

PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSSOLVE DA BIOMASSA RESIDUAL DE EUCALIPTO USANDO GLICERINA BRUTA

V. B. BARCELOS¹, I. S. LIMA², M. C. A. F. REZENDE², V. ROSSA¹ e R. R. SOARES^{1,2}

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis

E-mail para contato: vitorbabilonia@hotmail.com

RESUMO – Na busca por fontes alternativas de energia, a biomassa vem se destacando devido à sua abundância e versatilidade energética. Além da geração de energia através da queima, a biomassa lignocelulósica, composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, também pode ser utilizada na produção de biocombustíveis e diversos produtos de interesse econômico, como por exemplo, produtos da lignina. Objetivando a separação dos componentes da biomassa para geração de produtos de valor agregado, realizou-se nesse trabalho o pré-tratamento organossolve da biomassa residual de eucalipto, utilizando como solvente a glicerina bruta, subproduto na produção do biodiesel. Foram definidas como variáveis para análise do processo, a temperatura, o tempo de reação e a concentração de glicerina bruta em água. Após o pré-tratamento, obteve-se uma biomassa deslignificada (fase sólida), e uma fase líquida (licor negro) contendo a lignina extraída. Com uma etapa posterior de decantação ácida do licor negro, a lignina foi separada e quantificada. A partir de análise estatística, encontrou-se que os pré-tratamentos realizados em maior temperatura (220°C) e concentração (80%), apresentaram melhores extrações de lignina, obtendo como valor ótimo 11,25g de lignina/100g de biomassa. O uso de resíduos no pré-tratamento e a obtenção da lignina podem viabilizar a realização do processo, pois geram redução de custos e produtos de interesse comercial.

1. INTRODUÇÃO

Resíduos da indústria florestal, setor com alto desenvolvimento e participação na economia do país, ainda possuem destinação pouco nobre. A maior parte dos resíduos da colheita florestal é deixada no campo (dificultando o trabalho de replantio) ou é queimada em caldeiras para produção de energia. Logo, o estudo do processo de pré-tratamento desses resíduos procura agregar valor ao material, o que segundo IPEF (2019), vem sendo buscado cada vez mais pelas empresas do setor.

O tratamento organossolve vem sendo utilizado a fim de romper estruturas lignocelulósicas da biomassa. Segundo Zhang (2016), os pré-tratamentos que utilizam solventes orgânicos podem ser uma ótima opção, pois apresentam vantagens relevantes, como a capacidade de fracionamento da biomassa em celulose, lignina e hemicelulose com alto teor de pureza, além do fato de que a recuperação e a reutilização dos solventes utilizados são processos simples e de fácil execução. O pré-tratamento consiste no processamento da

biomassa com um solvente orgânico como etanol e o glicerol, promovendo o fracionamento da biomassa. Após o processo, a celulose fica disponível na fase sólida (biomassa pré-tratada), livre da lignina, sendo possível sua posterior utilização, como na produção do etanol. (SANTOS, 2018). Já a lignina extraída da biomassa, é retida na fração líquida.

A lignina é um heteropolímero amorfo, composto por três moléculas de fenilpropano (Figura 1). Sua finalidade biológica é conferir rigidez à planta, impermeabilidade aos tecidos e prover resistência a ataques microbianos. Sua estrutura é amorfa, é um composto insolúvel em água e opticamente inativo. A lignina pode ser utilizada como combustível sólido para caldeiras, produção de resinas fenólicas, poliésteres, espumas de poliuretano, dispersantes, surfactantes, e pode ser material precursor para a obtenção de compostos fenólicos de baixa massa molecular (OLIVEIRA, 2016). Um esquema para os usos da lignina é representado na Figura 2 (adaptado de Schuchardt e Ribeiro, 2001).

