

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Karen Giacobe

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS EXTRATIVOS PARA
DESMINERALIZAÇÃO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA**

Santa Maria, RS
2022

Karen Giacobe

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS EXTRATIVOS PARA DESMINERALIZAÇÃO DE
BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Cezar Augusto Bizzi

Santa Maria, RS
2022

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Giacobe, Karen
AVALIAÇÃO DE PROCESSOS EXTRATIVOS PARA
DESMINERALIZAÇÃO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA / Karen
Giacobe.- 2022.
70 p.; 30 cm

Orientador: Cezar Augusto Bizzi
Coorientador: Fábio Andrei Duarte
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2022

1. Desmineralização 2. Biomassa 3. Ultrassom 4.
Agitação mecânica 5. Condição silêncio I. Bizzi , Cezar
Augusto II. Duarte, Fábio Andrei III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Karen Giacobe

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS EXTRATIVOS PARA DESMINERALIZAÇÃO DE
BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química.**

Aprovada em 17 de março de 2022.

**Cezar Augusto Bizzi, Dr. (UFSM)
(Presidente /Orientador)**

Matheus Felipe Pedrotti, Dr. (IFRS-Campus Feliz)

Rodrigo Cordeiro Bolzan, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2022

DECLARAÇÃO

A pesquisa descrita nesta dissertação foi totalmente elaborada por mim, e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta dissertação (ou parte dela) não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.

Karen Giacobe

Karen Giacobe

*“Dedico este trabalho à toda
minha família, em especial, aos
meus pais Egidio e Anila e a
minha irmã Kelly”.*

AGRADECIMENTOS

À **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)**, pelo suporte e oportunidade para a execução deste trabalho.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo incentivo à pesquisa por meio da bolsa disponibilizada durante o período de mestrado.

Ao **Prof. Dr. Cezar Augusto Bizzi** pela orientação neste trabalho e em outros, pelas oportunidades de crescimento desde a iniciação científica, pela disponibilidade e acompanhamento em todo o trabalho, pelo exemplo profissional e pessoal, pelo convívio e amizade de todos esses anos.

Ao meu coorientador **Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte**, **Profa. Dra. Jussiane Souza da Silva** e **Profa. Dra. Paola de Azevedo Mello**, pelas contribuições as quais foram de suma importância para o desenvolvimento e finalização do trabalho. Aos **Profs. Drs. Rodrigo Cordeiro Bolzan e Matheus Felipe Pedrotti**, pela participação na banca examinadora desta dissertação e pelas sugestões propostas, as quais contribuíram para o aperfeiçoamento e finalização deste trabalho.

Aos Profs. Drs., **Érico Marlon de Moraes**, **Valderi Luiz Dressler**, **Edson Irineu Müller**, **Rochele Sogari Picoloto**, **Darlina Mello Souza** e **Aline Lima Hermes Müller** pelo exemplo de profissionalismo, pelas contribuições durante o trabalho e pelas oportunidades ofertadas para meu crescimento profissional.

À **Carolina Marquezan**, **Débora Almeida**, **Vanessa Ramos** pela amizade, disponibilidade e colaboração direta durante toda a execução deste trabalho.

Aos colegas e funcionários do **LAQIA/CEPETRO**, pelo convívio, amizade e colaboração.

Ao **Ademir**, funcionário da secretaria do PPGQ, pelo auxílio durante o mestrado.

Em especial, agradeço a minha família, principalmente aos meus pais **Anila** e **Egídio** e minha irmã **Kelly**, por sempre incentivarem meus estudos e por todo o suporte para que isso fosse possível, pelo carinho e compreensão de sempre. Agradeço também, aos meus amigos que estiveram comigo durante esta trajetória.

RESUMO

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS EXTRATIVOS PARA DESMINERALIZAÇÃO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

AUTORA: Karen Giacobe
ORIENTADOR: Cezar Augusto Bizzi

Nesse trabalho foram avaliados processos de desmineralização de biomassa lignocelulósica (bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, cana energia, resíduos de pinus e eucalipto) utilizando energia ultrassônica, agitação mecânica e apenas o aquecimento da solução para a desmineralização (condição de silêncio). Na escala em que massas maiores de amostra foram utilizadas (12,5 e 25 g), denominada de “grande escala”, o próprio banho de US foi utilizado como reator. Após a etapa de desmineralização, a solução foi separada da parte sólida, centrifugada e os constituintes inorgânicos (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr e Zn) foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para dar início à desmineralização utilizando o US, foi utilizado uma condição citada na literatura. O método proposto foi otimizado com a amostra de bagaço de cana-de-açúcar. Na melhor condição de desmineralização (250 mg de amostra, 20 mL de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, banho de US na frequência de 25 kHz, tempo de extração de 30 min, amplitude de 70% e temperatura de 50 °C) uma eficiência de desmineralização de 91% foi obtida para o *pool* de elementos (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Zn). Após encontrar a melhor eficiência de desmineralização, o procedimento assistido por US foi comparado com a agitação mecânica e em uma condição na ausência de energia mecânica (condição de silêncio), os quais apresentaram eficiência de desmineralização de 95% e 83,7%, respectivamente. Nos experimentos com aumento de escala (2 L de solvente de extração e 25 g de amostra) o US, agitação mecânica e a condição em silêncio apresentaram as seguintes eficiências de desmineralização: 103,7%; 101,3% e 90,4%, respectivamente. Esses resultados foram obtidos considerando o *pool* de todos os constituintes inorgânicos das biomassas avaliadas. Adicionalmente foi feito um estudo cinético da desmineralização, onde se avaliou a eficiência de desmineralização em intervalos de tempos definidos. Esse estudo de desenvolvimento de processo para a desmineralização de biomassa lignocelulósica, se mostrou eficiente com o uso de todos os sistemas propostos. No entanto, com o uso do US conseguiu-se promover a desmineralização em intervalos de tempos menores, inferiores a 5 min (aproximadamente 90%), o que não é visto para outros sistemas, os quais acabam tendo uma eficiência baixa nos primeiros minutos de extração (inferior a 70%).

Palavras-chave: Desmineralização. Biomassa. Ultrassom. Agitação mecânica. Condição silêncio. ICP OES.

ABSTRACT

EVALUATION OF EXTRACTIVE PROCESSES FOR LIGNOCELLULOSIC BIOMASS DEMINERALIZATION

AUTHOR: Karen Giacobe
ADVISOR: Cezar Augusto Bizzi

This work evaluated lignocellulosic biomass demineralization processes (sugarcane bagasse, sugarcane straw, energy cane, pine, and eucalyptus residues) using ultrasonic energy, mechanical stirring, or only mild conditions of heat for demineralization (silent condition). For scaling up the proposed protocol (12.5 and 25 g), the own bath of US was used as a reactor. After the step of demineralization, the solution was separated from the solid phase, centrifuged and the inorganics constituents (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr e Zn) were determined for inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Initially, the demineralization with the US was used as a condition cited in the literature. The proposed method was optimized with sugarcane bagasse sample. In the best operational condition (250 mg of sample, 20 mL de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , US bath at 25 kHz frequency, 30 min, 70% amplitude, and 50 °C) up 91% demineralization was obtained for the *pool* of elements (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Zn). This condition was compared with mechanical stirring and in a condition in the absence of mechanical energy (silent condition), which presented demineralization efficiency of 95% and 83.7%, respectively. In the experiments with scale up (2 L of extractor solvent and 25 g of sample) the US, mechanical stirring and the silence condition presented the following demineralization efficiencies: 103.7%; 101.3% and 90.4%, respectively. These results were obtained considering the pool of all inorganic constituents of the evaluated biomasses. Additionally, a kinetic study of demineralization was carried out where it was evaluated the efficiency of demineralization at defined time intervals. This development of the lignocellulosic biomass demineralization process proved to be efficient with the use of all the proposed systems. However, with the use of the US, it was possible to promote the demineralization in shorter time intervals, less than 5 min (approximately 90%), which was not observed by other systems at the same time (less than 70%).

Keywords: Demineralization. Biomass. Ultrasound. Stirring mechanical. Silent condition ICP OES.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 1 - | Sistemas de US utilizados: a) Banho de US que opera a 25 ou 45 kHz e 100 W; b) Banho que opera a 35 ou 130 kHz e 200 W e c) Banho que opera a 37 ou 80 kHz e 330 W..... | 33 |
| Figura 2 - | Amostras de biomassas utilizadas nos experimentos de desmineralização | 35 |
| Figura 3 - | Mapeamento dos banhos de US | 38 |
| Figura 4 - | Esquema com os sistemas utilizados para as extrações (escala pequena e aumento de escala)..... | 40 |
| Figura 5 - | Desmineralização de bagaço de cana-de-açúcar utilizando frequência de 25 kHz, temperatura de 70 °C, tempo de 30 min, massa de amostra de 250 mg e a concentração do reagente a 1 mol L ⁻¹ | 46 |
| Figura 6 - | Concentração de carbono em solução, na amostra de bagaço de cana-de-açúcar utilizando frequência de 25 kHz, temperatura de 70 °C, tempo de 30 min, massa de amostra de 250 mg e a concentração do reagente a 1 mol L ⁻¹ | 47 |
| Figura 7 - | Eficiência de desmineralização assistida por ultrassom com emprego de 1 mol L ⁻¹ de HNO ₃ . Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 30 min, 20, 50 e 70°C, banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45 e 80 kHz (70% de amplitude) | 49 |
| Figura 8 - | Eficiência de desmineralização assistida por ultrassom com emprego de 1 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ . Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 30 min, 20, 50 e 70 °C, banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45 e 80 kHz (70% de amplitude) | 49 |
| Figura 9 - | Eficiência de desmineralização assistida por ultrassom com emprego de 1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ . Condições: 250 mg de | |

| | | |
|-------------|--|----|
| | biomassa, 20 mL de solução de extração, 30 min, 20, 50 e 70 °C, banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45 e 80 kHz (70% de amplitude) | 50 |
| Figura 10 - | Determinação do teor de carbono em solução (mg g ⁻¹) na melhor solução de desmineralização. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração de 1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , 30 min, 70 °C, banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45, 80 e 130 kHz. (70% de amplitude) | 52 |
| Figura 11 - | Determinação do teor de carbono em solução (mg g ⁻¹) na melhor solução de desmineralização. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração de 1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , 30 min, 50 °C, banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45, 80 kHz e 130 kHz. (70% de amplitude) | 52 |
| Figura 12 - | Avaliação do parâmetro de amplitude na desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 30 min, 50 °C, banho de ultrassom operando a 45 kHz e variação na amplitude (50, 70 e 100%)..... | 54 |
| Figura 13 - | Avaliação do parâmetro de tempo na desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 50 °C, banho de ultrassom operando a 45 kHz, 70% de amplitude e tempos de (15, 30 e 40 min) | 56 |
| Figura 14 - | Avaliação do parâmetro de massa de amostra na desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar. Condições: 250, 500 e 1000 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 50 °C, banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45, 80 kHz e 130 kHz, 70% de amplitude e tempos..... | 57 |
| Figura 15 - | Desmineralização utilizando US, agitação mecânica e temperatura. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 50 °C, tempo de 30 min. Além destas condições, quando utilizado o banho de ultrassom, frequências de 45 kHz e 70%..... | 58 |

| | |
|--|----|
| Figura 16 - Desmineralização com aumento de escala para o uso com us, agitação mecânica e temperatura. Condições: condições: 12,5 g e 25 g de biomassa, 1 L e 2 L, respectivamente de solução 1 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , 50 °C, tempo de 30 min..... | 60 |
| Figura 17 - Desmineralização com aumento de escala para o uso com us, agitação mecânica e temperatura. Condições: condições: 12,5 g e 25 g de biomassa, 1 L e 2 L, respectivamente de solução de 1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , 50 °C, tempo de 30 min..... | 60 |
| Figura 18 - Estudo cinético utilizando os sistemas (US, silêncio e turrax) para a desmineralização. Condições: condições: 25 g de biomassa em 2 L de solução de 1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , 50 °C, tempo de 30 min | 62 |
| Figura 19 - Aplicação da melhor condição para as biomassas (cana energia, palha de cana-de-açúcar, pinus e eucalipto. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 50 °C, tempo de 30 min | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Sistema de ultrassom do tipo banho utilizados no presente estudo | 33 |
| Tabela 2 - Programa de irradiação utilizada para aquecimento no forno de micro-ondas para a decomposição de biomassa por MAWD da primeira etapa de digestão | 36 |
| Tabela 3 - Programa de irradiação utilizada para aquecimento no forno de micro-ondas para a decomposição de biomassa por MAWD da segunda etapa da digestão | 36 |
| Tabela 4 - Condições operacionais do equipamento de ICP OES para determinação elementar | 37 |
| Tabela 5 - Teor de umidade e cinzas totais nas amostras de biomassa n=5 e n=3, respectivamente | 44 |
| Tabela 6 - Concentração das amostras de biomassa por ICP OES (média \pm desvio padrão, n=3) | 45 |
| Tabela 7 - Valores de potência nominal, potência dissipada e densidade de potência nos banhos de ultrassom | 53 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| CNPE | Conselho Nacional de Política Energética |
| ISO | Organização Internacional de padronização, do idioma inglês, <i>International Organization for Standardization</i> |
| ICP OES | Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, do idioma inglês, <i>Inductively Couplad Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> |
| LNBR | Laboratório Nacional de Biorrenováveis |
| US | Ultrassom, do inglês <i>ultrasound</i> |
| MWD | Digestão ácida assistida por micro-ondas, do idioma inglês, <i>Microwave-assisted Wet Digestion</i> |
| PZT | Titanato Zirconato de Chumbo, do inglês <i>Lead Zirconate Titanate</i> |
| TFM | Teflon Modificado |

SUMÁRIO

| | | |
|---------------|--|-----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 166 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 188 |
| 2.1 | COMPOSIÇÃO DAS BIOMASSAS | 199 |
| 2.2 | USO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA | 20 |
| 2.3 | PROCESSOS CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO PARA A REMOÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS | 23 |
| 2.4 | ULTRASSOM..... | 24 |
| 2.5 | USO DA ENERGIA ULTRASSÔNICA EM PROCESSOS | 277 |
| 2.6 | DECOMPOSIÇÃO POR VIA ÚMIDA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS UTILIZANDO UM SISTEMA DE CÂMARA ÚNICA DE REAÇÃO | 288 |
| 2.7 | DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES) | 299 |
| 3.0 | MATERIAIS E MÉTODOS | 31 |
| 3.1 | MATERIAIS | 32 |
| 3.1.2 | Instrumentação | 332 |
| 3.1.2 | Reagentes | 333 |
| 3.2 | MÉTODOS | 34 |
| 3.2.1 | Amostra | 344 |
| 3.2.2 | Pré-tratamento e caracterização | 355 |
| 3.2.3 | Teor de umidade e cinzas totais | 355 |
| 3.2.4 | Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) | 366 |
| 3.2.5 | Determinação elementar das amostras de biomassa | 37 |
| 3.2.6 | Mapeamento dos banhos de ultrassom | 388 |
| 3.2.7 | Extração assistida por ultrassom | 388 |
| 3.2.8 | Extração assistida por agitação mecânica e em silêncio para comparação com o processo assistido por US | 399 |
| 3.2.9 | Estudo cinético para comparação da eficiência de desmineralização ... | 40 |
| 3.2.10 | Determinação da energia liberada pelo método da calorimetria | 41 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 3.2.11 | Determinação por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado de metais e carbono residual..... | 41 |
| 4. | APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 433 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA..... | 444 |
| 4.1.2 | Determinação do teor de umidade e cinzas totais nas amostras de biomassa | 444 |
| 4.1.3 | Caracterização elementar por ICP OES | 444 |
| 4.2 | DESMINERALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA EM PEQUENA ESCALA | 466 |
| 4.2.3 | Avaliação do teor de carbono extraído da biomassa após o processo de desmineralização | 51 |
| 4.2.4 | Avaliação calorimétrica dos banhos de US | 533 |
| 4.2.5 | Avaliação do efeito da amplitude dos banhos de ultrassom para a eficiência de desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar | 544 |
| 4.2.6 | Avaliação do tempo de extração sobre a eficiência de desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar | 555 |
| 4.2.7 | Avaliação da massa de amostra utilizada na desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar | 566 |
| 4.2.8 | Comparação dos diferentes sistemas de desmineralização | 577 |
| 4.3 | DESMINERALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA EM ESCALA MAIOR..... | 599 |
| 4.4 | AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEMINERALIZAÇÃO | 61 |
| 4.5 | APLICAÇÃO DA MELHOR CONDIÇÃO DE DESMINERALIZAÇÃO PARA OUTRAS BIOMASSAS..... | 633 |
| 5 | CONCLUSÕES | 644 |
| | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 66 |

1 INTRODUÇÃO

Biomassas são resíduos provenientes de várias atividades, as quais podem ser de fontes animal, vegetal ou de micro-organismos. Essas biomassas podem ser utilizadas pela indústria de processos para a fabricação de biocombustíveis (etanol de segunda geração, bioóleo, *biochar*, entre outros) ou para a geração de energia na própria indústria de biocombustíveis (como para incineração em caldeiras). Este material é formado principalmente por celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e constituintes inorgânicos (CORTEZ, *et al.*, 2008). Esses constituintes inorgânicos, os quais não são vantajosos para a indústria, dependendo de suas concentrações, podem causar danos a equipamentos e prejudicar reações da própria produção de biocombustíveis. Desta forma, existem processos de pré-tratamento para que esses constituintes indesejáveis sejam removidos e minimizados, adequando a biomassa para uso industrial. (JIANG *et al.*, 2013; MLONKA-MĘDRALA *et al.*, 2020; NEGRAO *et al.*, 2021).

