

PRÉ-TRATAMENTO DE BAGAÇO E DE PALHA DE CANA DE AÇÚCAR VISANDO A DESLIGNIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL

R. C. VIEIRA¹, D. P. C. ANTUNES¹, M. C. S. SILVA¹, R. M. R. G. ALMEIDA¹, V. G. BISPO¹

¹ Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química
E-mail para contato: rosana.lcorreia@hotmail.com

RESUMO – O Brasil gera aproximadamente 350 milhões de toneladas de resíduos lignocelulósicos por ano, entre estes estão o bagaço e a palha de cana-de-açúcar. Atualmente a queima do bagaço de cana de açúcar nas caldeiras das indústrias é um processo bem sucedido que torna as usinas autosuficientes em geração de energia, porém tais resíduos podem ser utilizados na produção de etanol. O objetivo deste trabalho foi investigar a produção de etanol 2G a partir do bagaço e palha de cana de açúcar, estudando a eficiência de diferentes tipos de pré-tratamentos: com ácido sulfúrico (H_2SO_4), com hidróxido de sódio ($NaOH$), orgânico e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio básico. Portanto, a partir dos resultados obtidos que entre os pré-tratamentos do bagaço da cana-de-açúcar tanto o realizado com peróxido de hidrogênio, como o realizado com ácido sulfúrico tiveram um rendimento razoável de 60%, enquanto que o pré-tratamento orgânico da palha da cana-de-açúcar foi o mais promissor, com rendimento de 85%.

1. INTRODUÇÃO

O bagaço é um subproduto, remanescente da moagem dos colmos da cana-de-açúcar. É obtido na saída do último moinho das usinas e destilarias, e constitui um conjunto de partículas de diferentes tamanhos, que oscilam entre 1 e 25 mm, apresentando um tamanho médio de 20 mm, o qual depende fundamentalmente do número de moagens realizadas e do tamanho dos equipamentos. A morfologia do bagaço se encontra relacionada com a estrutura da cana, onde se encontram fibras exteriores do colmo ou da casca, feixes fibrovasculares e outras formas fibrosas que dão resistência ao colmo vegetal. (MACHADO, 2009)

A celulose é a matéria prima mais abundante e está presente na estrutura básica das células de todas as plantas. Ela é um polímero linear e pertence à função química dos hidratos, mais corretamente a dos glicídios. As moléculas de celulose tendem a formar pontes de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre as unidades de glicose de moléculas adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável por certa rigidez das cadeias unitárias, e o segundo pela formação da fibra vegetal (NASCIMENTO, 2007).

A estrutura da celulose é formada por duas fases, uma cristalina (ordenada) e uma amorfa (desordenada). Essas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor. Na região cristalina a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação. Na região amorfa a fibra tem maior flexibilidade (GARZÓN FUENTES *et al.*, 2009).

Depois da celulose, a lignina é a substância orgânica polimérica mais abundante nas plantas. Ela está presente principalmente na lamela média e na parede secundária. A lignina é a substância que confere rigidez à parede das células (KIIPPER, 2009).

A distribuição da lignina nas células e nas plantas não é uniforme, assim como sua constituição em cada espécie não é a mesma. Devido ao fato de a lignina apresentar muitas variações (dependentes da espécie da planta, da parte da planta em que se encontra da época do ano em que é sintetizada, do solo, do clima e outros) e a grande dificuldade de se isolar a macromolécula sem que esta sofra alterações em sua estrutura original (degradação, condensação) não é possível formular sua estrutura química (GARZÓN FUENTES *et al.*, 2009).

Geralmente, é um polímero natural formado basicamente por unidades fenilproprano, ligadas entre si em diversas posições. A biossíntese da lignina ocorre através da polimerização radical dos seus precursores: álcoois sinapílico, coniferílico o paracumarílico (GARZÓN, 2009).

Entre os passos cruciais na produção de etanol estão a hidrólise enzimática e a fermentação da celulose para a produção de etanol. A presença de lignina torna o acesso à celulose difícil, afetando a eficiência da hidrólise. O objetivo do pré-tratamento é remover ou modificar a estrutura da lignina para facilitar o ataque enzimático, evitando a degradação da celulose.

