

05 e 06 de junho de 2013 - Ribeirão Preto SP

Avaliação do Tratamento Ácido do Agroresíduo da Cana-de-Açúcar para Obtenção de Etanol de Segunda Geração

Leila Maria Aguilera Campos¹, Luciene Santos de Carvalho², Luiz Antônio Magalhães Pontes², Camila Reis de Araújo³, Camila Sobrinho Chemmés^{3,4}, Carolina Vicência Santos Garrido^{3,5}, Fábio Cirqueira da Silva^{3,4}, Simone Costi Stangherlin Leal³, Suzzane Santos Mercandelli³.

RESUMO

A necessidade de fontes renováveis de energia, que minimizem o impacto provocado pelo uso de combustíveis derivados do petróleo, tem levado governantes e pesquisadores a buscar alternativas viáveis e econômicas de reaproveitamento da biomassa residual decorrente da agroindústria, tais como casca de arroz, sisal, bagaço e palha da cana de açúcar, para a produção de etanol de segunda geração. O grande desafio consiste na busca de rotas eficientes e de baixo custo visando a desestruturação da parede celular da biomassa com a finalidade de liberar os polissacarídeos, fontes de açúcares fermentescíveis. Os procedimentos de pré-tratamento destes materiais lignocelulósicos são de extrema importância na separação de suas frações e na liberação dos açúcares para a produção de etanol, de modo a torná-lo economicamente viável. Neste trabalho foram realizados estudos para a remoção de hemicelulose utilizando H_3PO_4 e H_2SO_4 nas concentrações 0,75% (v/v), 1,45% (v/v) e 2,15%(v/v). A caracterização do material sólido ocorreu por espectroscopia na região do infravermelho, FTIR, utilizando equipamento IR Prestige-21 – Shimadzu, antes e após o pré-tratamento ácido, para o monitoramento das alterações estruturais. Os resultados obtidos mostraram que o pré-tratamento com H_2SO_4 0,75% (v/v) foi o mais eficiente, no que se refere à extração de hemicelulose e conservação da estrutura celulósica.

Palavras-chave: Etanol de segunda geração, bagaço da cana de açúcar, Pré-tratamento ácido.

Evaluation of Acid Treatment of Agro residue of Sugar cane for obtaining Second Generation Ethanol

ABSTRACTS

The necessity for renewable energy sources to minimize the impact caused by the use of petroleum fuels, has led governments and researchers to seek viable and economic alternatives to reuse residual biomass resulting from agribusiness, such as rice husk, sisal, bagasse and straw sugarcane for second generation ethanol. The main challenge lies in the finding efficient and low cost routes aimed at disruption of the biomass cell wall with the purpose to set released polysaccharides, source of fermentable sugars. The pre-treatment procedures of these lignocellulosic materials are of utmost importance in the separation of its fractions and release of sugars to ethanol production in order to make it economically viable. This work carried out

studies for the removal of hemicellulose by pre-treatment using H_3PO_4 and H_2SO_4 in the concentrations 0.75% (v/v), 1.45% (v/v) and 2.15% (v/v). The characterization of the solid material occurred by infrared spectroscopy, FTIR, using equipment IR Prestige-21 - Shimadzu, before and after acid pretreatment, for the monitoring of structural changes. The results show that pretreatment with H_2SO_4 0.75% (v/v) was more efficient, as regards the extraction of hemicellulose and conservation of the cellulosic structure. Subsequently, the obtained liquid extract will be analyzed by high performance liquid chromatography, HPLC, and will undergo hydrolysis and fermentation processes for the production of ethanol.