Uma opção das formas de pré-tratamento, denominada de desmineralização, utiliza sistemas convencionais como agitação mecânica, lixiviação, extração por sohxlet e sistemas alternativos, como é o caso do sistema proposto neste trabalho. Como exemplo de um sistema não convencional para a desmineralização de biomassa, pode-se citar o emprego da energia ultrassônica. A etapa de desmineralização é realizada com soluções para a extração de elementos químicos, as quais podem ser ácidos, peróxido e água (KRÖPPL e LANZERSTORFER, 2013; BOAKYE *et al.*, 2017; SANTOS, *et al.*, 2022). Após a etapa de desmineralização, os constituintes inorgânicos podem ser determinados utilizando técnicas espectrométricas, como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Muitos trabalhos envolvem muitas etapas para a desmineralização, tempos longos de extração, quantidade excessivas de reagentes, custo elevado, entre outros. (KRÖPPL e LANZERSTORFER, 2013; BOAKYE *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2019; JIANG *et al.*, 2013; GE *et al.*, 2020). Desse modo, é de suma importância propor trabalhos que minimizam essas desvantagens e que sejam vantajosos para a indústria de biocombustíveis. Por meio disto, percebendo a necessidade de desmineralizar amostras de biomassas para minimizar inconvenientes associados ao processo de

fabricação de biocombustíveis, o presente trabalho propõe processos de desmineralização para amostras de biomassa vegetal (bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, cana energia, resíduo de pinus e resíduo de eucalipto). Os parâmetros avaliados no presente estudo foram a solução extratora, o volume de solução extratora, a frequências do US, a amplitude acústica, a temperatura de extração, o tempo de extração, a massa de amostra, o efeito da agitação mecânica (em substituição ao US), bem como o aumento de escala (de 250 mg para 25 g de amostra, fator de ampliação de 10x) para mostrar que a eficiência do processo de desmineralização pode ser aumentada para escalas maiores.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo serão abordados aspectos relacionados à composição das biomassas e sua utilização na indústria. Posteriormente, serão apresentados métodos de extração para a remoção de constituintes inorgânicos dos resíduos/amostras de biomassa.

2.1 COMPOSIÇÃO DAS BIOMASSAS

A biomassa é considerada toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de micro-organismos, que pode ser transformada em energia. A biomassa lignocelulósica é resultante de diversos resíduos, como por exemplo, resíduos vegetais (cana de açúcar, palha, bagaço, dentre outros) provenientes das atividades agrícolas de colheita. Uma outra categoria de biomassa lignocelulósica compreende os resíduos florestais, constituídos do material que permanece após a extração da madeira, como por exemplo, o pinus e o eucalipto (CORTEZ *et al.*, 2008). Estas fontes, podem ser utilizadas pelas indústrias para a fabricação de biocombustíveis e de produtos de maior valor agregado, seguindo restrições relacionadas à qualidade de vida (exemplo, setor alimentício) e preservação do meio ambiente. Esses materiais são compostos basicamente por celulose, hemicelulose, lignina e de outros componentes, como os extrativos (sacarose, nitrito/nitrato, proteínas e clorofila) e constituintes inorgânicos (exemplo, K, Na, Mg, entre outros) (EOM *et al.*, 2011).

A celulose, considerada o componente predominante do material lignocelulósico, é um polímero linear de alto peso molecular, organizado por ligações β -D-anidroglicopirranose (MOKFIENSKI, 2004; ATADANA, 2010). Sua estrutura é extremamente organizada, tendo assim propriedades mecânicas (por exemplo, a rigidez) desejáveis para a planta, a qual se torna insolúvel em água e em um grande número de outros solventes (PINKERT *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2012). A hemicelulose, formada principalmente por pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (manose, glicose e galactose), está associada à parede celular da planta juntamente com a celulose (suas ramificações interagem com a celulose), sendo constituída por cadeias moleculares mais curtas quando comparadas à celulose, tendo um menor peso molecular (BRODEUR, *et al.*, 2011). Já a lignina é um polímero amorfo tridimensional constituído por unidades de fenilpropanóides que têm ligado ao anel aromático grupos metoxílicos e hidroxílicos (MA *et al.*, 2021). Considerada o principal componente do tecido vegetal, tem como funções a redução da permeabilidade da parede celular à evaporação da água, aumento da resistência mecânica dos vegetais e proteção dos tecidos contra ataques de microrganismos (FENGEL e SHAO, 1984).

Os extrativos presentes nas amostras lignocelulósicas são considerados os componentes não estruturais da planta, ou seja, componentes que não estão ligados quimicamente à biomassa, como é o caso da sacarose, nitrito/nitrato, proteínas,

cinzas (parte de material inorgânico) e clorofila (SLUITER *et al.*, 2005). As biomassas lignocelulósicas são compostas também por constituintes inorgânicos, os quais podem ser classificados de forma intrínseca (constitutivo da planta de biomassa, o qual faz parte do metabolismo da planta) e de forma extrínseca (originado de contaminações, como do solo) (NEGRAO *et al.*, 2021; JIANG *et al.*, 2013).

2.2 USO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

As fontes de biomassa lignocelulósicas podem ser utilizadas para a geração de biocombustíveis através de diversas rotas, as quais são denominadas de físicas (combustíveis sólidos), bioquímicas (digestão anaeróbica e fermentação para a produção de bioetanol), agroquímicas (extração de óleo para produção de biodiesel) e conversões termoquímicas (transformação da biomassa em gases ou combustível líquido) (ANSARI *et al.*, 2021).

Alguns exemplos dessas rotas de geração de biocombustíveis são vistos através de resíduos como o da cana-de-açúcar. Atualmente, o caldo da cana-de-açúcar é utilizado para a fabricação de etanol de primeira geração. No entanto, o bagaço e a palha, resíduos provenientes da cana, são utilizados na geração de eletricidade em caldeiras e sua incineração gera vapor de baixa pressão (utilizados em turbinas) na própria indústria sucroalcooleira (SANTOS *et al.*, 2012; CORTEZ *et al.*, 2008). Para que esse resíduo possa ser valorizado, ou seja, ao invés de queimar /incinerar, ser empregado na fabricação de etanol de segunda geração, ele deve passar por uma segunda etapa de pré-tratamento denominada hidrólise, seguido de uma etapa de fermentação (PACHECO, 2011).

A etapa de pré-tratamento é utilizada para separar a lignina e a hemicelulose que estão associadas à celulose. Com esse processo, a celulose tem uma diminuição no seu grau de polimerização e cristalinidade, o que gera um aumento na digestibilidade do complexo enzimático e posterior aumento no rendimento em açúcares fermentescíveis. A hidrólise ácida é a mais utilizada na etapa de pré-tratamento para posterior geração de etanol de segunda geração, na qual a biomassa é colocada em contato com uma solução ácida (normalmente H_2SO_4) para que a hemicelulose seja hidrolisada e, através dessa etapa, a ação das enzimas seja facilitada, favorecendo a etapa posterior de sacarificação. Na etapa de sacarificação, é feita a adição de enzimas, as quais serão responsáveis em converter os

polissacarídeos (celulose, hemicelulose) presentes na biomassa em açúcares fermentescíveis. Nesta etapa, ocorre uma filtração, na qual a parte líquida contendo os açúcares solubilizados é levada para a posterior etapa de fermentação, enquanto o resíduo sólido (lignina e algumas frações de polissacarídeos não hidrolisados) são separados (PACHECO, 2011).

Muitos estudos abordam o uso de biomassa lignocelulósica como matéria-prima para a geração de etanol de segunda geração. Entretanto, as etapas citadas nesse texto (pré-tratamento, por exemplo), não são fáceis de serem realizadas em uma escala industrial, pois não são economicamente viáveis devido ao alto custo do processo (enzimas utilizadas e até mesmo ao uso limitado de biomassa). Por isso, esses resíduos lignocelulósicos da produção de etanol de primeira geração (constituídos por uma grande quantidade de lignina, cinzas e um restante de carboidratos) são geralmente utilizados para a geração de energia em caldeiras (CARVALHO *et al.*, 2020). Por isso, estudos continuam sendo realizados para que essas dificuldades sejam minimizadas e, assim, no futuro, a produção desses biocombustíveis possa ser realizada de forma economicamente viável em grande escala.

As biomassas lignocelulósicas (palha de cana de açúcar, bagaço de cana-de-açúcar, cana energia (é uma cana de açúcar geneticamente modificada, a qual, tem um alto teor de fibras e baixo teor de sacarose) (KIM *et al.* 2011), pinus, eucalipto, entre outros também podem ser utilizadas na fabricação de biocombustíveis através de outras rotas, como é o caso da gaseificação, combustão ou pirólise, conhecidos como conversões termoquímicas (ANSARI *et al.*, 2021). A etapa de pirólise rápida é bastante estudada pelo fato de muitas vezes proporcionar o máximo rendimento de combustível líquido quando comparada à gaseificação e combustão. A pirólise consiste em uma degradação térmica do material orgânico (biomassa), na ausência parcial ou total de um agente oxidante, como o O₂ (VIEIRA *et al.*, 2014).

Essas fontes de bioenergia têm como vantagens a alta disponibilidade, menor custo quando comparadas a outras formas de geração de energia (exemplo as provenientes de hidrelétricas), não competem com o setor alimentício e também reduzem a necessidade da utilização de derivados de petróleo (DIAS, *et al.*, 2013). Assim, minimizam a liberação de gases que impulsionam o efeito estufa, pois liberam CO₂ que já faz parte do ciclo do carbono (ABO *et al.*, 2019).

Como essas biomassas passam por rotas de conversão para que possam ser utilizadas na produção de energia e calor, os processos podem ser afetados por constituintes da própria matéria-prima, como é o caso dos elementos presentes nas cinzas (fração inorgânica), provocando problemas, como, aumento das cinzas na combustão de biomassa. Essa quantidade de cinzas formada pode causar problemas ao sistema de combustão como, escória, incrustação e corrosão, entre outros. Em outros processos de fabricação de biocombustíveis, como na pirólise de biomassa, concentração alta de inorgânicos como por exemplo, Na, K, Mg, Ca, podem catalisar reações químicas e prejudicar o desempenho da pirólise. Na fabricação do etanol celulósico o meio é pré-tratado com H_2SO_4 e, muitas vezes, alguns cátions da própria biomassa (por exemplo, K, Ca, Mg, Mn e Na) podem reduzir a ação do reagente ácido adicionado, através de reações de troca iônica entre os cátions inorgânicos e íons hidrônio. Desse modo, uma maior quantidade de ácido precisa ser utilizada para que assim seja compensada a redução de atividade do reagente. O desgaste dos equipamentos nestes processos também acaba sendo desvantajoso, como em reatores, nas caldeiras e trocadores de calor, em processos de escória, incrustações, envenenamento de catalisadores, dentre outros problemas associados à presença da fração inorgânica que acompanha a biomassa (JIANG *et al.*, 2013; MLONKA-MĘDRALA *et al.*, 2020; NEGRAO *et al.*, 2021).

Para que esses inconvenientes sejam minimizados, a biomassa pode passar por um processo de desmineralização, ou seja, a remoção de constituintes da fração inorgânica (metais e alguns não metais).

2.3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO PARA A REMOÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS

A extração com agitação mecânica normalmente é utilizada para a desmineralização. Como é um método rotineiramente empregado para esse propósito, é considerada um método convencional. O agitador é constituído por um material, o qual pode ser uma barra magnética (em testes de bancada) ou uma hélice, utilizados para misturar a amostra juntamente com a solução extratora, em velocidade variável. A maioria dos estudos encontrados na literatura utilizam tempos de extrações que ultrapassam 1 hora e temperaturas que podem ser mais elevadas. No entanto, também existem processos convencionais para a desmineralização utilizando extração por soxhlet, lixiviação e biolixiviação, os quais, muitas vezes, também requerem tempos longos com processos morosos, exigindo várias etapas. Também é utilizado mistura de reagentes, temperaturas elevadas, sendo pouco atrativos para fins industriais. (KRÖPPL e LANZERSTORFER, 2013; BOAKYE *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2019; JIANG *et al.*, 2013 e GE *et al.*, 2020).

Esses métodos convencionais muitas vezes propõem o uso de água como solvente para as extrações, mas na maioria das vezes, não se consegue obter um valor significativo de remoção de metais (os quais acabam não sendo solúveis em água) quando comparadas a outros agentes de extração e outros métodos de extração. (KRÖPPL e LANZERSTORFER, 2013; BOAKYE *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2019; JIANG *et al.*, 2013 e GE *et al.*, 2020).

Segundo M. Kröppl e C. Lanzerstorfer, a agitação mecânica foi empregada para a lixiviação dos metais de amostras de incineração de madeira, usando tempos de extração que chegam a 1 h e acréscimo de outras etapas de experimentos para a precipitação de alguns metais, como observado pela utilização de hidróxido de sódio, o que acaba tornando o processo de extração mais demorado. O controle do pH foi necessário para uma eficiente extração. Nesse estudo, foi obtido uma remoção de 100% de Cu. (KRÖPPL e LANZERSTORFER, 2013).

Já Boakye, P., Sewu, D.D., et al. 2017, utilizaram a agitação mecânica com incubadora de agitação, para amostra de algas (*Saccharina japônica*) tendo resultados satisfatórios com um tempo de 2 h (considerado um tempo longo de extração) e uma etapa de calcinação na mufla para determinação de material

inorgânico, para posteriores determinações. Nesse processo, conseguiram 51,33% de remoção de material inorgânico.(BOAKYE *et al.*, 2017).

Zhang, N., *et al.*, comparam uma lixiviação apenas com agitação e reagentes com um pré-tratamento com adição de espécies microbianas e fungos em amostras de palha de trigo e milho. Porém, para isso precisaram utilizar um tempo de extração longo, quando comparado a outros estudos, chegando a até 6 horas, além de que a utilização de espécies microbianas e fungos muitas vezes não são viáveis. Neste estudo, a remoção da maioria dos metais (K e Mg) e não metal como o (C e P) foi de até 80% (ZHANG *et al.*, 2019).

Foi realizado um estudo por Jiang, L. *et al.* (2013), o qual consistiu em testar seis diferentes agentes de extração para desmineralização de biomassa de palha de arroz. O estudo mostrou que ácidos fortes extraem de forma eficiente os metais de biomassas quando comparada a água ou ácidos fracos. No entanto, dependendo do ácido utilizado podem ser observadas alterações na estrutura da biomassa. Neste estudo, o tempo de extração também foi de 2 h, chegando a eficiências de 60 até 90%, dependendo do elemento extraído (JIANG *et al.*, 2013).

Existem também, trabalhos na literatura que utilizam o pré-tratamento hidrotérmico. Como no estudo de Ge, J., Wu, Y., *et al* (2020), que utiliza amostra de eucalipto e elevadas temperaturas de extração, as quais podem chegar a 140 °C, e tempos de extrações de até 1 hora. A eficiência de extração pode observada pelos autores foi de até 47,72% para (Ca, K e Mg) (GE *et al.*, 2020).

Nesse sentido, essas formas de extração podem tornar, os métodos mais caros e desvantajosos para a indústria de processos, as quais necessitam de métodos que sejam rápidos, de baixo custo e de fácil manuseio. Como alternativa aos processos convencionais de desmineralização e pré-tratamento, a biomassa pode ser previamente tratada com o emprego da energia ultrassônica.

2.4 ULTRASSOM

O som compreende ondas mecânicas geradas em um meio material, seja ele, sólido, líquido ou gasoso. Quando o som possui frequência superior a 20 kHz é denominado ultrassom (faixa do espectro acústico acima do limite máximo de audição humana). O ultrassom é gerado por transdutores, os quais são responsáveis por converter uma onda elétrica em mecânica, as quais serão propagadas para o meio

reacional. Existem vários tipos de transdutores para que essa propagação seja eficiente. No entanto, os mais comumente utilizados nos sistemas de ultrassom são os transdutores piezoelétricos, através do efeito piezoelétrico inverso (KRUG e ROCHA, 2019). Estes transdutores são formados por materiais piezoelétricos, como o quartzo, algumas cerâmicas, o *PZT* (titanato zirconato de chumbo), os semicondutores, entre outros. Os materiais piezoelétricos, através do efeito piezoelétrico inverso, são materiais suscetíveis a uma tensão elétrica que fará com que deformações eletromecânicas ocorram no material, fazendo com que o cristal seja comprimido e expandido, gerando ondas mecânicas (KRUG e ROCHA, 2019). Essas ondas transportam energia para o meio e são propagadas através de ciclos de compressão e rarefação do meio material. No ciclo de compressão é exercida uma pressão positiva sobre o líquido, fazendo com que as moléculas que estão no meio sejam aproximadas. No ciclo de rarefação ocorre o contrário, a pressão gerada no meio é baixa (rarefação ou pressão negativa), fazendo com que as moléculas sejam afastadas uma das outras (SUSLICK, 1989). Durante a propagação das ondas por ciclos de compressão e rarefação, ocorre a formação de cavidades (fenômeno de cavitação) no ciclo de rarefação. Para que as bolhas formadas no meio de propagação da onda sejam consideradas de cavitação, estas colapsarão em um ciclo de compressão (serão implodidas) quando alcançarem uma dada dimensão instável (tamanho crítico) (KRUG e ROCHA, 2019).

A cavitação é gerada no ciclo de rarefação (pressão negativa), o qual excede as forças de coesão do líquido. Assim, algumas moléculas de gases e vapores do solvente presentes no meio líquido irradiado migram para o interior dessas cavidades. No entanto, os ciclos de rarefação são sucedidos por um ciclo de compressão, onde uma fração de moléculas de gases e vapores irá migrar do interior da bolha para o meio líquido, fazendo com que essas bolhas tenham dimensões menores. Se a cavidade não implodir em apenas um ciclo de compressão, as bolhas podem aumentar de tamanho nos ciclos sucessivos de rarefação-compressão até que o raio crítico seja atingido. Dependendo da frequência, essa bolha pode evoluir do meio líquido (fenômeno de degaseificação) ou pode colapsar durante uma fase de compressão (fenômeno de cavitação acústica) (BHANGU *et al.*, 2016).

O colapso das bolhas de cavitação promove um ambiente promissor para a ocorrência de reações químicas (sonoquímica). Os gases e vapores presentes dentro dessas cavidades geram um calor intenso, fazendo com que a temperatura do líquido

ao redor da cavidade seja elevada e criam pontos quentes no local (*hot spots*). Quando essas bolhas implodem, uma grande quantidade de energia é liberada na forma de microfluxos, ondas de choque e formação de espécies radiculares. O colapso dessas microbolhas pode resultar em temperaturas de aproximadamente 5200 K (fase gasosa) e 1900 K na interface e pressões de até 1000 atm no instante do colapso. A ocorrência desses fenômenos, associada a um aumento de temperatura, facilita a ocorrência de reações químicas e processos físicos (SUSLICK, 1989). Assim, a cavitação é dita como eficaz para promover extrações e reações químicas (SANCHETI e GOGATE, 2017). O resfriamento no meio, após esses fenômenos ocorre em uma taxa de 10^{10} K/s (SUSLICK, 1989).

