

# EXTRAÇÃO DA FRAÇÃO HEMICELULÓSICA DE CAVACOS DE MADEIRA VISANDO SUA APLICAÇÃO EM BIORREFINARIAS

C.M. MORGANTE<sup>1</sup>, N. BONTURI<sup>1</sup> e E.A MIRANDA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: [carolina.morgante@gmail.com](mailto:carolina.morgante@gmail.com); [everson@feq.unicamp.br](mailto:everson@feq.unicamp.br).

**RESUMO** – A biomassa lenhosa é uma fonte importante de celulose e hemicelulose, pois está disponível de maneira sustentável no país. Na produção de celulose e papel, a fração hemicelulósica é usada para geração de vapor e energia, porém, o calor específico desse açúcar é baixo, o que torna o seu uso na queima pouco eficiente. A extração da hemicelulose dos cavacos de madeira antes da polpação de forma com que a hemicelulose possa ser hidrolisada e usada como fonte de carbono para produção de produtos com maior valor agregado (tais como etanol, ácido succínico, xilitol e *single cell oil*) é uma opção melhor de aproveitamento deste componente. O presente trabalho tem como objetivo estudar a extração da hemicelulose a partir de cavacos de *Eucalyptus urograndis* visando sua aplicação como fonte de carbono para processos fermentativos microbiano. As variáveis de extração estudadas foram o líquido de extração (água, soluções aquosas de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio e licor branco), a proporção sólido: líquido de 1:3, 1:6 e 1:9 e o tempo de extração de 60, 90 e 120 min. Obteve-se uma baixa concentração do açúcar de interesse nos extratos, sendo que o maior rendimento de xilose foi 0,4% na extração com água como líquido de extração nas proporções sólido:líquido de 1:3 e 1:9 e na condição usando licor branco com álcali efetivo de 7% na proporção 1:6.

## 1. INTRODUÇÃO

O conceito de biorrefinaria define a utilização de biomassa lignocelulósica como matéria prima para gerar uma variedade de produtos de interesse econômico (Hodge et al., 2009) e uma das formas em que tem sido desenvolvida é através da plataforma bioquímica, que faz uso de processos de extração, separação e conversão de biomassa em produtos diversos por fermentação (Mendes et al., 2009). A biomassa lenhosa é um produto agroindustrial fonte de celulose e hemicelulose, e está disponível de maneira sustentável e em grandes quantidades no Brasil (BRACELPA, 2011), que é atualmente o quarto produtor mundial de celulose, sendo que 44% dessa produção é oriunda de plantações de eucalipto (BRACELPA, 2011). De acordo com Magaton et al. (2006), o *Eucalyptus urograndis* é a

espécie mais utilizada pela indústria papelreira do Brasil e têm composição média de 19,4% de hemicelulose, 10,3% de xilana, 52,0% de celulose e 71,4% de açúcares totais.

O processo mais utilizado para a obtenção de celulose na indústria papelreira é o processo Kraft (Engelberth et al., 2012), em que os cavacos são aquecidos a 170°C em um reator pressurizado e digeridos por uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio em água, chamada de licor branco, resultando em polpa de celulose não branqueada, que segue na produção de papel e em licor negro, mistura de lignina, hemicelulose e compostos inorgânicos que é normalmente queimado para geração de vapor e energia (Vila et al., 2011). Embora a lignina tenha alto calor específico (27,0 MJ/kg), o calor específico da hemicelulose é cerca da metade, o que faz com que a contribuição da hemicelulose ao processo de queima não seja eficiente (Vila et al., 2011). Desta maneira, sugere-se a extração seletiva da hemicelulose antes da etapa de polpação para seu uso, na forma monomérica após hidrólise, como substrato para processos microbiológicos visando a obtenção produtos de maior valor agregado (Engelberth et al., 2012).

Essa extração antes da polpação pode ser feita com água quente (auto-hidrólise) ou em condições ácidas ou básicas. Pelo levantamento bibliográfico feito observa-se que a maioria das publicações científicas listadas usa a auto-hidrólise, mas há também relatos de extração usando hidróxido de sódio (Huang et al., 2010), mistura de hidróxido de sódio, carbonato de sódio e sulfeto de sódio (Helmerius et al., 2010) e ácido sulfúrico (Canettieri et al., 2005). As temperaturas testadas variaram de 90°C por 240 min (Huang et al., 2010) a 200°C por 40 min (Helmerius et al., 2010) e as proporções sólido:líquido (massa de cavacos de madeira em gramas para massa de solução de extração em gramas) variam de 1:3 a 1:9.

