



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DO BAGAÇO DA LARANJA

CARDOSO^{*1}, J. F.; SILVA^{*1}, K. A.; GODOY^{*1}, P. H. M.; SEOLATTO², A. A.

¹Aluno do IQ/UFG

²Professor do IQ/UFG

Instituto de Química - Universidade Federal de Goiás

Endereço – CEP: 74001-970 – Caixa Postal: 131, Goiânia, Goiás, Brasil.

e-mail: araceliseolatto@gmail.com

RESUMO - a busca por novas fontes de energia sempre esteve presente na história da humanidade. Se antes essa busca era pautada apenas por fatores econômicos, hoje se tem a necessidade de conciliá-los com a preservação do meio ambiente. Por isso, os estudos cujo objetivo é encontrar fontes de energia renováveis são de fundamental importância. Em particular, aqueles que buscam novas matérias primas nos resíduos têm um papel ainda mais importante, pois, além solucionar o problema energético, também contribui para a solução do problema do lixo. A produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos está inserida nesse contexto já que esse tipo de material constitui parcela apreciável dos resíduos agrícolas e de certas atividades industriais (como da produção de sucos). Dessa forma, este trabalho teve o objetivo de examinar o potencial do bagaço da laranja para a produção de etanol. O primeiro passo para estudar a viabilidade de uma nova matéria prima para produzir bioetanol é analisar seu desempenho no pré-tratamento. Assim, o experimento foi conduzido baseado em um planejamento fatorial 2³, cujos parâmetros eram a granulometria, o tempo e a temperatura. Foi obtida uma concentração máxima de açúcar redutor igual 0,2503g/g de bagaço de laranja com o hidróxido de cálcio.

Palavras chave: açúcar redutor, hidróxido de cálcio, pré-tratamento.

INTRODUÇÃO

Um importante fator para o desenvolvimento econômico de um país é a disponibilidade de recursos energéticos de baixo custo. Nas últimas décadas, além da questão preço, a busca por novas fontes de energia também teve como princípio norteador a questão da sustentabilidade. Dentro desse contexto, os materiais lignocelulósicos emergiram como candidatos em potencial para a produção de combustíveis, por exemplo, o etanol.

As vantagens que eles apresentam frente às matérias primas tradicionais como o petróleo e a cana de açúcar são inúmeras. Primeiramente, os materiais lignocelulósicos são a biomassa mais abundante da Terra, não estando concentrada em apenas algumas regiões do globo como o petróleo (Hahn-Hagerdal *et al.*, 2006). Em segundo lugar, não só o etanol é menos poluente do que os combustíveis derivados do petróleo, como também as plantas, durante o seu ciclo de crescimento, sequestram dióxido de carbono, reduzindo o saldo líquido das emissões

*Bolsista CNPq.

(observando a Tabela 1, percebe-se que o potencial energético e o nível de mitigação das emissões de gases de efeito estufa (GEE) da produção com materiais lignocelulósicos são comparáveis com o da cana). Por fim, já que os materiais lignocelulósicos são resíduos das atividades industrial e agrícola, o conflito entre o uso da terra para a produção de gêneros alimentícios e o cultivo de matérias-primas para a indústria energética é minimizado (Hahn-Hagerdal *et al.*, 2006).

Tabela 1: Comparação das diferentes matérias-primas para a produção de bioetanol.

Matéria-prima	Relação de energia	Emissões evitadas
Cana	9,3	89%
Milho	0,6-2,0	30% a 38%
Trigo	0,97-1,11	19% a 47%
Beterraba	1,2-1,8	35% a 56%
Mandioca	1,6-1,7	63%
Resíduos lignocelulósicos	8,3-8,4	66% a 73%

Fonte: BNDES, CGEE, FAO e CEPAL, 2008.

O bagaço da laranja se enquadra completamente nesse cenário. Ele constitui cerca de 50% da massa da fruta, sendo um dos principais resíduos da indústria de processamento da laranja. Além disso, o seu aproveitamento ainda está limitado apenas a produção de complemento para a produção de ração animal (Rezzadori e Benedetti, 2008)

A produção de etanol a partir de material lignocelulósico é constituída por quatro etapas: pré-tratamento, hidrólise, fermentação e destilação. O pré-tratamento tem o objetivo de aumentar a digestibilidade da celulose, reduzindo o seu grau de polimerização e cristalinidade e retirando lignina e hemicelulose. Existem vários tipos de pré-tratamento (físico, biológico e químico), dentre eles, aqueles que utilizam álcalis estão recebendo uma maior atenção devido ao seu custo reduzido, menor demanda de energia e eficiência com vários resíduos lignocelulósicos (Ghosh *et al.*, 2012). Na hidrólise, que pode ser com enzima e com ácido diluído ou concentrado, açúcares fermentescíveis são produzidos a partir da celulose. A fermentação

e a destilação, por fim, são coincidentes com os processos tradicionais.