Existem vários fatores que podem afetar a propagação das ondas acústicas e a formação das bolhas de cavitação, como: (MASON *et al.*, 2011; SUSLICK, 1989; CHEMAT *et al.*, 2017; SANTOS, 2017 e LI *et al.*, 2021).

- (i) Frequência: em altas frequências as bolhas de cavitação acabam tendo dificuldades em serem formadas, pois o ciclo de rarefação é muito curto. A compensação necessária para separar as moléculas, mesmo em um curto intervalo de tempo, é o aumento na energia acústica liberada. De forma geral, com o aumento da frequência acústica, existe um aumento no limiar de cavitação (energia necessária para uma cavidade seja formada em um meio líquido);
- (ii) Amplitude: a amplitude acústica está relacionada com a pressão gerada no meio e, conseqüentemente, com a quantidade de energia transportada pela onda. Quanto maior a amplitude da onda, maior será a quantidade de bolhas de cavitação formadas e o colapso dessas bolhas será mais violento. No entanto, quando a quantidade de bolhas formadas é muito grande, podem haver problemas, como uma bolha interferir no colapso da outra bolha. Para amostras muito viscosas, amplitudes mais altas são necessárias;
- (iii) Temperatura: o aumento da temperatura pode ocasionar a formação de um número maior de bolhas de cavitação. Quando se aumenta a temperatura de um solvente, aumenta-se a pressão de vapor do líquido, ao mesmo tempo que a viscosidade e a tensão superficial do meio acabam sendo reduzidas. Com o aumento da temperatura, o limiar de cavitação é reduzido, facilitando a formação de bolhas de cavitação;

- (iv) Tensão superficial: nos meios em que a tensão superficial é alta e os efeitos do US (ultrassom) são menores pois a formação de cavidades (interface líquido-gás/vapor) é dificultada;
- (v) Gases dissolvidos no meio: favorecem a formação de bolhas de cavitação, pois acabam atuando como sítios para a formação de novas bolhas. Quanto mais gases estiverem dissolvidos, menor será a energia para que a bolha seja formada;
- (vi) Viscosidade: quanto mais viscoso for o meio reacional, maior será a dificuldade em formar bolhas de cavitação;
- (vii) Pressão de vapor: quanto maior a pressão de vapor do meio, maior será a quantidade de vapor direcionada para as bolhas de cavitação, facilitando a formação de bolhas. Com o aumento na pressão de vapor, observa-se uma redução no limiar de cavitação.

Desse modo, para estudos com o uso do US, é indicado sempre a avaliação desses fatores e o entendimento do quanto podem melhorar ou prejudicar o experimento. Assim, podem ser utilizados de maneira a contribuir e serem eficazes em reações/processos a serem realizados.

2.5 USO DA ENERGIA ULTRASSÔNICA EM PROCESSOS

Estudos na literatura mostram o grande número de aplicações da energia ultrassônica para extração de elementos das mais diversas amostras. No entanto, são poucos os estudos utilizando US para processos de desmineralização de biomassa. Um exemplo de utilização da energia ultrassônica para a remoção dos metais de palha de cana de açúcar foi realizado por Santos, *et al.* (2022), onde a remoção dos metais foi feita utilizando banhos de ultrassom e solução de H_2O_2 , com eficiência de desmineralização de 66% (SANTOS *et al.*, 2017).

No entanto, existem outros trabalhos de desmineralização utilizando o US, como é o caso da extração de elementos terras raras em amostras de rochas, utilizando um sistema de sonda de ultrassom, com eficiência de remoção de 82% (DIEHL, *et al.*, 2018). A extração de Cr em resíduos de couro de curtume também foi avaliada, utilizando um sistema de sonda de ultrassom. Os autores conseguiram uma eficiência de remoção de Cr de 90% com utilização de HNO_3 diluído (3 mol L^{-1}) (BIZZI *et al.*, 2020).

A utilização da energia ultrassônica para a extração de metais pesados (Zn, Ni, Cr e Cu) em lodo utilizando ácido cítrico. Os autores conseguiram uma eficiência de remoção de 53,5%, 40,2%, 35,4% e 13,1%, respectivamente (WANG *et al.*, 2015).

O uso da energia ultrassônica, pode ser vista também, em trabalhos que envolvem síntese como, por exemplo, o uso do US para a síntese de nitrocelulose à partir da celulose microcristalina (SANTOS *et al.*, 2021). Estudos de conversão de biomassa lignocelulósica em furfural e de biomassa em biocombustíveis, utilizando a energia ultrassônica, também são encontrados (BIZZI *et al.*, 2019; LUO *et al.*, 2014).

A energia ultrassônica está presente na indústria alimentícia, podendo ser utilizada em várias etapas como na preservação, processamento, congelamento, corte, secagem, branqueamento e esterilização de alimentos. Sendo assim, muitos processos que seriam morosos, acabam sendo mais rápidos com o auxílio da energia ultrassônica (CHEMAT e KHAN, 2011).

Desse modo, percebe-se que a utilização da energia ultrassônica é eficiente em vários processos. Além disso, a quantidade de estudos que avaliam o uso de US em processos químicos e físicos vêm crescendo ao longo dos anos. Portanto, por ser de fácil acesso e manuseio, além de viabilizar a otimização de vários parâmetros, a extração utilizando a energia ultrassônica é uma das formas de extração de minerais avaliadas no presente estudo.

2.6 DECOMPOSIÇÃO POR VIA ÚMIDA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS UTILIZANDO UM SISTEMA DE CÂMARA ÚNICA DE REAÇÃO

A radiação micro-ondas é uma energia caracterizada como eletromagnética, a qual faz com que ocorra movimento molecular, o qual é caracterizado pela migração dos íons e pela rotação de dipolos. A absorção de energia micro-ondas por um material líquido polar, por exemplo, faz com que o mesmo seja aquecido, porém não possui energia para resultar em mudanças na estrutura molecular. O aquecimento de líquidos polares ocorre através da absorção da componente elétrica do campo eletromagnético aplicado, o qual faz com que ocorra a dissipação de energia, fazendo com que a migração iônica e a rotação de moléculas dipolares resultem na dissipação de energia na forma de calor, promovendo um rápido e eficiente aquecimento da solução (KRUG e ROCHA, 2019).

Existem vários sistemas de aquecimento assistido por micro-ondas. Um desses sistemas é a câmara única de reação assistida por micro-ondas, o qual é constituído

por um magnetron que gerar as micro-ondas, um guia de ondas que direciona a radiação até o frasco de reação, um termopar para monitoramento da temperatura dentro da câmara única de reação e uma entrada/saída do gás, o qual é utilizado para pressurização da câmara. Na câmara única de reação é adicionado H₂O e HNO₃, os quais juntamente com os frascos reacionais (solvente e amostra) são responsáveis pela absorção das micro-ondas e aquecimento homogêneo do sistema (LAUTENSCHLÄGER *et al.*, 2020; KRUG e ROCHA, 2019). O equipamento possui vantagens como, a utilização de pressões e temperaturas mais altas, de até 199 bar 300 °C, respectivamente e o qual atua a uma potência de 1500 W (ANSCHAU *et al.*, 2019). Após a etapa de preparo, a amostra pode ser analisada por uma técnica que seja adequada para as concentrações dos analitos (LAUTENSCHLÄGER *et al.*, 2020).

2.7 DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

Uma das técnicas utilizadas para a determinação elementar é a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, esta técnica apresenta baixos limites de detecção e pode ser utilizada para a determinação de uma grande quantidade de elementos. Essa técnica é baseada na emissão de radiação de átomos e íons gerados e excitados através de um plasma, o qual é um gás inerte, energizado por um campo eletromagnético e que pode chegar a temperaturas de até 10000 K, no qual a amostra a ser determinada é direcionada (NOVAES *et al.*, 2016).

O aerossol da amostra, quando chega ao plasma passa por processos de dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e ionização (BIZZI *et al.*, 2017). Posteriormente, a radiação passa por fendas de entrada e saída, lentes para a focagem da radiação (fótons), monocromador e chega até o detector, o qual permite que se tenha a resposta da análise.

A técnica de ICP OES pode ser suscetível a algumas interferências, sejam elas espectrais, provenientes da sobreposição de linhas espectrais, sobreposição parcial de linhas espectrais ou presença de BG contínuo. Já as interferências não espectrais estão relacionadas à composição (matriz) da amostra como, por exemplo, na eficiência de nebulização e transporte (ocasionadas por variações na viscosidade e densidade) e também podem causar efeitos na ionização, os quais são causados pela alta concentração de carbono ou sais (Na, K) nas amostras determinadas (BIZZI *et*

al., 2017). Por esses motivos é importante conhecer a amostra a ser determinada para que interferências como essas sejam corrigidas ou, até mesmo, minimizadas, e as amostras sejam determinadas nas condições corretas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os reagentes, equipamentos, amostras e os processos avaliados para a desmineralização de biomassa, bem como os métodos utilizados para a avaliação da eficiência dos processos de desmineralização de biomassa.

3.1 MATERIAIS

3.1.2 Instrumentação

As amostras foram cominuídas com um moinho de facas (marca, Marconi). O diâmetro de partícula foi determinado utilizando um sistema de agitador de peneiras magnético (modelo N 378, Bertel Indústria Metalúrgica LTDA), as aberturas no sistema variam de 10 a 325 mesh. Para a determinação do teor de umidade foi utilizado uma estufa (modelo 400/2ND, Nova Ética, Vargem Grande Paulista, Brasil). A determinação de cinzas da amostra foi feita com a utilização de um forno tipo mufla (modelo MR 170 E, Heraeus, Hanau, Alemanha).

Para dar início aos experimentos de extração foi feita a caracterização elementar, utilizando o método de decomposição por via úmida assistida por micro-ondas (MAWD), utilizando um sistema do tipo câmara única de reação (SRC-Ultrawave, Milestone, Itália) equipado com 15 frascos de teflon modificado (TFM), com capacidade de 15 mL. Após a decomposição, a concentração dos elementos foi determinada nas soluções das amostras por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (Optima 4300 DV, Perkin Elmer, EUA).

As extrações foram feitas utilizando frascos de polipropileno (com fundo cônico e volume de 50 mL), os quais foram posicionados no interior do banho de US usando um suporte de garras universais. Após a etapa de desmineralização, a solução foi transportada para frascos de polipropileno de fundo cônico com volume de 15 mL.

Os ensaios foram realizados em silêncio, com agitação mecânica e com a energia ultrassônica. Para condição de silêncio (sem energia US), foi utilizado apenas o aquecimento do banho de ultrassom (US desligado durante todo o tempo do experimento), para os experimentos utilizando agitação mecânica, foram utilizados sistemas convencionais do tipo Turrax (Polytron, PT 3100 D, Suíça), com auxílio de chapa de aquecimento (Velpt Scientifica, Europa).

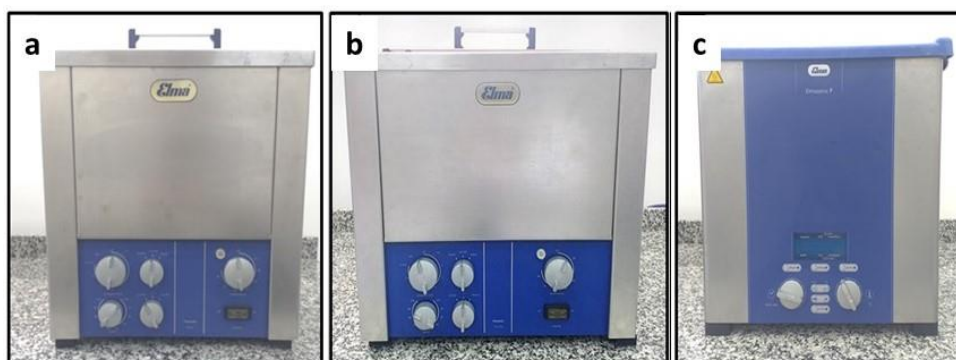
Os experimentos de extração foram realizados utilizando US do tipo banho (Elma GmbH&Co, Singen, Alemanha) que permitem a avaliação de frequências, potências e amplitudes variadas, como pode ser visto na Tabela 1. Na Figura 1, são mostradas as imagens dos banhos de ultrassom utilizados.

Tabela 1 - Sistemas de ultrassom do tipo banho utilizados no presente trabalho.

| Potência nominal para geração de US, W | Frequência, kHz | Capacidade, L | Modelo |
|--|-----------------|---------------|---------|
| 100 | 25 ou 45 | 3,5 | TI-H-5 |
| 200 | 35 ou 130 | 8,6 | TI-H-10 |
| 330 | 37 ou 80 | 9,0 | P120H |

Fonte: Autor (2022).

Figura 1 - Sistemas de US utilizados: a) banho de US que opera a 25 ou 45 kHz e 100 W; b) banho que opera a 35 ou 130 kHz e 200 W e c) banho que opera a 37 ou 80 kHz e 330 W.



Fonte: Autor (2022).

A temperatura dos experimentos foi controlada utilizando o termostato presente nos banhos de US e com auxílio de termômetro digital à prova de água (AKSO[®], Brasil). As pesagens das amostras foram feitas utilizando uma balança analítica (Adventurer, Ohaus). Após a etapa de extração utilizando os diferentes sistemas de banhos de US, agitação mecânica (turrax) e em silêncio, as amostras foram centrifugadas em uma centrífuga (Quimis, Q-222T208, Brasil) com capacidade para acomodar 8 frascos reacionais) e armazenadas para posterior determinação por ICP OES.

3.1.3 Reagentes

A água utilizada nos procedimentos realizados no trabalho foi destilada, deionizada em coluna de troca iônica e purificada (Milli Q[®] Ultrapure Water Purification systems, Gradient system, Millipore, EUA). A água obtida no processo de purificação apresentou resistividade de 18,2 MΩ cm. Para as extrações, digestões e hidrólise

foram utilizados os seguintes reagentes: ácido nítrico P.A. 65% (1,4 kg L⁻¹, Merck, Alemanha) destilado em sistema de sub-ebulição (modelo duoPUR® 2.01E, Milestone, Bergamo, Itália); ácido sulfúrico 95-98% (Sigma Aldrich, St. Louis, EUA); ácido fórmico 85% (marca ISOPAR), peróxido de hidrogênio 30% (Merck, Alemanha) e ácido fluorídrico 45%.

Para o preparo das curvas de calibração utilizadas para a determinação elementar por ICP OES foram usadas duas curvas, as quais tinham as seguintes concentrações (1 a 100 µg L⁻¹ e 250 a 10000 µg L⁻¹ em HNO₃ 5%). Elas foram feitas através de duas soluções padrão, uma contendo 10 mg L⁻¹ do analito (SCP33MS, SCP Science, Quebec, Canadá) e de 1000 mg L⁻¹ (Merck, Alemanha), respectivamente. O plasma utilizado na ICP OES foi gerado através de argônio (pureza de 99,998%, fornecidos pelo White Martins). Para a determinação de carbono a curva foi preparada através de um padrão de 10000 mg L⁻¹ (em um volume de 50 mL), feito usando ácido cítrico anidro (P.A., Synth) e adição do padrão interno de ítrio.

Os resíduos químicos gerados durante o trabalho foram encaminhados para o programa de gerenciamento de resíduos químicos da UFSM, os quais são os responsáveis pela destinação final.

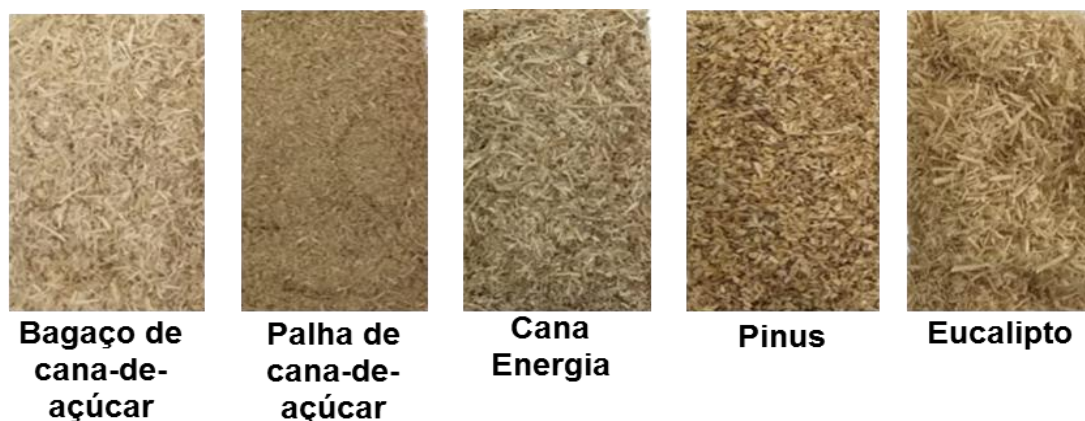
3.2 MÉTODOS

3.2.1 Amostra

As amostras de biomassa foram recebidas por intermédio de dois projetos similares BioValue e BECOOL com âmbito da iniciativa (Horizon 2020) da União Européia, os quais utilizam fontes de biomassa para a pesquisa, desenvolvimento e implantação sustentável de biocombustíveis avançados. O Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR) coordena a iniciativa BioValue (LNBR e CNPM, 2022). As otimizações dos experimentos foram realizadas usando amostra de bagaço de cana de açúcar. Para a otimização da melhor condição de extração foi realizado um planejamento univariado, o qual um dos parâmetros era estudado/modificado, enquanto os outros se mantinham fixos. Após a otimização da melhor condição de extração, a mesma foi aplicada para outras amostras de biomassa (cana energia, palha de cana de açúcar, resíduo de pinus e eucalipto). As amostras utilizadas são subprodutos de processos industriais para a geração de biocombustíveis e de energia. Um quarteamento foi feito nas amostras antes de iniciar os experimentos para se obter

uma fração representativa, já que as mesmas foram recebidas em grande quantidade. As amostras de biomassas utilizadas nos experimentos estão mostradas na figura 2.

Figura 2 - Amostras de biomassas utilizadas nos experimentos de desmineralização.



