

Eixo Temático ET-04-005 - Energia

APROVEITAMENTO DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR VISANDO À PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Lucas Vinicius B. Pereira, Cybelle Crystinne do Prado Marinho,
Solange Maria de Vasconcelos, Laís Campos Teixeira de Carvalho Gonçalves

Universidade Federal da Paraíba.

RESUMO

Objetivando reduzir a utilização de combustíveis não renováveis, tem-se buscado alternativas renováveis para produção de biocombustíveis, como o etanol de segunda geração (2G). A utilização de resíduos lignocelulósicos agroindustriais, como a palha de cana-de-açúcar, tem demonstrado grande potencial na geração de energia, uma vez que os açúcares fermentescíveis liberados desta biomassa podem ser convertidos em etanol de segunda geração (2G), após cerca de 4 etapas: pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação e destilação, sendo o pré-tratamento uma das etapas mais cruciais. Desta forma, o presente trabalho objetivou promover pré-tratamento alcalino da palha de cana-de-açúcar visando a produção de etanol de segunda geração. Para tanto, foi realizado um planejamento experimental linear 2³, com 3 pontos centrais e 8 combinações únicas, totalizando 11 ensaios. Os fatores analisados foram: concentração de NaOH (0,25 M, 0,5 M e 0,75 M), temperatura (60, 80 e 100 °C) e tempo (20, 40 e 60 min). O ensaio 8 (0,75M, 60 min e 100 °C) apresentou o melhor desempenho dentre os demais, uma vez que promoveu uma maior liberação de açúcares redutores (2,42 g/L), um menor rendimento (55,40%) e uma maior solubilização dos componentes macromoleculares (44,60%). Conforme análise das estimativas dos efeitos para os açúcares redutores liberados após a etapa de pré-tratamento, realizada por meio do software Statistica, a temperatura apresentou significância estatística ao nível de 95% de confiança. A análise de espectroscopia na região do infravermelho demonstrou que o pré-tratamento promoveu mudanças estruturais no resíduo em estudo. Os resultados obtidos mostram a vantagem do pré-tratamento alcalino no processo de solubilização dos componentes macromoleculares da palha, apresentando-se como uma alternativa de baixo custo para processos de produção de etanol de segunda geração.

Palavras-chave: Palha de cana-de-açúcar; Pré-tratamento; Etanol de segunda geração.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável representa uma nova diretriz a ser seguida para atrelar os processos produtivos com o meio ambiente. Dado a esse fator o Brasil buscou criar políticas públicas que aumentassem o uso do etanol nos automóveis, como o Renovabio, visando reduzir as emissões de gases do efeito estufa (GEE). As perspectivas do governo brasileiro consistem em elevar o consumo desse biocombustível em 16 bilhões de litros até 2026 (BRASIL, 2017). Estudos estão sendo desenvolvidos para obtenção de etanol de segunda geração - 2G, visando a reduzir a dependência de combustíveis fósseis e complementar a produção de etanol convencional. Esse fator representa a transformação da biomassa lignocelulósica como a palha da cana-de-açúcar, constituída por lignina, celulose e hemicelulose, em açúcares fermentescíveis.

A palha da cana-de-açúcar trata-se de um resíduo lignocelulósico proveniente do campo que vem crescendo bastante no setor. Na colheita manual a palhagem é queimada para facilitar o corte da cana, entretanto por ser conhecida como planta C4 ela absorve carbono na forma de compostos orgânicos para auxiliar no seu crescimento e conseqüentemente com a queima dessa palha todo o carbono absorvido é liberado de uma só vez. Cerca de 70 produtos químicos

nocivos já foram identificados na queima desse detrito, como: hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxido nitroso, etc. Dado a minimização da prática de queimadas estima-se um aumento de palha no campo, em contrapartida novas pesquisas e metodologias vêm estudando a reaplicação desse detrito na produção de etanol de segunda geração-2G (SILVA; SILVA, 2012; MORI, 2015).

A palha de cana-de-açúcar apresenta composição molecular dividida em 40-44% de celulose, 30%-32% de hemicelulose e 22%-25% de lignina esses teores podem variar de acordo com o tipo de biomassa utilizada. A lignina e hemicelulose são fontes que podem originar glicose, como também a própria celulose consiste em polímeros de glicose. Devido as suas características químicas e a forte interação entre os constituintes da biomassa há uma dificuldade na conversão desses componentes em açúcares, assim, a biomassa lignocelulósica necessita das etapas de pré-tratamento e hidrólise para viabilizar a fermentação (SARKAR et al., 2012; SANTOS et al, 2012).

