indicating delignification, however, disintegration and increase of cellulose concentration were more evident in Mombaça grass. AR contents were 15.5% and 17.8% in ma/v for samples of Tanzania grass and Mombaça grass, respectively. Considering all AR as glucose, it is possible a production of 88,15 liters and 101,22 liters of ethanol per ton of Tanzania grass and Mombaça grass, respectively. Considering yield of 33 tons/ha/year in Brazil for both cultivars, an ethanol production of 2908,95 L/ ha/ year of Tanzania grass and 3340,26 L / ha / year of Mombaça grass can be estimated.

Key Words: *Panicum Maximum*, bioethanol, energy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de biomassa de acordo com a origem.	17
Figura 2 - Matriz do consumo final de energia nos anos de 1973 e 2006.....	18
Figura 3 - Modelo da estrutura molecular dos principais constituintes do material lignocelulósico.....	21
Figura 4 - Estrutura molecular da Celulose.....	22
Figura 5 - Reações de Hidrólise da celulose	23
Figura 6 - Forma das raízes	25
Figura 7 - Folhas de uma forrageira	26
Figura 8 - Caule de forrageiras	27
Figura 9 – Panicum Maximum.....	27
Figura 10– Panícula em detalhe do Panicum Maximum.....	29
Figura 11– Imagem das amostras analisadas.....	34
Figura 12– Síntese da metodologia	35
Figura 13– Amostras coletadas à campo das cultivares de Panicum Maximum.....	36
Figura 14– Amostras reduzidas das cultivares de Panicum Maximum.....	36
Figura 15– Pré-lavagem biomassa.....	37
Figura 16– Mecanismo do pré-tratamento (deslignificação) de biomassa lignocelulósica.....	38
Figura 17- Procedimento e materiais utilizados na etapa de deslignificação.....	39
Figura 18– Amostras e seus respectivos papéis indicadores de pH após deslignificação.	40
Figura 19– Amostra após hidrólise ácida e correção de pH.....	41
Figura 20– Reação da glicose com DNS.....	43
Figura 21– Curva de calibração de glicose.....	44
Figura 22- Imagens das amostras antes e após pré-tratamento e hidrólise.....	45
Figura 23 - Espectros Raman das amostras de Panicum Maximum	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção mundial dos principais produtos para a obtenção de energia.....	19
Tabela 2– Número de onda (cm^{-1}) dos picos principais das substâncias presentes em materiais lignocelulósicos.	42
Tabela 3– Parâmetros utilizados na quantificação de AR.	44
Tabela 4– Síntese dos resultados da análise por Espectroscopia Raman.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANEEL	Agencia Nacional de Energia Elétrica
AR	Açúcares redutores
Bep	Barril equivalente de petróleo
°C	Graus Celsius
cm	centímetros
CO ₂	Dióxido de carbono
DHR	Dedini Hidrólise Rápida
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FDA	Fibra em detergente ácido
FDN	Fibra em detergente neutro
g	gramas
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
ha	hectares
HCl	Ácido Clorídrico
IEA	Agencia Internacional de Energia
IRD	<i>Institut de Recherchepourle Développement</i>
kg	quilogramas
L	litros
M	mega
m	metros
m ³	metros cúbicos
ma	massa
ml	mililitros
mW	miliWatts
NaOH	Hidróxido de sódio
NDT	Nutrientes Digestíveis Totais
nm	nanômetros
pH	potencial hidrogeniônico
ton	toneladas
UA	unidade de absorbância

UAr unidade arbitrária

UNIPAMPA Universidade Federal do Pampa

v volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivo Geral.....	14
1.2	Objetivos Específicos.....	14
1.3	Justificativa	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	Biomassa	16
2.1.1	Biomassa de resíduos agrícolas.....	20
2.1.2	Biomassa lignocelulósica	21
2.2	FORAGEIRAS	24
2.3	Panicum Maximum	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	Materiais.....	34
3.2	Métodos.....	35
3.2.1	Coleta do Material.....	35
3.2.2	Separação das folhas	36
3.2.5	Hidrólise Ácida	40
3.2.6	Caracterização Estrutural.....	41
3.2.7	Determinação do Material Lignocelulósico por Espectroscopia Raman	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Caracterização Estrutural	45
4.2	Determinação de Material Lignocelulósico por Espectroscopia Raman	46
4.3	Quantificação do Teor de AR	47
5	CONCLUSÕES	49
	REFERÊNCIAS	50
	ANEXOS.....	56

1 INTRODUÇÃO

Considerando que algumas das atribuições de um engenheiro de energia sejam o melhoramento energético, o desenvolvimento de pesquisas para o surgimento de novas fontes de energia e colocar em prática os conceitos vistos nas disciplinas contidas no projeto pedagógico do curso para o melhoramento da matriz energética, a elaboração desse projeto deslumbra suprimir o que foi citado acima, com o estudo de uma possível nova fonte de energia. Nesse caso, a análise do uso do *Panicum Maximum* como fonte de energia.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo principal avaliar potencial energético do *Panicum Maximum*. Preliminarmente, estudou-se a viabilidade para uso como biomassa e aqui, será dado enfoque no uso como matéria prima para produção de bioetanol para duas cultivares dessa forrageira, sendo elas capim Mombaça e capim Tanzânia.

Todas as informações aqui apresentadas, foram obtidas ou desenvolvidas a partir de pesquisas feitas em endereços eletrônicos especializados e bibliografias relacionadas ao tema.

Primeiramente é feita uma contextualização quanto ao que é biomassa, posteriormente o seu panorama a nível nacional, o uso de resíduos agrícolas para produção de biomassa com um maior enfoque no uso de forrageiras para esse meio, apresentação e análise do *Panicum Maximum* e, logo após a análise final, quanto ao seu potencial. Por fim, são feitas as conclusões e considerações finais quanto ao tema.

Para entrarmos de vez no tema desse trabalho, abaixo está uma pequena contextualização do tema.

A energia nos dias atuais se tornou imprescindível para a nossa existência. Mais do que isso, a espécie humana sempre procurou evoluir e suprimir suas necessidades através da procura incessante por novos meios e novas tecnologias, e com a energia elétrica isso não é diferente. No decorrer do século XX, os avanços nas tecnologias de geração, transmissão e no uso da energia fez com que ela possa chegar a qualquer lugar do planeta. Mesmo com esses avanços aproximadamente um terço da população ainda não possui acesso a energia.

Com isso, e o atual crescimento na demanda por energia, vem à tona a necessidade do surgimento de novas tecnologias de geração de energia. Assim surge como uma alternativa a utilização de biocombustíveis, tais como a biomassa. A biomassa pode ser utilizada diretamente como fonte de energia (queima) ou então dar origem a outros biocombustíveis como o bioetanol e o biodiesel.

A biomassa ainda é pouco utilizada quando comparada com combustíveis de origem fóssil como o carvão, o petróleo e o gás natural. Em geral, a biomassa é mais frequentemente utilizada em instalações descentralizadas, em sua maioria, em propriedades rurais.

Deve-se considerar ainda, que os combustíveis fósseis são finitos e poluidores. Dessa forma, a crescente preocupação quanto à emissão de gases de efeito estufa faz com que a utilização de biomassa volte a ser uma das opções mais viáveis, principalmente economicamente, com processos modernos e elevada eficiência tecnológica.

Com esse panorama, o projeto aqui apresentado surge possivelmente como uma nova alternativa energética. Para saber maiores detalhes, prossiga com a leitura deste e espero que a mesma seja significativa.

1.1 Objetivo Geral

Analisar a viabilidade da utilização de *Panicum Maximum* para produção de bioetanol, como solução no surgimento de novas fontes de energias renováveis.

1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos desse trabalho são:

- Analisar potencial de novas fontes energéticas.
- Contribuir para redução a emissão de gases do efeito estufa.
- Proporcionar um leque maior de opções para matriz energética.
- Alinhar avanços tecnológicos da área agrícola com a área energética.
- Caracterizar o *Panicum Maximum* como potencial matéria prima para produção de biocombustível.
- Comparar os resultados de caracterização com outras forrageiras cujo potencial energético já foi estudado.

1.3 Justificativa

De acordo com ROESCH (2009), pode-se justificar uma pesquisa considerando sua importância, oportunidade e viabilidade, fatores que muitas vezes podem estar interligados. Por isso a importância deste trabalho de conclusão de curso deve-se ao fato de que existe uma aplicação prática para tal estudo. No qual essa pesquisa pode ser utilizada num futuro próximo a nível industrial para produção de energia em larga escala de uma fonte de biomassa alternativa. Dessa forma, esta poderá trazer benefícios econômicos e ambientais à sociedade de uma forma geral. Além de que este estudo pode trazer conhecimentos específicos, nesse caso, na área de bioetanol que não foram oportunizados para os alunos durante a graduação de uma forma específica.

Quanto à viabilidade econômica destaca-se que a pesquisa não demandou nenhum custo, uma vez que o intuito era somente a análise do potencial energético para produção de bioetanol da forrageira em questão. O acesso às amostras de *Panicum Maximum* foi facilitado, pois o graduando possui bolsa de pesquisa na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), onde estas foram coletadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

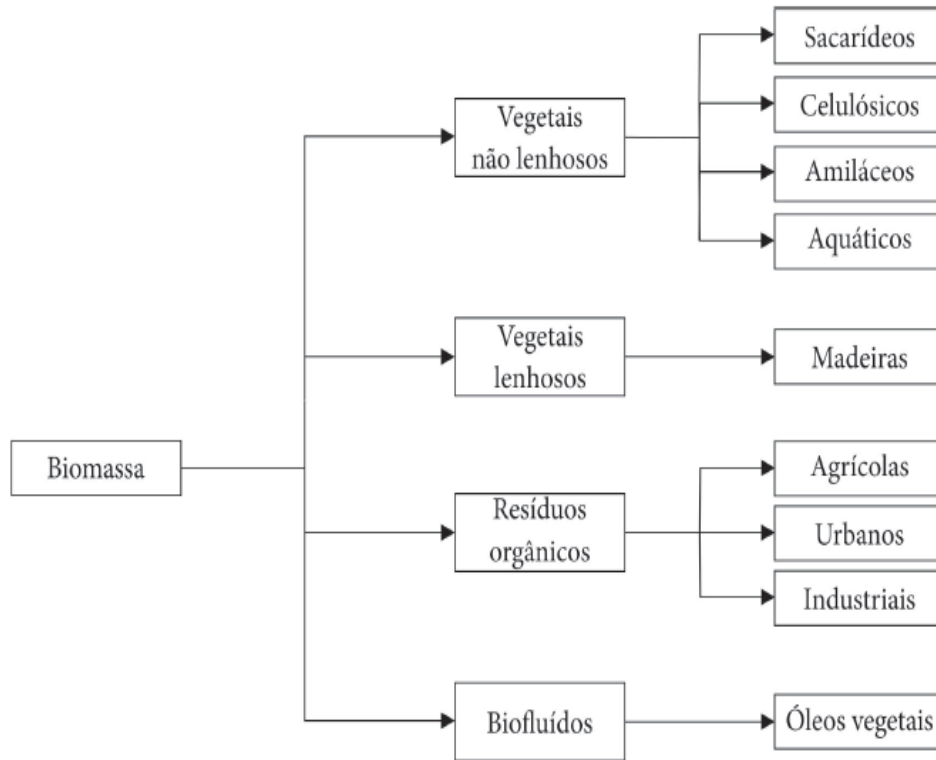
A revisão bibliográfica aborda os temas julgados necessários para um abarcamento do tema e está dividida em tópicos. Inicialmente abrange o conceito de biomassa, estrutura dos materiais lignocelulósicos, uma abrangência sobre o que é uma forrageira e em específico o *Panicum Maximum* e as duas cultivares em estudo. Na sequência aborda o tema de biocombustíveis de forma geral, as etapas para obtenção de bioetanol, por fim, trata-se do potencial energético das cultivares *Panicum Maximum cv. Mombaça* e *Panicum Maximum Jacq. cv. Tanzania*.

2.1 Biomassa

A Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), (2002), define biomassa como sendo qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica. De acordo com a sua origem, pode ser: florestal (madeira, principalmente), agrícola (soja, arroz e cana-de-açúcar, entre outras) e rejeitos urbanos e industriais (sólidos ou líquidos, como o lixo). Os derivados obtidos dependem tanto da matéria prima utilizada (cujo potencial energético varia de tipo para tipo) quanto da tecnologia de processamento para obtenção dos energéticos.

A biomassa voltada para fins energéticos abrange a utilização desses resíduos para a geração de fontes alternativas de energia, apresentando diferentes tecnologias para o processamento e transformação de energia, mas todas as tecnologias de biomassa atualmente usadas no mundo possuem dois problemas cruciais: o custo e a eficiência energética de sua cadeia (Cortez *et al.* 2008). A Figura 1 sintetiza os principais tipos de biomassa de acordo com sua origem.

Figura 1 – Tipos de biomassa de acordo com a origem.



Fonte: Ministério de Minas e Energia (1982).