INTRODUÇÃO

O século XX foi cenário de um processo de globalização que provocou uma significativa revolução técnica no que se refere a otimização de processos nos diversos segmentos da indústria química. Particularmente, a produção de combustíveis tem sido foco de grandes pesquisas a fim de otimizar processos complementares, tais como a segunda geração de etanol, com o objetivo de dinamizar a matriz energética e reduzir a dependência dos combustíveis fósseis (Zhang e Smith, 2007). O etanol de segunda geração pode ser produzido a partir de dezenas, ou até centenas de fontes, tais como resíduos de madeira, resíduos agrícolas, ou algumas espécies de gramíneas chamadas de “culturas energéticas” (Barreto, 2009). Devido à grandeza dos números do setor sucroalcooleiro no Brasil, não se pode tratar a cana-de-açúcar apenas como mais um produto, mas sim como o principal tipo de biomassa energética no Brasil (Coelho et al., 2008). No processo de produção do etanol brasileiro, apenas o caldo da cana é utilizado, o que corresponde a um terço da biomassa. Dessa forma, dois terços da biomassa, na forma de bagaço e palha seca, são descartados ou utilizados apenas como fonte de energia térmica para processos de geração de vapor. Com a viabilização da tecnologia do etanol de segunda geração, a produção de etanol seria dinamizada devido à obtenção de uma maior produção do biocombustível a partir da mesma área plantada (Ereno et al., 2007). A biomassa lignocelulósica é constituída, principalmente, por três funções poliméricas unidas por ligações covalentes: lignina, hemicelulose e celulose. Estas formam uma rede complexa resistente a ataques microbianos. Internamente, as fibrilas da fração celulósica - um polissacarídeo composto por glicose - encontram-se dispostas como espirais, de forma a conferir força e flexibilidade ao material. Esta fração está envolvida pela lignina, polímero aromático heterogêneo formado por ligações éter biologicamente estáveis, cuja função é aumentar a resistência da estrutura a ataques químicos e enzimáticos. A terceira e última fração principal, a hemicelulose, atua como um elo químico entre a celulose e a lignina, apresentando natureza heteropolissacarídica ramificada, formada, principalmente, por blocos de construção de pentoses (xilose, raminose e arabinose). Estas características resultam em materiais flexíveis, porém altamente resistentes aos ataques químicos e biológicos (Castro, 2009). O processo de obtenção de etanol de segunda geração consiste na remoção da lignina e

05 e 06 de junho de 2013 - Ribeirão Preto SP

hemicelulose através dos processos de pré-tratamento, seguida da quebra da celulose em monômeros de glicose na etapa de hidrólise, e por fim, a fermentação da glicose a etanol e a purificação deste no processo de destilação (Rabelo, 2010). Atualmente, a etapa de pré-tratamento é considerada a mais importante em razão do resultado do mesmo interferir diretamente em todas as etapas subsequentes. No pré-tratamento ocorre a remoção de lignina e hemicelulose da biomassa tornando a hidrólise mais eficiente, uma vez que aumenta a superfície de contato da celulose, facilitando o ataque das enzimas e a quebra dessa em monômeros de glicose (Brouder et al., 2011). O emprego de soluções ácidas para pré-tratar a biomassa tem sido alvo de muitos pesquisadores, principalmente na linha de pesquisa de etanol de segunda geração. Geralmente, utiliza-se ácido sulfúrico, clorídrico ou fosfórico no pré-tratamento com o objetivo de quebrar a rígida estrutura do material lignocelulósico (Brouder et al., 2011). O pré-tratamento com ácido diluído atinge excelentes rendimentos de produção de açúcares e alta digestibilidade da celulose, o que propicia alta eficiência na hidrólise enzimática e, conseqüentemente, redução no custo de processamento e uma maior segurança de processo (Rabelo, 2010).

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação do Bagaço

Inicialmente, lavou-se o bagaço por diversas vezes com água corrente para retirar o resíduo do caldo da cana-de-açúcar, deixando o mesmo imerso em água no período de 12 a 14 horas entre os ciclos de lavagem. Estes ciclos tiveram duração de, aproximadamente, 5 dias, compondo, portanto, 10 lavagens. A secagem do bagaço foi realizada posteriormente à lavagem, cumprindo períodos de 3 horas em estufa Quimis (Q-317B252) com temperatura de 100°C. Após cada período, o bagaço foi pesado em uma balança analítica Sartorius (TE214S) a fim de se comparar as massas até que as mesmas se estabilizassem. Em seguida, triturou-se o bagaço em um homogeneizador Tecnal (Te-645).

Pré-Tratamento Ácido

Foi adicionado 5 g de bagaço lavado, seco e triturado em um evaporador rotativo Fisatom (modelo 802D), e adicionado 70 mL de ácido em diferentes concentrações, à temperatura de 120°C durante 60 minutos, conforme a mostrado na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1. Variáveis do pré-tratamento

Ácido	Concentrações (v/v)		
H ₂ SO ₄	0,75%	1,45%	2,15%
H ₃ PO ₄	0,75%	1,45%	2,15%

05 e 06 de junho de 2013 - Ribeirão Preto SP

Após o pré-tratamento, a suspensão aquosa do bagaço de cana foi recuperada e mantida sob agitação mecânica durante 30 minutos à temperatura ambiente no evaporador rotativo Fisatom (modelo 802D). A suspensão foi filtrada a vácuo em um funil de Büchner e as fibras, retidas em um papel de filtro, foram dispersas em água e submetidas a uma nova etapa de lavagem aquosa, a fim de estabilizar o pH na faixa entre 5 e 6. Em seguida, as amostras foram separadas em fração solúvel e fração insolúvel.

