

NANOFIBRAS DE CELULOSE VIA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA EM REATOR DE TANQUE AGITADO

Thalita J. Bondancia^{1,2}, Luciano J. Côrrea¹, Antônio J. G. Cruz¹, Alberto C. Badino¹, Luiz Henrique C. Mattoso², José Manoel Marconcini² e Cristiane S. Farinas^{1,2}

¹ Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, São Carlos, SP, Brasil

² Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, São Paulo, Brasil.

E-mail para contato: thalitajkb@gmail.com

Classificação: Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de fontes renováveis.

Resumo

O conceito de biorefinaria envolve o uso de biomassa renovável, como resíduos lignocelulósicos, para a produção de biocombustíveis, juntamente com outros produtos químicos e bioprodutos. Dentre os bioprodutos, a nanocelulose pode contribuir significativamente para a viabilidade econômica do processo geral. No entanto, o desenvolvimento de um bioprocessos para a produção em larga escala de nanocelulose continua a ser um desafio. Neste trabalho, estudou-se a estimativa de parâmetros de ampliação de escala para a produção de nanocelulose por hidrólise enzimática utilizando a polpa de celulose de eucalipto como matéria-prima. As reações de hidrólise enzimática foram realizadas num reator tanque agitado (5L) utilizando 10 e 15% m/v de teor de sólidos e cargas enzimática de 10 mg/g de celulose. Os impelidores usados foram o orelha de elefante com escoamento ascendente (EEUP) e descendente (EEDP) em rotação de 470 rpm. O sistema utilizado permitiu a determinação do consumo de potência e da conversão de celulose para as diferentes condições de processo. Os sólidos residuais da hidrólise apresentaram características de nanocelulose, avaliado pela técnica MEV-FEG e DRX, mostrando o potencial da produção de nanocelulose em reator de tanque agitado usando a rota enzimática.

Palavras-chave: Nanocelulose; Hidrólise Enzimática; Consumo de Potência; Aumento de Escala; Biorrefinaria.

CELLULOSE NANOFIBER BY ENZYMATIC HYDROLYSIS IN A STIRRED TANK REACTOR

Abstract

The biorefinery concept involves the use of renewable biomass such as lignocellulosic residues for the production of biofuels together with other chemicals and bioproducts. Among these bioproducts, nanocellulose can significantly contribute to the economic viability of the overall process. However, the development of a bioprocess for large-scale production of nanocellulose remains a challenge. In this work, it was studied the estimation of scale-up parameters for the production of nanocellulose via the enzymatic hydrolysis using eucalyptus cellulose pulp as feedstock. The enzymatic hydrolysis reactions were carried out in a stirred tank reactor (5L) using 10% and 15% w/v of solid loading and enzyme loading of 10 mg/g of cellulose. The impeller used was the up (EEUP) and down-pumping Elephants Ears (EEDP) at the rotation of 470 rpm. The system used allowed the determination of power consumption and cellulose conversion for different process conditions. The residual solids of the hydrolysis presented nanocellulose characteristics, as shown by FEG-SEM and XRD analysis, indicating that nanocellulose can be produced in a stirred tank reactor using the enzymatic route.

Keywords: Nanocellulose; Enzymatic Hydrolysis; Power Consumption; Scale-up; Biorefinery.

Publicações relacionadas: BONDANCIA, T. J. et al. A new approach to obtain cellulose nanocrystals and ethanol from eucalyptus cellulose pulp via the biochemical pathway. *Biotechnology Progress* n. 1520-6033, 2017.

1 INTRODUÇÃO

O conceito de biorrefinas engloba processos de conversão de biomassa lignocelulósica integrada à produção de biocombustíveis e bioprodutos com alto valor agregado, o que pode contribuir na redução da dependência de combustíveis fósseis e produtos obtidos por fontes não renováveis (GARCIA et al., 2016). Neste cenário, a nanocelulose tem atraído o interesse em diversas aplicações, como biomedicina, embalagem e como material de reforço mecânico, devido às suas propriedades ópticas e mecânicas (LIN & DUFRESNE, 2014). Apesar de seu vasto campo de aplicação, a produção de nanocelulose por rotas ambientalmente corretas ainda é um desafio, principalmente em relação ao aumento de escala. Assim, o presente estudo avaliou a liberação de glicose para produção de etanol integrada à obtenção de nanocelulose em um reator do tipo tanque agitado por rota enzimática. Para isso, foi realizada a estimativa de parâmetros como o consumo de potência e o gasto total de energia do processo, importantes para aumento de escala a produção de nanocelulose usando polpa de celulose de eucalipto como matéria-prima. A nanocelulose produzida foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) e análise de Difração de Raio-X (DRX).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 – Aparato Experimental e Análise de Consumo de Potência