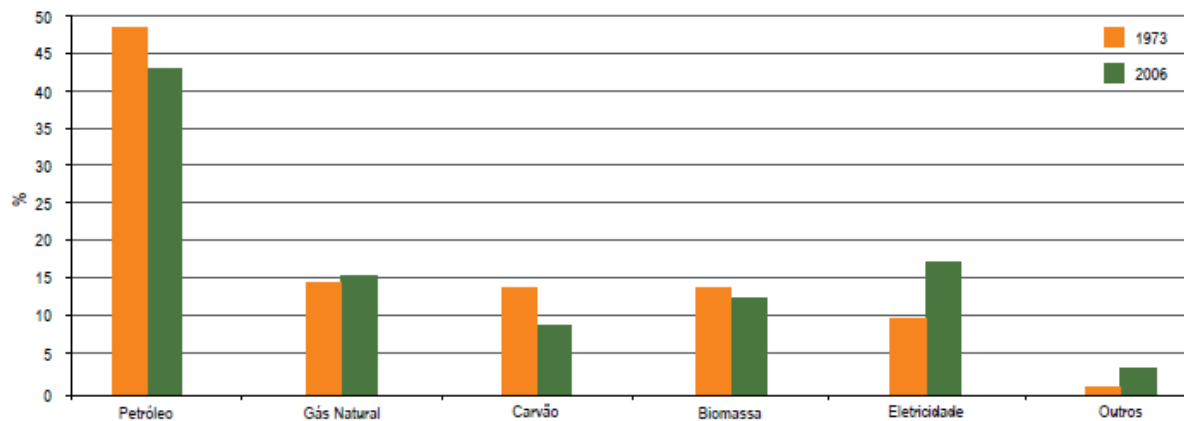
Segundo Smill (1999) citado por Cortez *et al.* (2008), os principais resíduos utilizados, os resíduos vegetais, ultrapassam 10×10^9 bep (barril equivalente de petróleo). Atualmente, a produção mundial dos principais produtos agrícolas utilizados na obtenção de energia é grande, e tem muitas possibilidades de incrementar sua competitividade energética com as demais fontes.

Há pouco mais de cem anos, a biomassa começou a perder sua liderança histórica para a energia do carvão e, depois, com o crescimento contínuo do petróleo e do gás natural, a utilização da biomassa foi reduzida praticamente às residências particulares em regiões agrícolas. Porém, hoje há uma tendência quanto à utilização de energias alternativas, renováveis, que tenham participação significativa em suas matrizes energéticas (JUNIOR *et al.*, 2009).

Analisando as tecnologias das fontes energéticas alternativas renováveis, já suficientemente maduras para serem empregadas comercialmente, somente a biomassa, utilizada em processos modernos com elevada eficiência tecnológica, possui a flexibilidade de suprir energéticos tanto para a produção de energia elétrica quanto para mover o setor de transportes (CORTEZ *et al.*, 2008, p.15).

A biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. Tanto no mercado internacional quanto no interno, ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis. Dela é possível obter energia elétrica e biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, cujo consumo é crescente em substituição a derivados de petróleo como o óleo diesel e a gasolina (ANEEL, 2002). A Figura 2 mostra um panorama comparativo da matriz do consumo final de energia nos anos 1973 e 2006.

Figura 2 - Matriz do consumo final de energia nos anos de 1973 e 2006.



Fonte: ANEEL (2002).

A Agência Internacional de Energia (IEA) calcula que dentro de aproximadamente 20 anos cerca de 30% do total da energia consumida pela humanidade será proveniente das fontes renováveis, que hoje representam 14% da energia produzida no mundo, em que a biomassa tem 13% na participação da oferta (BEN, 2004).

A seguir, na Tabela 1, são mostradas diferentes matérias primas utilizadas como fonte de biomassa para geração de energia, relacionando a quantidade produzida com a quantidade de resíduo gerada.

Tabela 1 - Produção mundial dos principais produtos para a obtenção de energia

Matéria Prima	Produção (Mton) *	Produção de Resíduos (Mton)**
Cana (Bagaço)	1.318.178.070	395.453.421
Arroz (Casca)	608.496.284	172.934.643,9
Mandioca (Rama)	195.574.112	58.261.527,96
Milho (Palha e Sabugo)	705.293.226	934.442.995,1
Soja (Restos de Cultura)	206.409.525	320.966.811,4
Algodão	67.375.042	16.843.760,5
Beterraba	237.857.862	-

*FAO; **Calculado

Fonte: FAO (2004).

A pulverização do consumo também é tida como um problema quanto à quantificação, visto que a biomassa é muito utilizada em unidades de pequeno porte, isoladas e distantes dos grandes centros. A biomassa também é associada ao desflorestamento e à desertificação, fato comum até tempos atrás, mas que está sendo atenuado para garantir o desenvolvimento sustentável desse tipo de energia. Conseqüentemente, outra preocupação é área ocupada para produção de biomassa, pois com o crescimento populacional e a crescente demanda por alimentos faz com que a viabilidade da produção de biomassa entre em discussão, podendo haver um impasse quanto a sua produção (ANEEL, 2002).

A pequena utilização e a imprecisão na quantidade de matéria capaz de se tornar biomassa são decorrentes de uma série de fatores. Um deles é a dispersão da matéria prima, qualquer galho de árvore pode ser considerado biomassa. Os resíduos gerados em todo o mundo são recurso de grande potencial para a obtenção de energia apenas sob uma adequada exploração. Houve muitas tentativas para estimar a produção e o uso dos resíduos globais, mas todas apresentaram muitas variações, pela existência dos diferentes usos alternativos, como a ração animal, o controle de erosão e o uso de fertilizante (CALEGARI, 2005).

Existe uma necessidade de se determinar o que é e o que não é um resíduo reutilizável para a obtenção de energia, e assim determinar sua verdadeira disponibilidade, para que possamos ter dados mais categóricos e obter uma maior precisão de resultados analíticos.

Segundo Cortez *et al.* (2008) quando se busca determinada disponibilidade de biomassa energética em um país ou região, é importante considerar as restrições de ordem ecológica, econômica, incluindo a social e a política, e tecnológica. A soma de vários fatores desde sociais a econômicos é que viabilizam a produção de biomassa. Somente assim toda a biomassa potencialmente disponível pode assumir o conceito de reserva, a partir do qual se determina o potencial anual de produção. As restrições ecológicas estão associadas à preservação do meio ambiente e à qualidade de vida.

2.1.1 Biomassa de resíduos agrícolas

Dentre a biomassa vegetal destacam-se os resíduos agrícolas, os quais apresentam um potencial de alta energia. O Brasil apresenta um elevado potencial de matérias primas para produção da bioenergia, devido a suas grandes áreas cultiváveis, condições climáticas e solos favoráveis. O que torna o nosso país um dos que apresenta maior potencial quando ao cultivo de forrageiras para utilização como biomassa. A energia presente na biomassa é transformada em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos através de processos de conversão físicos, químicos e biológicos (ECKER *et al.*, 2013).

A biomassa energética agrícola é definida como os produtos e subprodutos provenientes das plantações não florestais, tipicamente originados de colheitas anuais, cujas culturas são selecionadas segundo as propriedades de teores de amido, celulose, carboidratos e lipídios, contidos na matéria, em função da rota tecnológica a que se destina. Fazem parte dessas, culturas como a cana-de-açúcar, o milho, o trigo, a beterraba, a soja e outras que representam uma grande variedade de oleaginosas a serem exploradas (CARDOSO, 2012, p.19).

Entram nesse grupo as forrageiras como o capim Elefante, capim Mombaça e Tanzânia, esses últimos dois serão estudados nesse trabalho. A principal cultura explorada deste tipo é a cana-de-açúcar.

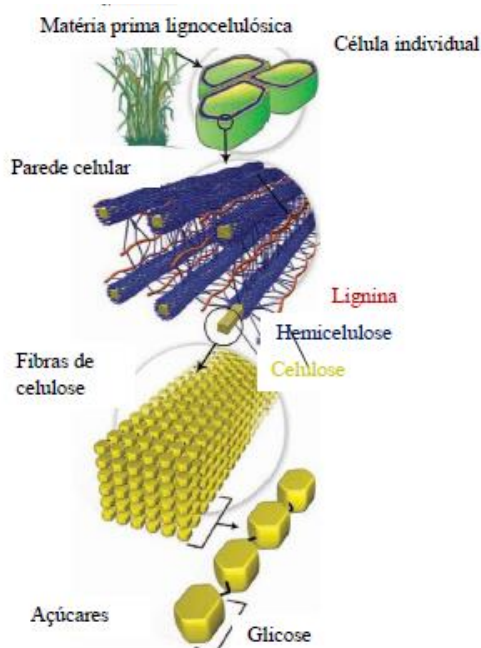
Segundo Matos (2005), a produção de resíduos agrícolas é variável, pois depende da espécie cultivada, o destino da mesma, das condições climáticas e da fertilidade do solo, entre outros. O conteúdo de nutrientes dos resíduos de culturas também pode variar como a produção, pois os mesmos dependem da fertilidade do solo e do tipo de material.

Segundo Bras *et al.* (2007) para que as culturas agrícolas tenham fins energéticos devem ser considerados os seguintes itens: a necessidade de reduzir a dependência energética nacional, redução de emissão de gases do efeito estufa e maiores opções culturais.

2.1.2 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é um dos materiais mais abundantes do planeta, são compostas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de outros componentes. A Figura 3 apresenta um modelo da estrutura molecular dos principais constituintes do material lignocelulósico.

Figura 3 - Modelo da estrutura molecular dos principais constituintes do material lignocelulósico.



Fonte: BIDLACK et al.(1992).

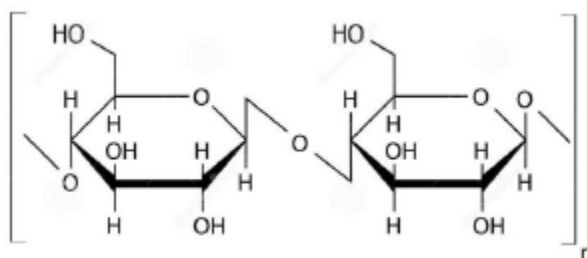
As cadeias de celulose e hemicelulose são fixadas pela lignina, e as cadeias de celulose são fixadas através de ligações de hidrogênio, o que sustenta a planta rígida. A hemicelulose proporciona a ligação entre a celulose e a lignina assim formando uma rede fibrosa (RABELO, 2010).

Assim, um dos maiores desafios que impede a hidrólise da celulose são a estrutura linear das cadeias de celulose, que são muito compactadas e a alta proteção que a lignina garante a estrutura celulósica, o que dificulta o processo. A seguir será explicado mais detalhadamente a função da celulose, hemicelulose e lignina.

2.1.2.1 Celulose

A celulose é o principal elemento que constitui os materiais lignocelulósicos, é uma molécula simples, quimicamente falando. Na celulose as cadeias de glicose são unidas por forças de Van der Waals e por ligações de hidrogênio, que dão a formação das microfibras. A Figura 4 mostra a estrutura da celulose (RABELO, 2010).

Figura 4 - Estrutura molecular da Celulose

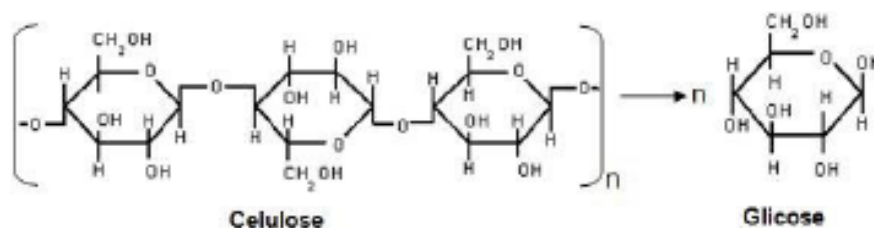


Fonte: FENGEL; WEGENER (1989).

Apesar da simplicidade química, existe uma grande variedade de formas físicas cuja celulose é sujeita, inclui propriedades como o tamanho, forma, porosidade, polimerização, área superficial, associação com compostos não celulósicos, conformação molecular e cristalinidade, sendo estes todos relevantes para o processo de hidrólise. Por isso é difícil separá-la dos demais componentes, o que aumenta o custo de produção do biocombustível (BEGUIN; AUBERT, 1994).

Da hidrólise da celulose se obtêm polímeros menores, que após as hidrólises mais extensas, decompõem-se dando origem a celobiose e a glicose. Na Figura 5 é mostrada a reação de hidrólise da celulose.

Figura 5 - Reações de Hidrólise da celulose



Fonte: RABELO (2010).

2.1.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose está associada à celulose e lignina nas camadas da parede celular, sendo um polissacarídeo abundante na natureza e seus açúcares formadores podem ser subdivididos em vários grupos.

As hemiceluloses são diferentes da celulose principalmente por ter sua constituição em diferentes unidades de açúcares, formando cadeias curtas e ramificadas, assim sendo menos resistente ao ataque de agentes químicos (BEGUIN; AUBERT, 1994).

2.1.2.3 Lignina

De acordo com Rabelo (2010) a lignina é a substância que garante a rigidez à parede das células da planta, sendo uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. Também é responsável por partes do transporte de água, nutrientes e metabólitos da planta.

A estrutura química da lignina é complexa e não conhecida em sua totalidade, podendo variar muito entre diferentes espécies de planta, além de não ser homogênea apresentando regiões amorfas e globulares. A interação entre a lignina, hemicelulose e celulose determinam a estrutura da parede celular dos materiais lignocelulósicos e a sua complexidade (BEGUIN; AUBERT, 1994).

2.2 Forrageiras

As plantas forrageiras são conhecidas como alimentos volumosos aquosos, quando o assunto é alimentação animal. Os alimentos volumosos englobam todos os alimentos de baixo teor energético, principalmente em virtude de seu alto teor de fibra bruta ou de água. Todos os alimentos que possuem menos de 60% de NDT (Nutrientes Digestíveis Totais) ou mais de 18% de fibra bruta, são considerados alimentos volumosos (GOES; SOUZA; SILVA, 2013).

