

Estudo do Pré-tratamento e da Hidrólise do Bagaço de Cana Utilizando a Vermiculita Ativada com Ácido como Catalisador

B. R. P. NUNES¹, L. de S. CONRADO² e C. R. da S. MORAIS³

¹Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

²Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química

³Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

E-mail para contato: brunimeq@gmail.com

RESUMO – Visando a obtenção de glicose estudaram-se os pré-tratamentos hidrotérmico e químico ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$) e a hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar utilizando como catalisador a argila vermiculita tratada com ácido. Amostras do bagaço, antes e após os tratamentos, foram caracterizadas quanto ao teor de fibras. Verificou-se que o pré-tratamento químico apresentou resultados mais satisfatórios o qual proporcionou uma diminuição de 40 % no teor de lignina e de 43 % no teor de hemicelulose, com relação ao bagaço *in natura*. Testes catalíticos em solução aquosa foram conduzidos a 200 °C, visando avaliar a utilização da vermiculita tratada como catalisador da hidrólise do bagaço de cana. O produto reacional foi filtrado e o sobrenadante foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência. Alcançaram-se rendimentos de 13,51 % em glicose e de 65,48 % em xilose.

1. INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas e a elevação nos custos do petróleo em conjunto com as estratégias para produção de energia têm motivado a busca pelo desenvolvimento de combustíveis alternativos, preferencialmente de fontes renováveis (Buckeridge *et al.*, 2011). A celulose é um dos mais abundantes recursos renováveis em todo o mundo. Devido às vantagens de absorção de carbono na fotossíntese este material pode desempenhar um papel importante como recurso alternativo na produção de bioprodutos e na substituição de combustíveis fósseis (Chen *et al.*, 2011).

A produção de bioprodutos, destacando-se o bioetanol, pode ser realizada através da utilização de diversas matérias-primas lignocelulósicas, como por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço de cana apresenta como vantagens a produção em grande quantidade, o fato de se apresentar processado das moendas e de se encontrar pronto para uso no local (Aguiar, 2010).

Para que o material lignocelulósico seja utilizado como matéria-prima fermentescível, faz-se necessária a aplicação de um pré-tratamento, visando à eliminação, ou diminuição, da lignina e da hemicelulose, bem como a desestruturação da fase cristalina da celulose e o aumento da porosidade do material, de maneira a torná-lo susceptível a hidrólise. Os processos empregados podem ser físicos, químicos, biológicos ou combinados (Dias, 2011).

A hidrólise da celulose presente na biomassa é o principal processo para sua utilização na produção de bioetanol. Este processo pode ser realizado por meio da hidrólise com ácidos minerais, enzimas, ou água comprimida a alta pressão. Recentemente, a utilização de catalisadores sólidos para a conversão de celulose, tais como, óxidos metálicos de metais de transição, heteropoliácidos, zeólitas, argilas e outros, tem sido investigada. Os catalisadores sólidos apresentam como vantagens a possibilidade de separação do catalisador do produto, a capacidade de ser reutilizado, o baixo nível de desgaste dos equipamentos industriais, a menor geração de efluentes (Silva *et al.*, 2012) além de apresentar elementos considerados importantes para a modificação da sua superfície como a elevada área superficial, presença de grande quantidade de grupos hidroxila e a alta estabilidade (Ogaki *et al.*, 2011). Com isso, realizou-se o estudo da aplicação da argila vermiculita tratada com ácido como catalisador do processo de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Ativação Ácida da Argila

A ativação ácida foi realizada partindo-se de uma amostra de argila vermiculita, na granulometria 115 Mesh, Figura 1(a), cedida por pesquisadores do Laboratório de Armazenagem do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, sendo sua composição química em maior parte SiO_2 (40,31 %), Al_2O_3 (14,16 %) e MgO (23,48 %), com diâmetro médio das partículas de 22,75 μm e capacidade de troca catiônica (CTC) de 115,0 meq/100g (Silva, 2012).