Análise da Fração Insolúvel

Para a análise qualitativa da fração insolúvel foram obtidos os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier, num espectrômetro IR Prestige-21 - Shimadzu, utilizando pastilhas preparadas com uma mistura de KBr e bagaço pré-tratado, com ângulo de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} acumulando 45 leituras com 4 cm^{-1} de resolução. O background foi coletado empregando-se KBr em grau espectroscópico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o procedimento experimental foi imprescindível a realização de sucessivas lavagens do bagaço de cana-de-açúcar, uma vez que o resíduo de sacarose, proveniente do caldo de cana, poderia interferir na ação do ácido no momento do pré-tratamento e, por conseguinte, nas análises qualitativas das amostras. Após a lavagem, o bagaço foi submetido a um processo de secagem a fim de retirar a maior porcentagem de umidade possível da biomassa em estudo. Esse procedimento teve como objetivo reduzir a taxa de auto-hidrólise que ocorre espontaneamente, mesmo com baixos teores de umidade. A etapa de trituração é fundamental uma vez que reduz o grau de polimerização da fibra celulósica, e conseqüentemente, aumenta a superfície de contato para a ação do ácido. A hemicelulose estabiliza a parede celular através de interações de hidrogênio com a celulose e ligações covalentes com a lignina. Devido a essa configuração, ao entrar em contato com a fibra celulósica, o ácido tende a desidratar a molécula de celulose, quebrando assim a sua ligação com a hemicelulose. Nessa etapa do processo é necessário o controle da temperatura, pois o aumento exagerado da mesma comprometeria os processos subsequentes devido à formação de furfural e hidroximetilfurfural, compostos inibidores tanto da hidrólise como da fermentação. Já a diminuição exagerada da temperatura poderia prolongar o tempo de reação, já que a solubilização da hemicelulose é favorecida com o calor. Outra condição de operação que interfere no rendimento do pré-tratamento é o tempo de contato durante o aquecimento. Se o tempo de contato entre o ácido e o bagaço for muito elevado, haverá uma considerável perda de açúcares fermentescíveis, uma vez que a celulose também será degradada juntamente com a hemicelulose e estas serão

05 e 06 de junho de 2013 - Ribeirão Preto SP

solubilizadas no ácido, retirando-as da fração insolúvel. Desta forma, um tempo adequado é essencial para um bom rendimento do pré-tratamento, visto que o objetivo desta etapa é remover somente a hemicelulose. Após a etapa de aquecimento, a agitação mecânica foi mantida para garantir uma melhor homogeneidade da amostra e, desta forma, contribuir na efetiva ação do ácido sobre o bagaço. O procedimento final do pré-tratamento consistiu na filtração a vácuo da suspensão aquosa do bagaço de cana a fim de separar a fração solúvel, composta por ácido e hemicelulose, da fração insolúvel, formada por celulose, lignina e hemicelulose residual. Uma breve lavagem foi realizada na fração insolúvel a fim de remover o ácido presente na mesma e desta forma, ajustar o pH para as outras etapas, tanto de análise qualitativa quanto do processo de obtenção de etanol de segunda geração. A fim de verificar a remoção de hemicelulose da fibra lignocelulósica foram analisados, através dos gráficos gerados no IR, os picos referentes ao comprimento de onda 1247 cm^{-1} , correspondentes ao grupo acetyl, característicos da hemicelulose. Constatou-se que o aumento da concentração do ácido sulfúrico alterou a estrutura lignocelulósica, diminuindo significativamente a intensidade dos picos. O pré-tratamento com H_2SO_4 0,75% (v/v) se mostrou o mais eficiente, no que se refere à extração de hemicelulose e conservação da estrutura celulósica, conforme representado nos espectros da Figura 1, que evidencia os espectros obtidos das amostras feitas em triplicata (BTS75_1, BTS75_2 e BTS75_3) com a concentração do ácido sulfúrico, 0,75% (v/v) e o espectro do bagaço in natura (BS_1).