Podem ser divididos segundo o teor de água em:

- Secos: Fenos, palhas, sabugos, casacas, farinha de polpa e feno;
- Forragens verdes: silagens, raízes, tubérculos e frutos.

As plantas forrageiras podem ser classificadas com relação ao período que dão produção de forragem, em hibernais e estivais.

As espécies forrageiras apresentam características peculiares, que podem ser agrupadas de acordo com a duração de seu ciclo, família, época de crescimento e hábito de crescimento.

A produção forrageira se baseia na transformação de energia solar em compostos orgânicos pela fotossíntese, onde o carbono do dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera é combinado com água e convertido em carboidratos com a utilização da energia solar. Segundo PEREIRA *et al.* (1998), as plantas forrageiras são extremamente responsivas às variações ambientais, componentes do clima, solo, e até mesmo do manejo a elas imposto, uma vez que o manejo pode ser entendido como as técnicas utilizadas sobre o solo, para melhorar seu aproveitamento e rendimento.

2.2.1 Morfologia Vegetal

Dentre as várias classificações dadas aos vegetais, podemos definir as plantas forrageiras como pertencentes ao grupo das Fanerógamas (vegetais superiores com raiz, caule flor e folhas), subgrupo das Angiospermas (possuem sementes dentro do fruto) e divididas em

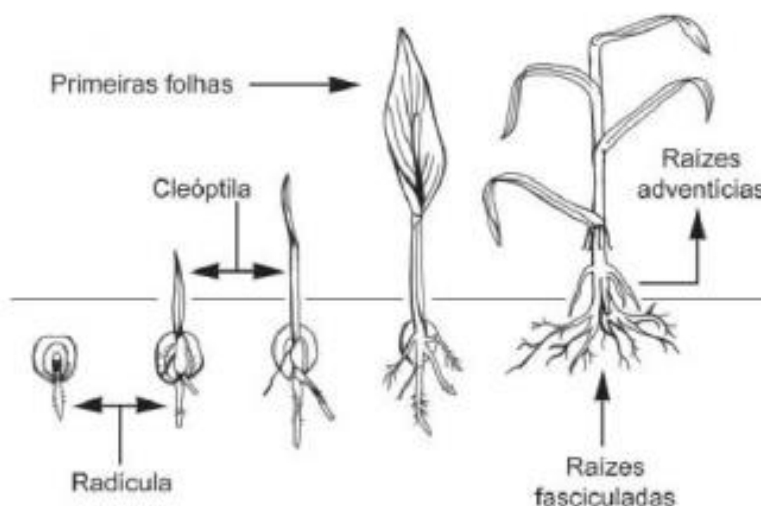
duas classes: Monocotiledôneas (folhas estreitas) e Dicotiledôneas (folhas largas) (ALCÂNTARA, 1988).

2.2.1.1 Raiz

A raiz pode derivar diretamente da radícula do embrião, durante a germinação, ou do caule. Essas são chamadas de raízes adventícias. As principais funções das raízes são a fixação da planta no solo, a absorção e o transporte de água e nutrientes para o xilema e deste para a planta toda (ALCÂNTARA, 1988).

Uma das principais características das raízes é a ausência de gemas, folhas e folhas modificadas. Isso implica na impossibilidade de rebrota, ou seja, raízes não fazem brotação ao contrário do que muitos imaginam. As raízes das gramíneas são do tipo fasciculado, ou seja, não possuem uma raiz principal e podem ser originárias das sementes quando estão germinando ou originárias do caule, sendo estas raízes numerosas e pouco profundas. Na Figura 6, está a ilustração de uma raiz característica de uma forrageira (EUCLIDES, 1994).

Figura 6 - Forma das raízes

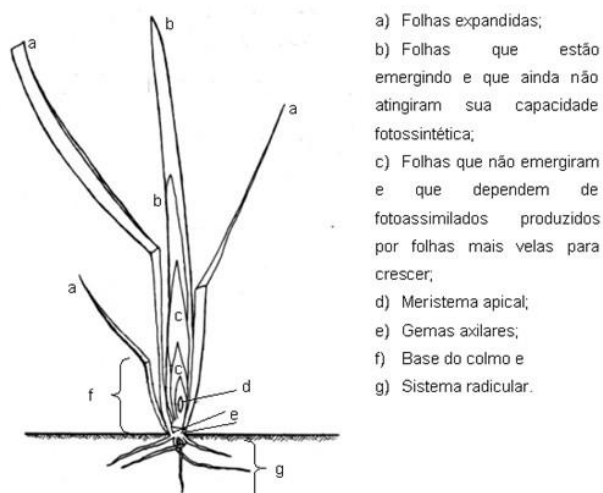


Fonte: FAE (2012).

2.2.1.2 Folhas

As folhas são originadas nas gemas do caule. É o local onde há a ocorrência da fotossíntese e das trocas gasosas com o ambiente externo. São também os órgãos mais nutritivos da forrageira, pois apresentam grande concentração de nutrientes e maior digestibilidade. Elas têm formato lanceolado e vascularização paralela, ou seja, paralela à nervura central (BLASER; NOVAES, 1990). A Figura 7 mostra as etapas de crescimento das folhas.

Figura 7 - Folhas de uma forrageira



Fonte: BLASER; NOVAES (1990).

2.2.1.3 Caule

Ao contrário da raiz, o caule possui gemas laterais, ou seja, estas podem dar origem à raiz, caule, folhas e flores. A principal função do caule é funcionar como via de conexão entre raízes e folhas transportando água e nutrientes para as folhas e carboidratos destas para as raízes. É importante ressaltar que os caules, enquanto jovens, podem fazer a fotossíntese. O crescimento do caule é comandado pelo meristema apical, situado na extremidade superior e que dá origem a ramos, folhas e flores. A Figura 8 mostra alguns caules de forrageiras (EUCLIDES, 1994).

Figura 8 - Caule de forrageiras



Fonte: FARES (2012).

2.3 *Panicum Maximum*

O *Panicum Maximum* pertence à família Poaceae, subfamília *Panicoideae*, tribo *Paniceae* e gênero *Panicum* (MITIDIERI, 1983). Tem como centro de origem a África do Leste, onde geralmente, ocorrem em margens florestais e em pastagens sob sombra de árvores (JANK, 1995). Na Figura 9 uma foto do *Panicum Maximum*, com uma altura considerável.

Figura 9 – *Panicum Maximum*



Fonte: http://www.tropicalforages.info/key/Forages/Media/Html/Panicum_Maximum.htm

A data de introdução do *Panicum Maximum* no Brasil não é conhecida com exatidão. Muitos autores relatam que os primeiros exemplares dessa espécie vieram da África para o

País em navios negreiros, onde eram utilizados como cama para os escravos. Posteriormente, plantas da espécie se disseminaram para outras partes do País, dando origem ao primeiro cultivar, o Colonião. Esse cultivar se adaptou tão bem às condições de solo e clima do Brasil que, em algumas regiões, passou a ser considerado nativo. Grande parte da engorda de bovinos no País, até a década de 1980, foi baseada nessa cultivar (HERLING *et al.*, 2001; ARAÚJO *et al.*, 2008).

As espécies de *Panicum* são de larga utilização no território nacional, além de todas as áreas tropicais do planeta, apresentando grande potencial de produção de matéria seca com alta qualidade de forragem (JÚNIOR *et al.*, 2009), sendo hoje consideradas uma das mais populares forrageiras tropicais latino americanas, responsável pela engorda de grande parte do rebanho bovino nacional.

Os cultivares mais populares são Tanzânia e Mombaça, ocupando o segundo e o terceiro lugar na comercialização de sementes forrageiras, respectivamente (JANK *et al.*, 2008). Atualmente, o *Panicum Maximum* movimenta 11% do mercado de sementes de forrageiras no país, ou seja, em torno de U\$ 27,5 milhões, dos quais U\$ 25 milhões são referentes às cultivares anteriormente citadas (ANDRADE *et al.*, 2001).

Alguns cultivares de *Panicum Maximum* foram desenvolvidas por estações estrangeiras de pesquisas, mas estas não tiveram sucesso. Somente no ano de 1982, ocorreu um grande desenvolvimento quanto ao surgimento de cultivares. Tal fato se deu quando a EMBRAPA Gado de Corte recebeu do *Institut de Recherche pour Le Développement* (IRD), uma coleção com 426 acessos e 417 plantas sexuais de *Panicum Maximum*, podendo efetivamente através da genética gerar novas variedades (JANK *et al.*, 2008).

A maioria dos acessos de *Panicum Maximum* tem reprodução do tipo apomítica, ou seja, a planta gerada possui as mesmas características da planta mãe, portanto, não possui variabilidade genética (JANK *et al.*, 2008). Assim, o cruzamento entre plantas sexuais e apomíticas de *Panicum Maximum* constitui uma alternativa viável para obtenção de forrageiras superiores, com um maior potencial produtivo para a produção vegetal e, conseqüentemente, a produção animal e energética (MARTUSCELLO *et al.*, 2007).

Esse capim é uma cultura perene, formadora de touceiras, que é a parte que fica no solo quando cortado o caule se comparado a uma árvore ou pode se definir como o conjunto de filhos de uma planta, com altura variável entre 60 a 200 centímetros (cm), folhas de

largura maior que as extremidades e panículas com 12 a 40 cm de altura (SKERMAN;RIVEROS, 1992). A panícula está ilustrada na Figura 10.

Figura 10– Panícula em detalhe do *Panicum Maximum*



Fonte: <http://ruralcentro.uol.com.br/noticias/quem-sabe-responde-brachiaria-e-panicum-sao-o-mesmo-capim-47635#y=2200>

Apesar da popularidade da espécie e devido às suas vantagens agronômicas, os cultivares são vulneráveis ao ataque de várias pragas e doenças, principalmente de parte aérea. O impacto de doenças ainda é pouco estudado em *Panicum Maximum*. Contudo, Lenné (1994) relata a ocorrência de aproximadamente 80 patógenos nesta espécie.

Segundo Gomide e Gomide (1999), não existe diferenciação no potencial de rendimento forrageiro entre os cultivares de *Panicum Maximum*, durante sua fase produtiva. Existe um padrão de variação nas primeiras duas semanas, evidenciando uma queda nas semanas posteriores tendendo a estabilizar com o decorrer do tempo. Então, pode se concluir que, independente do cultivar, o rendimento seria praticamente o mesmo, estando esses cultivares em condições igualitárias.

As cultivares de *Panicum Maximum*, capim Mombaça e capim Tanzânia foram escolhidas para tal estudo, por serem as mais comercializadas e encontradas com maior frequência pelo território nacional. Tais cultivares estão descritas com maiores detalhes no corpo do trabalho.

2.3.1 *Capim Mombaça*

O capim Mombaça, nome científico *Panicum Maximum cv. Mombaça* foi coletado em 1967 próximo a Korogwe na Tanzânia, no continente africano pelo IRD, sendo disponibilizada ao Brasil em 1982 para a EMBRAPA Gado de Corte, no Mato Grosso do Sul. Onde a partir de então foi avaliada e testada em território nacional, sendo lançado em 1993 (JANK *et al.*, 2008).

Como as demais plantas do gênero *P. Maximum* é uma planta formadora de touceiras, com altura média de 1,65 metros (m), com largura de 3,0 cm, sendo que suas lâminas apresentam poucos pelos, principalmente na face superior. Seu colmo tem uma coloração levemente roxa, o que auxilia na sua diferenciação para outros gêneros e que é comum nas plantas da família *P. Maximum* (SALES; VALENTIM; ANDRADE, 2002).

O período ideal para seu plantio é de 15 de outubro a 15 de janeiro, possuindo um bom vigor inicial o que acarreta uma rápida tomada da vegetação e alta produtividade. Para o plantio é indicado 2 quilogramas (kg) de sementes por hectare (ha), sendo que a semeadura pode ser realizada a lanço, ou seja, simplesmente jogar as sementes sobre o solo, ou utilizando uma plantadeira tradicional obedecendo uma profundidade de 2 cm. Esta cultivar produz de 28 a 33 toneladas (ton) de matéria seca foliar por hectare ao ano, podendo variar de região para região, e conforme as condições ambientais e diferentes tipos de manejo (SALES; VALENTIM; ANDRADE, 2002)

A produção de matéria seca de capim Mombaça, durante a primavera é maior do que durante o inverno havendo aumento da produção de matéria seca, com o aumento da temperatura mínima (MÜLLER *et al.*, 2002).

2.3.2 *Capim Tanzânia*

O capim Tanzânia, cujo nome científico é *Panicum Maximum Jacq. cv. Tanzânia* foi lançado no Brasil no ano de 1990, pela EMBRAPA Gado de Corte, devido ao seu alto potencial de produção. Foi coletada no continente africano pelo IRD e disponibilizada ao Brasil em 1982 juntamente com demais cultivares, assim passando por processos de avaliação no território nacional e posteriormente lançada a nível comercial. (JANK *et al.*, 2008).

O capim Tanzânia é uma planta formadora de touceiras, podendo atingir de 1,3 metros a 1,6 m de altura e 2,6 cm de largura de folhas. Suas lâminas não apresentam pilosidade e seu colmo tem uma coloração levemente roxa. Apresenta um florescimento mais concentrado do que as demais cultivares, havendo maior número de emergência de inflorescências nos primeiros 15 dias. É uma planta exigente em fósforo e potássio e deve ser mantida em solos férteis (SALES; VALENTIM; ANDRADE, 2002).