A metodologia utilizada baseou-se nos procedimentos utilizados por Alves (2009), na ativação ácida da vermiculita. Adicionou-se 10 mL de solução de ácido por grama da argila, mantida sob agitação a 95 °C durante 4,0 h, conforme o exposto na Figura 2. Os ácidos utilizados foram o sulfúrico (H_2SO_4) a 3 mol/L e o fosfórico (H_3PO_4) a 4 mol/L. Em seguida a mistura foi decantada e o sólido obtido foi filtrado à vácuo, lavado exaustivamente com água destilada até pH neutro e seco em estufa por 24 h a 105 °C, Figura 1(b).

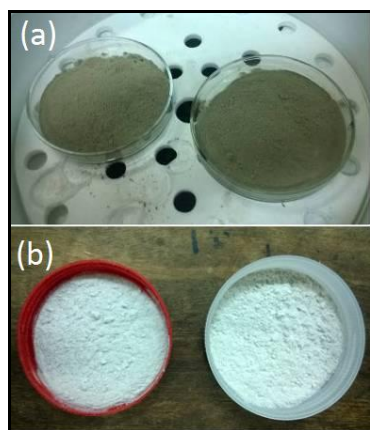


Figura 1 – Argila vermiculita *in natura* (a) e tratada com ácido (b).



Figura 2 – Tratamento ácido da argila vermiculita.

2.2. Caracterização do Bagaço de Cana de Açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foi submetido à moagem em um moinho de facas, do modelo MA048 da Marconi, para redução de tamanho resultando uma granulometria de 30 Mesh. As determinações dos teores de umidade, cinzas, extrativos, holocelulose, celulose e lignina do bagaço de cana antes e após os pré-tratamentos foram realizadas de acordo com os procedimentos para análise lignocelulósica utilizados por Moraes *et al.* (2010).

2.3. Pré-Tratamento do bagaço de Cana de Açúcar

O estudo dos pré-tratamentos, hidrotérmico e químico, do bagaço de cana foi realizado em um forno MAITEC com um reator de aço inox de alta pressão, com capacidade de 750 mL, com sistema de controle de temperatura interna e externa, mostrado na Figura 3.

Para o tratamento hidrotérmico utilizou-se uma razão de massa de bagaço/volume de água destilada de 1/10. O tempo de reação foi de 20 min a uma temperatura de 160 °C. Para o tratamento químico utilizou-se o bagaço *in natura* sem umidade e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 4 % na razão de massa/volume de 1/10. O tempo de reação foi de 60 min e a temperatura de 120 °C. O material obtido foi lavado até pH neutro, seco em estufa à 105 °C, pesado e transferido para o reator onde se adicionou uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 3 % na razão de massa/volume de 1/10. O tempo de reação foi de 60 min e a temperatura de 120 °C. O material resultante foi lavado até pH neutro e seco em estufa até massa constante.



Figura 3 – Reator utilizado no pré-tratamento do bagaço.



Figura 4 – Autoclaves utilizadas na realização dos testes catalíticos.

2.4. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em autoclaves de politetrafluoretileno revestidas por peças de aço inox, Figura 4, sendo as reações conduzidas em estufa a 200 °C, por períodos de tempo de 1, 2 e 3 horas. Para cada reação utilizou-se 0,25 g de bagaço de cana pré-tratado (BPT), 20 g de água destilada e 0,5 g de argila vermiculita ativada.

Foram realizados ensaios sem a presença do catalisador com o objetivo de visualizar a quantidade de açúcares obtida e em seguida, por meio de comparação, verificar se os resultados para a reação na presença da argila foram significativos.

As condições utilizadas durante a realização dos testes se encontram na Tabela 1. Os ensaios foram realizados utilizando amostras do bagaço pré-tratado (BPT) pelos dois métodos em estudo. As argilas tratadas com ácido, utilizadas como catalisador, foram nomeadas como argila (H_2SO_4), para argila tratada com ácido sulfúrico, e argila (H_3PO_4), para a argila tratada com ácido fosfórico.