O aparato experimental utilizado foi descrito por Correa et al. (2016) e consiste em um reator de tanque agitado de 5L (New Brunswick Scientific, EUA). As dimensões consistem em diâmetro do tanque (D_T) = 0,160 m; altura do tanque (H_T) = 0,370 m; altura do líquido (H_L) = 0,210 e quatro defletores. Os impelidores orelha de elefante com diâmetro (D_i) = 0,080 m foram empregados com escoamento descendente (EEDP) e outro com escoamento ascendente (EEUP). A temperatura foi controlada por um banho termostático. Um dinamômetro digital (FG 6005SD, Lutron) foi usado para determinar o consumo de potência com base na força medida. O consumo de energia foi determinado pela Equação 1

$$P = T \cdot \omega \quad (1)$$

O consumo total de energia após 48h de hidrólise foi calculado pela Equação 2

$$E = \int_0^{48h} P(t) \cdot dt \quad (2)$$

2.2 – Hidrólise Enzimática

A polpa de celulose comercial de *Eucalyptus Urograndis* branqueadas pelo processo Kraft (fornecida pela empresa Suzano papel e celulose S/A) foi processado em moinho de facas para redução da granulometria (menor que 2mm). A celulose foi hidrolisada em tampão citrato de sódio 0,1 M, pH 5,0 a 50°C, 470 rpm por 48 horas com complexo enzimático comercial Cellic® CTec 3 – Novozymes (206 FPU/ g; 122 mg proteína/ g). A conversão de celulose foi calculada considerando a quantidade de glicose liberada. A concentração de glicose foi monitorada usando um kit enzimático comercial GOD-PAD (Labtest®) seguindo as especificações do fabricante.

2.3 – Caracterização das nanofibras de celulose

O material sólido residual da hidrólise enzimática foi avaliado por difração de raio-X (DRX) em equipamento Shimadzu 6000, com radiação CuK α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) ângulo $2\theta = 5-40^\circ$ com $2^\circ/\text{min}$. O

índice de cristalinidade (IC) foi avaliado pelo método proposto por Segal et al. (1959). A análise morfológica do material foi feita por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) em microscópio JEOL Modelo JSM-607 1F operado a 2.0 kV e resolução de 1.0 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Hidrólise Enzimática e Conversão de Celulose

Os experimentos de hidrólise foram feitos por 48 horas em teor de sólidos (TS) de 10% e 15% e carga enzimática (CE) de 10 mg/g de celulose. A conversão de celulose para ambos teores de sólidos ficou em torno de 70%, sendo que, apesar da maior concentração de sólidos, a condição de TS 15% se aproximou da condição de menor TS. O aumento da concentração de sólidos eleva a concentração de açúcares passíveis de fermentação para produção de etanol, reduzindo os custos do processo com a menor quantidade de água, redução de equipamentos e energia na etapa de destilação (Kristensen, Felby e Jorgensen, 2009). Apesar das vantagens, é preciso avaliar os gastos energéticos na etapa de hidrólise enzimática. Assim, a Figura 1 mostra o consumo de potência em função do tempo de hidrólise enzimática para as diferentes cargas de sólidos.

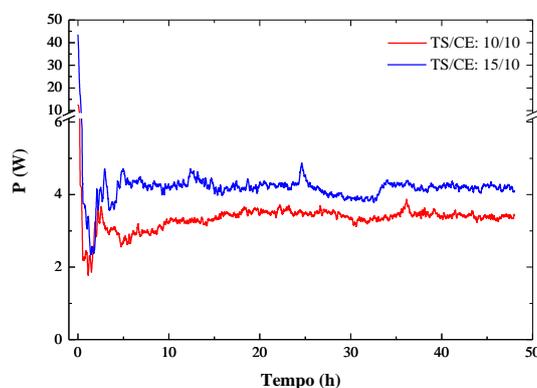


Figura 4 - Consumo de Potência para diferentes teores de sólido em função do tempo de hidrólise enzimática