Devido à natureza recalcitrante da biomassa, o pré-tratamento é uma das etapas que mais contribui em termos de custo direto (Santo *et al.*, 2012). Por tanto, a análise do potencial de uma biomassa para a produção de bioetanol deve iniciar com o estudo do pré-tratamento. Assim, este trabalho teve por objetivo a análise do desempenho do bagaço de laranja submetido ao pré-tratamento com hidróxido de cálcio. O estudo foi conduzido tendo como base um planejamento fatorial 2^3 cujos parâmetros eram o tempo (t), a temperatura (T) e a granulometria (G); e as respostas perda de massa (PM) e concentração de açúcar redutor (AR) produzido na hidrólise com ácido diluído.

METODOLOGIA

Preparo do Bagaço

O bagaço de laranja foi fornecido pela indústria Gyn Fruit, localizada em Goiânia, Goiás. Antes de ser estocada, a biomassa foi seca em estufa a 60°C por 5 dias, triturada e peneirada, sendo aproveitado o bagaço com granulometria de 8-10 Mesh (diâmetro médio 2,0mm), de 10-20 Mesh (diâmetro médio 1,3mm) e de 20-48 Mesh (diâmetro médio 0,6mm).

Pré-tratamento com Hidróxido de Cálcio

Amostras de 2g de biomassa (BS) foram misturadas com 0,5g de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em 50ml de água destilada. Então, colocou-as no shaker, configurado com agitação de 150 rpm. A temperatura e o tempo de reação foram estabelecidos pelo planejamento.

Planejamento Fatorial

Empregou-se um planejamento fatorial 2^3 com dois pontos centrais e duas replicatas para cada experimento. O valor dos níveis foi estabelecido baseado nos trabalhos de Rabelo (2007; 2010). A Tabela 2 mostra os fatores e os níveis escolhidos para o pré-tratamento com hidróxido de cálcio.

Tabela 2: Fatores e níveis do planejamento fatorial para o hidróxido de cálcio.

Fator	Nível/Ponto central	Codificação
Granulometria (mm)	0,6	-1
	2,0	1
	1,3	0
Tempo (h)	20	-1
	40	1
	30	0
Temperatura (°C)	60	-1
	80	1
	70	0.

Perda de Massa

O bagaço pré-tratado (BT) foi separado da fração líquido por meio de filtração a vácuo, deixado secar por 5 dias a temperatura ambiente. Depois, foi pesado e a perda de massa quantificada através da Equação 1.

$$(PM) = \frac{BS - BT}{BS} 100 \quad (1)$$

Hidrólise Ácida

A massa de bagaço que restou após o pré-tratamento foi misturada com 30ml de solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 2,9% (m/v)). A hidrólise ocorreu em autoclave a 130°C durante 30 min (Moutta *et al*; 2011). A parte líquida foi então separada do resíduo sólido e estocada para posterior quantificação do açúcar redutor através do método do ácido dinitrosalicílico (DNS).

RESULTADOS

Tanto a matriz do planejamento fatorial 2³ quanto as respostas de perda de massa e quantidade de açúcar redutor produzido pela hidrólise são mostradas nas Tabelas 3.

Os dados foram analisados através de uma regressão múltipla feita no software Statistica 7.0.

Tabela 3: Matriz do planejamento fatorial e respostas de perda de massa e quantidade de açúcar redutor para o pré-tratamento com hidróxido de cálcio.

Ensaio	G	t	T	PM%	gAR/gBS
1	1	-1	-1	58,94	0,2506
2	1	1	-1	62,14	0,1667
3	-1	-1	-1	57,91	0,1932
4	-1	1	-1	63,55	0,1492
5	1	-1	1	67,67	0,1348
6	1	1	1	71,30	0,0615
7	-1	-1	1	67,40	0,1306
8	-1	1	1	72,03	0,0590
9	0	0	0	67,80	0,1109
10	0	0	0	67,63	0,1024

Perda de Massa

A análise da significância estatística dos efeitos principais e de interação pode ser feita através da ANOVA (Tabela 4).

Tabela 4: ANOVA da perda de massa para o hidróxido de cálcio.