Figura 1 – Monômeros da lignina

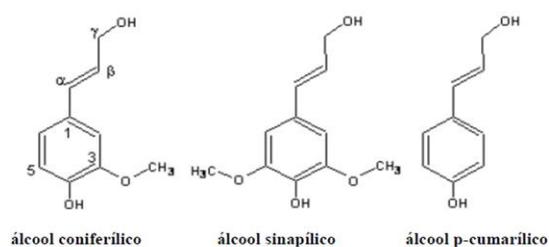
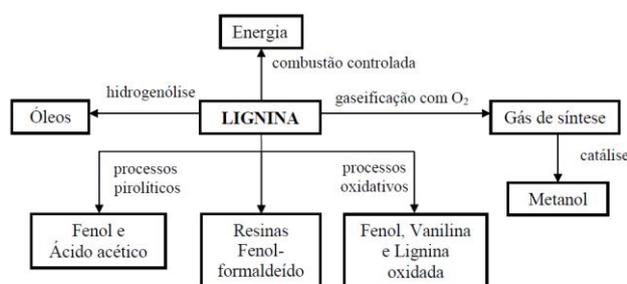


Figura 2 – Esquema para uso da lignina



O glicerol, subproduto da produção do biodiesel é barato e produzido em grande quantidade no Brasil. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), em 2016, foram gerados 341.911 m³ de glicerol no país, provenientes da fabricação do biodiesel. O glicerol não tratado obtido por esse processo é denominado glicerina bruta ou glicerina loira.

Nesse contexto, este trabalho tem por objetivo analisar o pré-tratamento organossólido da biomassa residual de eucalipto, utilizando como solvente a glicerina bruta. Para tanto, serão definidos os melhores parâmetros para realização do pré-tratamento, que levam à obtenção de produtos de valor agregado, justificando o processo e o tornando vantajoso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Biomassa Utilizada

A biomassa de eucalipto utilizada no estudo foi cedida pela Lwarcel Celulose, e provém de rejeito de colheita florestal realizada pela empresa, para produção de celulose. A glicerina bruta utilizada foi cedida pela usina Caramuru, localizada em Ipameri-GO, sendo um subproduto da fabricação de biodiesel pelo processo de transesterificação.

A biomassa lignocelulósica passou por processo de secagem, foi homogeneizada para realização de análise granulométrica, utilizando-se diâmetro médio de partículas entre 20-28 mesh. Foi caracterizada a biomassa, tendo sido obtidos os teores em massa de 43,30 % de

celulose, 13,40 % de hemicelulose, 27,80 % de lignina total, 5,90 % de umidade 1,10 % de cinzas e 7,90 % de extrativos, segundo a norma TAPPI (1996, adaptada).

2.2. Pré-Tratamento Organossolve

O pré-tratamento foi realizado em reator batelada, utilizando volume total de 150 mL, adicionando-se 5 g da biomassa de eucalipto e glicerina bruta em solução aquosa, em três diferentes concentrações. Após cada reação, o sistema foi resfriado em banho de gelo para que cessasse a reação, e filtrado para a separação das fases sólida (biomassa pré-tratada) e líquida (licor negro). O licor negro foi armazenado para análise quanto aos seus componentes e extração da lignina. Foi utilizado um planejamento experimental $2^{(3-0)}$ para analisar a influência da temperatura, concentração de glicerina e tempo na extração de lignina.

2.3. Extração da Lignina

Após a obtenção do licor negro, foi realizada uma decantação ácida, tendo sido adicionados 5g de licor negro, 10 mL de uma solução de HCl 0,3M, a fim de obter a lignina. Após preparo, os tubos foram tampados e levados à centrífuga, a uma rotação 4000 rpm, durante 40 minutos. As amostras foram então deixadas em repouso durante uma noite e, no dia seguinte, foi retirado o sobrenadante, e o precipitado seco em estufa a 50°C até massa constante, segundo o procedimento utilizado por Romaní *et al* (2016). Após essa etapa, foi quantificada a lignina extraída em cada experimento, e foi realizada análise estatística visando definir os melhores valores das variáveis significativas para o processo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra a matriz planejamento experimental $2^{(3-0)}$ e os resultados obtidos para a extração de lignina.

