

PRÉ-TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR PARA A PRODUÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTESCÍVEIS

Pinheiro, F.G.C.¹; Costa, A.G.²; Morais, J.P.S.³; Santos, A.B.⁴; Santaella, S.T.⁵, Leitão, R.C.⁶

1. Estagiária da Embrapa Agroindústria Tropical. e-mail: gleyciara@hotmail.com;
2. Professora do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, Fort.. CE;
3. Pesquisador da Embrapa Algodão, Campina Grande . PB;
- 4 Professor Adjunto da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza . CE;
- 5 Professora Associada da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza . CE;
6. Pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza -CE

RESUMO: O bagaço da cana-de-açúcar é um resíduo agroindustrial lignocelulósico, o qual pode ser convertido a açúcares fermentescíveis por meio de um pré-tratamento termoquímico. Neste trabalho foi realizada hidrólise ácida do bagaço, utilizando ácido sulfúrico. A hidrólise foi realizada com ácido sulfúrico de concentrações 0,2; 0,5; 1,1; 1,7 e 2,0M em autoclave de temperatura 120 °C com uma massa de bagaço equivalente a 2,5g (1:20 p/v) e tempos de 5; 13,1; 32,5; 51,9 e 60 min. As concentrações do ácido e os tempos foram determinados por planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta. O método colorimétrico DNS (ácido 3,5-dinitrossalicílico) foi utilizado para a determinação da concentração de açúcares fermentescíveis (GRT). Após análise estatística dos resultados foi possível constatar que as interações lineares do tempo e da concentração do ácido foram significativas a um nível de significância de 95% e que existem valores ótimos de tempo de reação e concentração de ácido, 1 minuto e 0,5 M, respectivamente que maximizam a produção de GRT. Verificou-se ainda que conforme aumenta o tempo de reação e a concentração do ácido há uma diminuição da concentração GRT.

Palavras-Chave: bagaço de cana de açúcar, hidrólise ácida, lignocelulose.

ABSTRACT: Sugar cane bagasse is an agro industrial waste that can be converted to fermentable sugars by using a thermochemical pretreatment. In this work, sugar cane of bagasse was hydrolyzed using sulfuric acid (concentrations of 0.2, 0.5, 1.1, 1.7 and 2.0 M), in an autoclave temperature of 120°C, with a mass of bagasse equivalent to 2.5 g (1:20 w/v), and reaction times of 5, 13.1, 32.5, 51.9 and 60 min. The acid concentrations and times were determined by factorial design and response surface methodology. The colorimetric method DNS (3,5-dinitrosalicylic acid) was used to determine the concentration of fermentable sugars. After statistical analysis, it was found that the linear interaction of time of reaction and acid concentration were significant ($p=0.05$) and that the values of reaction time and concentration of sulfuric acid that maximize the production of sugars are 1 minute and 0.5 M, respectively. It was also found that with increasing reaction time and acid concentration there is a decrease in the concentration of sugars.

Keywords: sugar cane bagasse, acid hydrolysis, lignocellulose.

INTRODUÇÃO

A procura por fontes de energias alternativas e renováveis tem induzido a busca por novas fontes de matéria-prima. Dentre estas fontes renováveis está o bagaço de cana de açúcar, um resíduo lignocelulósico bastante utilizado principalmente para a produção de etanol. Os resíduos lignocelulósicos, como bagaço de cana, constituem-se principalmente de três grupos de polímeros: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero de glicose, um açúcar de seis carbonos. Em virtude de sua composição, este resíduo pode ser convertido a açúcares fermentescíveis por meio de um pré-tratamento, servindo como biomassa para produção de bioetanol, biogás, ácidos orgânicos, enzimas, etc. Dentre os pré-tratamentos existentes pode-se citar a explosão a vapor, a hidrólise alcalina, hidrólise ácida, que pode ser com ácido diluído ou concentrado, e a hidrólise enzimática.

O processo de hidrólise ácida consiste no aquecimento da biomassa juntamente com uma solução ácida em um reator operado com temperaturas variando de 120°C a 240°C (BARBOSA, 2005). Este processo pode ser realizado com ácido diluído ou concentrado,

porém com ácido concentrado a corrosão é maior e o custo para a recuperação do ácido é alto, tornando o processo com ácido diluído mais adequado para operação em larga escala (RODRIGUES, 2007).

Neste trabalho foi estudado o pré-tratamento termoquímico do bagaço da cana utilizando ácido sulfúrico diluído, bem como identificar as condições experimentais que maximizam a produção de açúcares fermentescíveis. Este é o método mais empregado, tanto como preparo do material lignocelulósico para o tratamento enzimático, como para hidrólise de açúcares fermentescíveis e posterior produção de etanol ou biogás (KARIMI et al, 2006; LAOPAIBOON et al, 2010; HU et al, 2010). A aplicabilidade do método se dá em virtude de que quase 100% da hemicelulose é removida. No entanto ele não é eficaz em dissolver a lignina (TAHERZADEH e KARIMI, 2008).