O período ideal para seu plantio é de 15 de outubro a 15 de janeiro, possuindo um bom vigor inicial o que acarreta uma rápida tomada da vegetação e alta produtividade. Para o plantio é indicado 1,8 kg de sementes por hectare, sendo que a semeadura pode ser realizada a lanço, ou seja, simplesmente jogar as sementes sobre o solo, ou utilizando uma plantadeira tradicional obedecendo uma profundidade de 1,0 a 2,0 cm. Esta cultivar produz de 26 a 33 toneladas de matéria seca foliar por hectare ao ano, podendo variar de região para região, e conforme as condições ambientais e diferentes tipos de manejo (SALES; VALENTIM; ANDRADE, 2002).

2.4 Biocombustíveis

Segundo a Legislação Nacional, biocombustível é definido como combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Os biocombustíveis nos últimos anos têm sido objeto de grande interesse energético, pois sua utilização pode contribuir para reduzir a emissão de gases poluentes e constituir uma alternativa para os combustíveis fósseis. No entanto como tudo tem seu lado negativo, origina-se de plantas que exigem áreas grandes de cultivo, o que é conflitante quando o assunto é produção de alimentos, problema expoente devido ao grande crescimento populacional mundial (BRAND, 2010).

O desafio das políticas públicas quanto aos biocombustíveis é de garantir o abastecimento em longo prazo e certificar-se que a diversificação de fontes não influencie economicamente a produção de energia no mercado competitivo. Eles permitem que se

estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO₂ é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biocombustível é queimado.

2.4.1 Produção de Etanol – Primeira e Segunda Geração

Na literatura não se encontra definições exatas para classificação de etanol quanto à geração, primeira ou segunda. Para Goldenberg (2007) segunda geração de etanol usa de tecnologias diferentes para produzir quando comparadas à forma clássica. Já para Damasceno (2012) é considerado biocombustível de segunda geração o etanol e o biodiesel produzido a partir de diferentes fontes de biomassa vegetal, dando preferência para matérias primas que não são usadas na alimentação humana.

O mundo ainda não é capaz de produzir comercialmente o etanol de segunda geração, porém vários países têm investido recursos no desenvolvimento e estabelecimento de tecnologias que permitam processar diferentes resíduos vegetais para produção desse biocombustível. Acredita-se que, em no máximo uma década, o processo ganhe escala e tenha um custo de produção ainda menor que o produto atual.

A combinação das rotas de primeira e segunda gerações na produção de etanol permitirá obter uma maior quantidade de combustível sem aumentar o volume de matéria prima cultivada. No momento em que a tecnologia de segunda geração estiver em escala comercial, as usinas seguirão o comportamento do mercado, voltando sua produção para eletricidade ou etanol, semelhante ao que ocorre com a destinação do caldo, que a depender da demanda produz mais etanol ou açúcar (PACHECO, 2011, p. 4).

2.4.2 Produção de Bioetanol Celulósico

A biomassa utilizada em larga escala para a produção de bioetanol é a cana-de-açúcar pela fermentação da sacarose. Contudo, pesquisas buscam alternativas viáveis para tal produção, sugerindo a utilização de outros materiais lignocelulósicos (OLIVERIO & HILST, 2005). O aproveitamento de outras matérias primas pode elevar consideravelmente a produção de bioetanol, de modo a atender à demanda mundial (BUCKERIDGE; SANTOS; SOUZA, 2010).

Para obtenção de etanol lignocelulósico, é necessário desconstruir a parede celular para usar os polissacarídeos como fonte de açúcares fermentáveis. Entretanto, a estrutura da parede celular da biomassa é bastante complexa e durante a desconstrução, é necessário preservar intactos os monossacarídeos que serão usados para fermentação (BUCKERIDGE; SANTOS; SOUZA, 2010). Isso torna o processo de bioconversão delicado, necessitando que o processo seja dividido em basicamente três etapas: Pré-tratamento, hidrólise e fermentação. No pré-tratamento, ocorre o desagrupamento do complexo carboidrato-lignina e/ou o rompimento da estrutura celulósica altamente ordenada. Já na hidrólise, ocorre a quebra das longas cadeias das moléculas de celulose em açúcares fermentáveis por meio de enzimas ou soluções alcalinas ou ácidas. Após esta etapa, em geral, é realizada a análise do teor de celulose e de açúcares redutores (AR). Sendo, um açúcar redutor o açúcar no qual o carbono carbonila (anomérico) não está envolvido em uma ligação glicosídica e, portanto, pode sofrer oxidação. E por fim, é realizada a fermentação com a consequente conversão dos AR em bioetanol (BUCKERIDGE; SANTO e SOUZA, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O material utilizado para análise de potencial neste trabalho é a forrageira *Panicum Maximum*, este é cultivado na EMBRAPA Pecuária Sul na cidade de Bagé e foi disponibilizado para realização do trabalho. Foram testadas amostragens de dois tipos de cultivares, sendo estas, *Panicum Maximum cv. Mombaça* e *Panicum Maximum Jacq. cv. Tanzania*, coletados no início do ano de 2017. A Figura 11 mostra as amostras de *Panicum Maximum* estudadas no local onde foram coletadas.

Figura 11– Imagem das amostras analisadas



Fonte: Autor(2017).

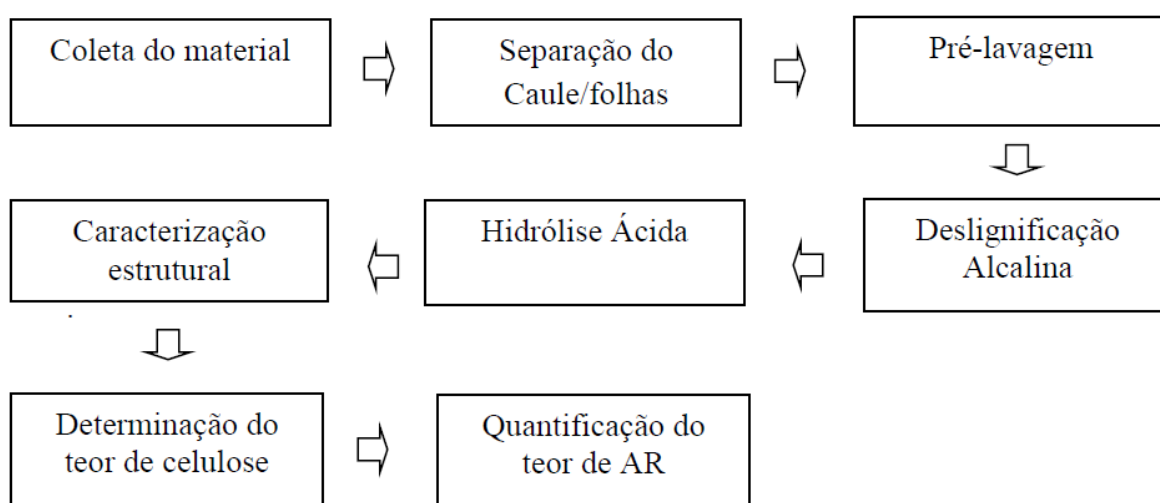
Assim que colhidas, as amostras foram encaminhadas para os laboratórios da UNIPAMPA (Universidade Federal do Pampa) para realização dos testes e análises. As análises foram realizadas em triplicata.

3.2 Métodos

A metodologia foi baseada nos trabalhos de: Ahmed (2012); Morais e Broetto (2012) e Muniz *et al.* (2015).

Um fluxograma da metodologia, adequada à disponibilidade dos recursos da Universidade é mostrado na Figura 12.

Figura 12– Síntese da metodologia



Fonte: Autor (2017).

3.2.1 Coleta do Material

As amostras de *Panicum Maximum cv. Mombaça* e *Panicum Maximum Jacq. cv. Tanzania* foram coletadas na EMBRAPA Pecuária Sul na cidade de Bagé, onde experimentos com tais cultivares são realizados. Para a coleta no campo foi usado uma foice, para efetuar o corte da planta. Após o corte as amostras eram colocadas em sacos de papel pardo e levadas para realizar a separação das folhas do caule. Na Figura 13 estão as amostras coletadas no campo das duas cultivares.

Figura 13– Amostras coletadas à campo das cultivares de *Panicum Maximum*.



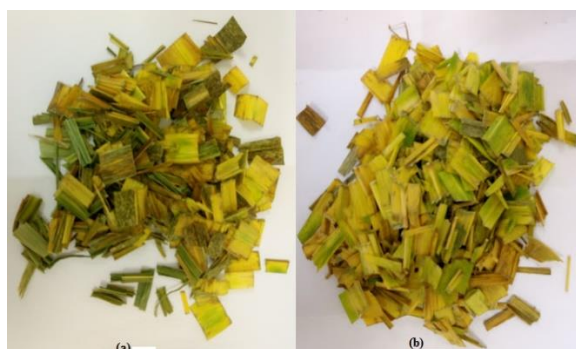
(a) Capim Tanzânia, (b) Capim Mombaça.

Fonte: Autor (2017).

3.2.2 Separação das folhas

A separação consiste em separar as folhas do colmo, pois as folhas são o que é desejado para a análise. Após a separação, as folhas são reduzidas de tamanho até atingirem de 1,0 a 2,0 cm, este processo foi realizado com uma tesoura escolar. Tal tamanho segue a NORMA: NREL/TP-510-4260. A Figura 14 mostra as amostras reduzidas das duas cultivares. A sua coloração amarelada se deve a perda de umidade da planta.

Figura 14– Amostras reduzidas das cultivares de *Panicum Maximum*



(a) Capim Tanzânia, (b) Capim Mombaça

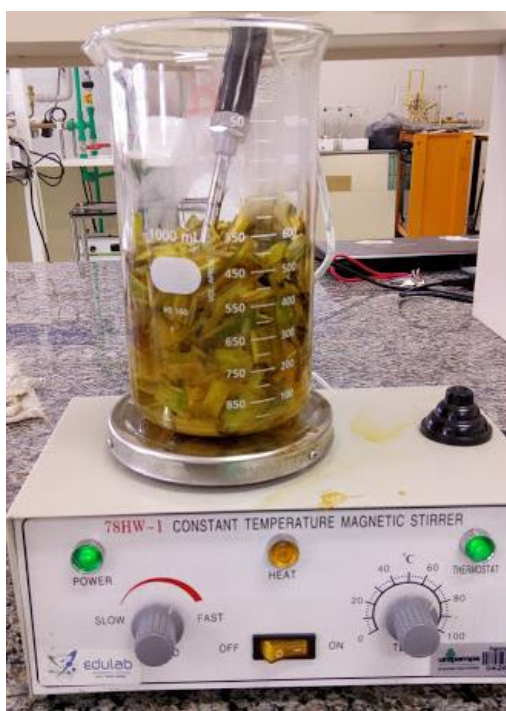
Fonte: Autor (2017).

3.2.3 Pré-lavagem

Após as separações dos caules das folhas e corte das amostras, foi feita uma lavagem do material. Nesta lavagem, 50 g de biomassa foram misturados a 1 L (litro) de água destilada sendo a mistura aquecida a 70°C e mantida nesta temperatura por uma hora com agitação automática. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com 250 ml de água destilada.

A mistura foi colocada em um béquer de vidro com capacidade para 1 L, e este colocado sobre um agitador magnético. Para manter a agitação constante foi utilizado uma barra magnética lisa, conhecida popularmente como “peixinho”. Este mesmo processo foi idealizado de maneira idêntica para as duas amostras. A Figura 15 retrata o processo de pré-lavagem, onde o Becker contendo a biomassa e está sobre o agitador magnético.

Figura 15– Pré-lavagem biomassa



Fonte: Autor(2017).

Aqui, a finalidade foi remover resíduos de terra, cinzas e principalmente açúcar residual e outros glicídios hidrossolúveis de baixa massa molecular.

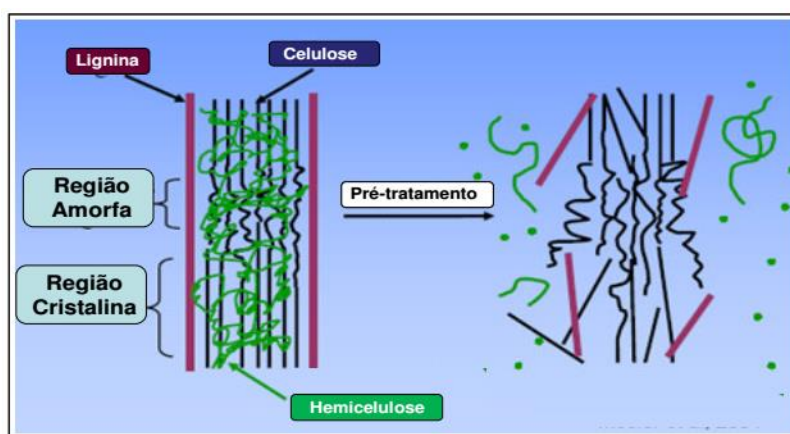
Após a operação de lavagem, a biomassa foi filtrada e seca em estufa a 60°C por 24 horas.

3.2.4 Pré-Tratamento - Deslignificação Alcalina

A hidrólise é etapa mais importante da conversão dos materiais lignocelulósicos em açúcares fermentescíveis (celulose → glicose), conforme a reação mostrada anteriormente na Figura 5. Contudo, o pré-tratamento é fundamental para a remoção da lignina e das hemiceluloses. Nesta fase, ocorre também a redução da cristalinidade das microfibrilas de celulose, melhorando a eficiência do processo de ataque químico ou enzimático (McMILLAN, 1994).

