

ESTUDO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO DILUÍDO DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA OBTENÇÃO DE XILOSE

K. C. S. MENDES¹, I. B. SOARES¹, M. BENACHOUR¹ e C. A. M. de ABREU¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química. Laboratório de Processos Catalíticos.

E-mail para contato: kassandra.mendes88@hotmail.com

RESUMO – Os resíduos agroindustriais, provenientes da cana-de-açúcar, são ofertados com grande disponibilidade e baixo custo e ainda são pouco aproveitados gerando passivo ambiental, constituindo assim intenso objeto de pesquisa. A complexa estrutura da parede celular da biomassa é, em geral, resistente à bioconversão, dificultando o fornecimento dos carboidratos necessários para obtenção de combustíveis e produtos químicos. É então necessária a realização de uma etapa prévia denominada pré-tratamento, que tem como objetivo alterar ou remover a lignina e a hemicelulose, aumentar a área superficial e diminuir o grau de polimerização e cristalinidade da celulose. O presente trabalho teve como objetivo valorizar a palha de cana-de-açúcar através do estudo da etapa de pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído, avaliando-se os seguintes parâmetros operacionais: temperatura, tempo de reação, carga de sólidos e concentração de ácido, para obter um hidrolisado rico em xilose.

1. INTRODUÇÃO

Problemas, como a preocupação ambiental e a escassez de petróleo tem levado a sociedade a uma contínua busca por formas alternativas de energia que precisam ser: renováveis, sustentáveis, eficientes, de custo efetivo, convenientes e seguras (CHUM e OVEREND, 2001) e que venham a substituir o uso de combustíveis fósseis. Em resposta a esses problemas, pesquisas têm sido iniciadas e programas, buscando tais formas de energia, têm sido desenvolvidos (FAAIJ, 2006).

Os resíduos agroindustriais, provenientes da cana-de-açúcar e de outros processos, são fontes de matéria prima lignocelulósica e constituem potenciais fontes renováveis e sustentáveis, podendo ser usados na produção de bioetanol e de produtos químicos de valor agregado, como polióis, ácidos orgânicos e aldeídos. Além disso, esses resíduos são ofertados com grande disponibilidade e baixo custo (CGEE, 2010; SENDELIUS, 2005) e ainda são pouco aproveitados gerando passivo ambiental, constituindo assim intenso objeto de pesquisa (LAVARACK et al., 2000). As biomassas lignocelulósicas compõem o recurso biológico renovável mais abundante da terra. Dentre todos esses resíduos o bagaço e a palha da cana-de-açúcar tem se destacado e sido alvo de estudo, não só pela sua grande disponibilidade, mas também pelo fato de serem ricas fontes de celulose, que corresponde a dois terços da energia da planta (MARQUES, 2009). No Brasil a cana-de-açúcar é a cultura que mais produz

resíduos, de acordo com o 4º levantamento da safra de cana-de-açúcar realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2014) disponibilizados em abril deste ano, se prevê que mais de 671 milhões de toneladas de cana-de-açúcar serão processadas na safra 2014/15 gerando uma quantidade próxima a 188 milhões de toneladas de resíduo sólido. Sendo assim, a utilização adequada desses resíduos minimiza tanto os problemas ambientais quanto os energéticos, pois a maior parte desses resíduos é constituída por açúcares e compostos fenólicos (CARA et al., 2007; SÖDESTRÖM, 2004; SENDELIUS, 2005), os quais podem ser convertidos e processados para obter produtos de alto valor agregado.

O tecido vegetal da palha de cana apresenta os mesmos componentes químicos que o bagaço e a madeira, o que diferencia cada biomassa são as propriedades físico-mecânicas, geométricas, térmicas e energéticas de cada uma (OLIVARES *et al.*, 2008). A palha da cana-de-açúcar que consiste em toda a parte aérea da planta menos os colmos industrializáveis, apresenta grande potencial para geração de calor, eletricidade e produção de etanol celulósico, é abundante e subaproveitada. Os açúcares presentes nessa biomassa encontram-se na forma de polímeros (celulose e hemicelulose) e são recobertos por uma macromolécula (lignina), formando a microfibrila celulósica (SANTOS et al., 2012). A complexa estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica é, em geral, resistente à bioconversão. Sua recalitrância tem dificultado o fornecimento dos carboidratos necessários para obtenção de combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado (SANNIGRAHI et al., 2010). É então necessária a realização de uma etapa prévia denominada pré-tratamento, que tem como objetivo alterar ou remover a lignina e a hemicelulose, aumentar a área superficial e diminuir o grau de polimerização e cristalinidade da celulose, gerando elevados rendimentos em açúcares (CANILHA et al., 2010; ZHANG e LYND, 2004; WOOLEY et al., 1999).