Fator	Soma Quadrática	G L	Média Quadrática	Teste F	p
(1)G	0,088	1	0,088	6,1	0,245
(2)t	36,551	1	36,551	2529,5	0,013
(3)T	160,743	1	160,743	11124,0	0,006
1*2	1,479	1	1,479	102,4	0,063
1*3	0,001	1	0,001	0,1	0,853
2*3	0,042	1	0,042	2,9	0,338
1*2*3	0,259	1	0,259	17,9	0,148
Erro	0,015	1	0,015		
Total	209,973	9			

Coefficiente de determinação (R²) = 0,94852

Conforme mostrado pela Tabela 4, os efeitos significativos (p-valor < 5%) foram o tempo (t) e a temperatura (T).

Dessa forma, uma nova análise foi efetuada considerando apenas os dois fatores com significância (tempo e temperatura). Os coeficientes de regressão que se ajustam aos dados são mostrados na Tabela 5.

Logo, a equação que se ajusta aos dados é Equação 2.

$$PM(\%) = 27,84700 + 0,21375t + 0,44825T \quad (2)$$

Tabela 5: Coeficientes de regressão da perda de massa para o hidróxido de cálcio.

Fator	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t(1)	p-valor
Média	27,84700	0,326	85,448	0,007
t	0,21375	0,004	50,294	0,013
T	0,44825	0,004	105,471	0,006

Coefficiente de determinação (R^2) = 0,93962

Açúcar Redutor

A ANOVA (Tabela 6) evidencia que os efeitos estatisticamente significativos (p-valor < 5%) na quantidade de açúcar redutor produzido na hidrólise ácida foram o tempo e a temperatura.

Tabela 6: ANOVA da quantidade de açúcar redutor para o hidróxido de cálcio.

Fator	Soma Quadrática	GL	Média Quadrática	Teste F	p-valor
(1)G	0,001	1	0,001	23,040	0,131
(2)t	0,009	1	0,009	257,508	0,040
(3)T	0,017	1	0,017	483,483	0,029
1*2	0,000	1	0,000	5,988	0,247
1*3	0,001	1	0,001	16,094	0,156
2*3	0,000	1	0,000	1,000	0,500
1*2*3	0,000	1	0,000	5,049	0,267
Erro	0,000	1	0,000		
Total	0,031	9			

Coefficiente de determinação (R^2) = 0,92941.

Por isso, os dados foram analisados tomando como base um modelo que só considera os efeitos da temperatura e do tempo, estando os coeficientes dessa regressão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Coeficientes de regressão da perda de massa para o hidróxido de cálcio.

Fator	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t(1)	p-valor
Média	0,565265	0,016	34,690	0,018
t	-0,003410	0,000	-16,047	0,040
T	-0,004672	0,000	-21,988	0,029

Coefficiente de determinação (R^2) = 0,86937.

Logo, a equação que se ajusta aos dados é Equação 3.

$$AR\left(\frac{g}{g}\right) = 0,565265 - 0,003410t - 0,004672T \quad (3)$$

Discussão

Comparando as equações (2) e (3), observa-se que o tempo e a temperatura têm efeitos opostos sobre a perda de massa e a produção de açúcar redutor no pré-tratamento com hidróxido de cálcio, ou seja, enquanto a primeira resposta é afetada positivamente por esses parâmetros, a segunda é negativamente (Figuras 1 e 2).

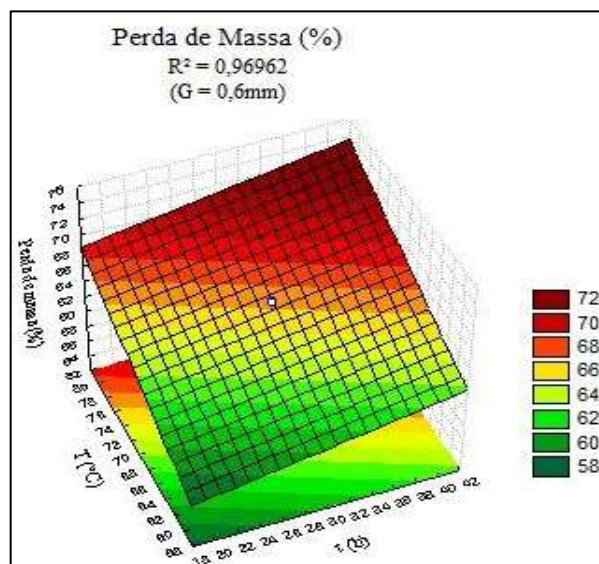


Figura 1 – Superfície de resposta da PM.