Fonte: Autor (2022).

3.2.2 Pré-tratamento e caracterização

As amostras, previamente quarteadas, foram moídas e peneiradas para se trabalhar com um diâmetro inferior à 0,84 mm (>20 mesh). O teor de umidade para ser descontado no valor das pesagens foi determinado e as amostras foram armazenadas em local livre de umidade para dar início aos experimentos.

3.2.3 Teor de umidade e cinzas totais

Para a realização das análises de umidade e cinzas totais (material inorgânico), os experimentos seguiram uma cartilha disponibilizada pela LNBR e CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais), a qual é destinada para amostras de biomassas lignocelulósicas. A determinação foi feita com 2 g de amostra a 105 °C por 1 hora (ou até peso constante). Posteriormente, foram retiradas da estufa, colocadas em um dessecador até que atingissem a temperatura ambiente e pesadas com auxílio de balança analítica (SILVA *et al.*, 2019).

Na determinação do teor de cinzas, os cadinhos utilizados foram calcinados antes de iniciar a análise em uma temperatura de 800 °C por 3 horas. A massa de amostra utilizada foi de 2 g, calcinada usando a seguinte rampa de aquecimento: *i*) aguardar a mufla atingir 105 °C e manter nessa temperatura por 12 minutos; *ii*)

aquecer até 250 °C com uma taxa 10°C/minuto e manter nessa temperatura por 30 minutos; *iii*) aquecer até 575 °C e manter nessa temperatura por 180 minutos. Após o término da rampa de aquecimento, aguardou-se o resfriamento da mufla, para a retirada dos cadinhos. Os mesmos foram alocados no dessecador até chegarem à temperatura ambiente e, posteriormente pesados.

3.2.4 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD)

Para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar passou por uma decomposição por via úmida em sistema fechado para a caracterização elementar. Para isso, na primeira etapa da digestão foi pesado 250 mg de amostra, os quais foram transferidos para os frascos de decomposição juntamente com 4 mL de ácido nítrico 14,4 mol L⁻¹, 1,5 mL de H₂O₂ 30% e 0,5 HF 48%. Para a segunda etapa da digestão adicionou-se 5 mL de H₃BO₃ 4%. Essa decomposição foi feita através de um programa de aquecimento, o qual segue a norma (EN ISO 16967) específica para a digestão de biomassa (DEVELOPMENT, 2013). O programa está descrito na tabela 2.

Tabela 2 - Programa de irradiação utilizada para aquecimento no forno de micro-ondas para a decomposição de biomassa por MAWD da primeira etapa da digestão.

| Etapa | Potência, W | Pressão, bar | Tempo, min | Temperatura, °C |
|-------|-------------|--------------|------------|-----------------|
| 1 | 1500 | 160 | 15 | 250 |
| 2 | 1500 | 160 | 20 | 250 |

Fonte: Autor (2022).

Após é realizada a adição de ácido bórico, o qual é indicado pela EN ISSO 16967 e os frascos são colocados novamente no forno de micro-ondas. Seguindo o seguinte programa de aquecimento, mostrado na tabela 3.

Tabela 3 - Programa de irradiação utilizada para aquecimento no forno de micro-ondas para a decomposição de biomassa por MAWD da segunda etapa da digestão.

| Etapa | Potência, W | Pressão, bar | Tempo, min | Temperatura, °C |
|-------|-------------|--------------|------------|-----------------|
| 1 | 1500 | 160 | 5 | 150 |
| 2 | 1500 | 160 | 15 | 150 |

Fonte: Autor (2022).

Depois da etapa de resfriamento do forno, os frascos juntamente com as amostras decompostas foram retirados da cavidade do forno. As amostras foram coletadas e avolumados com água ultrapura à 25 mL.

3.2.5 Determinação elementar das amostras de biomassa

Os elementos (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr e Zn) foram determinados em um espectrômetro (Optima 4300 DV, Perkin Elmer) equipado com nebulizador concêntrico, câmara de nebulização ciclônica e tocha com tubo injetor de quartzo. As condições operacionais do espectrômetro estão mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições operacionais do equipamento de ICP OES para determinação elementar.

| Parâmetro | |
|---|-------|
| Potência de radiofrequência, W | 1400 |
| Vazão do gás principal, L min ⁻¹ | 15,0 |
| Vazão do gás auxiliar, L min ⁻¹ | 0,20 |
| Vazão de gás nebulizador, L min ⁻¹ | 0,70 |
| Vazão da amostra, mL min ⁻¹ | 1,2 |
| Vista | Axial |

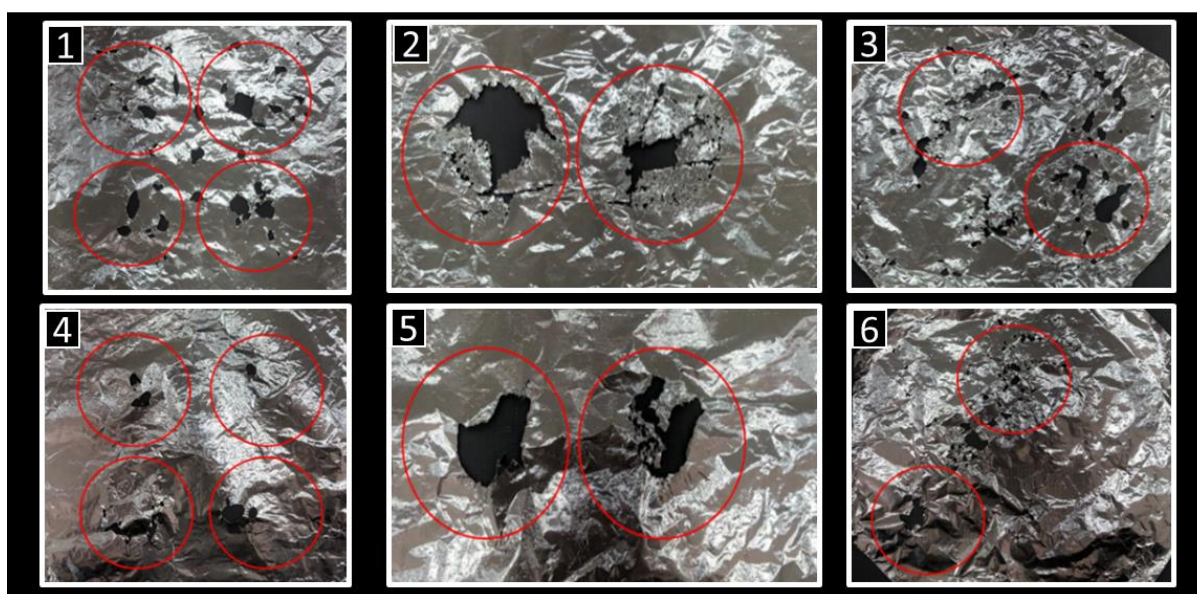
| Elemento | Comprimento de onda, nm |
|-----------------|--------------------------------|
| Al | 396,153 |
| Ba | 233, 527 |
| Ca | 317,933 |
| Cu | 327,393 |
| Fe | 238,204 |
| K | 766,490 |
| Mg | 285,213 |
| Mn | 257, 610 |
| Na | 589, 592 |
| P | 213, 617 |
| S | 180,669 |
| Sr | 421, 552 |
| Zn | 206,200 |

Fonte: Autor (2022).

3.2.6 Mapeamento dos banhos de ultrassom

Para a etapa de extração utilizando os banhos de ultrassom foi realizado um mapeamento desses sistemas, para que sempre a mesma posição fosse utilizada. O mapeamento foi feito empregando o método do papel alumínio, o qual foi cortado nas dimensões do banho, imerso e submetido à sonicação. Os locais onde ocorreram as perfurações mais intensas do papel alumínio foram utilizados para alocar os frascos de reação. Os mapeamentos dos banhos de US estão mostrados na figura 3, os quais são referentes as frequências, 25 kHz (2), 45 kHz (5), 35 kHz (1), 130 kHz (4), 37 kHz (3) e 130 kHz (6).

Figura 3 - Mapeamento dos banhos de US.



Fonte: Autor (2022).

3.2.7 Extração assistida por ultrassom

Para dar início aos experimentos utilizando ultrassom, um único banho foi utilizado e uma condição inicial de 25 kHz, 70% de amplitude, 70 °C, 30 min de extração com emprego de soluções de H_2O_2 , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O e CH_2O_2 (SANTOS, et al., 2022). Após a obtenção dos resultados (da melhor solução extratora), um planejamento univariado foi desenvolvido ($n=2$ e $n=3$).

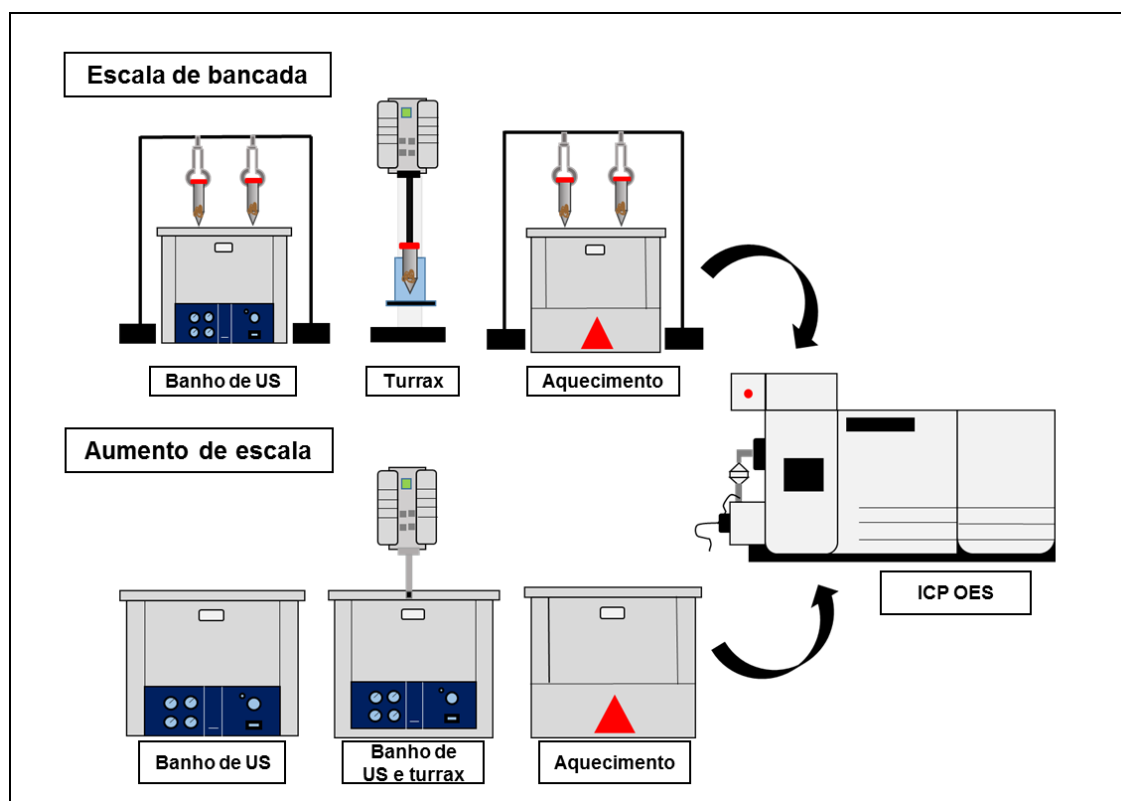
O planejamento consistiu em avaliar todos os banhos de ultrassom, variando todas as frequências disponíveis (25, 35, 37, 45, 80 e 130 kHz), solução de extração 1 mol L^{-1} (H_2O , H_2O_2 , HNO_3 , H_2SO_4 e CH_2O_2), temperatura (20, 50 e 70 °C), amplitude (50, 70 e 100%), tempo de extração (15, 30 e 40 min) e massa de amostra (250, 500 e 1000 mg). Enquanto um dos parâmetros foi avaliado os outros se mantiveram fixos, até se ter a melhor condição para ambos. Quando a melhor condição foi alcançada nos experimentos em escala menor para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar, a mesma foi aplicada para outras biomassas (cana energia, palha de cana-de-açúcar, pinus e eucalipto) e também o aumento de escala para a amostra de bagaço foi realizado (12 500 mg em 1 L e 25 000 mg em 2 L).

Após o término da extração no banho de ultrassom, a parte da solução sem o resíduo sólido foi transportada para um frasco de polipropileno com volume de 15 mL, o qual foi posteriormente centrifugado e os elementos presentes na solução extratora, foram determinados por ICP OES.

3.2.8 Extração assistida por agitação mecânica e em silêncio para comparação com o processo assistido por US

Para avaliar a influência do processo alternativo proposto, o qual utiliza a energia ultrassônica no processo de extração, o procedimento proposto foi comparado com a extração utilizando a agitação mecânica. Ambos os sistemas (US e agitação mecânica) foram comparados com a condição de silêncio para extração dos minerais. Todos os experimentos foram conduzidos nas mesmas condições reacionais (massa de amostra, tempo de extração, temperatura e solução extratora), do mesmo modo como descrito no item 3.2.7. A única alteração foi a substituição da energia US pela agitação mecânica, ou sem nenhuma fonte adicional de energia/agitação. Um esquema de como foram feitas as extrações nos sistemas estão mostradas na figura 4.

Figura 4 - Esquema com os sistemas utilizados para as extrações (escala pequena e aumento de escala).



Fonte: Autor (2022).

3.2.9 Estudo cinético para comparação da eficiência de desmineralização

Esse experimento foi realizado para comparação da desmineralização em determinados tempos, os quais foram, 0 min, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min e 30 min. As condições para a realização do experimento, foram realizadas em escala maior, seguindo as melhores condições de desmineralização, mencionadas no item 4.3. A coleta da solução, a qual foi determinada por ICP OES foi feita em triplicata (10 mL), utilizando 3 pontos distintos do banho de ultrassom. A coleta dessas soluções foi feita em 0 min para iniciar o experimento e depois a cada 1 min.

3.2.10 Determinação da energia liberada pelo método da calorimetria

A dissipação de potência gerada no US é realizada através de um experimento de calorimetria, o qual é realizado através de medidas de temperaturas em um intervalo definido de tempo, dentro do frasco reacional utilizado nos experimentos. Este experimento foi realizado com o mesmo reagente e massa de amostra do experimento de extração (KIMURA *et al.*, 1996; MERONI *et al.*, 2021).

A calorimetria é baseada na determinação do incremento de temperatura no meio de reação (calor liberado), quando submetido ao US, e a correlação desse incremento de temperatura com a quantidade de energia de US absorvida pelo meio reacional. O cálculo referente a potência liberada no meio reacional e da densidade acústica estão mostrados nas equações 1 e 2 respectivamente.

$$P = \frac{\Delta T \cdot C_p \cdot m}{\Delta t} \quad \text{Eq. 1}$$

1

P: Potência liberada no meio (W)

ΔT : variação de temperatura (K)

Δt : variação do tempo (s)

C_p : capacidade calorífica ($J g^{-1} K^{-1}$)

m: massa (g)

$$D = \frac{P}{v} \quad \text{Eq. 2}$$

D: densidade de potência ($W dm^{-3}$)

P: potência liberada no meio (W)

v: volume (L)

3.2.11 Determinação por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado de metais e carbono residual

A avaliação de eficiência de desmineralização nas amostras de biomassa foi feita pela determinação elementar. Para essa etapa, o espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foi previamente calibrado com as curvas de calibração. Após isso, quando necessário, as soluções extratoras das amostras de

biomassa foram diluídas com a utilização de micropipetadores e avolumadas com uma solução de HNO_3 5% para ficarem nas mesmas condições da curva de calibração. Um padrão interno de ítrio foi adicionado para monitoramento das soluções contendo os minerais da amostra, esse controle foi realizado, pois pode-se perceber através das contagens do padrão, se ocorre alguma interferência referentes as diluições realizadas (interferências de viscosidade, densidade, entre outras, da amostra).

Além dos elementos citados no item 3.1 o teor de carbono também foi determinado. Ele é de suma importância para processos que envolvem a geração de energia, uma vez que a solubilização de frações carbônicas na etapa de pré-tratamento pode representar uma condição de redução na eficiência de conversão de energia nas etapas subsequentes de conversão de biomassa. Na etapa de desmineralização, o carbono deve ficar na biomassa, para auxiliar na geração de energia e não na solução extratora.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste tópico estão apresentados e discutidos os métodos de desmineralização de biomassa, com ênfase para as otimizações feitas com o sistema de ultrassom. Os resultados de eficiência de desmineralização estão apresentados como o somatório de um certo número de elementos, descrito como “pool” de elementos. A eficiência de desmineralização considera a diferença entre o valor total desse pool de elementos determinado na biomassa “in natura” e o pool de elementos determinado no solvente de extração, após o processo de desmineralização, apresentado na forma de percentual.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA

4.1.2 Determinação do teor de umidade e cinzas totais nas amostras de biomassa

Inicialmente as amostras de biomassa (cana energia, palha de cana-de-açúcar, bagaço de cana-de-açúcar, pinus e eucalipto) passaram pela determinação do teor de umidade e cinzas totais seguindo o procedimento da LNBR e CNPEM. Os resultados para essas determinações estão mostrados na tabela 5.

Tabela 5 - Teor de umidade e cinzas totais nas amostras de biomassa n= 5 e n=3, respectivamente.

| Teor (%) | Cana Energia | Palha de cana-de-açúcar | Bagaço de cana-de-açúcar | Pinus | Eucalipto |
|---------------|--------------|-------------------------|--------------------------|-------------|-------------|
| Umidade | 7,58 ± 0,32 | 7,12 ± 0,53 | 8,78 ± 0,24 | 9,08 ± 0,10 | 8,53 ± 0,35 |
| Cinzas totais | 3,7 ± 0,1 | 3,5 ± 0,1 | 1,0 ± 0,1 | 2,1 ± 0,3 | 0,46 ± 0,03 |

Fonte: Autor (2022).