Tabela 1 – Matriz do planejamento experimental $2^{(3-0)}$ – 8 experimentos com 3 repetições no ponto central para estudo da influência das variáveis: temperatura de reação, tempo de reação e concentração de solução aquosa de glicerina bruta na deslignificação da casca de eucalipto.

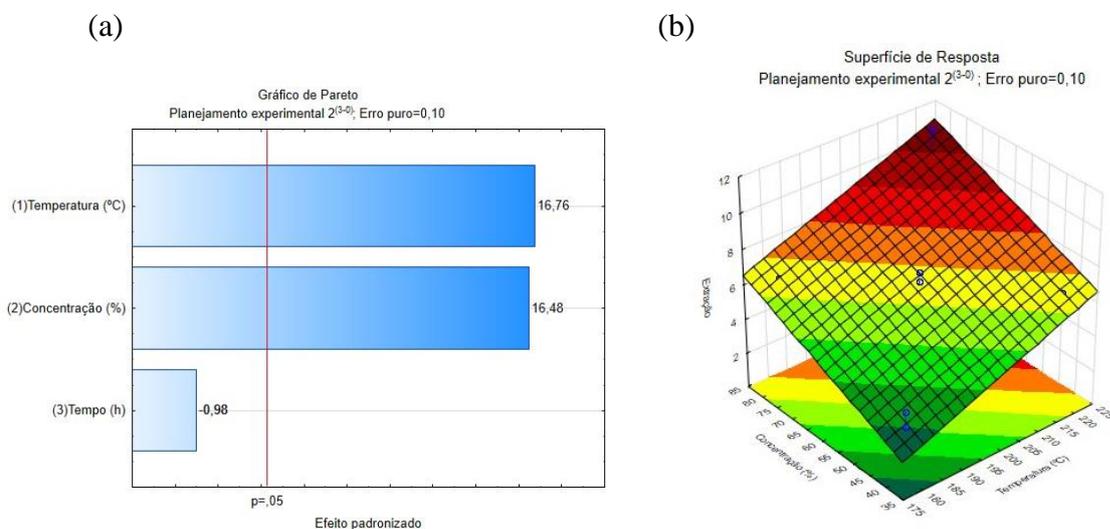
Experimento	Temperatura (°C)	Concentração (%)	Tempo (h)	Extração (g lignina/100 g de material)
1	180 (-1)	40 (-1)	1 (-1)	3,8287
2	220 (+1)	40 (-1)	1 (-1)	5,6678
3	180 (-1)	40 (-1)	4 (+1)	2,9827
4	220 (+1)	40 (-1)	4 (+1)	6,4163
5	180 (-1)	80 (+1)	1 (-1)	5,5025
6	220 (+1)	80 (+1)	1 (-1)	11,2469
7	180 (-1)	80 (+1)	4 (+1)	6,4622
8	220 (+1)	80 (+1)	4 (+1)	9,5600
9	200 (0)	60 (0)	2,5 (0)	6,6500
10	200 (0)	60 (0)	2,5 (0)	7,1800
11	200 (0)	60 (0)	2,5 (0)	6,6800

A unidade utilizada para a variável de resposta (Extração) dos valores obtidos foi gramas de lignina total/100 gramas de material biomassa seca. A partir dos valores de lignina extraída em cada experimento, foi realizada uma análise estatística dos dados obtidos no planejamento experimental $2^{(3-0)}$. Primeiramente, foi proposto um modelo quadrático com interações, porém verificou-se o modelo não foi significativo. Então, foi proposto um modelo linear para a análise dos resultados.

No tratamento dos dados obtidos pelo planejamento experimental $2^{(3-0)}$, os efeitos das variáveis temperatura ($^{\circ}\text{C}$), concentração de glicerol (%) e tempo reacional (h) foram analisados em relação à variável resposta: extração de lignina, utilizando o software STATISTICA 10.0.