Tabela 1 – Condições utilizadas durante a realização dos testes catalíticos

Ensaio	Biomassa	Catalisador	Tempo de Reação (h)	Massa de bagaço (g)	Massa de catalisador (g)	Volume de água (mL)
1	BPT	****	1	0,25	0,0	20,0
2	BPT	Argila (H_2SO_4)	1	0,25	0,5	20,0
3	BPT	Argila (H_3PO_4)	1	0,25	0,5	20,0
4	BPT	Argila (H_2SO_4)	2	0,25	0,5	20,0
5	BPT	Argila (H_3PO_4)	2	0,25	0,5	20,0
6	BPT	Argila (H_2SO_4)	3	0,25	0,5	20,0
7	BPT	Argila (H_3PO_4)	3	0,25	0,5	20,0

O produto obtido ao término dos testes catalíticos foi filtrado e o sobrenadante foi analisado quanto ao teor de açúcares (glicose, xilose, arabinose) e inibidores (ácido acético, furfural e HMF) (mg/L) por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A coluna analítica de aço inox utilizada foi a Hi-Plex H (300 x 7,7 mm) com vazão da fase móvel, solução de ácido sulfúrico a 0,005 M, de 0,6 mL/min; o detector utilizado foi o de índice de refração. Foram calculados os rendimentos em glicose e xilose, conforme as equações 1 e 2 (Li *et al.*, 2013).

$$r_{glicose} (\%) = \frac{0,9 \cdot V \cdot C}{W} \quad (1) \quad r_{xilose} (\%) = \frac{0,88 \cdot V \cdot C}{W} \quad (2)$$

Onde V = volume no meio reacional, C = concentração de glicose ou xilose após a hidrólise e W = massa de celulose ou hemicelulose presentes no material antes da hidrólise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do Bagaço de Cana-de-Açúcar

O bagaço de cana utilizado neste estudo foi caracterizado antes e após a aplicação da etapa de pré-tratamento. Os dados relativos à quantidade de extrativos, cinzas, celulose, hemicelulose e lignina insolúvel presentes nas amostras se encontram na Tabela 2. O bagaço de cana *in natura* apresentou um teor de umidade de $7,68 \pm 0,16$ % enquanto que o bagaço pré-tratado pelo método químico (BPTQ) $3,52 \pm 0,14$ % e pelo método hidrotérmico (BPTH) $6,56 \pm 0,18$ %.

Tabela 2 – Composição das amostras em valores percentuais (%)

Bagaço	Cinzas	Extrativos	Celulose	Hemicelulose	Lignina
<i>In natura</i>	$0,89 \pm 0,12$	$6,09 \pm 0,17$	$36,43 \pm 0,69$	$34,04 \pm 1,10$	$14,92 \pm 0,48$
BPTQ	$0,17 \pm 0,01$	$3,82 \pm 0,30$	$65,93 \pm 0,69$	$19,15 \pm 1,38$	$8,95 \pm 0,38$
BPTH	$0,70 \pm 0,15$	$1,84 \pm 0,09$	$39,99 \pm 0,20$	$38,45 \pm 0,88$	$17,33 \pm 0,80$
Rabelo (2010)	$3,30 \pm 0,10$	$2,3 \pm 0,10$	$34,9 \pm 0,9$	$22,7 \pm 0,3$	$29,3 \pm 1,60$
Nascimento (2011)	$4,90 \pm 1,10$	$5,10 \pm 0,40$	$38,80 \pm 1,40$	$29,40 \pm 1,70$	$21,70 \pm 0,30$
Petrobon (2008)	****	****	54,55	26,75	10,44
Morais e Broetto (2012)	****	****	47,79	35,76	13,22

De acordo com os resultados dispostos na Tabela 2 verificou-se que o bagaço de cana *in natura* apresentou uma composição condizente com as encontradas por outros autores, sendo observadas algumas variações que podem ocorrer devido a fatores como a variedade da espécie, o clima, o método e a época do plantio e da colheita bem como, os diferentes métodos usados para a determinação.