A presença de altas concentrações de lignina e hemiceluloses na matriz lignocelulósica limitam a utilização integral das moléculas de celulose para conversão em glicose, logo, são necessárias etapas que removam eficientemente estes interferentes. A Figura 16 apresenta o esquema da deslignificação (desestruturação da biomassa lignocelulósica) após o pré-tratamento proposto por HSU *et al.*, 1980.

Figura 16– Mecanismo do pré-tratamento (deslignificação) de biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de HSU *et al.* (1980).

Neste trabalho realizou-se a deslignificação alcalina com hidróxido de sódio (NaOH). Foram pesadas 20 g do material lignocelulósico os quais foram imersos em uma solução diluída de 2% (ma/v) de NaOH sendo utilizada a proporção 1:20, isto é, 1 g da biomassa para

20 ml de solução de NaOH. A mistura foi aquecida até 120°C, e mantida nesta temperatura durante 60 minutos.

Para realizar tal procedimento as amostras eram colocadas juntamente com o NaOH em um balão de fundo redondo de 2 L, onde tal ficava sobre uma manta aquecedora elétrica, que é um equipamento em forma circular revestido por lã acrílica que permite prover o aquecimento de soluções. Conectado a parte superior do balão de fundo redondo estava um condensador de refluxo arrefecido a água, o que permite reduzir a quantidade de solvente perdido durante a reação e manter a solução a 120°C durante os 60 minutos. A Figura 17 retrata o procedimento e materiais utilizados na etapa de deslignificação. Tal procedimento foi realizado de maneira idêntica para ambas as amostras.

Figura 17- Procedimento e materiais utilizados na etapa de deslignificação.



Fonte: Autor (2017).

Logo após esta etapa, realizou-se um resfriamento ao ar até atingir a temperatura ambiente e, em seguida, separou-se a parte sólida da líquida filtração. A fração sólida foi lavada com água até atingir o pH neutro e, depois, seca em estufa por 24 horas.

3.2.5 *Hidrólise Ácida*

Na hidrólise ácida, foi utilizado ácido sulfúrico (H_2SO_4) na concentração de 7% v/v, sendo utilizada a proporção 1:40, isto é, 1 g da biomassa seca para 40 ml de solução de H_2SO_4 . A mistura foi aquecida até $120^\circ C$, e mantida nesta temperatura durante 45 minutos.

O procedimento experimental foi semelhante ao descrito no item 3.2.4, a única diferença foi a solução utilizada dentro do balão de fundo redondo, que nesse caso juntamente com a biomassa resultante dos processos havia ácido sulfúrico. A Figura 17 também pode representar este processo.

Logo após esta etapa, realizou-se um resfriamento ao ar até atingir a temperatura ambiente e, em seguida, separou-se a parte sólida da líquida por filtração. A fração líquida foi utilizada para quantificação do teor de AR. A fração sólida foi lavada com água até atingir pH neutro, para determinação do pH foi utilizado papel indicador de pH, na Figura 18 mostra as faixas de pH para cada amostra, após o processo de deslignificação.

Figura 18– Amostras e seus respectivos papéis indicadores de pH após deslignificação.



Fonte: Autor(2017).

Logo após esta etapa a fração sólida foi seca em estufa por 24 horas.

3.2.6 *Caracterização Estrutural*

As amostras foram caracterizadas por microscopia, utilizando-se um microscópio biológico binocular disponibilizado pelo curso de Engenharia Química da UNIPAMPA. A Figura 19 retrata uma das amostras após a hidrólise ácida e correção de pH em detalhe, tal amostra foi caracterizada por microscopia, posteriormente.

Figura 19– Amostra após hidrólise ácida e correção de pH



Fonte: Autor(2017).

3.2.7 *Determinação do Material Lignocelulósico por Espectroscopia Raman*

A Espectroscopia Raman permite determinar a espécie química de substâncias não metálicas, desde que se conheça o espectro padrão da substância a analisar. A intensidade Raman do pico medido é proporcional à concentração da espécie a ser analisada (SKOOG, 2002).

Os espectros padrão, expressos em número de onda (cm^{-1}), dos principais picos de substâncias possíveis de serem encontradas em materiais lignocelulósicos e de interesse para este trabalho estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2– Número de onda (cm^{-1}) dos picos principais das substâncias presentes em materiais lignocelulósicos.

Substância	Fórmula	Número de onda dos principais picos (cm^{-1})
Celulose	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	381, 437, 520, 898, 971, 1037, 1152, 1380, 1508, 2739, 3264
Lignina	$(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3(\text{OCH}_3)_{0,9-1,7})_n$	357, 463, 555, 596, 638, 731, 787, 926, 1200, 1600, 1660, 3065, 3272

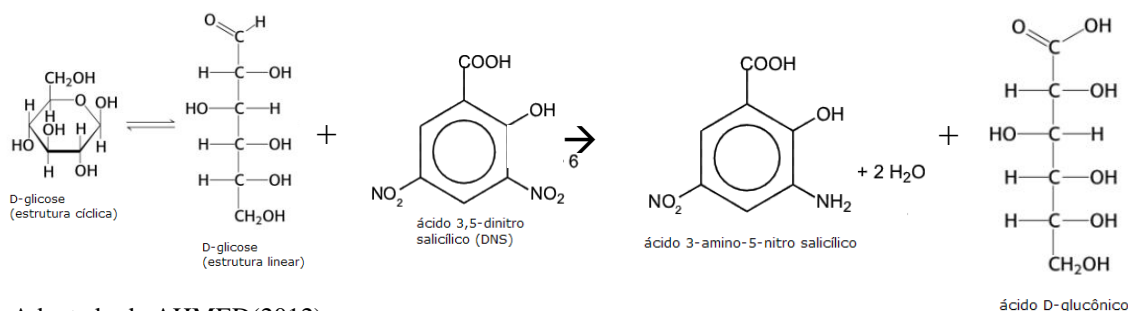
Fonte: Adaptado de AGARWAL; RALPH (1997), CONNERS; BANERJEE(1995).

As medidas foram realizadas antes e após as etapas de deslignificação e hidrólise. Foi utilizado um espectrômetro Raman Jasco NRS-5100 – Laser Raman Spectrometer (número de série B004561420) com detector CCD, usando laser HeNe com comprimento de onda de 632,8 nm. Todas as medidas foram realizadas utilizando lente objetivas de 100X. Os espectros foram registrados com varredura entre 250 e 3500 cm^{-1} com potência do laser de 1,7 mW (miliWatts). A análise foi realizada no Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.2.8 *Quantificação do Teor de AR*

A quantificação do AR foi realizada pelo método colorimétrico DNS, utilizando-se o ácido 3,5 dinitrossalicílico (DNS) como agente oxidante. O método fundamenta-se no fato da glicose (AR) oxidar-se na presença do DNS, formando o ácido 3-amino-5-nitrosalicílico, conforme a reação mostrada na Figura 20, o qual pode ser detectado por espectrofotometria a 540 nm (AHMED, 2012).

Figura 20– Reação da glicose com DNS.



Fonte: Adaptado de AHMED(2012).

No método do DNS, ocorrem as seguintes reações (MILLER, 1959):

- Redução do 3,5-di-nitrosalicitato (amarelo escuro) ácido.
- Oxidação do monossacarídeo.
- Formação do 3-amino-5nitro-salicílico (laranja-marrom escuro), na proporção estequiométrica.

Pela interação da luz absorvida a 540 nm pelo 3-amino-5-nitrosalicílico pode-se quantificar o AR presente na solução, pela Lei de Lambert-Beer (SKOOG, 2002).

A quantificação do AR foi realizada adicionando-se em tubos de ensaio 1 ml de amostra (filtrado da etapa de hidrólise) e 0,5 ml de DNS. A mistura foi colocada em banho maria a 100 °C durante 5 minutos, a seguir adicionou-se 1 ml com água destilada, tendo como volume total de amostra 1,5 ml (MILLER, 1959).

Para construção de uma curva de calibração, foi preparada uma solução 1 g/L de glicose. Diferentes alíquotas desta solução foram misturadas a 0,5 ml de DNS e água destilada (até completar 1,5 ml) conforme o procedimento acima citado.

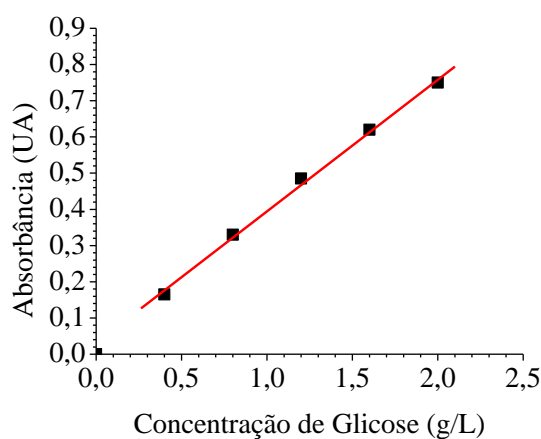
A Tabela 3 mostra as soluções utilizadas na curva de calibração e a Figura 21 mostra a curva de calibração.

Tabela 3– Parâmetros utilizados na quantificação de AR.

Tubo de Ensaio	1	2	3	4	5	6
Volume de solução de glicose 1 g/L (ml)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Volume de DNS (ml)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Volume de água destilada (ml)	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0
Concentração de glicose (g/L)	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Absorbância em 540 nm (UA)	0	0,165	0,330	0,485	0,620	0,750

Fonte: Autor (2017).

Figura 21– Curva de calibração de glicose



Fonte: Autor (2017).

A partir da curva de calibração, correlacionou-se uma equação que relaciona a concentração de glicose com a absorbância. Assim, pode-se quantificar o AR no hidrolisado de acordo com a Equação 1:

$$\text{Concentração de Glicose} = \frac{\text{Absorbância} - 0,03}{0,37} \quad (1)$$

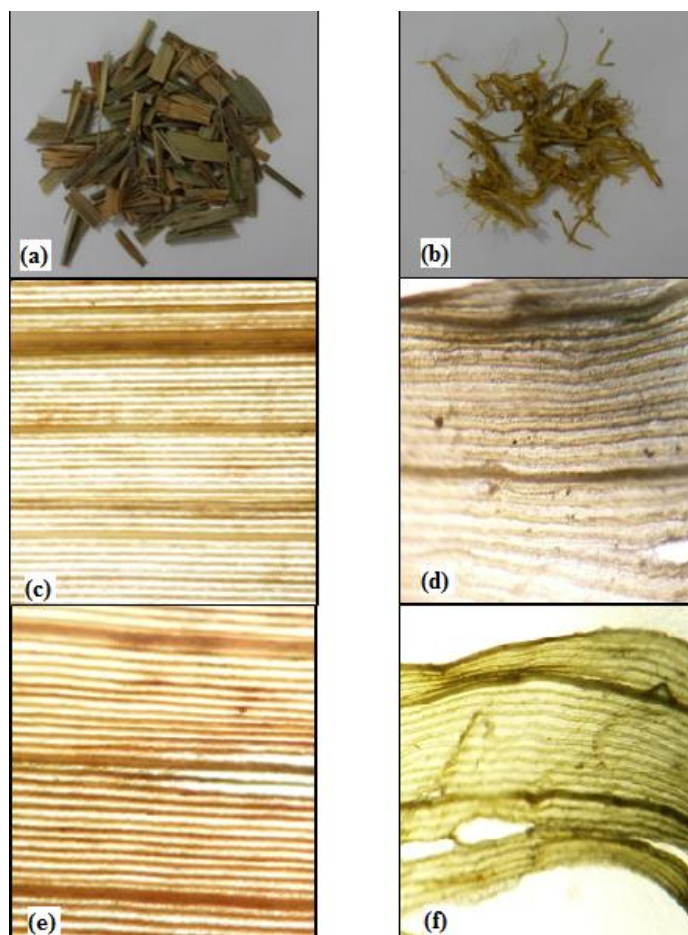
Esta análise foi realizada em um Espectrofotômetro Equilam, modelo UV 775 B do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Estrutural

Para verificar a deslignificação das amostras, procedeu-se uma análise por microscopia, utilizando-se uma câmera fotográfica e microscópio biológico. Na Figura 22 são mostradas as imagens das amostras estudadas antes e após o pré-tratamento e a hidrólise.

Figura 22- Imagens das amostras antes e após pré-tratamento e hidrólise.



(a) Amostra antes de qualquer processo; (b) Amostra após realização de todos os processos; (c) Imagem microscópica do capim Tanzânia após a deslignificação alcalina; (d) Imagem microscópica do capim Tanzânia após a hidrólise ácida. (e) Imagem microscópica do capim Mombaça após a deslignificação alcalina; (f) Imagem microscópica do capim Mombaça após a hidrólise ácida.