O gráfico de Pareto (Figura 2a) mostra os resultados dos efeitos estimados na análise estatística dos dados experimentais. As variáveis temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentração de glicerol (%) tiveram efeito significativo e positivo, enquanto a variável tempo de reação (h) não teve efeito significativo sobre a extração de lignina da biomassa. A Figura 2b mostra a superfície de resposta, que relaciona a extração de lignina com as variáveis significativas (temperatura de reação e concentração da solução de glicerina).

Figura 2 – (a) Estimativa dos efeitos pelo gráfico de Pareto de acordo o planejamento experimental $2^{(3-0)}$; (b) Superfície de resposta que relaciona a extração de lignina com a temperatura de reação e concentração da solução de glicerina



Após, foi realizada a regressão dos dados para obter um modelo matemático. A Equação 1 relaciona a extração de lignina com a temperatura de reação (T) e a concentração de solução de glicerina (C). O coeficiente de correlação (R^2) para este modelo é de 0,92, aproximadamente.

$$\text{Extração (\%)} = 0,09 * T(^{\circ}\text{C}) + 0,09 * C(\%) - 16,11 \quad (1)$$

Os maiores valores de extração foram obtidos aumentando-se a temperatura de reação e a concentração da solução de glicerina. Os maiores valores de lignina ficaram na região entre



9,56 % e 11,25 % (m/m), com temperatura de 220 °C e concentração de 80 % de solução de glicerina.

As quantidades de lignina obtidas são um pouco inferiores às encontradas por Romani (2016), que obteve cerca de 15,6 g de lignina extraída por 100g de casca de eucalipto, com condições de reação de 200 °C, concentração de glicerol de 56% e tempo de reação de 56 min. Entretanto, o referido trabalho utilizou glicerina pura em solução, enquanto o presente trabalho utilizou glicerina bruta advinda da produção de biodiesel o que, em decorrência da presença de impurezas e outros contaminantes, pode ter afetado o rendimento da extração de lignina.

4. CONCLUSÃO

Após estudo e análise das variáveis utilizadas no pré-tratamento organossolve, conclui-se que as variáveis temperatura e concentração exercem efeito positivo sobre a extração de lignina da matéria vegetal, sendo que valores mais altos de temperatura e maiores valores de concentrações de solução de glicerina bruta aplicadas ao processo proporcionam melhores rendimentos para a extração de lignina presente na biomassa residual de eucalipto. Os maiores valores de extração de lignina encontrados encontram-se na região entre 9,56 % e 11,25 % (m/m), com temperatura de reação de 220 °C e concentração de 80 % de solução de glicerina. Verificou-se ainda que, nas condições estudadas, o tempo de reação não exerce influência significativa sobre a variável extração.

Sendo a lignina um produto de interesse comercial, sua obtenção pelo processo organossolve a partir de dois resíduos, mostra a eficiência e potencialidade de uso do pré-tratamento no conceito de biorrefinarias.

5. REFERÊNCIAS

IPEF (Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais) – Anuário Estatístico da IBÁ (Indústria Brasileira de Árvores) 2018 – Ano Base 2017. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/digital-sumarioexecutivo-2018.pdf>. Acesso em 21/03/2019.

OLIVEIRA, C. A. P. Estudo do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com ácido acético diluído em sistema pressurizado. p. 28-29, 2016.

ROMANÍ, A. *et al.* Valorization of Eucalyptus wood by glycerol-organosolv pretreatment within the biorefinery concept: An integrated and intensified approach. *Renewable Energy*, v. 95, p.1-9, 2016.

SANTOS, N. T. Avaliação do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com glicerina. p. 30-32, 2018.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

TAPPI - Technical Association of The Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T264 om-88: "preparation of wood for chemical analysis". Atlanta: Tappi Technology Park, 1996, v.1.



ZHANG K, PEI Z, WANG D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review. *Bioresour Technol.* 2016; 199:21–33.