Os pré-tratamentos químicos podem ser definidos como técnicas que envolvem agentes químicos tais como ácidos, bases, solventes orgânicos. Um tratamento químico tem como objetivo aumentar a superfície do substrato por inchaço das fibras e a modificação ou a remoção da hemicelulose e/ou da lignina para fazer a celulose mais acessível para hidrólise enzimática (Figura 1) (GÓMEZ, 2010).

Os pré-tratamentos ácidos consistem em tratar a biomassa com ácidos diluídos ou concentrados para conseguir a solubilização da hemicelulose, com o fim de obter uma celulose mais acessível. O pré-tratamento com ácido diluído consiste na imersão do material em uma solução de ácido de aproximadamente 4% (p/p) e em seguida aquecer até atingir temperaturas na faixa de 140 a 200 °C por períodos de tempos curtos (10 min -1 h). Diferentes reações ocorrem durante os pré-tratamentos ácidos; uma delas é a hidrólise das hemiceluloses, especialmente das xilanas e das glicanas, dando origem à produção de compostos tóxicos para a fermentação como o furfural e hidroximetilfurfural (GÓMEZ, 2010).

Uma vantagem do pré-tratamento ácido é a solubilização de hemicelulose, aumentando a acessibilidade da celulose para as enzimas. Entretanto, existe o risco de formação de produtos voláteis de degradação do carbono e estes, em muitos casos, diminuem a conversão a etanol. No entanto, produtos voláteis podem ser convertidos a metano. A condensação e a precipitação de componentes de lignina solubilizada é uma reação indesejada, uma vez que diminui a digestibilidade. Pré-tratamentos com ácido concentrado para a produção de etanol não são processos atrativos, devido ao grande risco de produção de componentes inibidores pela degradação de carboidratos (MACHADO, 2009).

Nos pré-tratamentos alcalinos geralmente utilizam soluções alcalinas diluídas em condições moderadas de operação, como por exemplo hidróxido de sódio (NaOH), em termos de temperaturas e pressões, em comparação aos sistemas ácidos. O principal efeito do pré-tratamento consiste na remoção da lignina da biomassa. O álcalino, geralmente soda ou cal, tende a causar um inchamento da biomassa, levando a uma diminuição na cristalinidade do grau de polimerização da celulose. Também provoca uma quebra das ligações lignina-carboidrato, além de perturbações na estrutura da lignina (GÓMEZ, 2010).

Em alguns casos, o pré-tratamento pode ser conduzido à temperatura ambiente, porém demanda tempos reacionais elevados, da ordem de horas, dias ou semanas. Ao contrário dos pré-tratamentos ácidos, uma limitação ocorre porque algumas bases podem ser convertidas em sais irrecuperáveis ou incorporadas como sais na biomassa através das reações do pré-tratamento (GÓMEZ, 2010).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Métodos Analíticos

As análises realizadas para a caracterização do bagaço e da palha da cana-de-açúcar foram: fibra, pectina, cinzas, umidade, lipídeo, teste de acidez;

2.2 Pré-tratamentos do Bagaço e Palha da Cana-de-açúcar:

Pré-Tratamento com H_2O_2 em meio básico: Pesou-se 1,00 g da amostra, posteriormente adicionou-se em 50 mL de água oxigenada 1% (v/v). O pH desta suspensão foi ajustado em 11,5 com solução aquosa de hidróxido de sódio e foi deixada em agitação durante 24 h. O material sólido foi posteriormente lavado com água destilada até pH neutro, seco até massa constante e mantido em dessecador.

Pré-tratamento com ácido sulfúrico: Foi pesado aproximadamente 1,00g da amostra que foram tratados com 10mL da solução contendo ácido sulfúrico 0,5%, por 15 minutos à 150 °C. Ao término de cada uma das reações o líquido reacional foi descartado e os resíduos restantes lavados com água destilada. As amostras foram secas em estufa a uma temperatura de 50°C, pesadas em uma balança analítica e armazenadas na geladeira em potes plásticos identificados;

Pré-tratamento com NaOH: Pesou-se 1g das amostras e foram tratadas com 10 mL de NaOH 1M, sendo submetidas à agitação de 150 rpm durante 7 min a 50 °C. A reação foi interrompida com a adição de 190 mL de água destilada. Em seguida, o material foi auto clavado por 15 minutos. Após a descompressão da autoclave, o conteúdo foi resfriado à temperatura ambiente, sendo a mistura reacional filtrada em papel filtro qualitativo. A polpa obtida foi colocada para secar em estufa a 60 °C.