Analisando os dados referentes ao bagaço pré-tratado pode-se observar que o método químico proporcionou uma redução de 40 % no teor de lignina e de 43 % no teor de hemicelulose. Para diferentes variedades do bagaço de cana, Philippini (2012) realizou a etapa de pré-tratamento utilizando a concentração do ácido a 2 %, com temperatura de 150 °C e tempo de residência de 30 min, e em seguida hidróxido de sódio a 1 %, com temperatura de 100 °C e mesmo tempo e obteve uma redução média de 80 e 57 % nos teores de hemicelulose e lignina, respectivamente. Em estudos utilizando ácido sulfúrico com concentrações de 0,5 % a 10 %, temperatura de 121 °C e tempos de reação de 15 a 180 min, seguido do tratamento com hidróxido de sódio nas concentrações de 1 % e 4 %, temperaturas de 100 e 120 °C e tempos de 30 e 60 min, Rueda (2010) alcançou uma remoção de quase 100 % das frações de hemicelulose e lignina. Com isso, constata-se que a utilização do ácido sulfúrico e do hidróxido de sódio auxilia na remoção da hemicelulose e tem papel importante na deslignificação do bagaço de cana.

A utilização do pré-tratamento hidrotérmico manteve praticamente constante a composição do bagaço, sendo observada uma redução apenas no teor de extrativos. Oliveira (2012) obteve mais de 90 % de remoção da hemicelulose, no estudo do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana, que apresenta composição semelhante a do bagaço, nas temperaturas de 180 a 195 °C, por períodos de 10 e 15 min. O autor observou que condições mais severas produziram uma maior degradação da hemicelulose, sendo esta iniciada, preferencialmente, a partir dos 180 °C. A pequena alteração na composição do bagaço de cana em estudo pode ser explicada pelo fato da temperatura utilizada no pré-tratamento hidrotérmico ter sido de 160 °C, com isso não permitindo um maior efeito desta variável na ruptura dos grupos acetil presentes na hemicelulose e, por conseguinte a autohidrólise das ligações glicosídicas dos carboidratos (Oliveira, 2012).

3.2. Testes Catalíticos

Após a etapa de Pré-tratamento o bagaço foi submetido a reações na presença do catalisador por períodos de 1, 2 e 3 h na temperatura de 200° C. Em estudos anteriores as reações foram conduzidas nas temperaturas de 160, 180 e 200 °C e foi possível observar que a temperatura influencia, até certo ponto, de forma diretamente proporcional na reação de hidrólise, por isso, trabalhou-se com a temperatura mais elevada. Os valores médios de rendimento em glicose e xilose obtidos após os testes se encontram na Figura 5.