Não foi encontrado na literatura estudos de extração específica de hemicelulose de madeiras visando a utilização dos extratos hemicelulósicos para a produção de *single cell oil* (SCO), permitindo assim, não só um melhor aproveitamento de todas as correntes de produtos (celulose, lignina, hemicelulose), mas também agregando produtos de maior valor agregado ao portfólio das indústrias de papel e celulose. O presente projeto de iniciação científica é parte de um esforço em se preencher essa lacuna técnico-científica, integrando um projeto de produção de SCO a partir de leveduras oleaginosas cultivadas em hidrolisados hemicelulósicos.

## **2. MÉTODOS**

### **2.1. Preparo dos cavacos de madeira**

Os cavacos de eucalipto da espécie *E. urograndis*, gentilmente cedidos pela Fibria Celulose S.A. (Jacareí, São Paulo), foram cortados manualmente em tamanhos de cerca de 0,5x4,0x4,0 cm.

## **2.2. Determinação do teor de umidade dos cavacos**

A umidade dos cavacos de eucalipto foi determinada gravimetricamente por secagem em estufa a 105°C até obtenção de massa constante (Sluiter et al., 2008). Por se tratar de uma sequência de experimento preliminares, a determinação da umidade foi feita apenas em duplicata.

## **2.3. Estudos de extração de hemicelulose**

Os cavacos de madeira de eucalipto previamente pesados foram acondicionados em vidraria autoclavável nas proporções sólido:líquido (m/m) de 1:3, 1:6 e 1:9 com as fases líquidas de extração. A extração foi realizada em autoclave vertical de capacidade 75 L de (modelo CS, Prismatec, Brasil), e apenas à 120°C por uma limitação do equipamento.

## **2.4. Determinação de açúcares redutores**

Como técnica de avaliação rápida para *screening* de condições de pré-extração promissoras, utilizou-se o método de ácido dinitrosalicílico (DNS) proposto por Miller (1959) para a determinação de açúcares redutores.

## **2.5. Hidrólise ácida**

A hidrólise ácida dos extratos foi realizada conforme descrito por Sluiter et al. (2006), s uma concentração de ácido sulfúrico de 4% por 60 min a 120 °C, seguida do ajuste do pH para 5,0 utilizando hidróxido de cálcio (sólido em pó).

## **2.6. Quantificação de açúcares monoméricos, ácido acético, hidroxi-metil-furfural e furfural**

As quantificações de glicose e xilose e dos inibidores ácido acético, HMF e furfural dos hidrolisados foram realizadas através de CLAE, utilizando coluna Aminex 87H (Biorad, EUA). O volume de injeção foi de 70 µL e o forno e detector foram mantidos a 65°C. Ácido sulfúrico 5 mmol/L foi usado como fase móvel a uma vazão de 0,6 mL/min.

# **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## **3.1. Teor de umidade dos cavacos**

A umidade dos cavacos de *E. urograndis* foi determinada como sendo  $18,7 \pm 1,1\%$ . Esse valor foi considerado nos cálculos para determinação das proporções sólido: líquido (massa de madeira: massa de líquido de extração) na etapa de extração de hemicelulose.

## **3.2 Extração com água**

Para determinação o melhor tempo de extração realizou-se a extração de hemicelulose dos cavacos de madeira utilizando-se água como líquido de extração em três diferentes proporções sólido:líquido (1:3, 1:6 e 1:9) por 60, 90 e 120 min, seguida pela hidrólise ácida e ajuste de pH. Para uma análise preliminar, quantificou-se os açúcares redutores dos hidrolisados. A extração de 60 min obteve concentração (massa de açúcar redutor/volume de extrato hidrolisado) de 1,6 g/L na proporção 1:3 e 1,4 g/L nas proporções 1:6 e 1:9. A de 90 min obteve 2,1 g/L, 1,3 g/L e 1,2 g/L nas proporções 1:3, 1:6 e 1:9. Já a extração de 120 min apresentou as maiores concentrações independente das proporções testadas, obtendo concentrações de 2,8 g/L na proporção 1:3, 1,8 g/L na 1:6 e 3,1 g/L na 1:9 e por isso adotou-se esse tempo para as próximas extrações.