MATERIAIS E METODOS

Caracterização do bagaço-de-cana

O bagaço-de-cana utilizado neste estudo contém 32,32% de celulose, 28,63% de hemicelulose, 21,33% de lignina, 11% de umidade, 2,31% de cinzas, 4,21% de extrativos. A fração de celulose e hemicelulose podem ser convertidas a açúcares fermentescíveis, como glicose, xilose, arabinose, manose, por meio da hidrólise ácida. O bagaço foi obtido em uma usina de álcool localizada no Estado de Pernambuco.

Planejamento experimental

Os experimentos foram realizados utilizando o planejamento fatorial 2² cujas variáveis formam tempo de residência do material no reator (autoclave) e concentração do ácido sulfúrico, com ponto central (PC) em triplicata a fim de avaliar o erro experimental. A Tabela 1 representa os parâmetros estatísticos utilizados.

Os experimentos foram realizados em uma autoclave a uma de temperatura 120°C, as análises foram realizadas em duplicata. A razão massa/volume de bagaço de cana /solução ácida adotada foi de 2,5/50 (p/v).

Determinação de açúcares

Após a submissão das amostras ao pré-tratamento, as mesmas foram separadas em fração solúvel em água, composta pelo hidrolisado das hemiceluloses, e fração insolúvel em água, formada por celulose, lignina e hemicelulose residual.

Foi utilizado o método DNS (ácido 3,5-dinitrossalicílico) descrito por Miller (1959) para a determinação de açúcares redutores totais (GRT).

Eficiência de conversão de açúcares

As taxas de conversão de açúcares (YS g/g) e a eficiência de hidrólise (n, %) foram calculados pelas seguintes equações:

$$YS = (CV/M) \times 100 \quad (1)$$

$$n = (YS/Y_{max}) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C = concentração dos componentes da fase líquida (g/L)

M = massa de bagaço utilizada no experimento (g)

V = volume da solução líquida (L)

Y_{max} = taxa máxima de açúcares recuperados (g por g de matéria)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados experimentais obtidos após hidrólise do bagaço. É possível observar que, a uma temperatura de 120°C e razão massa/volume de 1:20, há uma redução da produção de GRT com o aumento da concentração de ácido e do tempo de reação. Com concentrações de ácido e/ou tempo de reação mais elevados, ocorre a diminuição da concentração de GRT. Isto se dá devido provavelmente à conversão dos açúcares em furfural e HMF (RODRIGUES, 2007). Segundo este pesquisador, quanto maior a concentração de ácido mais rápido ocorre à hidrólise da celulose e da hemicelulose, e, por conseguinte, menor o tempo no reator. A partir de uma concentração máxima obtida pelos

açúcares, estes se decompõem, produzindo furfural e HMF, respectivamente. Conforme resultados experimentais a concentração máxima para produção de açúcares encontra-se próxima de 0,2M e que concentrações superiores de ácido favorecem a conversão dos açúcares a furfural e HMF.

A maior eficiência de hidrólise foi no ensaio 10 (Tabela 2) onde foi possível obter uma concentração de GRT de 14.750 mg/l, cuja eficiência de hidrólise foi de 48,40%.

Através da análise de variância da concentração de açúcares fermentescíveis gerados nos hidrolisados observa-se que a interação quadrática do tempo, como também da concentração do ácido sulfúrico não foram significativas. No entanto, as interações lineares do tempo e da concentração do ácido sulfúrico foram significativas a um nível de significância de 95%. Os efeitos do tempo de reação e concentração do ácido foram negativos, indicando que, dentro da faixa de valores estudada, o aumento do tempo de reação e/ou da concentração de ácido causa uma diminuição da concentração de GRT, como está demonstrado na Figura 1. A Equação 3, obtida a partir da superfície de resposta possibilitou obter os parâmetros (Tempo de reação e concentração de ácido) que maximizam os valores de GRT: tempo de reação de 1 minuto e uma concentração de ácido de 0,5 M.