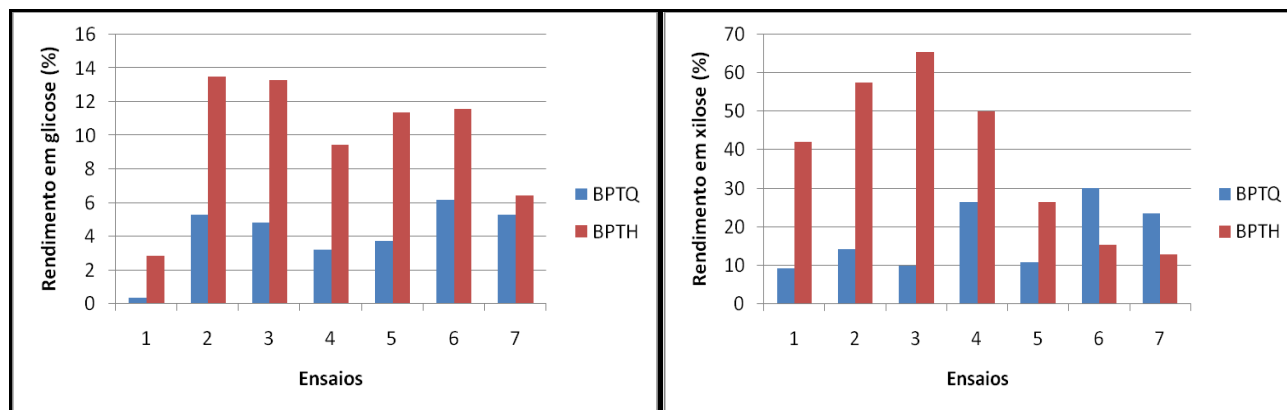


Figura 5 – Rendimentos médios em glicose (a) e xilose (b), obtidos durante os testes catalíticos.

Observando os resultados obtidos após os testes catalíticos nota-se que a utilização das argilas ativadas, comparando com as reações sem a sua presença, proporcionou um aumento nos rendimentos em glicose e xilose, tanto para o BPTQ quanto para o BPTH. Verifica-se que para o BPTH com o aumento do tempo ocorreu uma diminuição nos rendimentos, sendo mais acentuada para o rendimento em xilose, onde os rendimentos caíram de 65 para 15 %, utilizando a argila (H_3PO_4) e de 57 para 12 % utilizando a argila (H_2SO_4). Essa redução pode ter ocorrido por conta do maior intervalo de tempo que este monossacarídeo ficou exposto à temperatura de 200 °C causando assim a sua degradação. Este fato pode ser justificado com a análise do teor de inibidores obtidos no produto reacional, do BPTH, para o tempo de 3 horas, que foi em média de 2,5 g/l, enquanto que para uma hora o máximo foi de 1 g/l. Analisando os rendimentos em glicose obtidos para o BPTQ, nota-se que os resultados encontram-se na faixa de 3 a 6% sendo o maior obtido no tempo de 3 h. Na produção de xilose o rendimento sofreu um maior aumento para tempos de exposição maiores, chegando a 30 % em 3 h de reação, utilizando-se a argila (H_2SO_4).

Os rendimentos obtidos utilizando a argila vermiculita ativada como catalisador da hidrólise do bagaço de cana pré-tratado se encontram de acordo com os resultados obtidos por Tong *et al.* (2012) que utilizaram a argila montmorilonita ativada com ácido fosfórico na hidrólise da celulose microcristalina, a 200 °C por 4 h, e obtiveram um rendimento máximo em açúcares de 16,9 %. Fang *et al.* (2011) realizaram o estudo da hidrólise da celulose, a 150 °C por 24h, catalisada por hidrotalcita ativada e obtiveram rendimento em glicose, na faixa de 13 a 19 % e conseguiram um aumento para 30,8 % de rendimento quando a massa de catalisador utilizada foi de 2,0 g para 0,45 g de celulose microcristalina.

4. CONCLUSÕES

Avaliando os resultados obtidos verificou-se que a aplicação do pré-tratamento químico proporcionou a diminuição dos teores de hemicelulose e lignina, em 40 e 43 %, respectivamente, além de manter sem alterações a fração celulose, presentes no *bagaço in natura*. A utilização do pré-tratamento hidrotérmico manteve a composição do bagaço, entretanto, será testado em condições mais severas de temperatura visando uma maior degradação da hemicelulose presente no bagaço.

A utilização da argila vermiculita tratada com ácido como catalisador na hidrólise do bagaço de cana provocou um aumento no rendimento em glicose e xilose, comparando-se com a reação sem a sua presença. Os valores máximos obtidos foram 13,51 e 65,48 %, em xilose e glicose, respectivamente, para a hidrólise do bagaço pré-tratado pelo método hidrotérmico e 6,18 e 30,07 % em xilose e glicose, respectivamente, para o bagaço pré-tratado pelo método químico.