Muitos métodos de pré-tratamento vêm se mostrando capazes de promover a liberação dos açúcares, estes podem ser divididos nas seguintes categorias: físicos (trituração e moagem, pré-tratamento a vapor/auto hidrólise, hidrotermólise e oxidação úmida), químicos (álcalis, ácidos, oxidantes e solventes orgânicos) e biológicos, elétricos ou a combinação destes (CARDOSO et al., 2012). Dentre estes métodos, os pré-tratamentos químicos e combinados têm recebido uma maior atenção, atualmente, já que removem a lignina sem degradar a cadeia celulósica. Como a lignina está quimicamente ligada às hemiceluloses, uma degradação parcial das hemiceluloses também ocorre no processo de pré-tratamento químico.

O presente trabalho teve com objetivo a valorização da biomassa palha de cana-de-açúcar desenvolvendo um estudo com otimização da etapa de pré-tratamento empregando um ácido diluído, ácido sulfúrico, avaliando-se os seguintes parâmetros operacionais: temperatura, tempo de reação, carga de sólidos (m/m) e concentração de ácido (em relação à massa de bagaço), com vistas a obter um hidrolisado rico em xilose.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A biomassa, palha de cana-de-açúcar, utilizada neste trabalho foi cedida pela usina Petribu, localizada no município de Carpina- PE. Antes de ser utilizada, foram realizados processos de lavagem e moagem, bem como a sua caracterização. A lavagem foi feita com porções de água à temperatura ambiente (cerca de 25°C) e, em seguida, porções de água quente (60°C). Posteriormente foi procedida a secagem em estufa à temperatura de 105°C por 24h e foi em seguida submetida a um pré-tratamento físico de moagem, para redução do tamanho de suas partículas, visando obter um material mais homogêneo e de adequada composição físico-química para posterior conversão (OLIVARES *et al.*, 2008). Por fim, a palha de cana-de-açúcar foi caracterizada quimicamente através da metodologia descrita e validada por Gouveia *et al.*(2009).

2.1 Pré-tratamento Ácido Diluído da Palha de Cana-de-Açúcar

A etapa de pré-tratamento foi desenvolvida em uma autoclave de marca REGMED (Figura 1), modelo AU/E-20 munida de válvula de escape e manômetro, onde foi introduzida palha lavada (200g base seca) e a solução de ácido correspondente ao experimento. Após o carregamento, o motor de rotação da autoclave foi ligado para iniciar a mistura por 1 minuto, e em seguida o sistema de aquecimento para o alcance da temperatura desejada para o ensaio experimental. Uma vez atingida, a autoclave foi operada por um tempo, previamente fixado para o experimento. Passado esse tempo o motor de rotação da autoclave e o sistema de aquecimento foram desligados e o vapor formado no interior da autoclave liberado, através da abertura da válvula.



Figura 1- Reator autoclave rotatório REGMED AU/E-20.

Após o término da reação, a fração líquida (hidrolisado hemicelulósico) obtida foi recolhida num recipiente. O volume obtido foi medido e foi armazenada uma alíquota dessa fração em refrigerador a 4°C para posterior análise da xilose por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

2.1.1 Planejamento Experimental

Para a etapa de pré-tratamento foi realizado um planejamento do tipo DCCR (delineamento central composto rotacional) para o estudo das seguintes variáveis: carga de sólidos (m/v), concentração de ácido (m/m), tempo (min) e temperatura (°C) avaliando como resposta a massa de xilose obtida. A Tabela 1 mostra os níveis de cada fator a ser estudado.

Tabela 1- Fatores e seus níveis correspondentes para o DCCR.