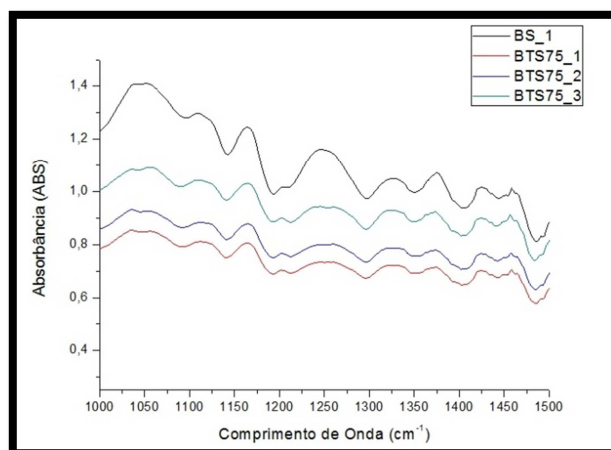


Figura 1. Espectro IR do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com H_2SO_4 0,75% (v/v) (BTS) e bagaço *in natura* (BS).

Com relação ao pré-tratamento utilizando H_3PO_4 , não houve uma concentração que se mostrasse eficiente no que se refere à remoção de hemicelulose e conservação da estrutura celulósica. A Figura 2 representa os espectros do bagaço pré-tratado com H_3PO_4 0,75% (v/v), o qual se mostrou eficiente apenas para a extração da hemicelulose, porém alterou a estrutura celulósica implicando, provavelmente, em um baixo rendimento na etapa de hidrólise.

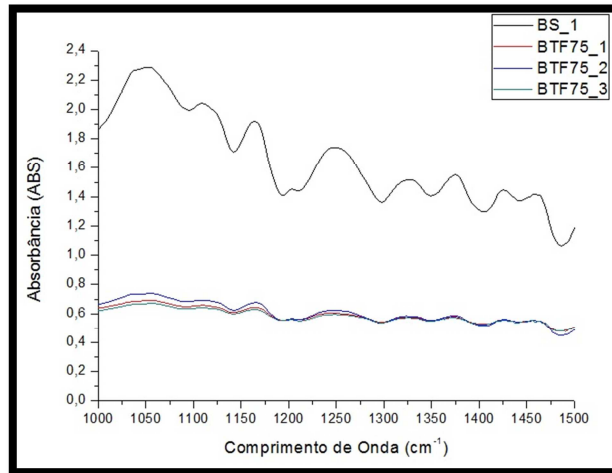


Figura 2. Espectro IR de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com H_3PO_4 0,75%(v/v) (BTF) e bagaço *in natura*(BS).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados permitem inferir que, dentre os ácidos diluídos estudados, o H_2SO_4 0,75% (v/v) apresentou maior eficiência no pré-tratamento do agrossíduo da cana-de-açúcar para obtenção de etanol de segunda geração. Em contrapartida, o H_3PO_4 , nas condições de temperatura e tempo utilizados, não gerou resultados satisfatórios. Dessa forma, se faz necessário a continuidade de pesquisas analisando outras variáveis a fim de determinar as condições ótimas do pré-tratamento.

LITERATURA CITADA

- BARRETO, Gustavo Lima. **Levantamento das Tecnologias para Produção de Etanol de Segunda Geração: O Potencial do Brasil**. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Engenharia Química, Universidade Salvador, Salvador, 2009
- BROUDER, Gary. et al. **Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review**. Sage-hindawi access to research: Enzyme Research. V.2011, n 787532, 2011.
- CASTRO, Aline Machado de. **Produção, Propriedades e Aplicação de Celulases na Hidrólise de Resíduos Agroindustriais**. Química Nova, Rio de Janeiro, v. 33, n. 1, p.181-188, 25 nov. 2009.
- COELHO, Suani Teixeira; Monteiro, Maria Beatriz; Karniol, Mainara Rocha; Ghilardi, Adrian. **Atlas de Bioenergia do Brasil**. Projeto Fortalecimento Institucional do Cenbio, Convênio 007/2005 – Mme, 57 p. São Paulo, 2008.

05 e 06 de junho de 2013 - Ribeirão Preto SP

ERENO. S.; César, E. **Álcool de celulose**. Revista FAPESP, 133, p9. 29-31, março 2007.

RABELO, Sarita Cândida. **Avaliação e Otimização de pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a Produção de Etanol de Segunda Geração**. – Campinas, SP: [s.n.], 2010.

ZHANG, Junfeng; SMITH, Kirk. **Household Air Pollution from Coal and Biomass Fuels in China: Measurements, Health Impacts, and Interventions**. Environ Health Perspect, 115, 6, 2007.