5. REFERÊNCIAS

AGUIAR, C. M. de; Hidrólise Enzimática de Resíduos Lignocelulósicos Utilizando Celulases Produzidas pelo Fungo *Aspergillus Níger*. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR, 2010.

ALVES, A. P. de M.; Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - PB, 2009.

BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, W. D. dos; SOUZA, A. P. de; As Rotas para o Etanol Celulósico no Brasil. *Bioetanol de Cana-de-açúcar P&D para Produtividade e Sustentabilidade*, p. 365-380, Editora Blucher, São Paulo, 2010.

CHEN, Y.; LI, G.; YANG, F.; ZHANG, S. M.; Mn/ZSM-5 participation in the degradation of cellulose under phosphoric acid media. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, p. 863-869, 2011.

DIAS, M. O. de S.; Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2011.

FANG, Z.; ZHANG, F.; ZENG, H. Y.; GUO; Production of glucose by hydrolysis of cellulose at 423 K in the presence of activated hydrotalcite nanoparticles. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8017–8021, 2011.

LI, S.; GU, Z.; BJORNSEN, B. E.; MUTHUKUMARAPPAN, A.; Biochar based solid acid catalyst hydrolyze biomass. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, p. 1174–1181, 2013.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M.; Procedimentos para Análise Lignocelulósica, *Embrapa – Documentos – 236*, Embrapa algodão, Campina Grande – PB, 2010.

MORAIS, A. P. da S.; BROETTO, F.; Pré-Hidrólise Ácida de Bagaço de Cana-de-Açúcar e sua Caracterização Físico-Química. *Revista Energia na Agricultura*, v.27, p. 1-12, 2012.

NASCIMENTO, V. M.; Pré-tratamento Alcalino (NaOH) do Bagaço de Cana-de-açúcar para a Produção de Etanol e Obtenção de Xilooligômeros. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2011.

OGAKI, Y.; SHINOZUKA, Y.; TAKAYOSHI, H.; NOBUYUKI, I.; SHOGO, S.; Hemicellulose decomposition and saccharides production from various plant biomass by sulfonated allophane catalyst. *Catalysis Today*, v. 164, p. 415–418, 2011.

OLIVEIRA, L. R. M.; Estudo de Alternativas de Pré-tratamento e Hidrólise do Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar para Obtenção de Etanol a partir de Celulose. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2012.

PHILIPPINI, R. R.; Variedades Híbridas de Bagaço de Cana-de-açúcar: Caracterização Química e Hidrólise Enzimática em Condições de Pré-tratamento Diferenciadas. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2012.

PIETROBON, V. C.; Hidrólise do Bagaço de Cana-de-açúcar Pré-tratado com Ácido e Álcali Utilizando Enzimas Microbianas Comerciais. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Piracicaba – SP, 2008.

RABELO, S. C.; Avaliação e Otimização de Pré-tratamentos e Hidrólise Enzimática do Bagaço de Cana-de-açúcar para a Produção de Etanol de Segunda Geração. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2010.

RUEDA, S. M. G.; Pré-tratamento e Hidrólise Enzimática do Bagaço de Cana-de-açúcar. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2010.

SILVA, A. L. Obtenção de Organovermiculita Visando sua Aplicação na Adsorção de Contaminantes Orgânicos. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 2012.

SILVA, A. S.; Silva, F. L. H da; Carvalho, M. W. N. C.; Pereira, K. R. de O. Hidrólise de Celulose por Catalisadores Mesoestruturados NiO-MCM-41 E MoO₃-MCM-41, *Química Nova*, Vol. 35, nº4, p. 683-688, 2012.

TONG, D. S.; XIA, X.; LUO, X. P.; WU, L. M.; LIN, C. X.; YU, W. H.; ZHOU, C. H.; ZHONG, Z. K.; Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts. *Applied Clay Science*, v. 74, p. 147-153, 2012.