Pré-tratamento orgânico: Foram pesados 2,0g da amostra e em seguida foram adicionados 100 mL de etanol (96°GL) e 100mL de acetona (99,5%). Posteriormente foi acrescentado 0,5g de sulfato de ferro III por peso da amostra seca (agente oxidante), e 160 mL de água para diluição do ácido sulfúrico concentrado. Acrescentou-se água para completar volume no recipiente até 400 mL. Os recipientes foram colocados em autoclave e a reação mantida em autoclave a 121°C e 1 atm durante 60 min.



Figura 2: Pré-tratamento da palha e bagaço da cana-de-açúcar.

2.3 Hidrólise da Celulose

A hidrólise foi realizada em frascos de erlenmeyer de 250 mL, contendo 48 mL de tampão acetato (pH = 5), 2 mL de preparação comercial da enzima Celluclast e 2,5 g de matéria-prima. Os frascos foram mantidos em mesa incubadora rotativa, tipo Shaker, à 50° C e 150 rpm, durante 72 horas. Posteriormente realizou-se a análise dos açúcares redutores para verificar a eficiência da hidrólise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a realização dos métodos analíticos para a caracterização das amostras obtiveram-se os dados encontrados da Tabela 1:

Tabela 1 - Características físico-químicas do bagaço e palha da cana-de-açúcar

Amostras	Bagaço da cana-de-açúcar	Comparação: Bagaço da cana-de-açúcar	Palha da cana-de-açúcar	Comparação: Palha da cana-de-açúcar
%Fibras	39,92	41*	67,06	60*
%Pectina	1,84	-	1,94	-
%Cinzas	3,88	3,6**	3,16	2,56**
%Umidade	49,79	50**	12,45	13,5**
%Lipídeos	0,60	-	1,17	-
%Acidez	2,98	-	1,98	-

*Fonte: CASTRO (2008); **Fonte: MENEZES (2012),

Os teores de fibra bruta encontrados foram os esperados, pois os resíduos utilizados são lignocelulósicos. Os teores de cinzas foram ótimos resultados, logo facilitou as etapas seguintes no projeto. O teor de umidade é relacionado os fatos das amostras encontrar-se em natura.

Após a realização da segunda fase do projeto, foram obtidos os devidos rendimentos, que se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 - Rendimento após pré-tratamento do bagaço e palha da cana-de-açúcar.

Pré-tratamento	Bagaço da cana-de-açúcar	Palha da cana-de-açúcar
H ₂ O ₂ em meio básico	±60%	±75%
Acido sulfúrico	±60%	±83%
Orgânico	±54%	±85%
Hidróxido de sódio	±48,33%	±56,33%

A terceira etapa do projeto foi a hidrolise e posteriormente a análise dos açúcares redutores, para a obtenção da quantidade de açúcar produzida pela enzima, consequentemente obteve-se a eficiência do pré-tratamento.

A análise dos açúcares redutores foi realizada utilizando o método do espectrofotométrico e os dados obtidos na Tabela 3 foram calculados através do Gráfico 1.

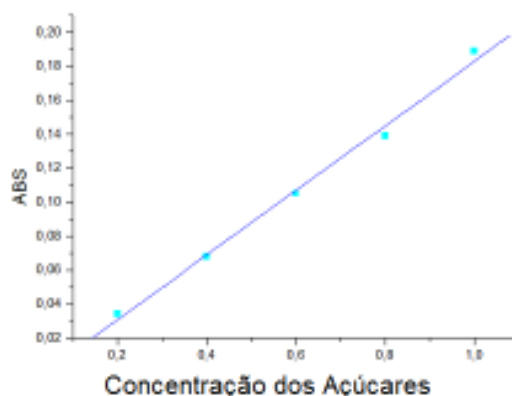


Gráfico 1 - Determinação de açúcares redutores.

Sendo a Equação 1 obtida através da linearização do Gráfico 1:

$$Abs = 0,1905 \times \text{concentração} - 0,0073 \quad (1)$$

Tabela 3 - Teor de açúcares redutores presente após hidrólise do bagaço e palha da cana-de-açúcar.