A literatura relata uma diversidade de tipos de pré-tratamento (como físicos, químicos e biológicos), dos quais cada um exerce sua função no complexo lignina, celulose e hemicelulose. O pré-tratamento químico do tipo alcalino tem se destacado por não necessitar de equipamentos especializados, pois os reagentes utilizados dificilmente causam corrosão e degradação de açúcares em furfural e hidroximetil-furfural, consequentemente reduzindo a eficiência da posterior fermentação. Soluções alcalinas são eficientes na deslignificação e não degradam tantos açúcares, como no tratamento ácido (NASCIMENTO, 2011; SILVA, 2014).

O pré-tratamento alcalino, uma vez realizado com hidróxido de sódio (NaOH), atrelado a fatores como tempo e temperatura, pode facilitar ação de enzimas sobre a celulose, a qual, uma vez hidrolisada, libera monômeros de glicose que podem ser convertidos em etanol por meio da fermentação (SILVA, 2014).

Desta forma, o objetivo geral deste trabalho foi promover a caracterização física e química da palha de cana-de-açúcar, antes e após seu pré-tratamento com hidróxido de sódio, visando à produção de etanol de segunda geração.

OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi promover a caracterização física e química da palha de cana-de-açúcar, antes e após seu pré-tratamento com hidróxido de sódio, visando a produção de etanol de segunda geração.

METODOLOGIA

Obtenção e preparação da palha

As amostras de palha de cana-de-açúcar foram cedidas pela Usina Japungu Agroindustrial S.A, localizada no município de Santa Rita – PB. A palha foi conduzida até o Laboratório de Tecnologia Sucroalcooleira do CTDR/UFPB em sacos plásticos de 15 L e lavada em água corrente com auxílio de uma peneira para a remoção da areia remanescente. Posteriormente, a palha foi colocada sobre uma lona para secagem ao ar livre, sob o sol. Após a secagem, iniciou-se a moagem da palha utilizando um moinho de facas (SOLAB/SL-31), a qual em seguida foi peneirada, para uniformização da granulometria, em peneira de 12 mesh.

Planejamento experimental

A palha de cana-de-açúcar seguiu para a etapa de pré-tratamento com NaOH visando determinar as melhores condições para obtenção do etanol de segunda geração. Para tanto, o planejamento experimental linear 2^3 , com 3 (três) pontos centrais e 8 (oito) combinações únicas, totalizando 11 (onze) ensaios, foi realizado. Os fatores independentes foram: temperatura (60 °C, 80 °C e 100°C), tempo (20, 40 e 60 minutos) e concentração de hidróxido de sódio (0,25 - 0,5 - 0,75 molar). A concentração de açúcares redutores foi a variável dependente ou resposta. A Tabela 1 apresenta os fatores e níveis codificados da matriz do planejamento experimental.

Tabela 1. Conjunto de fatores utilizados na otimização do pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar com NaOH.

Fatores	Níveis experimentais		
	-1	0	+1
Concentração(M)	0,25	0,5	0,75
Tempo (min.)	20	40	60
Temperatura (°C)	60	80	100

Pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar

O pré-tratamento alcalino da palha foi realizado em béqueres de 600 mL, onde 40 g da palha moída e uniformizada, de acordo com o item 3.1, foram adicionadas juntamente com 400 mL de NaOH e, após homogeneização da mistura, o conteúdo foi vedado com papel plástico filme e conduzido ao banho-maria de acordo com o planejamento experimental estabelecido. Logo após o tempo de reação determinado, a mistura foi filtrada em tecido de algodão para separação da palha (fração sólida) e do licor (fração líquida). O licor foi armazenado a aproximadamente 8 °C, para posterior análise de açúcar redutores seguindo a metodologia de Miller (1959). A fração sólida foi submetida a três lavagens com 200 mL de água destilada cada, para promover a retirada do excesso de NaOH e a neutralização do pH. Em seguida, ela foi levada para secagem em estufa a 50 °C, por 24 h, e depois armazenada em saco plástico.