Tendo em vista que as amostras não foram secas antes da desmineralização, o teor de umidade foi considerado nos cálculos finais dos experimentos, os quais variaram de 7 a 9% de umidade. Quanto menor o teor de umidade em amostras lignocelulósicas, menor será a quantidade de água proveniente para se iniciar os processos termoquímicos (combustão, gaseificação e pirólise) e maior será a eficiência dos mesmos (DAIEM e SAID, 2022). Pode-se perceber que o teor mais alto de cinzas está presente na cana energia e na palha de cana-de-açúcar. A determinação de cinzas totais (fração inorgânica) é uma etapa importante para a indústria de processos, pois durante algumas etapas do processamento para a geração de biocombustíveis os elementos constituídos nestas frações podem acarretar problemas como, incrustação e corrosão nos sistemas utilizados para a produção desses biocombustíveis (YAMAN, 2004; NEGRAO *et al.*, 2021).

4.1.3 Caracterização elementar

A decomposição das amostras foi feita seguindo o item 3.2.4 *Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD)* e a determinação dos elementos na solução da amostra foi feita por ICP OES e os resultados obtidos estão mostrados na tabela 6.

Tabela 6 – Concentração das amostras de biomassa por ICP OES (média ± desvio padrão, n=3).

| Analito | Bagaço de cana-de-açúcar | Cana Energia | Eucalipto | Palha de cana-de-açúcar | Pinus |
|------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| Al | 200 ± 12 | 488 ± 21 | 20 ± 2,3 | 2149 ± 105 | 1004 ± 21 |
| Ba | 4,65 ± 0,63 | 12,5 ± 0,2 | 13,9 ± 1 | 14,4 ± 0,9 | 13,7 ± 0,2 |
| Ca | 288 ± 45 | 3032 ± 83 | 784 ± 22 | 2852 ± 139 | 1554 ± 55 |
| Cu | 3,8 ± 0,1 | <6,0 [#] | <6,0 [#] | <6,0 [#] | <6,0 [#] |
| Fe | 290 ± 22 | 393 ± 13 | 21,5 ± 1,2 | 1693 ± 89 | 837 ± 85 |
| K | 1248 ± 70 | 2442 ± 76 | 1400 ± 30 | 3670 ± 205 | 1002 ± 11 |
| Mg | 314 ± 24 | 1593 ± 36 | 214 ± 15 | 1179 ± 62 | 398 ± 9 |
| Mn | 19,2 ± 0,9 | 72,8 ± 2,3 | 93,4 ± 6,7 | 44,1 ± 2,0 | 139 ± 3 |
| Na | 11,7 ± 0,2 | <337 [#] | <337 [#] | <337 [#] | <337 [#] |
| P | 103 ± 7 | 393 ± 6 | 121 ± 2 | 325 ± 18 | 125 ± 10 |
| S | 203 ± 11 | 1076 ± 42* | 109 ± 7* | 639 ± 32* | 201 ± 14* |
| Sr | 3,6 ± 0,1 | 13,6 ± 0,4 | 11,3 ± 0,7 | 17,3 ± 0,9 | 12,7 ± 0,5 |
| Zn | 5,53 ± 1,00 | 9,16 ± 0,26 | 4,41 ± 0,47 | 10,4 ± 0,7 | 11,4 ± 0,4 |
| Somatório (pool) | 2491,6 | 8449 | 2683,5 | 11954 | 5096,8 |
| Somatório (pool) com S | 2694,2 | - | - | - | - |

[#]: Abaixo do LOQ. *: Sem o somatório do elemento S.

Fonte: Autor (2022).

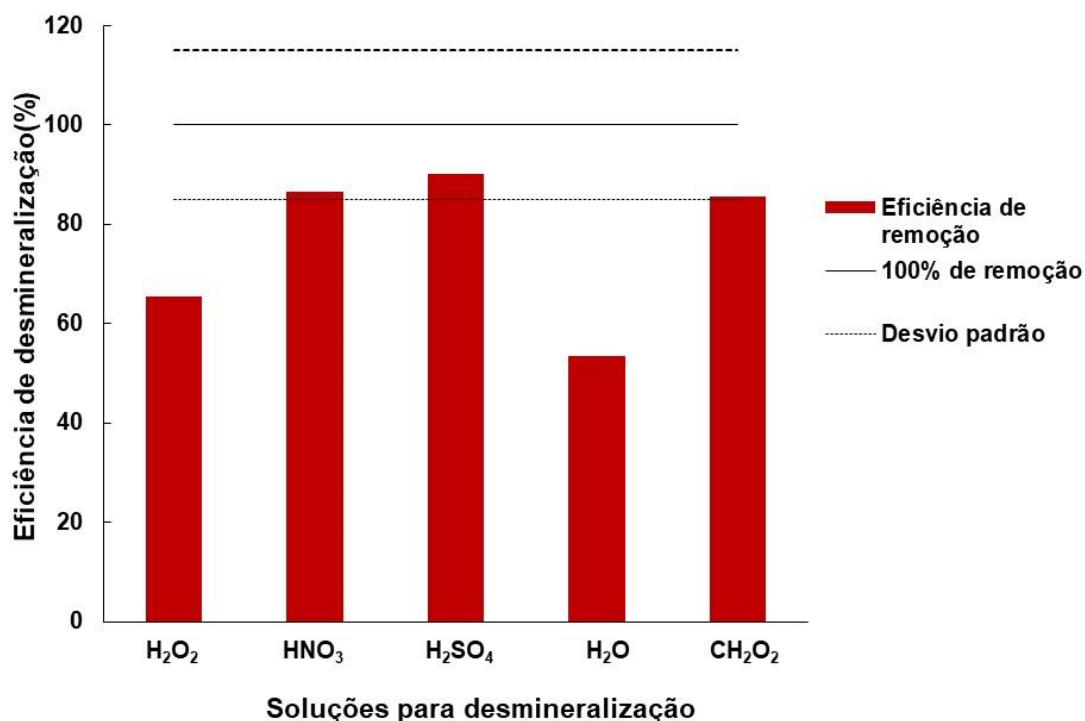
Como pode ser visto na (tabela 8) existem elementos que são encontrados nas plantas em uma maior concentração. No entanto, essas concentrações dependem da biomassa e local de cultivo (JIANG *et al.*, 2013). Cada elemento, tem sua característica na planta, como exemplo, o potássio que está presente em concentrações maiores quando comparado a outros elementos, é o segundo nutriente mais exigido pelas plantas e depois do fósforo é o nutriente mais utilizado em fertilizantes. O magnésio participa de uma série de processos, como a fotossíntese, a respiração, a síntese de macromoléculas, dentre outros. Já o cálcio deve estar em uma concentração adequada para manter a absorção adequada dos nutrientes na planta. Desse modo, pode-se perceber que todos os elementos, servem e participam de alguma função para o desenvolvimento da planta (FAQUIN, 2005). No entanto, se os mesmos estiverem em concentrações significativas e dependendo do processo a ser realizado podem acarretar inúmeros problemas, tanto para os equipamentos utilizados nos processos, como afetar as reações de produção dos biocombustíveis (NEGRAO *et al.*, 2021). Os elementos mostrados na tabela 6, que

estavam abaixo do LOQ do método de determinação, não foram somados no pool de elementos totais (Na e Cu).

4.2 DESMINERALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA EM PEQUENA ESCALA

Para dar início aos experimentos de desmineralização, as soluções de H_2O_2 , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O e CH_2O_2 foram testadas para a verificação da eficiência de desmineralização na amostra de bagaço de cana-de-açúcar, a qual foi utilizada como modelo para otimização das condições de desmineralização. Os parâmetros avaliados, baseados em valores da literatura, partiram de frequência de 25 kHz, amplitude de 70%, temperatura de 70 °C, tempo de 30 min, massa de amostra de 250 mg (SANTOS *et al.*, 2022). A concentração dos reagentes foi adaptada e se manteve em 1 mol L⁻¹. Os resultados estão mostrados na figura 5.

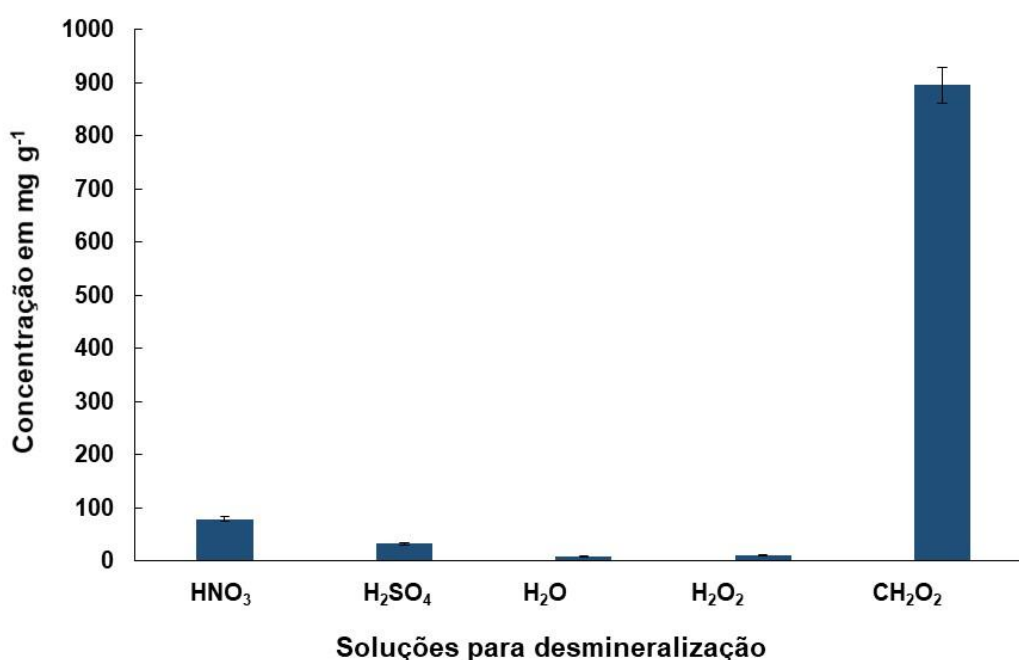
Figura 5 - Desmineralização de bagaço de cana-de-açúcar utilizando frequência de 25 kHz, temperatura de 70 °C, tempo de 30 min, massa de amostra de 250 mg e a concentração do reagente a 1 mol L⁻¹.



Fonte: Autor (2022).

Pode-se verificar que a desmineralização foi mais eficiente utilizando as soluções ácidas (H_2SO_4 , HNO_3 e CH_2O_2) em comparação com a solução de peróxido de hidrogênio e água. A eficiência de soluções extratoras ácidas, como por exemplo, o HNO_3 , podem ser explicada pelo seu poder de oxidação e potencial de desmineralização quando entram em contato com a parte sólida da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar (BIZZI *et al.*, 2020). Desse modo, para dar subsídios à escolha da melhor solução extratora, a determinação de carbono residual foi feita nos extratos. Para a posterior conversão da biomassa em energia, a fração de carbono solúvel na etapa de pré-tratamento deve ser a menor possível. Os resultados da determinação de carbono em solução nas amostras de bagaço de cana-de-açúcar estão mostrados na figura 6.

Figura 6 - Concentração de carbono em solução, na amostra de bagaço de cana-de-açúcar utilizando frequência de 25 kHz, temperatura de 70 °C, tempo de 30 min, massa de amostra de 250 mg e a concentração do reagente a 1 mol L⁻¹.



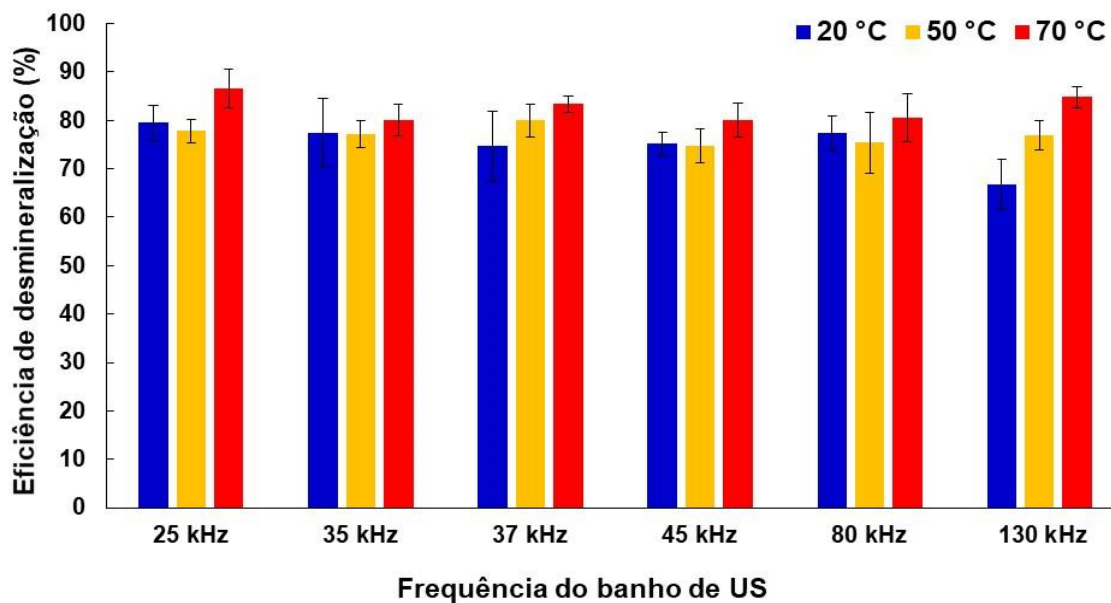
Fonte: Autor (2022).

Após a determinação de carbono é possível identificar que a solução de CH_2O_2 foi a que mais apresentou carbono em solução, o que pode ser justificado pelo fato de ser um ácido orgânico. Para evitar problemas futuros, como na determinação

elementar utilizada na avaliação da eficiência dos processos de desmineralização, esta solução não foi utilizada para dar continuidade nos experimentos. Desse modo, por mais que as soluções de HNO_3 e H_2SO_4 introduzam na biomassa tratada uma quantidade significativa de N e S, os quais podem ocasionar problemas nos processos posteriores de utilização da biomassa desmineralizada, foram as escolhidas para as avaliações seguintes, já que o objetivo era escolher a solução que mais extraísse a fração mineral da biomassa e, após a desmineralização, entender como a biomassa se encontraria para fins de conversão (hidrólise). Além destas soluções ácidas, o peróxido de hidrogênio também foi escolhido para dar continuidade nos experimentos, por ser considerado um reagente ao ser degradado gera produtos como a H_2O e O_2 , sendo de fácil descarte quando comparado às soluções ácidas. Além disso, quando ocorre o fenômeno de cavitação nos banhos de ultrassom (pressão e temperatura elevadas), a presença de H_2O_2 pode intensificar a produção de espécies reativas e oxidantes, como é o caso do hidroxil, hidrogênio e hidroperoxila, os quais podem facilitar os processos de desmineralização e também de conversão das biomassas utilizadas no presente trabalho (ADEWUYI, 2001; SANTOS *et al.*, 2022).

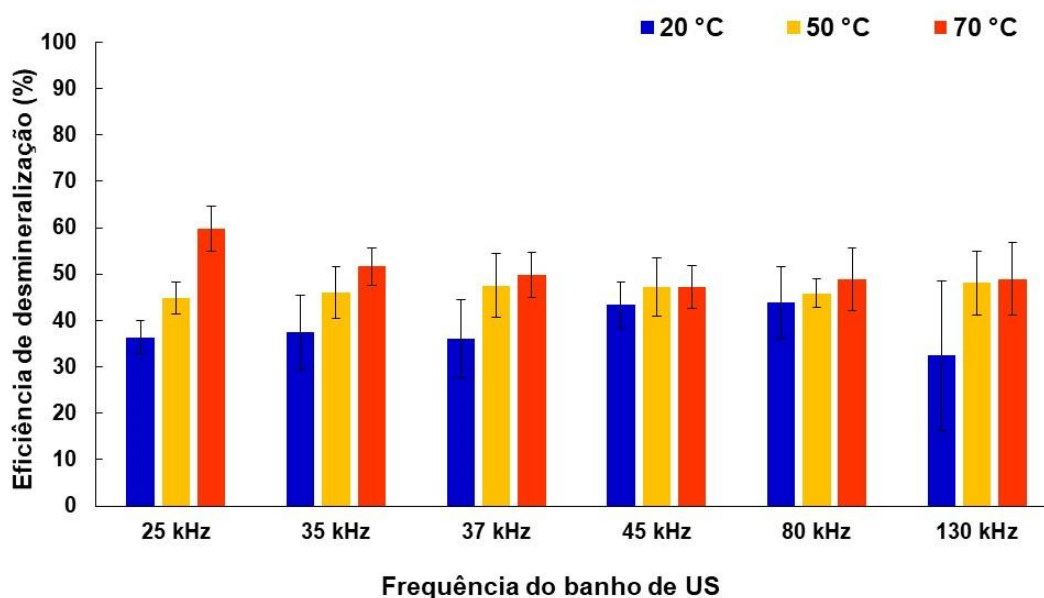
Após a escolha das soluções de desmineralização, as soluções que apresentaram as melhores eficiências de desmineralização foram avaliadas em diferentes frequências dos banhos de ultrassom (25, 35, 37, 45, 80 e 130 kHz). Além da frequência acústica foi variada a temperatura da extração (20 °C, 50 °C e 70 °C), a massa de amostra (250 mg), a amplitude de US (70%), o tempo de 30 min e a concentração da solução de desmineralização (1 mol L⁻¹ a 20 mL). Abaixo estão mostradas as figuras 7, 8 e 9, as quais representam a desmineralização utilizando HNO_3 , H_2O_2 e H_2SO_4 , respectivamente.

Figura 7 - Eficiência de desmineralização assistida por ultrassom com emprego de 1 mol L^{-1} de HNO_3 . Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 30 min, 20, 50 e 70°C , banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45 e 80 kHz (70% de amplitude).