Os parâmetros citados anteriormente foram testados experimentalmente (ensaio 12 da Tabela 2). O resultado deste último teste mostrou que foi possível obter uma eficiência de hidrólise de 57,40%, cuja concentração de açúcares foi de 17.681,80 mg/l. Além disto utilizou-se estes parâmetros para avaliar o modelo, resultando em uma concentração de açúcares de 14.252 mgGRT/L.

$$GRT = 13203,9 - 875,5 \times T - 278,2 \times T^2 - 666,4[A] - 339,2[A]^2 + 20,4 \times T \times [A] \quad (3)$$

Onde: GRT = Concentração de grupos redutores totais (açúcares fermentáveis)

T = Temp de reação em minutos

[A] - Concentração de ácido sulfúrico (M)

CONCLUSÃO

Dentro das condições experimentais estudadas (temperatura de 120°C, concentração de ácido variando de 0,2 a 2,0M e tempo de reação variando entre 1 a 60 min), o aumento da concentração de ácido até 0,5 M causa um aumento da concentração de GRT. A partir deste valor, provavelmente há formação de furfural e HMF em detrimento da produção de açúcares. Pelo mesmo motivo, quanto maior o tempo de reação, menor a produção de GRT.

Com temperatura de 120°C, concentração de ácido sulfúrico de 0,5M e tempo de reação de 1 minuto obtiveram-se 17.681,80 mg/l de açúcares, o que corresponde à eficiência de hidrólise de 57,40%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, C. R.; CÂNDIDO, E. J. Caracterização dos compostos inibidores do hidrolisado hemicelulósico de palha de cevada utilizado para produção biotecnológica de xilitol. In: **IV Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2005, São Paulo: Lorena.

HU, R.F.; LIN, L.; LIU, T.J. and LIU, S., Dilute sulfuric acid hydrolysis of sugar maple wood extract at atmospheric pressure, **Bioresour. Technol.** **101** (10) (2010), pp. 3586. 3594.

KARIMI, K., KHERADMANDINIA, S., TAHERZADEH, M. J. Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis. **Biomass and Bioenergy** **30** (2006) 247. 253.

LAOPAIBOON, P., Thani, A., LEELAVATCHARAMAS V., LAOPAIBOON L. Acid hydrolysis of sugarcane bagasse for lactic acid production. **Bioresource Technology** **101** (2010) 1036. 1043.

MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, v.31, p. 426-428, 1959.

RODRIGUES, F.A. Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana. Campinas: **Universidade Federal de Campinas**, São Paulo, 2007. p.160, Dissertação.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v.83, 2002, p. 1-11.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, 2008.

TABELAS E FIGURAS

Tabela 1: planejamento experimental

Representação	- 1,41	- 1	0	+ 1	+ 1,41
Tempo (min)	5	13,1	32,5	51,9	60
Concent. Ácido (M)	0,2	0,5	1,1	1,7	2

Tabela 2: Concentração de açúcares dos hidrolisados

Ensaio	Tempo de reação (min.)	Concentração Ácido (M)	Concentração de açúcares (PPM)
1	13,1	0,5	14045,21
2	51,9	0,5	10598,59
3	13,1	1,7	14370,88
4	0,5	1,7	11005,67
5	32,5	1,1	14425,15
6	32,5	1,1	12851,11
7	32,5	1,1	12335,47
8	5,0	1,1	12796,83
9	60	1,1	12661,13
10	32,5	0,2	14750,82
11	32,5	2,0	10462,90
12*	1	0,5	17681,80

*condição experimental ótima, segundo análise estatística.

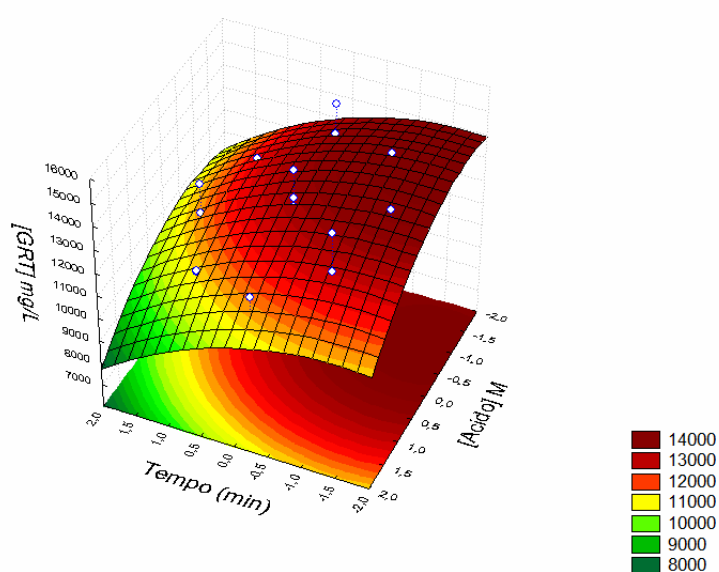


Figura 1: Superfície de resposta para a concentração de açúcares (mg.L^{-1}) no hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar obtidos a 120°C .