Avaliação do rendimento da fração sólida da palha de cana-de-açúcar

O rendimento da fração sólida, obtida após o pré-tratamento, foi determinada por gravimetria. Para tanto, realizou-se a pesagem da palha antes e após o pré-tratamento alcalino de acordo com a Equação 1:

$$y = \frac{MF}{MI} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

- y = Rendimento da fração sólida da palha (% m/m)
- MF: massa final da palha após o pré-tratamento com NaOH (g);
- MI: massa inicial da palha antes do pré-tratamento com NaOH (g);

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Para avaliar as variações na estrutura química (grupos funcionais) dos componentes da palha de cana-de-açúcar após o processo de pré-tratamento, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho da palha in natura e pré-tratada com NaOH. Os espectros de absorção da região do infravermelho foram obtidos em Espectrofotômetro (Shimadzu, IR - Prestige), por transformadas de Fourier (FTIR) utilizando um pó de KBr para formar as pastilhas com o auxílio de uma prensa hidráulica, com ângulo de varredura de 4000-400 cm⁻¹.

RESULTADOS

Planejamento experimental e otimização do pré-tratamento alcalino

Como exposto na Tabela 2, após o planejamento experimental as amostras foram submetidas a análise de açúcares redutores e o ensaio 8 apresentou 2,42 g/L em concentração de açúcares redutores sendo a maior entre os ensaios, porém todos apresentaram escalas de valores muito próximas. Entretanto não foi possível reconhecer a eficiência do pré-tratamento com a análise de açúcares redutores.

Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial 23 com triplicata no ponto central.

Ensaio	Concentração	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	ART (g/L)
1	0,25 (-1)	20 (-1)	60 (-1)	1,95
2	0,75 (+1)	20 (-1)	60 (-1)	2,04
3	0,25 (-1)	60 (+1)	60 (-1)	1,79
4	0,75 (+1)	60 (+1)	60 (-1)	1,40
5	0,25 (-1)	20 (-1)	100 (+1)	2,06
6	0,75 (+1)	20 (-1)	100 (+1)	1,83
7	0,25 (-1)	60 (+1)	100 (+1)	1,97
8	0,75 (+1)	60 (+1)	100 (+1)	2,42
9	0,5 (0)	40 (0)	80 (0)	2,06
10	0,5 (0)	40 (0)	80 (0)	2,07
11	0,5 (0)	40 (0)	80 (0)	2,01

O objetivo do uso da metodologia do planejamento experimental é encontrar um modelo empírico com capacidade de prever o processo em estudo, através da avaliação das variáveis de entrada, concentração de NaOH, tempo e temperatura. A análise estatística dos resultados experimentais obtidos foram analisados utilizando-se o Statistica (Statsoft 10.0).

Através do diagrama de Pareto (Figura 1) é possível identificar que os efeitos da temperatura (X₃), da interação tempo e temperatura (X₂ X₃), bem como a interação dos três fatores são significativos (X₁X₂ X₃), ao nível de 95% de confiança.

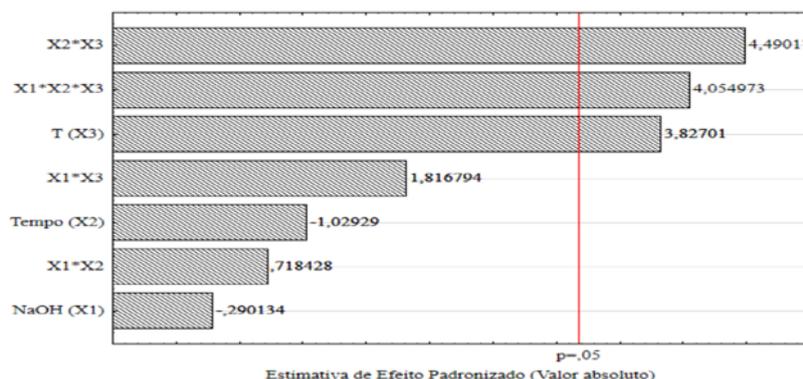


Figura 1. Diagrama de Pareto para os açúcares redutores liberados na etapa de pré-tratamento.

O modelo matemático empírico, codificado de 1ª ordem encontrado, está apresentado na Equação 1, onde os valores em negrito representam os parâmetros estatisticamente significativos. Esse modelo foi obtido a partir a regressão linear dos dados experimentais, utilizando o software Statistica (Statsoft 10.0).

$$AR \text{ (g/L)} = 1,97 - 0,01X_1 - 0,04X_2 + 0,14X_3 + 0,03 X_1.X_2 + 0,07 X_1.X_3 + 0,16 X_2.X_3 + 0,15 X_1.X_2.X_3 \quad (1)$$

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da Análise de Variância (ANOVA), para os açúcares redutores liberados.

Tabela 3. Avaliação ANOVA para a concentração de açúcares redutores.