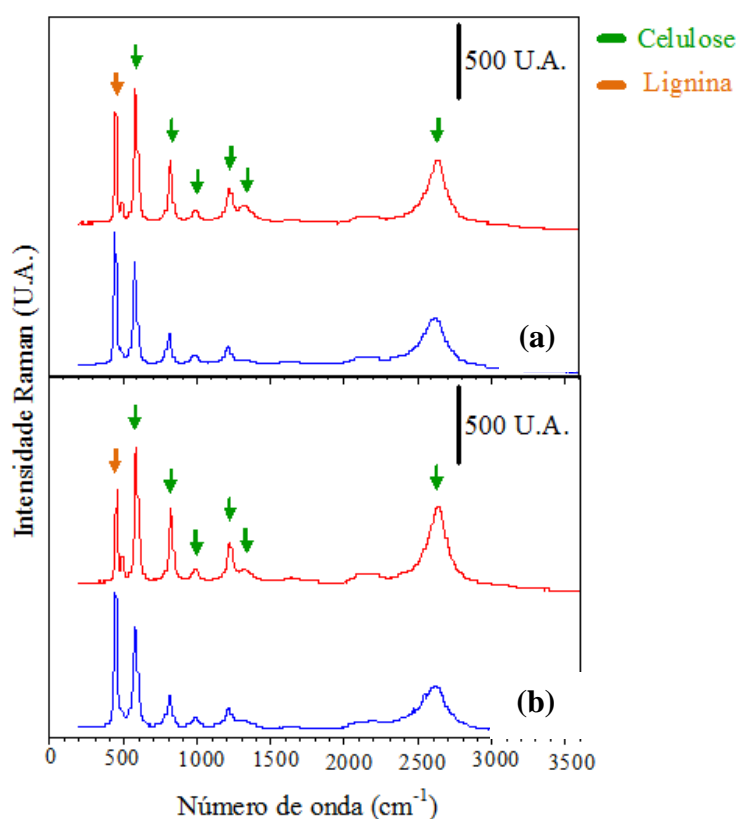
Fonte: Autor(2017).

Pode-se verificar que em ambas as amostras houve desestruturação da parede celular, indicando que houve deslignificação. Contudo, percebe-se que a desestruturação foi mais evidente na amostra da cultivar capim Mombaça. De acordo com Canilha *et al.* (2010), a deslignificação torna a celulose mais acessível para a conversão em açúcares fermentáveis, pois a alteração estrutural da biomassa celulósica provoca um aumento da porosidade e da área superficial do material.

4.2 Determinação de Material Lignocelulósico por Espectroscopia Raman

A seguir, na Figura 23, são mostrados os espectros Raman medidos nas amostras de capim Mombaça e capim Tanzânia antes (linha azul) e após (linha vermelha) o pré-tratamento de deslignificação e hidrólise.

Figura 23 - Espectros Raman das amostras de *Panicum Maximum*



(a) Capim Tanzânia; (b) Capim Mombaça.

Fonte: Autor (2017).

Em todas as análises foram detectados sete picos. Um característico de lignina, em torno 460 cm^{-1} , e seis de celulose, sendo estes mais intensos em torno de 580 , 800 e 2600 cm^{-1} e de baixa intensidade em 1040 , 1180 e 1300 cm^{-1} .

Nas duas amostras analisadas, observou-se que houve redução de intensidade no pico da lignina e aumento de intensidade nos picos de celulose. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4– Síntese dos resultados da análise por Espectroscopia Raman.

Pico	Número de onda (cm^{-1})	Espécie	Variação da Intensidade dos picos (UAr.)	
			Capim Tanzânia	Capim Mombaça
1	460	Lignina	↓142,3	↓250,0
2	580	Celulose	↑226,9	↑280,8
3	800	Celulose	↑149,9	↑296,1
4	1040	Celulose	↑7,7	↑38,5
5	1180	Celulose	↑84,6	↑146,2
6	1300	Celulose	↑50,0	↑26,9
7	2600	Celulose	↑107,7	↑273,1

Fonte: Autor(2017).

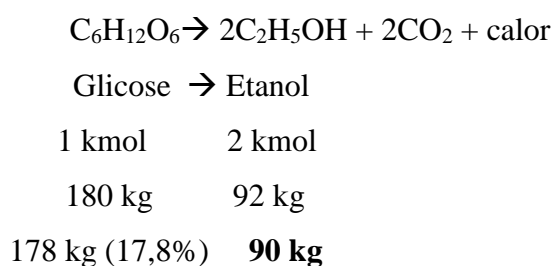
Conforme mencionado anteriormente, a intensidade dos picos Raman é proporcional à concentração da espécie em análise (SKOOG, 2002). Nesse sentido, observou-se que na amostra de capim Mombaça a concentração de celulose aumentou mais do que na amostra de capim Tanzânia.

4.3 Quantificação do Teor de AR

As absorvâncias lidas no espectrofotômetro nas amostras pré-tratadas e hidrolisadas, pelo método DNS, foram de $0,586\text{ UA}$ e $0,690\text{ UA}$, para as amostras de capim Tanzânia e capim Mombaça, respectivamente. Com estes valores, foi possível quantificar os teores de AR (Equação 1) como sendo iguais a $1,5\text{ g/L}$, para amostra de capim Tanzânia e $1,78\text{ g/L}$

para a amostra de capim Mombaça ou 15,5% e 17,8% de AR em ma/v, respectivamente. As concentrações são equivalentes às encontradas por outros autores para o Capim Elefante (CARDONA *et al.*, 2014; MUNIZ *et al.*, 2015; SIQUEIRA *et al.*, 2016).

Considerando-se, que todo AR é glicose, pode-se, por estequiometria, estimar a quantidade de etanol que poderia ser produzida a partir de 1 tonelada da matéria prima utilizada neste estudo (Siqueira *et al.*, 2016).



Sendo a massa específica do etanol (não anidro) igual a 789 kg/m³, tem-se um volume de 0,1152 m³ (metros cúbicos) ou 115,29 L de etanol produzidos por tonelada de matéria prima de capim Mombaça e 100,4 L de etanol produzidos por tonelada de capim Tanzânia.

Ainda segundo Siqueira *et al.* (2016), o rendimento da conversão de glicose em etanol, a partir de materiais lignocelulósicos é de, aproximadamente, 87,8%, assim pode-se sugerir uma produção de 88,15 L/ton e 101,22 L/ton de biomassa para o capim Tanzânia e capim Mombaça, respectivamente. O capim elefante, biomassa utilizada para produção de bioetanol pode chegar a uma produção de 175,9 L/ton. Para outras biomassas, tais como a palha de cana-de-açúcar e a palha de arroz, a produção de álcool de 287 L/ton e 389 L/ton, respectivamente (SANTOS *et al.*, 2012).

A produtividade do capim Mombaça no Brasil é de 28 a 33 ton/ha/ano como comentado anteriormente no item 2.3.1 assim, pode-se estimar uma produção de etanol de 2834,16 a 3340,26 L/ha/ano. Já a produtividade para o capim Tanzânia conforme item 2.3.2 é de 26 a 33 ton/ha/ano podendo produzir de 2291,90 a 2908,95 L/ha/ano de etanol.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho contribuiu para evidenciar que um tipo de biomassa lignocelulósica, o *Panicum Maximum*, pode ser explorada como fonte alternativa de energia para produção de bioetanol. Isso possibilitaria diversificar a matriz energética nacional para não dependermos essencialmente de energia de combustíveis fósseis e tornar o meio ambiente sustentável utilizando outras fontes combustíveis.

É viável a produção de bioetanol a partir do *Panicum Maximum*, uma vez que foi possível quebrar a estrutura rígida da parede celular, aumentar a concentração de celulose e, conseqüentemente, produzir açúcares fermentáveis com valores comparáveis ao de outras matérias primas utilizadas para produção de etanol de segunda geração. A partir dos resultados encontrados, estimou-se que a produção de etanol a partir do capim Mombaça fica em torno de 2834,16 a 3340,26 L/ha/ano, e que para o capim Tanzânia a produção pode chegar a 2291,90 a 2908,95 L/ha/ano de etanol.

O capim Mombaça apresentou uma produtividade de 14,82% a 23,65% maior em relação ao capim Tanzânia na produção de etanol, assim se tornando o mais viável entre as duas cultivares.

Assim, o uso desta biomassa é uma opção sustentável e rentável para produção de bioetanol, sendo essencial que os benefícios ambientais fiquem garantidos em todas as etapas da produção. O *Panicum Maximum* pode vir a se tornar uma ótima alternativa energética e ter um potencial significativo, podendo assim se tornar parte da matriz energética do Brasil.

REFERÊNCIAS

ABASAEED, A. E. **Kinetic and process studies on free and solid acid catalyzed hydrolysis of biomass substrates**. 1987. 191 f. Tese (Doutorado) – Universidade de Auburn, Alabama, 1987.

AGARWAL, U.P.; RALPH, S.R. **FT-Raman spectroscopy of wood: identifying contributions of lignin and carbohydrate polymers in the spectrum of black spruce (*Picea mariana*)**. *App. spectrosc.*, v. 51, n. 11, p. 1648-1655, 1997.

Agência Nacional de Energia Elétrica. **Biomassa**. Disponível em: [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf). Acesso em: 18 de setembro de 2015.

AHMED, R.C.M. **Quantificação de açúcares redutores da casca de arroz após diferentes tipos de pré-tratamento seguido da hidrólise enzimática**. Bagé, UNIPAMPA, 2013.

ANDRADE, C. M. S.; GARCIA R.; COUTO L.; PEREIRA O. G. **Fatores limitantes ao crescimento do capim-Tanzânia em um sistema agrosilvipastoril com eucalipto, na região dos cerrados de Minas Gerais**. In: *Rev. Bras. Zoot.* 30:1178-1185. 2001.

ALCÂNTARA, P.B.; UFARAH, G. **Plantas Forrageiras: Gramíneas e Leguminosas**. 1ª ed. São Paulo: Livraria Nobel S.A., 1988.

ARAÚJO, S. A. C.; DEMINICIS, B. B.; CAMPOS, P. R. S. S. **Melhoramento genético de plantas forrageiras tropicais no Brasil**. *Archivos de Zootecnia*, Córdoba. 2008.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balço energético nacional - BEN**. Brasília: MME, 2004.

BEGUIN, P., AUBERT, J. P. **The biological degradation of cellulose**. *FEMS Microbiol. Rev.*, 13:25-58, 1994.

BLASER, R.E.; NOVAES, L. P. **Manejo do complexo pastagem animal para avaliação de plantas e desenvolvimento de sistemas de produção de forragens**. In.: *PASTAGENS*. Piracicaba: SBZ: FEALQ, 1990.

BRÁS, A. M.; MIRANDA, F.; HIPÓLITO, L.; DIAS, L. S. **Biomassa e Produção de Energia**. Disponível em: <http://portal.ipvc.pt/images/ipvc/esa/pdf/biomassa.pdf>. Acesso em: 12 de março de 2017.

BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, W. D.; SOUZA, A. P. **As rotas para o etanol celulósico no Brasil**. Disponível em: <http://mundodacana.posterous.com/2010/08/asrotas-para-o-etanol-celulosico-no.html>>. Acesso em: 24 maio. 2017.

BUTZKE, A. C.; LINDEMANN, C.; CARVALHO, T.; SCHMIDT, V. W. **Determinação de Açúcares Redutores pelo método do DNS**. Relatório técnico científico, Disciplina de Bioquímica Industrial. Rio Grande, abril de 2010.

CALEGARI, L. FOELKEL, C. E. B.; HASELEIN, C. R.; ANDRADE, J. L. S.; SILVEIRA P.; SANTINI, E. J. **Características de Algumas Biomassas Usadas na Geração de Energia no Sul do Brasil**. *Biomassa e Energia*. 2005.

CANILHA, L. et al. (2010). **Sacarificação da Biomassa Lignocelulósica através de pré hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal**. *Revista Analytica*, n.44

CARDONA E.; RIOS J.; PEÑA J.; RIOS L. **Effects of the pretreatment method on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentability of the cellulosic fraction from elephant grass**. In: www.elsevier.com/locate/fuel, 2013.

CARDONA, E. et al. **Effects of the pretreatment method on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentability of the cellulosic fraction from elephant grass**. *Fuel* Volume 118. 15 February 2014, Pages 41–47.

CARDOSO, B.M. **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2012.

CONNERS, T. E.; BANERJEE, S.; **Surface Analysis of Paper**. Mississippi, USA. 1995. Volume 1. Editora CRC Press.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para Energia**. 1 ed. Campinas, Editora da Unicamp, 2008.

CUNHA, M.P.S.C. *et al.* **Estudo químico de 55 espécies lenhosas para geração de energia em caldeiras**. In: 3º encontro Brasileiro em madeiras e em estruturas de madeira: Anais, v.2, p. 93-121, São Carlos, 1989.

DAMASCENO, C. **Etanol de segunda geração: nova possibilidade de combustível renovável**. Disponível em: <www.noticiasagricolas.com.br/noticias/sucroenergetico/105842-etanol-de-segundageracao-nova-possibilidade-de-combustivel-renovavel.html#VFef5nF8QU>. Acesso em: 03 de abril de 2017 às 19:34.

EUCLIDES, V.P.B. **Algumas considerações sobre o manejo de pastagens**. Campo Grande: EMBRAPA-CNPGC, 1994. (EMBRAPA-CNPGC. Documentos, 57).

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter & CO, 1989.

FONSECA, D. M.; SANTOS, M. E. R.; MARTUSCELLO, J. A. **Importância das forrageiras no sistema de produção**. In: FONSECA, D. M.; MARTUSCELLO, J. A. Plantas forrageiras. 1. ed. Viçosa- MG: UFV, 2010.

GOLDENBERG, J. **Programa de bioenergia do estado de São Paulo**. In: Conferência Nacional de Bioenergia. São Paulo, 2007. Org. Francisco Costa. USP – CCS – Coordenadoria de comunicação social, 2007.

GOMIDE, C.A.M; GOMIDE, J.A. **Análise de Crescimento de Cultivares Panicum Maximum Jacq**. In: Revista brasileira de zootecnia., v.28, n.4. 1999

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

HERLING, V. R.; BRAGA, G. J.; LUZ, P. H. C.; OTINI, L. **Tobiatã, Tanzânia e Mombaça**. In: SIMPÓSIO SOBRE MANEJO DE PASTAGEM, 17., 2001, Piracicaba SP.