Uma significativa redução no consumo de potência é observada nas primeiras horas de hidrólise. Em TS 10%, o consumo de potência passou de 12,0 W para 3,7 W, e na condição de TS 15% a redução foi de 43,2 para 4,2 W após 48 h. A rápida redução no consumo de potência pode ser atribuído à ação das enzimas, reduzindo a energia gasta para rotação dos impelidores devido à diminuição da viscosidade aparente do meio durante a conversão de celulose em glicose. A energia total gasta foi de 160,9 W.h para TS 10% e de 206,9 W.h para TS 15%. Nas primeiras horas, o maior consumo de energia, principalmente para a condição de TS 15%, é atribuído a uma região estagnada, em que o material permanece localizado perto da parede do reator, afetando o processo de difusão da enzima até o substrato. Com o passar da hidrólise, este fenômeno é minimizado como também relatado anteriormente por Corrêa e colaboradores (2016).

3.2 Nanofibras de celulose (NFC)

A Figura 2 mostra as análises de MEV-FEG das estruturas obtidas após hidrólise enzimática para as diferentes condições testadas. A nanofibra de celulose obtida apresenta estrutura agulhadas e com predominância de nanocelulose no material sólido. A redução da celulose amorfa e o aumento da celulose cristalina foram evidenciados pela análise do índice de cristalinidade (IC). No material de partida, o IC foi de 72% e aumentou para 83% para ambas as condições. Um comportamento semelhante foi relatado por Camargo, et. al. (2016) que observou um material sólido rico em celulose cristalina após hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar.

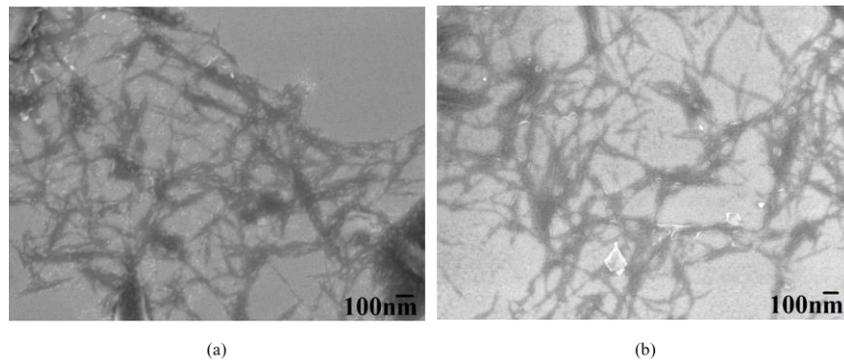


Figura 5 - Nanofibras de Celulose (a) Teor de sólidos (TS) de 10%; (b) TS de 15%

4 CONCLUSÃO

O consumo de potência durante a hidrólise enzimática diminuiu com a conversão de celulose. A degradação da celulose amorfa foi verificada pelo aumento do índice de cristalinidade, o que remete a presença de estruturas cristalinas nas nanofibras de celulose. Assim, estes resultados contribuem para estudos adicionais para o desenvolvimento de protocolos de aumento de escala para a produção de nanocelulose via hidrólise enzimática em reatores do tipo tanque agitado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro e ao PPGEQ-UFSCar e a Embrapa Instrumentação pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS

CAMARGO, L. A. et al. Feasibility of Manufacturing Cellulose Nanocrystals from the Solid Residues of Second-Generation Ethanol Production from Sugarcane Bagasse. *Bioenergy Research*, v. 9, n. 3, p. 894-906, 2016.

CORRÊA, L. J.; BADINO, A. C.; CRUZ, A. J. G. Power consumption evaluation of different fed-batch strategies for enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 39, n. 5, p. 825-833, 2016.

GARCIA, A. et al. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Industrial Crops and Products*, v. 93, p. 26-38, 2016.

KRISTENSEN, J. B.; FELBY, C.; JORGENSEN, H. Yield-determining factors in high-solids enzymatic hydrolysis of lignocellulose. *Biotechnology for Biofuels*, v. 2, 2009.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *European Polymer Journal*, v. 59, p. 302-325, 2014.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. *Text Res J*, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.