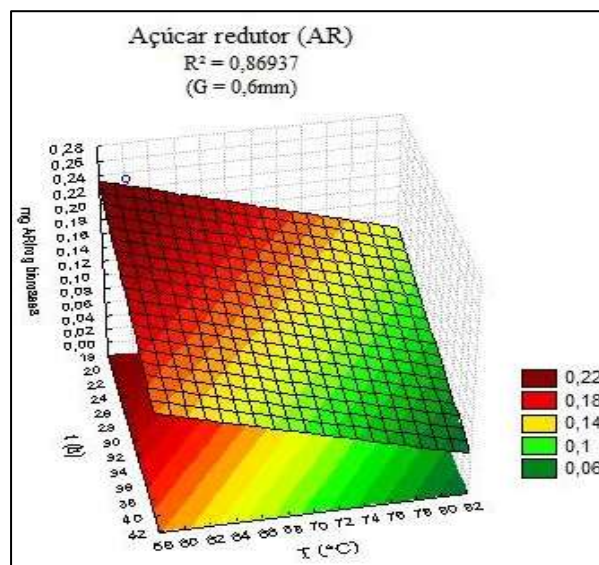


Figura 2 – Superfície de resposta do AR.

Esse comportamento revela que, em altas temperaturas e longos tempos de reação, o pré-tratamento com hidróxido de cálcio não só solubiliza e degrada a lignina e a hemicelulose, como também retira parte da celulose.

O efeito dos parâmetros estudados na produção de açúcar redutor apresentou um

comportamento que torna a utilização do pré-tratamento interessante. As maiores quantidades de açúcar foram obtidas nos níveis mais baixos de temperatura e tempo de reação (ensaios 1 e 3). Dessa forma, a demanda de energia para obter um melhor desempenho do processo é minimizada. Além disso, a independência do tamanho da partícula também contribui para a redução do custo energético visto que não é necessário utilizar operações para reduzir o tamanho da partícula.

CHENG *et al.* (2010) obtiveram 0,4334mg AR/g de switchgrass utilizando 0,10g Ca(OH)₂/g biomassa a 50°C por 24h e hidrólise enzimática. Neste trabalho, a máxima quantidade de açúcar redutor obtida foi 0,2503g AR/g de bagaço de laranja (ensaio 1). Por tanto, as concentrações de açúcar encontradas usando o bagaço de laranja foram inferiores as obtidas com outras biomassas. Uma das formas de contornar essa situação é investir na hidrólise enzimática, que, embora mais cara do que a com ácido diluído, possui uma maior eficiência.

CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho sugerem que o pré-tratamento com hidróxido de cálcio, porque a regressão linear indicou que a demanda por energia desses processos é reduzida visto que não é necessário submeter à biomassa a uma operação para reduzir a sua granulometria e nem realizar o processo sobre altas temperaturas. No entanto, para se obter maiores quantidade de açúcar redutor, é necessário efetuar estudos de hidrólise.

REFERÊNCIAS

- CHENG, J. J; XU, J; SHARMA-SHIVAPPA, R. R; BURNS, J. C. "Lime pretreatment of switchgrass at mild temperature for ethanol production". *Bioresource Technology*, v. 101, p. 2900-2903, 2010.
- GHOSH, S; CHAUDHARY, G; KUMAR, L. "Alkaline pretreatment methods followed by acid hydrolysis of *Saccharum spontaneum* for bioethanol production". *Bioresource Technology*, v. 124, p. 111-118, 2012.
- HAHN-HAGERDAL, B; GALBE, M; GORWA-GRAUSLUND, M. F; LIDÉN, G; ZACCHI, G. "Bio-ethanol- the fuel of tomorrow from the residues of today". *TRENDS in Biotechnology*, v. 24, p. 549-556, 2006.
- MOUTTA, R. O; CHANDEL, A. K; RODRIGUES, R. C. L. B; ROCHA, G. J. M; SILVA, S. S. "Statistical optimization of sugarcane leaves hydrolysis into simple sugars by dilute sulfuric acid catalyzed process." *Sugar technology*, v. 14, p. 53-60, 2011.
- RABELO, A. C. Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. 2007. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007. 180p.
- RABELO, A. C. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. 2010. Tese (Doutorado em engenharia química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2010. 447 p.
- REZZADORI, K; BENEDETTI, S. "Proposições para valorização de resíduos do processamento do suco de laranja". 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production.
- SANTOS, R. A; DE QUEIRÓZ, J. H; COLODETTE, J. L; FERNANDES, S. A; GUIMARÃES, V. M; REZENDE, S. T. "Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol". *Química Nova*, v. XY, p. 1-7, 2012.
- Bioetanol de cana-de-açúcar: Energia para o desenvolvimento sustentável. Resumo executivo; BNDES, CGEE, FAO e CEPAL; 2008.

AGRADECIMENTOS

UFG, CNPQ e FAPEG.