HSU, T.A.; LADISCH, M.R.; TSAO, G.T. **Alcohol from cellulose.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology Chemical Technology*. Oxford, v.10, n.5, p. 315–319, 1980.

JANK, L. **Melhoramento e seleção de variedades de Panicum Maximum.** In: SIMPÓSIO SOBRE MANEJO DA PASTAGEM, 12., 1995, Piracicaba-SP.

JANK, L.; LIMA, E.A.; SIMEÃO, R. M.; ANDRADE, R. C. **Potential of Panicum Maximum as a source of energy.**In: *Tropical Grasslands – Forrajes Tropicales* (2013) Volume 1, 92-94. 2013.

JANK, L.; RESENDE, R. M. S.; VALLE, C. B. **Melhoramento genético de Panicum Maximum.** In: RESENDE, R. M. S.; VALLE, C. B.; JANK, L. *Melhoramento de forrageiras tropicais*. 1. ed. Campo Grande-MS: Embrapa Gado de Corte, 2008.

JÚNIOR, C. B. *et al.* **Agroenergia da biomassa residual: perspectivas energéticas, sócio econômica e ambientais.** 2 ed. Foz do Iguaçu/Brasília, Technopolitik. 2009.

LENNÉ, J. M. **Diseases of other pasture grasses.** In: LENNÉ, J.M.; TRUTMANN, P. (Eds.) *Diseases of Tropical Pasture Plants*. 1. ed. CBA International, 1994.

MATOS, A. T. **Tratamento de resíduos agroindustriais.** Curso sobre tratamento de Resíduos Agroindustriais, Fundação Estadual do Meio Ambiente. Viçosa: 2005.

MARTUSCELLO, J. A. *et al.* Repetibilidade de caracteres agronômicos em Panicum Maximum Jacq. In: *R. Bras. Zootec.*, v.36, n.6, p. 1975-1981, 2007.

McMILLAN, J.D. **Pretreatment of lignocelluloses biomass.** In: BAKER, H.; OVERENDRP, J.O.(Ed.) *Conversion of hemicellulose hydrolyzates to ethanol*. Washington, DC: American Chemical Society Symposium; 1994. p. 292–324.

MENDES, C. H. R. **Dosagem de glicose: método do DNS - Açúcares redutores.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro. Disciplina: Bioquímica I, 2009.

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

MITIDIERI, J. **Manual de gramíneas e leguminosas para pastos tropicais**. 1. ed. São Paulo-SP: Universidade de São Paulo. 1983.

MORAIS, A.P.S.; BROETTO, F. **Pré-Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar e sua caracterização físico-química**. In: Revista Energia na Agricultura (2013) Volume 27, n.4, 2012, pág. 01-12.

MUNIZ, A.R.C.; BERDET, G.; SILVA, L. **Potencialidade do capim elefante para produção de etanol de segunda geração**. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Unicamp, Campinas. 2015.

MÜLLER, M. S. et al. **Produtividade do Panicum Maximum cv. Mombaça irrigado, sob pastejo rotacionado**. In: Scientia Agricola, v.59, n.3, p. 427-433, 2002.

OLIVÉRIO, J. L., HILST, A. G. P. **DHR-Dedini Hidrólise Rápida – Revolutionary Process for Producing Alcohol from Sugar Cane Bagasse**. In: XXV International Society of Sugar Cane Technologists Congress, Guatemala, Janeiro/fevereiro, 2005.

PACHECO, T. F. **Produção de Etanol: Primeira ou Segunda Geração**. In: Circular Técnica, 04. Embrapa Agroenergia. Brasília, DF. 2011.

PEREIRA, C.G.S.; NUSSIO, L.G.; SILVA, S,C, da. **Condições Edafo-climáticas para produção de Cynodon spp**. In: Anais do 15º Simpósio sobre Manejo da Pastagem. FEALQ. 1998.

RABELO, S.C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. Campinas, SP, 2010.

ROESCH, S. M. A. **Projetos de estágio e de pesquisa em administração: guia para pesquisas, projetos, estágios e trabalho de conclusão de curso**. São Paulo: Atlas, 2009.

SALES, M. F. L.; VALENTIM, J. F.; ANDRADE, C. M. S. **Capim Mombaça – formação e manejo de pastagens no Acre**. EMBRAPA, 2002.

SANTOS, F.A. et al. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** Química Nova, v.35, n.5, p.1004-1010, 2012.

SCHENZEL, K.; FISCHER, S. **Applications off Raman Spectroscopy for the characterization of cellulose.** Lenzinger Berichte, 83 (2004) 64-70.

SHAN, A. Y. K. V.; MARTINOTTO, C.; GOMES, I. A. C.; MARQUES, T. C. **Obtenção de Curvas padrão para Açúcares redutores, Açúcares solúveis totais, proteínas e aminoácidos.** Laboratório de Bioquímica de Plantas. Lavras, 2002.

SILVA, V. F. N. **Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico.** 116p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

SIQUEIRA L. N. et al. **Rendimento de hidrólise e produção de etanol lignocelulósico a partir de biomassa de capim elefante.** J. Bioen. Food Sci., v.3, n.4, p.191-196, 2016.

SKERMAN, P.J.; RIVEROS, F. **Gramínea tropicales.** FAO, 1992. 849p.

SKOOG, D.A; JAMES, F.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental.** trad. Ignez Caracelli...[et al.] 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A.; BATISTA, L. A. R. **Avaliação e aplicação de métodos de análise para o fracionamento do nitrogênio em amostras de alimentos para animais.** EMBRAPA pecuária sudeste, boletim de pesquisa e desenvolvimento, 4. 2006.

WORLD ENERGY COUNCIL. **“Focus on renewable energy — Biomass fuels shares of world total primary energy supply”**, 2004.

ANEXOS

ANEXO A – ARTIGO

POTENCIAL DO *PANICUM MAXIMUM* PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Jéferson Ferronato*

Sabrina Neves da Silva**

RESUMO

O trabalho consistiu em avaliar o potencial para produção de bioetanol da espécie *Panicum Maximum*, onde foram utilizadas as cultivares capim Mombaça (*Panicum maximum cv. Mombaça*) e capim Tanzânia (*Panicum maximum Jacq. cv. Tanzânia*). As amostras passaram por processos de separação de folhas, pré-lavagem, deslignificação alcalina, hidrólise ácida, caracterização estrutural, determinação de teor de celulose e quantificação do teor de AR. Através desses processos pode-se evidenciar que nas duas cultivares houve desestruturação da parede celular, indicando que houve deslignificação. Os teores de AR encontrados foram de 15,5% e 17,8% de AR em m/v para amostras de capim Tanzânia e capim Mombaça, respectivamente. Considerando-se que toda AR como glicose, pode-se sugerir produção de 88,15 litros e 101,22 litros de etanol por tonelada de capim Tanzânia e capim Mombaça, respectivamente. Considerando a produtividade de 33 ton/ha/ano no Brasil para as duas cultivares pode-se estimar uma produção de etanol de 2908,95 L/ha/ano de capim Tanzânia e 3340,26 L/ha/ano de capim Mombaça.

Palavras-chaves: *Panicum Maximum*, Bioetanol, Energia.

1 INTRODUÇÃO

A energia nos dias atuais se tornou imprescindível para a nossa existência. Mais do que isso, a espécie humana sempre procurou evoluir e suprimir suas necessidades através da

procura incessante por novos meios e novas tecnologias, e com a energia elétrica isso não é diferente.

No decorrer do século XX, os avanços nas tecnologias de geração, transmissão e no uso da energia fez com que ela possa chegar a qualquer lugar do planeta. Mesmo com esses avanços aproximadamente um terço da população ainda não possui acesso a energia.

Com isso, e o atual crescimento na demanda por energia, vem à tona a necessidade do surgimento de novas tecnologias de geração de energia. Assim surge como uma alternativa à utilização de biocombustíveis, tais como a biomassa. Com isso, veio à tona testar a viabilidade da utilização de *Panicum Maximum* para produção de bioetanol, como solução no surgimento de novas fontes de energias renováveis. Para isso usou-se duas cultivares, *Panicum maximum cv. Mombaça* (capim Mombaça) e *Panicum maximum Jacq. cv. Tanzânia* (capim Tanzânia).

A escolha destas cultivares foi de motivação econômica, pois não existe diferenciação no potencial de rendimento forrageiro entre os cultivares de *Panicum Maximum*, durante sua fase produtiva. Existe um padrão de variação nas primeiras duas semanas, evidenciando uma queda nas semanas posteriores tendendo a estabilizar com o decorrer do tempo, ou seja, o rendimento seria praticamente o mesmo estando as cultivares em condições iguais (GOMIDE; GOMIDE, 1999).

Para analisar o seu potencial energético as amostras passaram por processos de separação de folhas, pré-lavagem, deslignificação alcalina, hidrólise ácida, caracterização estrutural, determinação de teor de celulose e quantificação do teor de AR. Através desses processos chegou-se a produção de litros por tonelada, podendo assim comparar tal dado com outras fontes de biomassa e atestar sua viabilidade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado para análise de potencial neste trabalho é a forrageira *Panicum Maximum*, este é cultivado na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Pecuária Sul na cidade de Bagé e foi disponibilizado para realização do trabalho. Foram testadas amostragens de dois tipos de cultivares, sendo estas, *Panicum Maximum cv. Mombaça* e *Panicum*

Maximum Jacq. cv. Tanzania, coletados no início do ano de 2017. A metodologia foi baseada nos trabalhos de Ahmed (2012), Morais e Broetto (2012) e Muniz et al. (2015).

2.1 Separação de folhas e pré-lavagem

As amostras coletadas passam por um processo de separação, onde o objetivo é permanecer somente com a parte folhar da planta. Após essa etapa as folhas são reduzidas até atingirem de 1,0 a 2,0 centímetros conforme a Norma NREL/TP-510-42620. A pré-lavagem do material foi realizada de tal forma que 50 g de biomassa foram misturados a 1 litro de água destilada sendo a mistura aquecida em a 70°C e mantida nesta temperatura por uma hora com agitação automática. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com 250 ml de água destilada. Esta etapa, tem como objetivo eliminar qualquer resíduo, para que não haja nenhuma alteração nas análises da biomassa.

2.2 Pré-tratamento

O pré-tratamento tem a função de separar as estruturas poliméricas, que dão rigidez às células vegetais, como a lignina e a hemicelulose e, expor a celulose para posterior hidrólise ácida e conversão para glicose. Neste trabalho realizou-se o pré-tratamento com hidróxido de sódio (NaOH). Foram pesadas 20 g do material lignocelulósico os quais foram imersos em uma solução diluída de 2% (m/v) de NaOH sendo utilizada a proporção 1:20, isto é, 1 g da biomassa para 20 ml de solução de NaOH. A mistura foi aquecida até 120°C, e mantida nesta temperatura durante 60 minutos. Logo após esta etapa, realizou-se um resfriamento ao ar até atingir a temperatura ambiente e, em seguida, separou-se a parte sólida da líquida, por filtração. A fração sólida foi lavada com água até atingir o pH neutro e, depois, seca em estufa por 24 horas

2.3 Hidrólise Ácida

A hidrólise ácida consiste na quebra das moléculas de celulose presentes, por meio da adição de ácido. Pode ser feita através de dois processos, usando dois tipos de catalisadores, ácido diluído, com concentração de ácido menor de 5% relação massa por volume (m/v), e

com ácido concentrado, com concentração maior que 5% (m/v) (GURGEL,2010). Nesse caso, foi utilizado ácido sulfúrico (H₂SO₄) na concentração de 7% v/v, sendo utilizada a proporção 1:40, isto é, 1 g da biomassa seca para 40 ml de solução de H₂SO₄. A mistura foi aquecida até 120°C, e mantida nesta temperatura durante 45 minutos. Logo após esta etapa, realizou-se um resfriamento ao ar até atingir a temperatura ambiente e, em seguida, separou-se a parte sólida da líquida por filtração. A fração líquida foi utilizada para quantificação do teor de AR. A fração sólida foi lavada com água até atingir pH neutro, para determinação do pH foi utilizado papel indicador de pH.

2.4 Caracterização Estrutural

As amostras foram caracterizadas por microscopia, utilizando-se um microscópio biológico binocular com o objetivo de verificar a deslignificação das amostras.

2.5 Determinação do Material Lignocelulósico por Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman permite determinar a espécie química de substâncias não metálicas, desde que se conheça o espectro padrão da substância a analisar. A intensidade Raman do pico medido é proporcional à concentração da espécie a ser analisada (SKOOG, 2002). As medidas foram realizadas antes e após as etapas de deslignificação e hidrólise. Foi utilizado um espectrômetro Raman Jasco NRS-5100 – Laser Raman Spectrometer (número de série B004561420) com detector CCD, usando laser HeNe com comprimento de onda de 632,8 nm. Todas as medidas foram realizadas utilizando lente objetivas de 100X. Os espectros foram registrados com varredura entre 250 e 3500 cm⁻¹ com potência do laser de 1,7 mW (miliWatts).

2.6 Quantificação do teor de Açúcares Redutores

A quantificação do AR foi realizada pelo método colorimétrico DNS, utilizando-se o ácido 3,5 dinitrossalicílico (DNS) como agente oxidante. O método fundamenta-se no fato da

glicose (AR) oxidar-se na presença do DNS, formando o ácido 3-amino-5-nitrosalicílico, o qual pode ser detectado por espectrofotometria a 540 nm.