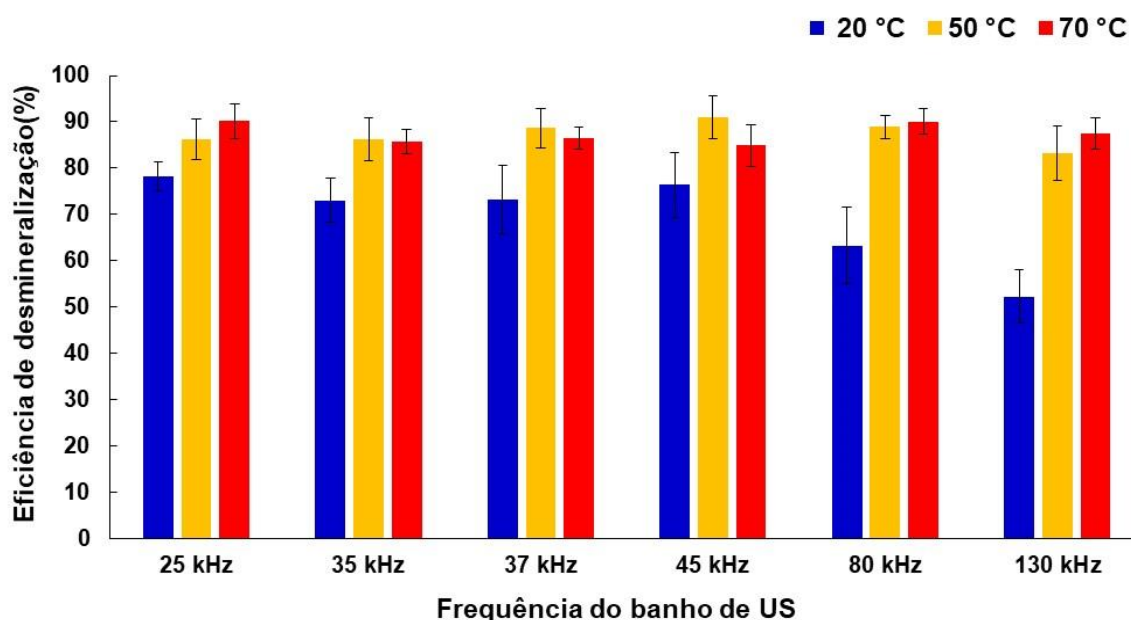
Fonte: Autor (2022).

Figura 8 - Eficiência de desmineralização assistida por ultrassom com emprego de 1 mol L^{-1} de H_2O_2 . Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 30 min, 20, 50 e 70°C , banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45 e 80 kHz (70% de amplitude).



Fonte: Autor (2022).

Figura 9 - Eficiência de desmineralização assistida por ultrassom com emprego de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 . Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 30 min, 20, 50 e 70 °C, banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45 e 80 kHz (70% de amplitude).



Fonte: Autor (2022).

Na desmineralização utilizando a solução de 1 mol L^{-1} de HNO_3 , foi obtida eficiência de remoção de 86,6% em temperatura de 70 °C e frequência de 25 kHz. Para esse experimento a variação de frequência de US em relação aos banhos de US utilizados não pode ser considerada significativa (ANOVA com um intervalo de 95% de confiança), principalmente quando as diferentes frequências foram comparadas.

Para a solução de H_2O_2 testada, a frequência de 25 kHz foi a que se mostrou mais eficiente quando comparada as demais frequências estudadas (70 °C). Em frequências menores, as bolhas de cavitação são formadas com maior facilidade, pois o tempo do ciclo de rarefação é longo o suficiente quando comparado aos de frequências maiores, o que pode ter melhorado a etapa de desmineralização. (MASON *et al.*, 2011; SUSLICK, 1989 e CHEMAT e KHAN, 2011). Nesse experimento pode-se perceber que quanto menor era a temperatura utilizada, menor era a desmineralização, em ambas as frequências estudadas.

Quando a solução de H_2SO_4 foi testada obteve-se em média uma eficiência de extração (91%) maior na frequência de 45 kHz. No entanto, a frequência de 45 kHz

também não foi significativa quando comparada às outras frequências estudadas (ANOVA com um intervalo de 95% de confiança). Em relação, a temperatura, neste caso, foi utilizada a temperatura de 50 °C, a qual se mostrou mais eficiente ou igual a de 70 °C.

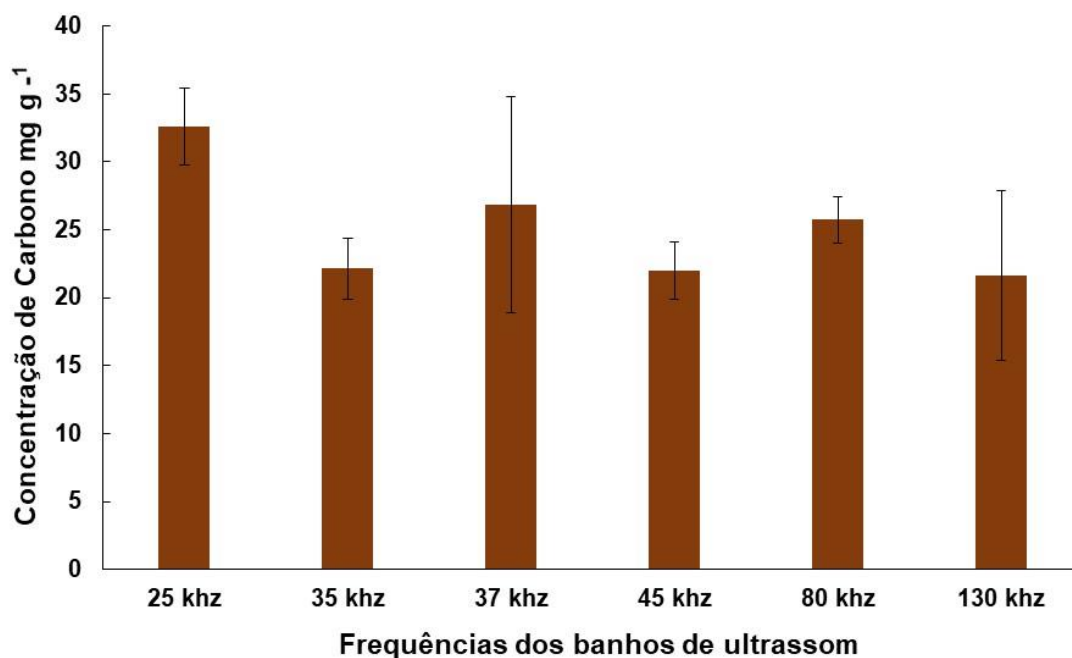
Geralmente, em temperaturas mais altas, pode-se haver uma eficiência de extração maior. Quando a temperatura no meio reacional é maior, como no experimento, utilizando 70 °C, a pressão de vapor do líquido acaba sendo maior e a viscosidade e a tensão superficial do meio/ amostras acabam sendo reduzidas, fazendo com que as bolhas de cavitação sejam geradas em maior quantidade, o que pode ser bom para a extração, mas também pode formar uma quantidade de bolhas muito grande, fazendo com que a intensidade do colapso seja menor (SUSLICK, 1989; SANTOS *et al.*, 2022). Já a temperatura de 50 °C (temperatura atingida no banho como consequência de sua operação normal), foi uma temperatura fácil de ser controlada no banho de ultrassom, já que o mesmo quando sonicado por horas, se mantinha nesta temperatura (PEDROTTI *et al.*, 2018).

A partir destes resultados, a solução de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e a temperatura de 50°C foram as escolhidas para dar continuidade aos outros parâmetros de otimização do uso do ultrassom.

4.2.3 Avaliação do teor de carbono extraído da biomassa após o processo de desmineralização

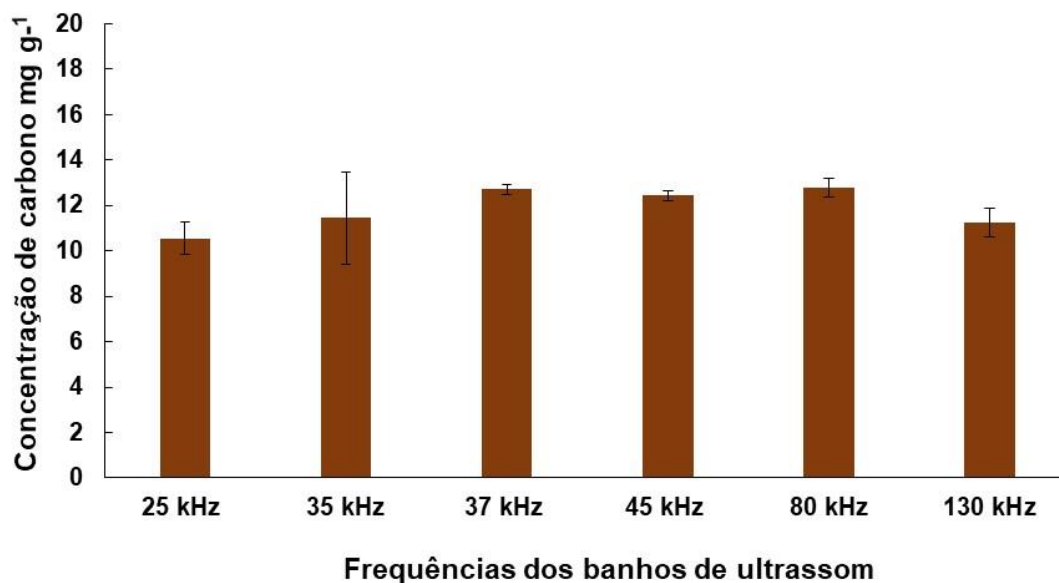
O teor de carbono nas biomassas lignocelulósicas é um dos fatores que viabilizam que a matéria-prima seja utilizada para a geração de energia (DAIEM e SAID, 2022). Neste experimento, o teor de carbono em solução foi determinado para verificar o quanto de carbono foi extraído pela solução de extração. Na figura 10 e 11, estão mostradas as concentrações de carbono na melhor solução de desmineralização (H₂SO₄) em 70°C e 50°C, respectivamente.

Figura 10 - Determinação do teor de carbono em solução (mg g^{-1}) na melhor solução de desmineralização. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 , 30 min, 70°C , banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45, 80 e 130 kHz. (70% de amplitude).



Fonte: Autor (2022).

Figura 11 - Determinação do teor de carbono em solução (mg g^{-1}) na melhor solução de desmineralização. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 , 30 min, 50°C , banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45, 80 kHz e 130 kHz. (70% de amplitude).



Fonte: Autor (2022).

Na figura 10, o teor de carbono na frequência de 45 kHz teve uma das menores concentrações, na temperatura de 70 °C. No entanto, para a temperatura de 50 °C o banho de 45 kHz, não foi o que apresentou a menor concentração de carbono. Porém, pode-se perceber que não houve uma diferença significativa entre as frequências (teste ANOVA com um intervalo de 95% de confiança). No entanto, como o sistema operando a 45 kHz teve em média uma das maiores eficiências de desmineralização, essa frequência foi utilizada na sequência aos experimentos de desmineralização.

4.2.4 Avaliação calorimétrica dos banhos de US

A avaliação calorimétrica foi realizada para verificar o quanto de energia estava sendo fornecido para o reator posicionado no interior do banho de US. Os valores estão mostrados abaixo na tabela 7.

Tabela 7 - Valores de potência nominal, potência dissipada e densidade de potência nos banhos de ultrassom.

| Sistema | Potência nominal, W | Potência dissipada, W | Densidade de potência, W/dm ³ |
|-----------------|---------------------|--------------------------|---|
| 25 kHz (3,5 L) | 100 | 0,4 | 20 |
| 45 kHz (3,5 L) | 100 | 1,49 | 74,71 |
| 37 kHz (9,0 L) | 330 | 0,27 | 13,5 |
| 80 kHz (9,0 L) | 330 | 0,27 | 13,58 |
| 35 kHz (8,6 L) | 200 | 2,44 | 122 |
| 130 kHz (8,6 L) | 200 | 0,52 | 26,47 |

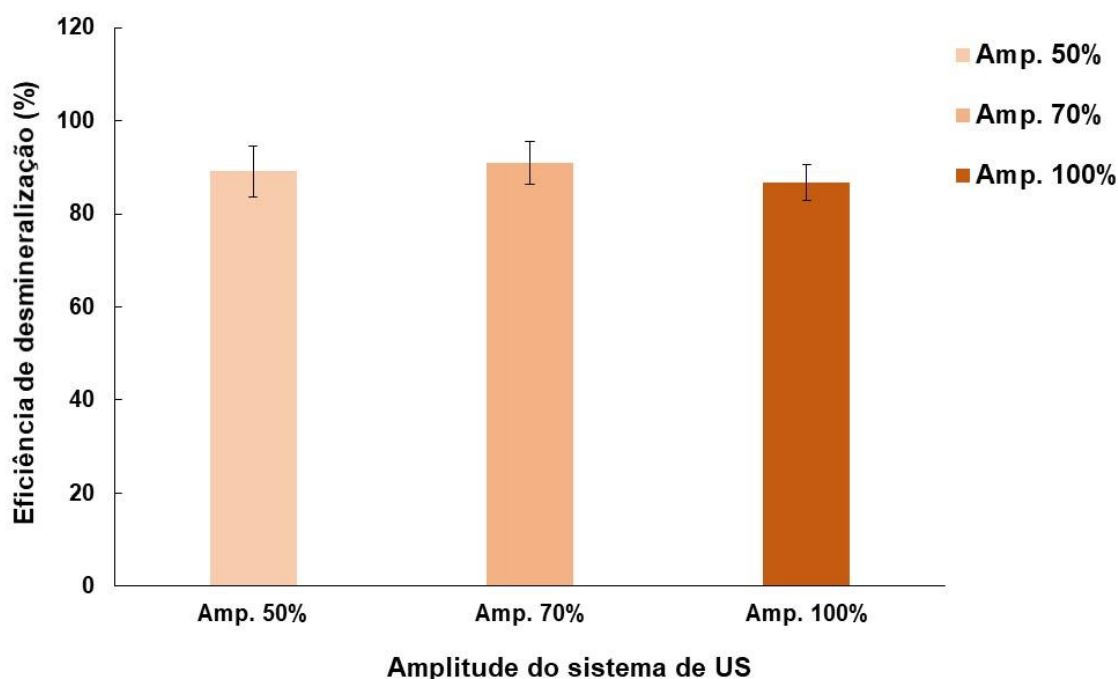
Fonte: Autor (2022).

O banho de 45 kHz apresentou um valor de potência dissipada de 1,49 W e uma densidade de potência de 74,71 W/dm³. Considerando que este sistema havia apresentado uma eficiência de remoção de 91% com H₂SO₄, 50 °C, associado ao fato de ser um dos sistemas com a maior densidade de potência dissipado no meio de extração, o sistema operando a 45 kHz foi selecionado para as avaliações subsequentes.

4.2.5 Avaliação do efeito da amplitude dos banhos de ultrassom para a eficiência de desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar

Nesta avaliação foram testadas as amplitudes de 50%, 70% e 100%, mantendo fixo os seguintes parâmetros: 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄, tempo de 30 min, massa de amostra de 250 mg, temperatura de 50 °C. Na figura 12 estão apresentados os resultados referentes a cada uma das amplitudes utilizadas.

Figura 12 - Avaliação do parâmetro de amplitude na desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 30 min, 50 °C, banho de ultrassom operando a 45 kHz e variação na amplitude (50, 70 e 100%).



Fonte: Autor (2022).

Quando se aumenta a amplitude do sistema de US, pode-se assumir que exista uma relação direta com o aumento na quantidade de bolhas de cavitação, e que a quantidade de energia liberada no meio reacional também será maior. Neste sentido, espera-se que o colapso das bolhas de cavitação seja mais intenso, aumentando o contato interfacial na extração sólido-líquido e, conseqüentemente, fazendo com que a ação do solvente no meio reacional aumente, melhorando a etapa de desmineralização. (SUSLICK, 1989 e LI *et al*, 2021).

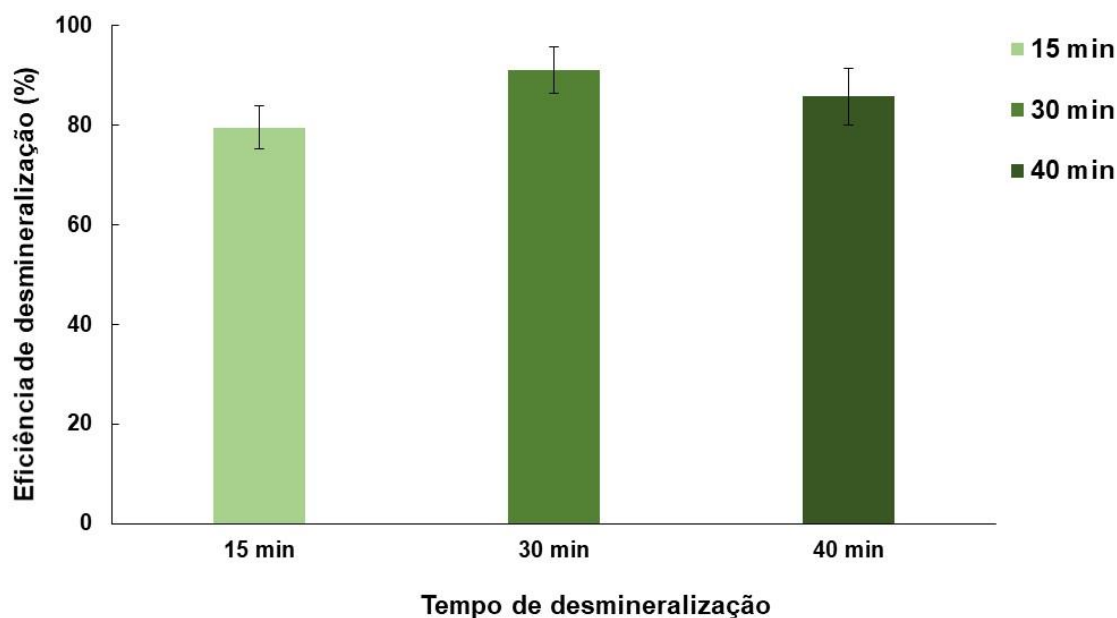
Como observado, não se pode considerar que a eficiência de desmineralização tenha apresentado dependência das amplitudes de US avaliadas. Foi observado um

ligeiro aumento no valor médio quando se aumentou a amplitude do sistema de 50% para 70%, o que não se repetiu com o aumento para 100%, não tendo diferença significativa entre as amplitudes (teste ANOVA com um intervalo de 95% de confiança). Um aspecto que pode ser inferido é que se tenha atingido uma condição de compromisso entre concentração de reagente, tempo de extração e temperatura, onde a energia de US liberada não afete a eficiência de extração, de forma significativa. Mesmo assim, considerando os valores ligeiramente superiores quando a amplitude de 70% foi utilizada, essa condição foi escolhida para as avaliações posteriores (SUSLICK, 1989 e SANTOS *et al.*, 2022).