Fator	Níveis				
	-2	-1	0	1	2
X₁- Carga de sólidos (%)	10	15	20	25	30
X₂- Concentração de ácido (%)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
X₃- Tempo (min)	5	10	15	20	25
X₄- Temperatura (°C)	105	120	135	150	165

Foram realizados no total 27 experimentos, pois no nosso caso temos: $k=4$ fatores, 2^k (16) pontos fatoriais + $2*k$ (8) pontos axiais + n (3) repetições no ponto central.

2.1.2 Quantificação de Xilose

Como resposta ao planejamento, a quantidade de xilose obtida nos hidrolisados foram quantificados pela técnica analítica instrumental de cromatografia líquida de alta eficiência.

Os açúcares foram quantificados utilizando um cromatógrafo de marca Shimadzu com detector de índice de refração e a coluna utilizada foi a Aminex Biorad HPX-87H. A fase móvel utilizada foi uma solução de H₂SO₄ 5mM, com uma vazão de 0,6 mL/min e temperatura do forno de 50°C. Os cromatogramas das amostras foram comparados com os padrões da xilose, sendo a quantificação feita por curvas de calibração.

2.1.3 Estudo e Otimização do Pré-tratamento

Os resultados da remoção de xilose para cada experimento foram obtidos e rodados no *software* Statistica 8.0 para estudo e identificação da melhor condição para esse processo, dentro das faixas estudadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Química da Palha de Cana-de-Açúcar

O resultado da caracterização química da palha de cana-de-açúcar *in natura* está apresentado na Tabela 2, evidenciando sua composição macro estrutural.

Tabela 2- Resultado da caracterização da palha de cana-de-açúcar *in natura*.

Componente	Palha <i>in natura</i>
Celulose	38,14%

Hemicelulose	32,10%
Lignina	24,62%
Cinzas	5,05%
Total	99,91%

3.2 Quantificação da Xilose Presente nos Hidrolisados

A Tabela 3 apresenta os valores da massa de xilose obtida em cada experimento realizado. Tais valores foram obtidos por CLAE. A partir desta tabela pode-se perceber que o experimento em que foi conseguido a maior remoção de xilose foi o experimento 17 (10% de carga de sólidos, 1,5% de concentração de ácido, 15 min e 135°C), resultando uma massa de 15,57g de xilose removida.

Tabela 3- Massa de xilose obtida em cada experimento.

<i>Experimento</i>	<i>Massa de Xilose (g)</i>	<i>Experimento</i>	<i>Massa de Xilose (g)</i>	<i>Experimento</i>	<i>Massa de Xilose (g)</i>
1	7,45	10	7,02	19	8,99
2	7,02	11	7,63	20	6,62
3	5,14	12	8,45	21	5,29
4	6,93	13	7,55	22	7,48
5	9,96	14	9,10	23	4,73
6	9,03	15	9,20	24	5,82
7	9,39	16	7,04	25	4,22
8	7,07	17	15,57	26	4,74
9	8,30	18	4,96	27	5,00

3.3 Superfícies de Resposta

A partir destes resultados foram gerados no software STATISTICA 8.0 superfícies de resposta em termos do planejamento, analisando-se os quatro fatores estudados para fins de compreensão da tendência da remoção de xilose Figura 2. Para isso foi levada em conta que as xilanas presentes na biomassa consistem de duas frações: aquelas que são consideradas fácil de hidrolisar e outras consideradas difícil de hidrolisar (LAVARACK *et al.*, 2000).