Os extratos obtidos na extração durante 120 min foram analisados por CLAE para quantificação de açúcares monoméricos, ácido acético, hidroximetil-furfural (HMF) e furfural. Não foram identificadas concentrações de HMF ou de furfural nos extratos. Todas as proporções testadas apresentaram concentração de glicose de 0,7 g/L. A concentração de xilose também variou pouco, sendo de 0,6 g/L para as proporções 1:3 e 1:9 e de 0,5 g/L para a proporção 1:6. Em termos de rendimento, temos que o maior rendimento de xilose da extração com água foi de 0,40% (em termos de massa inicial de madeira). A literatura valores de rendimento de xilana variando de 2,7 a 10,9% em extrações com água, valores bastante discrepantes com os aqui obtidos.

### **3.3 Extração em solução ácida**

A extração realizada foi feita com solução de ácido sulfúrico 5 mmol/L por 120 min a 120 °C e realizou-se a quantificação dos açúcares por CLAE. HMF e furfural não foram detectados nos extratos. A concentração de glicose foi de 0,5 g /L, 0,2 g /L e 0,3 g /L para extrações realizadas com proporção sólido:líquido 1:3, 1:6 e 1:9, respectivamente. A concentração de xilose foi de 0,7 g/L, 0,4 g /L e 0,3 g /L para as proporções 1:3, 1:6 e 1:9, respectivamente. A maior concentração de ácido acético foi encontrada na extração feita com proporção 1:3 (0,3 g /L) e a menor na extração 1:9 (0,1 g /L). Portanto, o maior rendimento de xilose da extração utilizando solução ácida como líquido de extração foi de 0,13% (em termos de massa inicial de madeira) no caso em que a proporção massa de madeira:massa de líquido de extração foi de 1:3.

### **3.4 Extração em solução básica**

A extração realizada foi feita com solução de hidróxido de sódio 1,5 mol/L por 120 min a 120°C. Novamente, HMF e furfural não foram detectados nos extratos. A concentração de glicose foi de 0,5 g/L, 0,2 g/L e 0,3 g/L para extração feita com proporção 1:3, 1:6 e 1:9 respectivamente. A concentração de xilose foi de 0,7 g/L, 0,4 g/L e 0,3 g/L para as proporções 1:3, 1:6 e 1:9, respectivamente. A maior concentração de ácido acético foi encontrada na extração feita com proporção 1:3 (0,3 g /L) e a menor na extração 1:9 (0,1 g/L). HMF, furfural e glicose não foram detectados. A maior concentração de xilose foi na extração de proporção sólido:líquido 1:3 (0,2 g/L). No entanto, as amostras apresentaram altas

concentrações de ácido acético, chegando a 5,5 g/L na proporção 1:3. Dessa forma, o maior rendimento de xilose da extração com solução básica como líquido de extração foi de 0,02% (em termos de massa inicial de madeira) no caso em que a proporção massa de madeira:massa de líquido de extração foi de 1:3, valor muito inferior ao descrito por Huang et al., 2010 (cujo rendimento de xilana foi de 14%).

### 3.5 Extração com licor branco

No experimento realizado testou-se o licor branco com 3% e 7% de álcali efetivo (EA). Após a hidrólise ácida dos extratos, realizou-se a quantificação de açúcares monoméricos, ácido acético, HMF e furfural de acordo com o descrito no item 2.6. HMF e furfural não foram detectados. A maior concentração de glicose encontrada na extração feita com solução a 3% EA foi de 0,3 g/L na proporção 1:6, mesma condição com maior concentração de xilose (0,3 g/L). Portanto, o maior rendimento de xilose dessa extração foi de 0,13% (em termos de massa inicial de madeira) no caso em que a proporção sólido:líquido de extração foi de 1:6. A extração com solução 7% EA apresentou a maior concentração de glicose (0,1 g/L) na extração feita com proporção sólido:líquido 1:6, que também apresentou maior concentração de xilose (0,6 g/L). Helmerius et al. (2010) também utilizaram licor branco na extração de hemicelulose de *Betula pendula*, obtendo rendimento de 14% de xilana, valor muito superior à porcentagem de xilose extraída nesse ensaio.