4.2.6 Avaliação do tempo de extração sobre a eficiência de desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar

Como os experimentos partiram de um tempo de 30 min, outras duas condições de tempo foram testadas: 15 e 40 min. O tempo mostra o quanto a solução extratora ficará em contato com o a biomassa para promover a desmineralização. Os experimentos foram feitos utilizando a frequência de 45 kHz, amplitude de 70%, massa de amostra de 250 mg, 20 mL de solução de desmineralização de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Na figura 13 estão apresentados os resultados obtidos para os variados tempos de desmineralização.

Figura 13 - Avaliação do parâmetro de tempo na desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 50 °C, banho de ultrassom operando a 45 kHz, 70% de amplitude e tempos de (15, 30 e 40 min).



Fonte: Autor (2022).

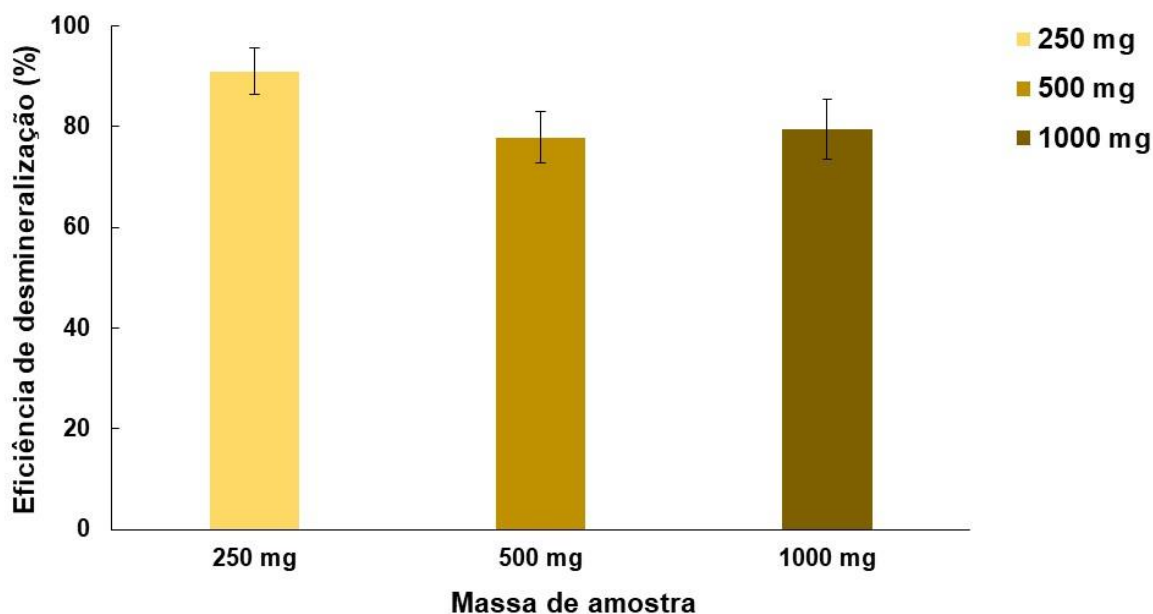
Como mostrado na figura 10, houve um aumento na eficiência de desmineralização quando o tempo de extração aumentou de 15 para 30 min. No entanto, quando 40 min foi avaliado, obteve-se valores de desmineralização ligeiramente inferiores ao tempo de 30 min mas que não foram significativos (teste ANOVA com um intervalo de 95% de confiança). Desse modo, o tempo de 30 min, foi o escolhido para dar continuidade aos experimentos.

4.2.7 Avaliação da massa de amostra utilizada na desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar

Ao se manter o volume de solução extratora fixo, a variação da massa de amostra pode ser utilizada para estimar a relação ideal entre volume da solução de extração e a massa de amostra. Para avaliar a massa de amostra, foram feitos experimentos com 250 mg, 500 mg e 1000 mg de amostra, mantendo fixo o volume e a concentração da solução de desmineralização (20 mL, 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄), bem como as demais condições experimentais previamente otimizadas (70% de amplitude,

tempo de 30 min e temperatura de 50 °C). Na figura 14, estão apresentadas as eficiências de desmineralização para ambas as massas de amostra testada.

Figura 14 - Avaliação do parâmetro de massa de amostra na desmineralização do bagaço de cana-de-açúcar. Condições: 250, 500 e 1000 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 50 °C, banho de ultrassom operando a 25, 35, 37, 45, 80 kHz e 130 kHz, 70% de amplitude e tempos.



Fonte: Autor (2022).

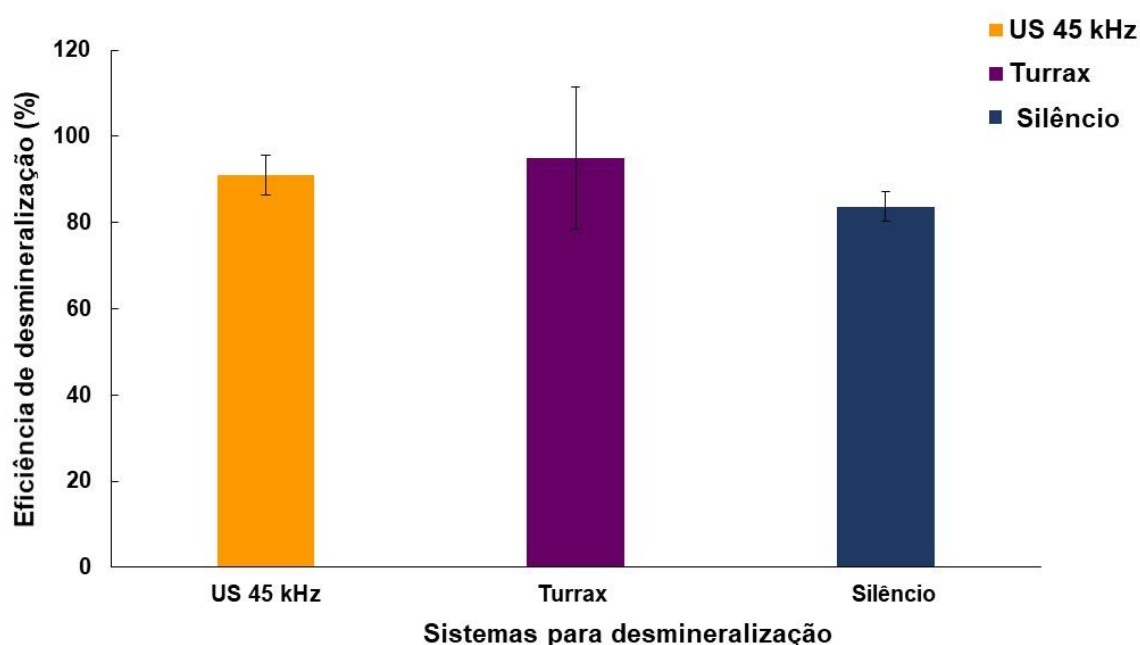
Com o aumento da massa de amostra a desmineralização foi menos eficiente. Tal resultado pode ser explicado pela redução da quantidade relativa de reagente de extração (número de moles de extrator inalterado nos experimentos e também pela redução nos coeficientes de solubilidade), mudando a posição do equilíbrio de solubilidade dos metais e representa uma condição menos eficiente de extração. Desse modo, a utilização de 250 mg foi considerada como ideal para experimentos em pequena escala, a qual teve uma diferença significativa entre as massas de amostras avaliadas (ANOVA, com um intervalo de 95% de confiança). No entanto, estudos para aumentar essa massa de amostra, mantendo fixa a relação volume de extrator/massa de amostra, serão discutidos no trabalho.

4.2.8 Comparação dos diferentes sistemas de desmineralização

Depois de otimizada a melhor condição utilizando o US, experimentos para comparação desses sistemas foram realizados. Para comparação foi utilizado um

sistema de agitação mecânica (turrax), o qual foi utilizado em substituição ao sistema de US, em uma velocidade de rotação de 500 rpm. Ademais, as condições previamente otimizadas, consideradas ótimas para a desmineralização da biomassa, foram utilizados no sistema com agitação mecânica: temperatura de 50°C, tempo de 30 min, massa de amostra de 250 mg e 20 mL de solução de desmineralização de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Os resultados estão mostrados na figura 15.

Figura 15 - Desmineralização utilizando US, agitação mecânica e temperatura. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 50 °C, tempo de 30 min. Além destas condições, quando utilizado o banho de ultrassom, frequências de 45 kHz e 70%.



Fonte: Autor (2022).

Como visto na figura 15, não foram observadas diferenças significativas entre os sistemas de extração avaliados (ANOVA, com um intervalo de 95% de confiança). Porém, o sistema de agitação mecânica apresentou um desvio padrão bastante elevado (RSD de 16,5%), o que pode ser justificado por alguma fonte de contaminação gerada nas etapas de desmineralização com esse sistema, ou pelo simples fato de o sistema não se mostrar robusto ao longo das diferentes avaliações.

Além desses aspectos, a etapa de desmineralização com o sistema de agitação mecânica foi considerada não sendo viável ao se observar os problemas associados à condução dos experimentos. Alguns problemas foram observados, como o

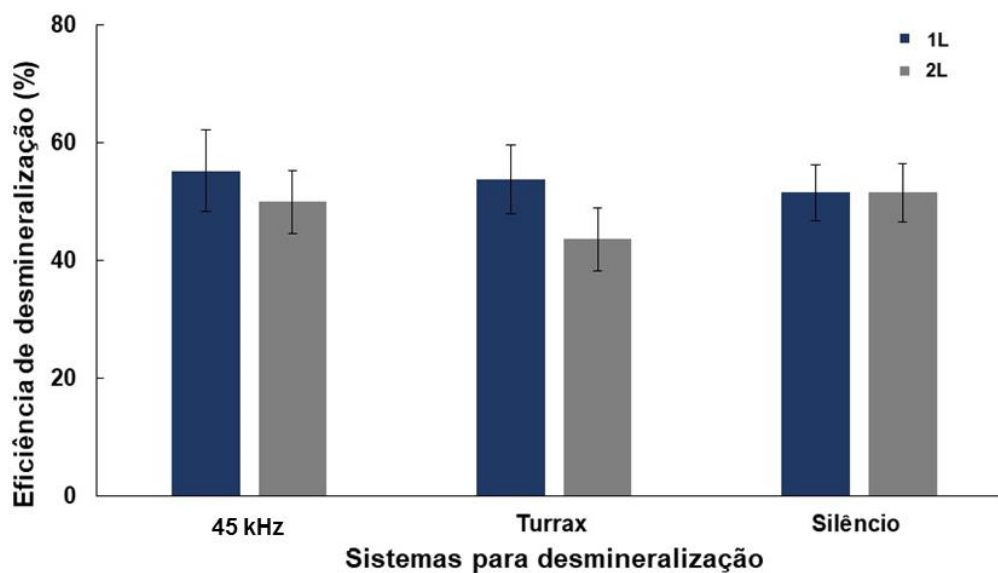
entupimento/obstrução das hélices pela presença da amostra de biomassa, o qual compromete no tempo final do experimento e, em muitos casos, a repetição completa do experimento de extração.

A outra condição avaliada, denominada de “condição de silêncio”, fez uso de todos os parâmetros previamente avaliados, com exceção da energia ultrassônica (condição de silêncio = condição na ausência de som como fonte externa de energia). Pode-se perceber que com esse experimento, a desmineralização apenas utilizando tempo, temperatura e a solução de 1 mol L^{-1} de ácido sulfúrico foi eficiente para o processo de desmineralização. Com este resultado pode-se inferir que o solvente de desmineralização, a temperatura e o tempo de extração são as variáveis mais significativas para a desmineralização da biomassa avaliada.

4.3 DESMINERALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA EM ESCALA MAIOR

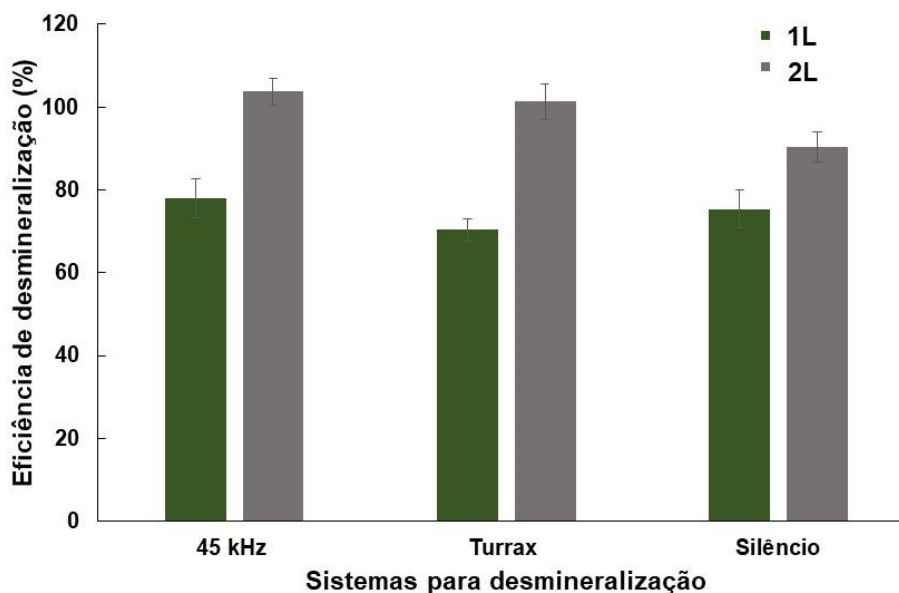
Os experimentos para a otimização da melhor condição do banho de US, agitação mecânica e condição de silêncio, foram realizados em uma escala pequena, 250 mg de biomassa foram desmineralizadas em frascos de polipropileno, com volume de solvente extrator de 20 mL. Para verificar a eficiência de desmineralização em uma escala maior, a cuba do banho de US foi utilizada como reator (banho de US utilizado como sistema de aplicação direta das energias US no meio de extração). Nesses experimentos, as condições de temperatura, solução extratora, tempo de extração, amplitude (para os experimentos com o uso do US), agitação (rpm) se mantiveram as mesmas. No entanto, foram realizados experimentos com a solução de 1 mol L^{-1} de H_2O_2 (pelo fato de ser um reagente que resulta em resíduos com menor toxicidade e para ver como o mesmo se comportaria em um aumento de escala). A proporcionalidade entre a massa de amostra e o volume da solução extratora foram mantidos constantes, como previamente avaliado na escala menor. Desta forma, ao se aumentar o volume de solução de 20 mL para 1L e 2L, a massa de amostra foi aumentada de 250 mg para 12,5 g e 25 g, respectivamente. Nas figuras 16 e 17 estão mostrados os resultados para o aumento de escala para 1L e 2L. Além do emprego da energia US, o aumento de escala foi feito com agitação mecânica e na condição de silêncio, como forma de estabelecer uma condição justa de comparação e verificar o real efeito da energia acústica na eficiência de extração. Todos os experimentos foram feitos em um reator de 3,5L (volume da cuba de US).

Figura 16 - Desmineralização com aumento de escala para o uso com US, agitação mecânica e temperatura. Condições: 12 500 mg e 25 000 mg de biomassa, 1L e 2L, respectivamente de solução 1 mol L⁻¹ de H₂O₂, 50 °C, tempo de 30 min.



Fonte: Autor (2022).

Figura 17 - Desmineralização com aumento de escala para o uso com US, agitação mecânica e temperatura. Condições: 12 500 mg e 25 000 mg de biomassa, 1L e 2L, respectivamente de solução de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄, 50 °C, tempo de 30 min.



Fonte: Autor (2022).

Como pode ser visto na figura 16, os valores de eficiência de desmineralização em média foram iguais para ambos os sistemas e seus respectivos volumes. Em média a melhor eficiência de desmineralização foi com o sistema de US de 55%. Quando comparado aos experimentos de pequena escala, pode-se perceber que aumentando a escala os valores foram reprodutíveis, já que na escala pequena obteve-se uma desmineralização de 59,7%.

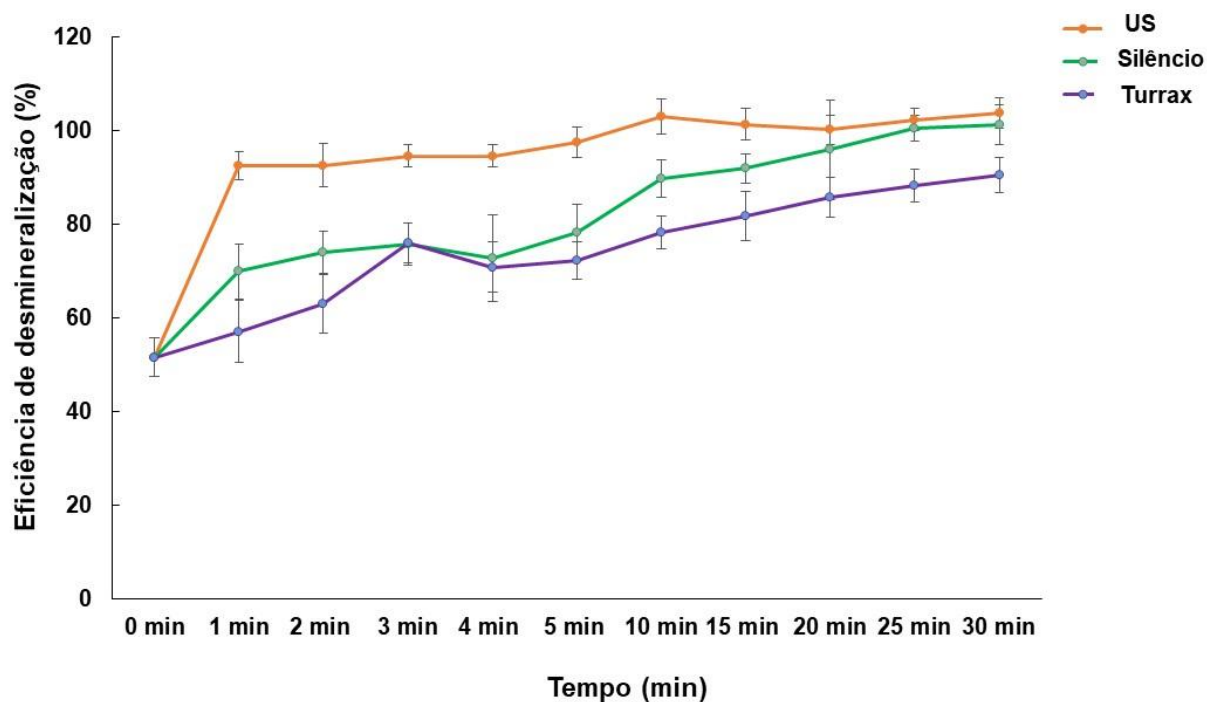
Na figura 17, pode-se perceber que todos os sistemas de desmineralização utilizados tiveram a maior eficiência trabalhando com um volume de 2 L. Em média a melhor desmineralização foi utilizando o sistema de US, obtendo uma eficiência de desmineralização de 103,7%, comparável à desmineralização na pequena escala 91%.