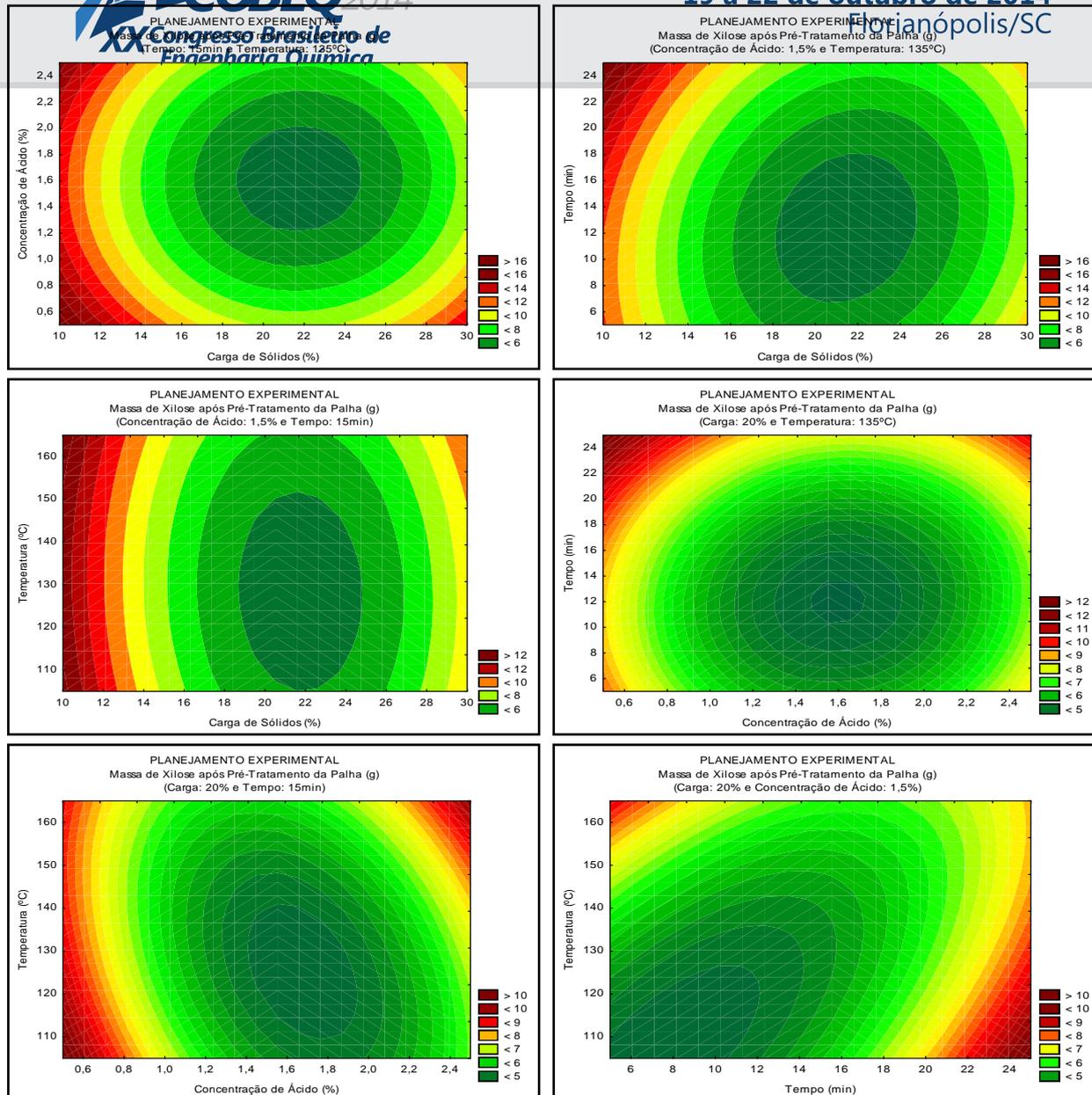


Figura 2- Superfícies de resposta do efeito dos parâmetros operacionais (dois a dois) sobre a quantidade de xilose obtida após o pré- tratamento.

Analisando tais superfícies ficou evidenciado que o uso de baixas cargas de sólidos e baixas concentrações de ácido, independentemente da temperatura e do tempo, já é suficiente para a formação de razoável quantidade de xilose. Nesse caso, as xilanas facilmente hidrolisáveis já são atacadas. Quando essa carga foi aumentada até em torno de 19-25%, mantendo fixa a concentração de ácido, essa quantidade diminuiu. Possivelmente, isto se deveu ao aumento da carga de sólidos que fez crescer as resistências aos efeitos difusionais mássicos do ácido na biomassa. Após 25% de carga a quantidade de xilose voltou a aumentar, pois nesse caso por ter ocorrido uma maior disponibilidade de hemicelulose, obteve-se consequentemente mais xilanas, de forma a novamente favorecer a formação de xilose. Foi visto que o aumento do tempo e da temperatura ao mesmo tempo diminuiu a formação de xilose, pois nesse instante, produtos de degradação foram se formando devido à disponibilização de maior tempo de reação e utilização de temperaturas mais altas no sistema.