## 4. CONCLUSÕES

Neste estudo observou-se a influência que o tempo da extração tem sobre o rendimento de xilose. Foram testadas extrações com duração de 60, 90 e 120 min com a mesma temperatura (120°C) e observou-se maior rendimento do açúcar de interesse (xilose) no procedimento de maior duração. O maior rendimento de xilose dos experimentos realizados foi de apenas 0,4% (nas condições que utilizaram água como líquido de extração na proporção 1:3 e 1:9 e na condição usando licor branco com álcali efetivo de 7% na proporção 1:6), no entanto trata-se de uma concentração baixa que impossibilita sua aplicação técnica. Visando melhorar a extração de hemicelulose dos cavacos de *Eucalyptus urograndis*, os próximos experimentos serão feitos com cavacos de madeira com tamanho reduzido após moagem em moinhos de faca e utilizando uma unidade de extração supercrítica (Egydio et al., 2010) visando utilizar valores maiores de pressão (100-1000 bar) e novas faixas de temperatura (130-150°C).

## 5. REFERÊNCIAS

- BRACELPA. Associação Brasileira de Celulose e Papel. 2011. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/pt/>>. Acesso em: 15/09/2014.
- Canettieri, E.V.; Rocha, G.J.M.; Carvalho, J.A.; Silva, J.B.A., Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulosic fraction of *Eucalyptus grandis* residue using response surface methodology, *Bioresource Technology*, v.98, p.422-428, 2005.

- Engelberth, A.S.; Walsum, G.P., Adding Value to the Integrated Forest Biorefinery with Co-products from Hemicellulose-Rich Pre-Pulping Extract. In: Bergeron, C.; Carrier, D.J.; Ramaswamy, S., *Biorefinery Co-Products: Phytochemicals, Primary Metabolites and Value-Added Biomass Processing*, John Wiley & Sons, 2012, p. 287-310.
- Helmerius, J.; Walter, J.V.; Rova, U.; Berglund, K.A.; Hodge, D.B., Impact of hemicellulose pre-extraction for bioconversion on birch Kraft, *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5996-6005, 2010.
- Hodge, D.B.; Andersson, C.; Berglund, K.A.; Rova, U., Detoxification Requirements for Bioconversion of Softwood Dilute Acid Hydrolyzates to Succinic Acid, Enzyme and *Microbial Technology*, v. 44, p. 309-316, 2009.
- Huang, H.J.; Ramaswamy, S.; Al-Dajani, W.W.; Tschirner, U., Process modeling and analysis of pulp mill-based integrated biorefinery with hemicellulose pre-extraction for ethanol production: A comparative study, *Bioresource Technology*, v.101, p.624-631, 2010.
- Magaton, A.S.; Oliveira, R.; Lopes, O.R.; Milagres, F.R. ; Piló-Veloso, D.; Colodette, J.L., Composição Química da Madeira de Espécies de Eucalipto, *29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2006.
- Mendes, C.V.T.; Carvalho, M.G.V.S.; Baptista, C.M.S.G.; Rocha, J.M.S.; Soares, B.I.G., Souza, G.D.A., Valorisation of hardwood hemicelluloses in the kraft pulping process by using an integrated biorefinery concept, *Food and Bioproducts Processing*, v. 87, p. 197-207, 2009.
- Miller, G. L., Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, *Analytical Biochemistry*, New York, v. 31, p. 426-428, 1959.
- Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter J.; Templeton, D., Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples, *NREL Technical Report: NREL/TP-510-42623*, 2006.
- Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter J.; Templeton, D.; Crocker, D., Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass, *NREL Technical Report: NREL/TP-510-42618*, 2008.
- Vila, C.; Romero, J.; Francisco, J.L.; Garrote, G.; Parajó, J.C., Extracting value from Eucalyptus wood before kraft pulping: Effects of hemicelluloses solubilization on pulp properties, *Bioresource Technology*, v. 102, p. 5251-5254, 2011.