Com os resultados das figuras 16 e 17, pode-se perceber que a desmineralização também foi satisfatória quando se aumentou a escala. Desse modo, foi mostrado que o procedimento é robusto ao ponto de aumentar a escala até 100x, o US apresentou uma ligeira superioridade na eficiência de desmineralização, o que torna essa energia atrativa para processos de desmineralização de biomassas.

4.4 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEMINERALIZAÇÃO

Os sistemas empregados para a desmineralização da biomassa (US, turrax e silêncio) apresentaram eficiências muito próximas. Porém, a eficiência de extração não provém informação acerca da taxa de extração dos elementos, fator importante ao se considerar a aplicação desse processo para outros tipos de biomassa, bem como para uma possível aplicação industrial. Desta forma, foi feito um estudo da eficiência de desmineralização em intervalos de tempo definidos, o experimento foi reproduzido com escala maior e a cada intervalo de tempo uma alíquota de amostra foi coletada no US, como apresentado na figura 18 (ZHANG, *et al.*, 2016)

Figura 18 - Estudo cinético utilizando os sistemas (US, silêncio e turrax) para a desmineralização. Condições: 25 000 mg de biomassa em 2L de solução de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄, 50 °C, tempo de 30 min.



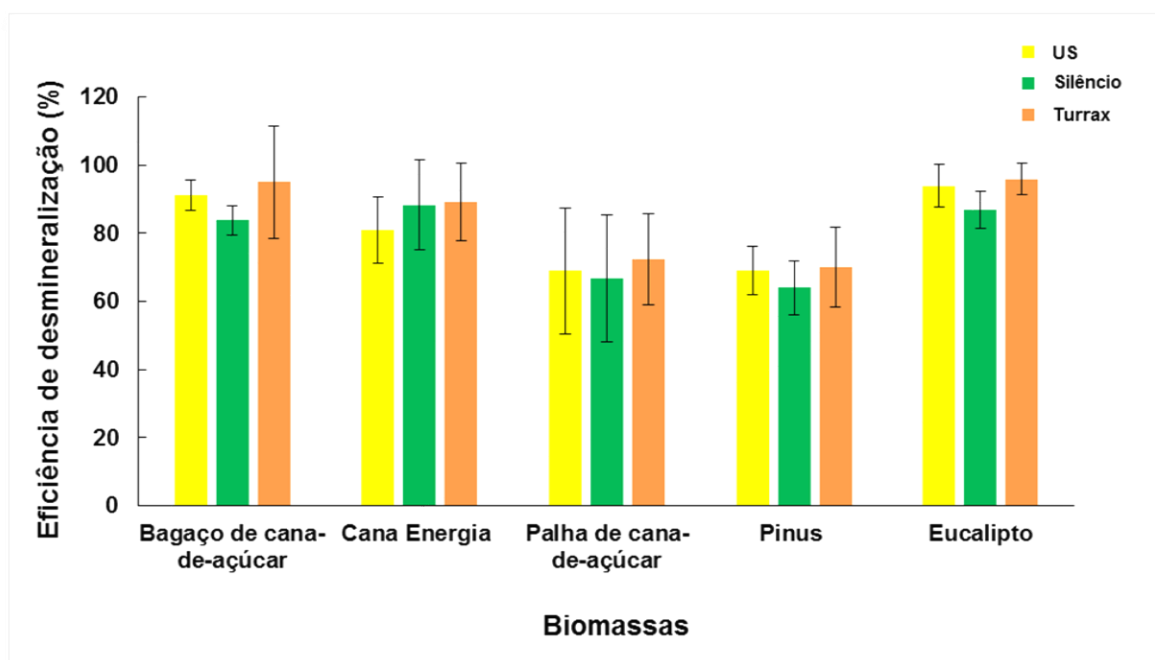
Fonte: Autor (2022).

O estudo cinético mostra que o US consegue uma eficiência de desmineralização satisfatória já nos primeiros minutos de extração (aproximadamente 90%), o que não é visto para os outros sistemas, os quais acabam tendo uma eficiência mais baixa nos primeiros minutos (inferior a 70%) (KRUG e ROCHA, 2019 e SUSLICK, 1989). Essa eficiência de extração do US pode ser explicada pelos fenômenos da cavitação acústica, a qual é responsável pela intensificação do contato entre o solvente de extração e a biomassa, promovendo assim a desmineralização de forma rápida quando comparado aos outros sistemas (MASON *et al.*, 2022 e SANTOS *et al.*, 2022)

4.5 APLICAÇÃO DA MELHOR CONDIÇÃO DE DESMINERALIZAÇÃO PARA OUTRAS BIOMASSAS

Nesse experimento foram testadas outras amostras de biomassa além do bagaço de cana-de-açúcar (palha de cana-de-açúcar, cana energia, resíduos de pinus e de eucalipto) para verificar o comportamento de outras biomassas frente a esses sistemas de desmineralização. Foi aplicada a melhor condição de pequena escala para todos os sistemas. Na figura 19 estão mostradas as eficiências de desmineralização para as biomassas.

Figura 19 - Aplicação da melhor condição para as biomassas (cana energia, palha de cana-de-açúcar, pinus e eucalipto. Condições: 250 mg de biomassa, 20 mL de solução de extração, 50 °C, tempo de 30 min.



Fonte: Autor (2022).

Esse experimento, mostra que além da biomassa estudada na otimização do processo de desmineralização, as condições podem ser aplicadas para outras fontes de biomassas e os resultados obtidos são satisfatórios. Como pode-se perceber, independentemente do tipo de biomassa avaliada os valores de desmineralização assistida por US sempre foi superior a 65%. Desse modo, pode-se perceber que a melhor condição pode ser aplicada para outras matrizes de biomassas.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste estudo, o uso dos sistemas (banho de US, turrax e silêncio) para desmineralização de bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, cana energia, pinus e eucalipto, se mostraram eficientes para serem utilizadas como pré-tratamento de biomassa. Mesmo assim, com o estudo cinético realizado, o sistema com US se mostrou mais eficiente (nos primeiros minutos de desmineralização) quando o aumento de escala foi utilizado.

O processo de desmineralização foi otimizado, o qual utilizou como parâmetros (frequência, amplitude, agitação (rpm, no caso da agitação mecânica), tempo, temperatura, massa de amostra e soluções extratoras para desmineralização, os quais foram desenvolvidos em escala pequena e aplicados em grande escala. Após as avaliações de todos esses parâmetros foi definida que as melhores condições de desmineralização foram: frequência de 45 kHz, amplitude de 70% (parâmetros que podem ser substituídos por uma velocidade de agitação de 500 rpm, quando a agitação mecânica foi utilizada), tempo de 30 min, temperatura de 50 °C, massa de amostra de 250 mg a 20 mL de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ para escala pequena e 25 g a 2 L de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

Ao se avaliar o pool de elementos, a eficiência de desmineralização para ambos os sistemas em média foi próxima. Para a escala pequena, banho de US 45 kHz 91%, turrax (agitação mecânica) 95% e em silêncio 83,7%. Já para o aumento de escala US 45 kHz 103,7%, turrax (agitação mecânica) 101,3% e em silêncio 90,4%. Desse modo, pode-se perceber que mesmo aumentando a escala do sistema ele continua sendo eficiente, o que se mostra positivo para estudos de escala industrial.

Ao se avaliar a taxa de extração dos elementos em função do tempo (estudo cinético), pode-se perceber que o banho de US é mais eficiente nos primeiros minutos de extração quando comparado com os outros sistemas (turrax e em silêncio), o qual pode promover uma alta eficiência de desmineralização em um espaço curto de tempo. Assim permitindo, estimar que o tempo de extração pode ser reduzido quando o sistema de US for utilizado.

Nesse estudo, a agitação mecânica (turrax) foi eficiente, mas acaba sendo um sistema pouco viável pelo fato de resultar em contaminações de alguns elementos (Zn e Cu) no meio de extração (aumentando o SD das determinações). O agitador provém de uma hélice, a qual muitas vezes acaba entupindo, prejudicando ou comprometendo

a continuação dos experimentos, o que inviabiliza sua aplicação em processos na forma como está projetado. Mesmo assim, ao se avaliar a agitação mecânica e a condição de silêncio, pode-se constatar que a solução extratora, o tempo e a temperatura de extração foram as variáveis mais determinantes na eficiência de desmineralização.

Por fim, os processos de desmineralização propostos no trabalho são vantajosos, já que utilizam tempos de reação de no máximo 30 min, solução de H_2SO_4 diluído (1 mol L^{-1} , 5,5%), o qual é muito utilizado nas indústrias de processos, pois é de fácil armazenamento e de baixo custo quando comparado a outros reagentes, como por exemplo, o H_2O_2 . A desmineralização se mostrou ser robusta, de fácil reprodução e com poucas etapas, o que para fins industriais são de suma importância.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABO, B. O. et al. Lignocellulosic biomass for bioethanol: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation processes. **Reviews on environmental health**, v. 34, p. 57-68, Jan. 2019.

ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: environmental science and engineering applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 4681-4715, Oct. 2001.

ANSARI, K. B. et al. Recent developments in investigating reaction chemistry and transport effects in biomass fast pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 150, p.111454, Oct. 2021.

ANSCHAU, K. F. et al. A novel strategy for medical foods digestion and subsequent elemental determination using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 147, p.1055-1060, 2019.

ATADANA, F. W. Catalytic pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin model compounds. **Viginia Tech**, 2010.

BHANGU, S. K.; ASHOKKUMAR, M. Theory of Sonochemistry. **Springer International Publishing Switzerland**, p. 374:56, 2016.

BIZZI, C. et al. Microwave-assisted digestion methods: towards greener approaches for plasma-based analytical techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, p. 1448-1466, 2017.

BIZZI, C. A. et al. Furfural production from lignocellulosic biomass by ultrasound-assisted acid hydrolysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, p. 332-339, Mar. 2019.

BIZZI, C. A. et al. Ultrasound-assisted extraction of chromium from residual tanned leather: An innovative strategy for the reuse of waste in tanning industry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 64, p.104682, June 2020.

BOAKYE, P. et al. Extraction of inorganic materials from fresh and dried alga *Saccharina japonica*. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, p. 4454-4461, Oct. 2017.

BRODEUR, G. et al. Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. **Enzyme research**, 2011.

CARVALHO, D. J. et al. Assessment of the self-sustained energy generation of an integrated first and second generation ethanol production from sugarcane through the characterization of the hydrolysis process residues. **Energy Conversion and Management**, v. 203, p. 112267, Jan 2020.

CHEMAT, F.; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction. **Ultrasonics sonochemistry**, v.18, p. 813-835, July 2011.

CHEMAT, F. et al. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 34, p.540-560, Jan. 2017.

CORTEZ, L. A. B. et al. Biomassa para energia, Editora UNICAMP, 733, 2008.

DAIEM, M. M. A.;SAID, N. Energetic, economic, and environmental perspectives of power generation from residual biomass in Saudi Arabia. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, p.3351-3364, Sept. 2022.

BS EN ISO 16967 - Solid biofuels. Determination of major elements.pdf>, 2013.

DIAS, M. O. et al. Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane. **Applied Energy**, v. 109, p. 72-78, Sept. 2013.

DIEHL, L. O. et al. Ultrasound-assisted extraction of rare-earth elements from carbonatite rocks. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 24-29, Jan 2018.

EOM, I.-Y. et al. Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. **Bioresource technology**, v.102, p.3437-3444, Feb. 2011.

FAQUIN, V. Revista **Nutrição mineral de plantas**, 2005.

FENGEL, D.; SHAO, X. A chemical and ultrastructural study of the bamboo species *Phyllostachys makinoi* Hay. **Wood Science and Technology**, v. 18, p. 103-112, June 1984.

FU, X. et al. Sono-physical and sono-chemical effects of ultrasound: Primary applications in extraction and freezing operations and influence on food components. **Ultrasonics Sonochemistry**, v 60, p.104726, Jan. 2020.

GE, J. et al. Effect of hydrothermal pretreatment on the demineralization and thermal degradation behavior of eucalyptus. **Bioresource technology**, v. 307, p. 123246, July 2020.

JIANG, L. et al. Influence of different demineralization treatments on physicochemical structure and thermal degradation of biomass. **Bioresource technology**, v.146, p. 254-260, Oct. 2013.

KIM, M.; DAY, D. F. Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. **J Ind Microbiol Biotechnol**, v. 38, p. 803-807, July 2011.

KIMURA, T. et al. Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 3, p. S157-S161, Nov.1996.

KRÖPPL, M.; LANZERSTORFER, C. Acidic extraction and precipitation of heavy metals from biomass incinerator cyclone fly ash. **Web of conferences** v. 1, p. 16007, Apr. 2013.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. Métodos de Preparo para Amostras para Análise Elementar. **Editores EditSBQ**, 2ª Edição, 590, 2019.

LAUTENSCHLÄGER, W. et al. Sample preparation for elemental analysis: From evolution to revolution - The invention, the technology and the benefits of the Single Reaction Chamber (SRC). **Milestone Srl.**, 2020.

LI, W. et al. Ultrasound – The Physical and Chemical Effects Integral to Food Processing. **Innovative Food Processing Technologies**, p. 329-358, Mar. 2021.

LNBR (**Laboratório Nacional de Biorrenováveis**) e CNPEM (**Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais**). Disponível em: <https://lnbr.cnpem.br/>. Acesso em 25 de fevereiro 2022.

LUO, J. et al. Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 41, p. 56-93, Apr. 2014.

MA, Z. et al. Highly efficient fractionation of corn stover into lignin monomers and cellulose-rich pulp over H₂WO₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 284, p. 119731, May. 2021.

MASON, T. J. et al. New evidence for the inverse dependence of mechanical and chemical effects on the frequency of ultrasound. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 18, p. 226-230, Jan. 2011.

MERONI, D. et al. Sonoprocessing: From Concepts to Large-Scale Reactors. **Chemical Reviews**, Nov. 2021.

MLONKA-MĘDRALA, A. et al. Alkali metals association in biomass and their impact on ash melting behaviour. **Fuel**, v. 261, p. 116421, Feb. 2020.

MOKFIENSKI, A. Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de Eucalyptus spp. no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa kraft. **UFV**, 2004.

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

NOVAES, C. G. et al. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). **Microchemical journal**, v. 128, p. 331-346, Sept. 2016.

PACHECO, T. F. Produção de etanol: primeira ou segunda geração?, **Embrapa Agroenergia-Circular Técnica (INFOTECA-E)**, 2011.

PEDROTTI, M. F. et al. Intensification of ultrasonic-assisted crude oil demulsification based on acoustic field distribution data. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 53-59, Jan. 2018.

PINKERT, A. et al. Ionic liquids and their interaction with cellulose. **Chemical reviews**, v. 109, p. 6712-6728, Sept. 2009.

SANCHETI, S. V.;GOGATE, P. R. A review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.36, p. 527-543, May. 2017.

SANTOS, D. et al. Ultrasound-Assisted Demineralization Process of Sugarcane Straw and Its Influence on the Further Biomass Conversion. **Sustainability**, v.14, p. 557, Dec. 2022.

SANTOS, D. et al. A single step ultrasound-assisted nitrocellulose synthesis from microcrystalline cellulose. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 72, p. 105453, Apr. 2021.

SANTOS, D. d. Hidrólise ácida de biomassa assistida por ultrassom para obtenção de furfural, UFSM, 2017.

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

SILVA, A. J. R. d. et al. Caracterização química de bagaço e palha de cana-de-açúcar. **LNBR e CNPEM**, 2019.

SLUITER, A. et al. Determination of extractives in biomass. **Laboratory Analytical procedure (LAP)**, 1617, p. 1-9, Jan. 2005.

SUSLICK, K. S. The chemical effects of ultrasound. **Scientific American**, v. 260, p. 80-87, Feb.1989.

VIEIRA, G. E. G. et al. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n.24 p. 167-178, 2014.

WANG, X., et al. Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, p. 368-372, July 2015.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy conversion and management**, v. 45, p. 651-671, Mar. 2004.

ZHANG, N. et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass using bioleaching to reduce inorganic elements. **Fuel**, v. 246, p. 386-393, June 2019.

ZHANG, W. et al. A new kinetic model of ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from Chinese chive. **Food Chemistry**, v. 212, p. 274-281, Dec. 2016.

NUP: 23081.081681/2022-65

Prioridade: Normal

Ato de entrega de dissertação/tese

134.334 - Dissertação e tese

COMPONENTE

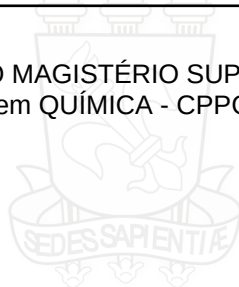
| Ordem | Descrição | Nome do arquivo |
|-------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 6 | Dissertação de mestrado (134.334) | Dissertação_Karen_Giacobe__2022.pdf |

Assinaturas

08/08/2022 06:03:46

CEZAR AUGUSTO BIZZI (PROFESSOR DO MAGISTÉRIO SUPERIOR)

02.10.06.00.0.0 - CURSO-PROGRAMA PG em QUÍMICA - CPPGQ



1960



1960

Código Verificador: 1693183

Código CRC: 6c6856d0

Consulte em: <https://portal.ufsm.br/documentos/publico/autenticacao/assinaturas.html>