Pela interação da luz absorvida a 540 nm pelo 3-amino-5-nitrosalicílico pode-se quantificar o AR presente na solução, pela Lei de Lambert-Beer (SKOOG, 2002).

A quantificação do AR foi realizada adicionando-se em tubos de ensaio 1 ml de amostra (filtrado da etapa de hidrólise) e 0,5 ml de DNS. A mistura foi colocada em banho maria a 100 °C durante 5 minutos, a seguir adicionou-se 1 ml com água destilada, tendo como volume total de amostra 1,5 ml (MILLER, 1959).

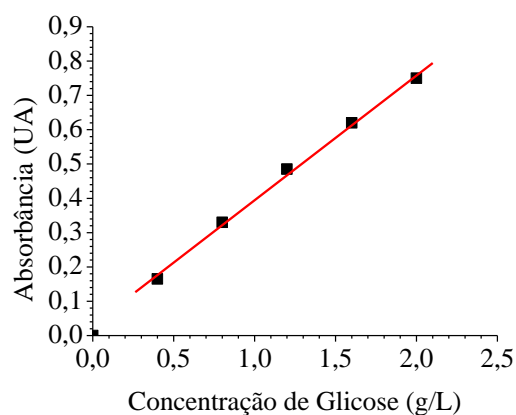
Para construção de uma curva de calibração, foi preparada uma solução 1 g/L de glicose. Diferentes alíquotas desta solução foram misturadas a 0,5 ml de DNS e água destilada (até completar 1,5 ml). A Tabela 1 mostra as soluções utilizadas na curva de calibração e a Figura 1 mostra a curva de calibração.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados na quantificação de AR.

Tubo de Ensaio	1	2	3	4	5	6
Volume de solução de glicose 1 g/L (ml)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Volume de DNS (ml)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Volume de água destilada (ml)	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0
Concentração de glicose (g/L)	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Absorbância em 540 nm (UA)	0	0,165	0,330	0,485	0,620	0,750

Fonte: Autor (2017).

Figura 1 – Curva de calibração de glicose



Fonte: Autor (2017).

A partir da curva de calibração, correlacionou-se uma equação que relaciona a concentração de glicose com a absorbância. Assim, pode-se quantificar o AR no hidrolisado de acordo com a Equação 1:

$$\text{Concentração de Glicose} = \frac{\text{Absorbância} - 0,03}{0,37} \quad (1)$$

Esta análise foi realizada em um Espectrofotômetro Equilam, modelo UV 775 B.

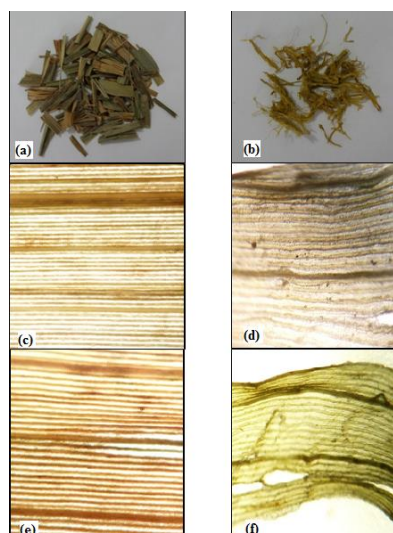
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização Estrutural

Para verificar a deslignificação das amostras, procedeu-se uma análise por microscopia, utilizando-se uma câmera fotográfica e microscópio biológico. Na Figura 2 são mostradas as imagens das amostras estudadas antes e após o pré-tratamento e a hidrólise.

Figura 2 - Imagens das amostras antes e após pré-tratamento e hidrólise.

(a) Amostra antes de qualquer processo; (b) Amostra após realização de todos os processos; (c) Imagem microscópica do capim Tanzânia após a deslignificação alcalina; (d) Imagem microscópica do capim Tanzânia após a hidrólise ácida. (e) Imagem microscópica do capim Mombaça após a deslignificação alcalina; (f) Imagem microscópica do capim Mombaça após a hidrólise ácida.



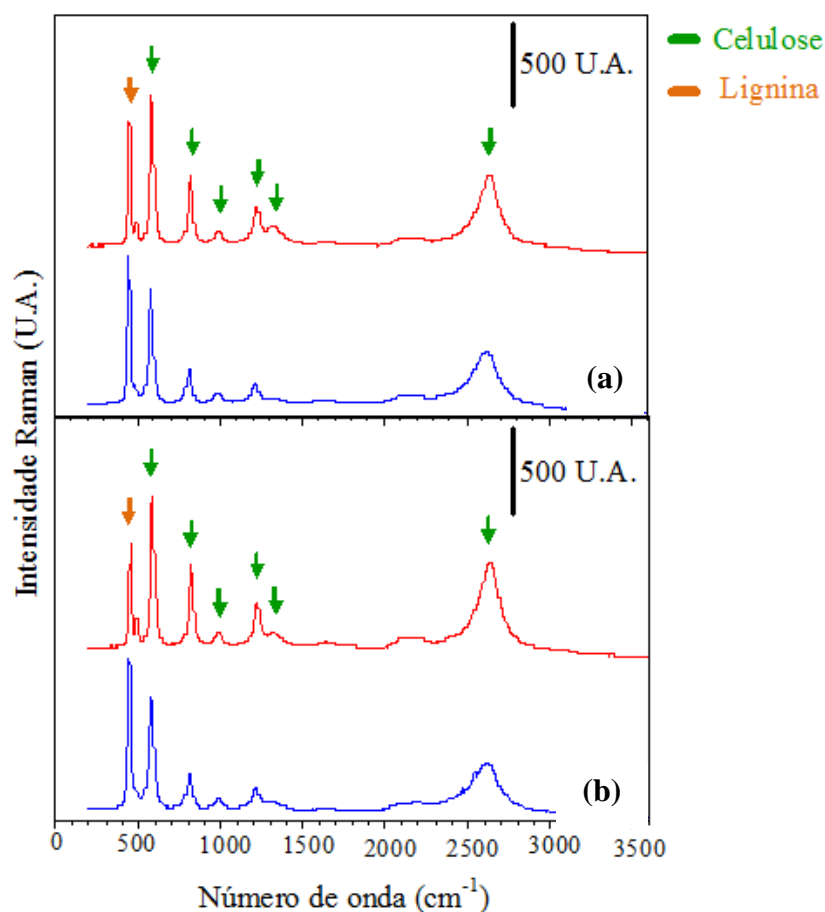
Fonte: Autor (2017).

Pode-se verificar que em ambas as amostras houve desestruturação da parede celular, indicando que houve deslignificação. Contudo, percebe-se que a desestruturação foi mais evidente na amostra da cultivar capim Mombaça. De acordo com Canilha *et al.* (2010), a deslignificação torna a celulose mais acessível para a conversão em açúcares fermentáveis, pois a alteração estrutural da biomassa celulósica provoca um aumento da porosidade e da área superficial do material.

3.2 Determinação de material lignocelulósico por espectroscopia Raman

Os espectros Raman medidos nas amostras de capim Mombaça e capim Tanzânia antes (linha azul) e depois (linha vermelha) o pré-tratamento e a hidrólise, estão retratados na Figura 3.

Figura 3 - Espectros Raman das amostras de *Panicum Maximum*
 (a) Capim Tanzânia; (b) Capim Mombaça.



Fonte: Autor (2017).

Em todas as análises foram detectados sete picos. Um característico de lignina, em torno 460 cm^{-1} , e seis de celulose, sendo estes mais intensos em torno de 580, 800 e 2600 cm^{-1} e de baixa intensidade em 1040, 1180 e 1300 cm^{-1} .

Nas duas amostras analisadas, observou-se que houve redução de intensidade no pico da lignina e aumento de intensidade nos picos de glicose. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Síntese dos resultados da análise por Espectroscopia Raman

Pico	Número de onda (cm^{-1})	Espécie	Variação da Intensidade dos picos (U.Ar.)	
			Capim Tanzânia	Capim Mombaça
1	460	Lignina	↓142,3	↓250,0

2	580	Celulose	↑226,9	↑280,8
3	800	Celulose	↑149,9	↑296,1
4	1040	Celulose	↑7,7	↑38,5
5	1180	Celulose	↑84,6	↑146,2
6	1300	Celulose	↑50,0	↑26,9
7	2600	Celulose	↑107,7	↑273,1

Fonte: Autor (2017).

A intensidade dos picos Raman é proporcional à concentração da espécie em análise. Nesse sentido, observou-se que na amostra de capim Mombaça a concentração de celulose aumentou mais do que na amostra de capim Tanzânia.

3.3 Quantificação no teor de AR

As absorvâncias lidas no espectrofotômetro nas amostras pré-tratadas e hidrolisadas, pelo método DNS, foram de 0,586 UA e 0,690 UA, para as amostras de capim Tanzânia e capim Mombaça, respectivamente. Com estes valores, foi possível quantificar os teores de AR (Equação 1) como sendo iguais a 1,5 g/L, para amostra de capim Tanzânia e 1,78 g/L para a amostra de capim Mombaça ou 15,5% e 17,8% de AR em m/v, respectivamente

Considerando-se, que todo AR é glicose, pode-se, por estequiometria, estimar a quantidade de etanol que poderia ser produzida a partir de 1 tonelada da matéria prima utilizada neste estudo (SIQUEIRA et al., 2016).

Sendo a massa específica do etanol (não anidro) igual a 789 kg/m³, tem-se um volume de 0,1152 m³ (metros cúbicos) ou 115,29 L de etanol produzidos por tonelada de matéria prima de capim Mombaça e 100,4 L de etanol produzidos por tonelada de capim Tanzânia.

Ainda segundo Siqueira et al. (2016), o rendimento da conversão de glicose em etanol, a partir de materiais lignocelulósicos é de, aproximadamente, 87,8%, assim pode-se sugerir uma produção de 88,15 L/ton e 101,22 L/ton de biomassa para o capim Tanzânia e capim Mombaça, respectivamente. O capim elefante, biomassa utilizada para produção de bioetanol pode chegar a uma produção de 175,9 L/ton. Para outras biomassas, tais como a palha de

cana-de-açúcar e a palha de arroz, a produção de álcool de 287 L/ton e 389 L/ton, respectivamente (SANTOS et al., 2012).

4 CONCLUSÃO

A produção de bioetanol a partir do *Panicum Maximum* é viável, uma vez que foi possível quebrar a estrutura rígida da parede celular, aumentar a concentração de celulose e, conseqüentemente, produzir açúcares fermentáveis com valores comparáveis ao de outras matérias primas utilizadas para produção de etanol de segunda geração. A partir dos resultados encontrados, estimou-se que a produção de etanol a partir do capim Mombaça pode chegar a 3340,26 L/ha/ano, e que para o capim Tanzânia a produção pode chegar a 2908,95 L/ha/ano de etanol.

Potencial of Panicum Maximum for bioethanol production

Abstract

The objective of this study was to evaluate potential for bioethanol production of *Panicum Maximum* species using two cultivars Mombaça grass (*Panicum maximum* cv. Mombaça) and Tanzania grass (*Panicum maximum* Jacq.). Samples were submitted to processes of leaf separation, prewash, alkaline delignification, acid hydrolysis, structural characterization, determination of cellulose content and quantification of AR content. After these processes, in two cultivars occurred a disruption of cell wall, indicating delignification. AR contents were 15.5% and 17.8% in m/v for samples of Tanzania grass and Mombaça grass, respectively. Considering all AR as glucose, it is possible a production of 88,15 liters and 101,22 liters of ethanol per ton of Tanzania grass and Mombaça grass, respectively. Considering yield of 33 tons / ha / year in Brazil for both cultivars, an ethanol production of 2908,95 L / ha / year of Tanzania grass and 3340,26 L / ha / year of Mombaça grass can be estimated.

Key Words: *Panicum Maximum*, bioethanol, energy.

REFERÊNCIAS

AHMED, R.C.M. **Quantificação de açúcares redutores da casca de arroz após diferentes tipos de pré-tratamento seguido da hidrólise enzimática.** Bagé, UNIPAMPA, 2013.

CANILHA, L. et al. (2010). **Sacarificação da Biomassa Lignocelulósica através de pré hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal.** Revista Analytica, n.44

GOMIDE, C.A.M; GOMIDE, J.A. **Análise de Crescimento de Cultivares Panicum Maximum Jacq.** In: Revista brasileira de zootecnia., v.28, n.4. 1999

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

HAMES B., RUIZ R., SCARLATA C., SLUITER A., SLUITER J., TEMPLETON D. **NREL/TP-510-42620, Technical Report, Preparation of Samples for Compositional Analysis, Laboratory Analytical Procedure (LAP), 2008.**

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

MORAIS, A.P.S.; BROETTO, F. **Pré-Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar e sua caracterização físico-química.** In: Revista Energia na Agricultura (2013) Volume 27, n.4, 2012, pág. 01-12

MUNIZ, A.R.C.; BERDET, G.; SILVA, L. **Potencialidade do capim elefante para produção de etanol de segunda geração.** In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Unicamp, Campinas. 2015

SANTOS, F.A. et al. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** Química Nova, v.35, n.5, p.1004-1010, 2012.

SIQUEIRA L. N. et al. **Rendimento de hidrólise e produção de etanol lignocelulósico a partir de biomassa de capim elefante.** J. Bioen. Food Sci., v.3, n.4, p.191-196, 2016.

SKOOG, D.A; JAMES, F.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental.** trad. Ignez Caracelli...[et al.] 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.