Pré-tratamento	Bagaço da cana-de-açúcar	Palha da cana-de-açúcar
H ₂ O ₂ em meio básico	1,14g/100g	0,79g/100g
Acido sulfúrico	1,35g/100g	1,03g/100g
Orgânico	0,66g/100g	0,86g/100g
Hidróxido de sódio	1,85g/100g	1,11g/100g

4. CONCLUSÕES

Através dos dados expostos na Tabela 2 é possível observar que o pré-tratamento com melhor rendimento para a amostra da palha da cana-de-açúcar foi o pré-tratamento orgânico, aonde foi utilizado uma mistura de acetona e etanol. E para a amostra do bagaço da cana-de-açúcar foi o pré-tratamento ácido, aonde foi utilizado o ácido diluído.

Todavia, observa-se que apesar do baixo rendimento, o pré-tratamento que realizou o melhor teor de AR foi o pré-tratamento básico, isto pode ser observado através da Tabela 3, onde se obtêm os valores do teor de açúcares redutores totais presentes após a realização da hidrólise.

Como não foi possível realizar um estudo mais detalhado após a etapa da hidrólise enzimática, devido à quebra do equipamento, não foi possível realizar a fermentação do material em estudo, que estabeleceria a comprovação de que o melhor pré-tratamento seria o pré-tratamento básico.

5. REFERÊNCIAS

CHRISTOFOLETTI, G. B. *Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar*. São Carlos, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-13102010-211833/en.php>>. Acessado dia 28 de dezembro de 2013;

GARZÓN, L. L. Fuentes. *Determinação de dados cinéticos da deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar e da hidrólise enzimática no pré-tratamento com hidróxido de cálcio*. Campinas, SP: [s.n.], 2009. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000465175> > Acessado dia 04 de janeiro de 2014;

GÓMEZ, S. M. R. *Pré-tratamento e Hidrólise Enzimática do Bagaço de Cana-de-açúcar*. Campinas, SP: [s.n.], 2010. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000771602>>. Acessado dia 26 de dezembro de 2013;

KIIPPER, P. G. *Estudo da pré-hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar e fermentação alcoólica do mosto de xilose por *Pachysolen tannophilus**. Rio Claro : [s.n.], 2009. Disponível em: < <http://www.acervodigital.unesp.br/handle/123456789/55960> > Acessado dia 20 de janeiro de 2014;

ICIDCA - Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. Etanol celulósico: o bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima para a hidrólise. *Derivatives Manual, Habana, Cuba (in Spanish)*, 1999. Disponível em: <<http://www.novacana.com/estudos/etanol-celulosico-bagaco-cana-de-acucar-como-materia-prima-para-hidrolise241013/?print=1>> . Acessado em: 26 de janeiro de 2014;

MACHADO, D. de S. *Seleção de fungos capazes de hidrolisar bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado*. Piracicaba, 2009. Disponível em: < www.teses.usp.br/teses/.../11/...09112009.../Denise_Machado.pdf > Acessado dia 11 de janeiro de 2014;

NASCIMENTO, Renata Trajano. Ester Ribeiro Gouveia. Efeito do tipo de tratamento do bagaço de cana-de-açúcar na hidrólise enzimática. XV Congresso de Iniciação Científica da UFPE, 2007.

Disponível em: <
[http://www.contabeis.ufpe.br/propesq/images/conic/2007/CONIC_JOIC_2007%20\(E\)/conic/n_pibic/20/21216.pdf](http://www.contabeis.ufpe.br/propesq/images/conic/2007/CONIC_JOIC_2007%20(E)/conic/n_pibic/20/21216.pdf)> Acessado dia 09 de janeiro de 2014;

CASTRO, L. B. B. N. OLIVEIRA, L. A. MOREIRA, R. F. MURTA, R.M. *Bagaço de cana-de-açúcar para alimentação de ruminantes*. Escola Agrotécnica Federal de Salinas, 2008. Disponível em: <http://www.pubvet.com.br/artigos_det.asp?artigo=432>. Acessado dia 15 de junho de 2014;

MENESES, R. K. O. MENDES, M.R. ALVES, G.H.O. SANTOS, L.A. ROSA, C.V.G.S. SOUZA, J.E.A. BARBOSA, A.S.R. DIAS, A.B.A. MENEGHETTI, S.M.P. *Município Alagoano para fins energético*, 2012. Disponíveis em: <<http://www.abq.org.br/entequi/2012/trabalhos/50/50-400-13741.html>>. Acessado no dia 15 de junho de 2014;