4. CONCLUSÕES

Para obter xilose, foi evidenciado que carga 10%, tempo 15 min, concentração 0,5% e temperatura 105°C favoreceram sua produção. Foram vistas condições em que pouca xilose era formada por não se ter ainda condições necessárias à hidrólise das xilanas dificilmente hidrolisáveis. O efeito de resistência à difusão mássica do ácido na biomassa com o aumento da carga, ocorreu até certo valor, tendo sido reduzido quando a disponibilidade de hemicelulose ficou suficiente para sobrepor tal dificuldade. O efeito tempo-temperatura desfavoreceu a produção de xilose devido à degradação da mesma.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANILHA, L.; MILAGRES, A. M. F.; SILVA, S. S.; SILVA, J. B. A.; FELIPE, M. G. A.; ROCHA, G. J. M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. **Revista Analytica**, 44, 48-54, 2010.

CARA, C.; MOYA, M.; BALLESTEROS, I.; NEGRO, M. J.; GONZÁLEZ, A.; RUIZ, E. Influence of solid loading on enzymatic hydrolysis of steam exploded or liquid hot water pretreated olive tree biomass. **Process Biochemistry**, 42, 1003-1009, 2007.

CARDOSO, W. S.; SANTOS, F. A.; MOTA, C. M.; TARDIN, F. D.; RESENDE, S. T.; QUEIROZ, J. H. Pré-tratamentos de biomassa para produção de etanol de segunda geração. **Revista Analytica**, 56, 64-76, 2012.

CGEE- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Química verde no Brasil: 2010-2030. Brasília- DF, 2010.

CHUM, H.L.; OVEREND, R. P. Biomass and renewable fuels. **Fuel Bioprocess Technology**, 17, 187-195, 2001.

CONAB. Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, quarto levantamento, abril/2014. Brasília, 2014. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_04_15_15_44_37_boletim_cana_p_ortugues_-_1o_lev_-_14.pdf. Acesso em: 28 abr. 2014.

FAAIJ, A. P. C. Bio-energy in Europe: changing technology choices. **Energy Policy**, 34, 322-342, 2006.

GOUVEIA, E.R.; NASCIMENTO, R.T.; SOUTO-MAIOR, A.M. ROCHA, G.J.M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, 32, 1500-1503, 2009.

LAVARACK, B. P.; GRIFFIN, G. J.; RODMAN, D. Measured kinetics of the acid-catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to produce xylose. **Catalysis Today**, 63, 257-265, 2000.

MARQUES, F. O alvo é o bagaço. Pesquisa FAPESP, 16-20, setembro/2009.

OLIVARES, E. G.; CORTEZ, L. A. B.; ROCA, G. A. A.; BROSSARD, L. E. Resumos do 7º congresso internacional sobre geração distribuída e energia no meio rural-semiárido, energia e desenvolvimento sustentável- AGRENER, Anais, Brasil, 2008.

SANNIGRAHI, P.; MILLER, S.; RAGAUSKAS, A. J. Effects of organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis on cellulose structure and crystallinity in Loblolly pine. **Carbohydrate Research**, 345, 965-970, 2010.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de; 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**, 35, 1004-1010, 2012.

SENDELIUS, J. **Steam Pretreatment Optimisation for Sugarcane Bagasse in Bioethanol Production**. Master of Science Thesis. . Lund, Sweden, Department of Chemical Engineering. Lund university, 2005.

SÖDESTRÖM, J. **Optimization of two-step steam pretreatment of softwood for bioethanol production**. PhD Thesis. Lund, Sweden, Department of Chemical Engineering. Lund university, 2004.

WOOLEY, R.; RUTH, M.; GLASSER, D.; SHEEHAN, J. Process Design and Costing of Bioethanol Technology: A Tool for Determining the Status and Direction of Research and Development. **Biotechnology Progress**, 15, 794-803, 1999.

ZHANG, Y. H. P.; LYND, L. R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed systems. **Biotechnology and Bioengineering**, 88, 797-824, 2004.