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Fcalc	R ² (%)
Regressão	0,59	7	0,08	8,03	94,93
Resíduo	0,03	3	0,01		
Falta de ajuste	0,03	1			
Erro puro	0,00	2			
Total	0,62				

F0,05;7; 3 = 8,89 (Teste F = Fcalc/Ftab = 0,90)

O modelo que representa os açúcares redutores após o pré-tratamento alcalino apresentou um bom coeficiente de explicação (R²) com valor de 94,93%. O coeficiente de explicação fornece uma medida da proporção de variação explicada pela equação da regressão em relação à variação total das respostas, variando de 0% a 100% (RODRIGUES; IEMMA, 2009). Entretanto, o F calculado foi menor que o tabelado, ou seja, o teste F apresentou um valor inferior a 1 e, dessa forma, o modelo não é significativo.

Rendimento e solubilização da fração sólida

Os valores referentes ao rendimento e solubilização da fração sólida estão apresentados na Figura 2. Correlacionando os ensaios torna-se possível perceber que o experimento 8 apresentou a maior quantidade de açúcares redutores (Tabela 2), consequentemente o seu rendimento foi o menor (55,40%) e a solubilização dos componentes macromoleculares a maior (44,60%).

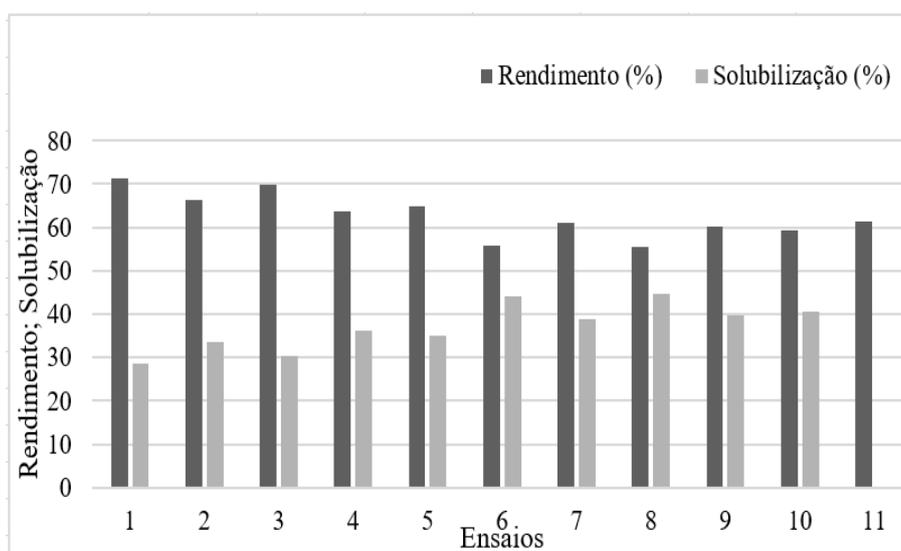


Figura 2. Rendimento mássico após o pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar com NaOH

Segundo Maziero (2013), uma maior solubilização dos componentes macromoleculares indica alta deslignificação do material. De acordo com Silva e colaboradores (2013), o principal efeito dos pré-tratamentos alcalinos é a remoção da lignina dos materiais lignocelulósicos, melhorando a reatividade do polissacarídeo devido à redução de obstáculos à ação de enzimas. Para Zhu (2010), o pré-tratamento alcalino causa remoção parcial da hemicelulose, inchaço da celulose e diminui sua cristalinidade.

Correlacionando os ensaios torna-se possível perceber que o experimento 8 apresentou a maior quantidade de açúcares redutores, como visto na seção anterior, consequentemente o seu rendimento foi o menor (55,40%) e a solubilização dos componentes macromoleculares a maior (44,60%). Acredita-se que esse fator possa ter sido causado devido aos altos índices

temperatura, concentração de hidróxido de sódio e tempo (0,75 molar, 60 minutos, 100 °C) ao qual o experimento em questão foi exposto no planejamento experimental. Os ensaios 3 e 4 apresentaram as menores concentrações de açúcares redutores, os maiores rendimentos em termos de biomassa e as menores solubilizações dos componentes macromoleculares indicando pouca remoção do complexo lignina, celulose e hemicelulose.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

De acordo com a Figura 3, ocorreram alterações estruturais nos intervalos de comprimentos entre 2846 cm^{-1} e 2960 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento C-H em metoxilas aromáticas. Observou-se mudanças nas faixas a 890 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . A cadeia entre 1300 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} circulada na figura estima-se ser causada pelas vibrações do anel aromático e a deformação C-H e C=O (GAMBARATO, 2014).

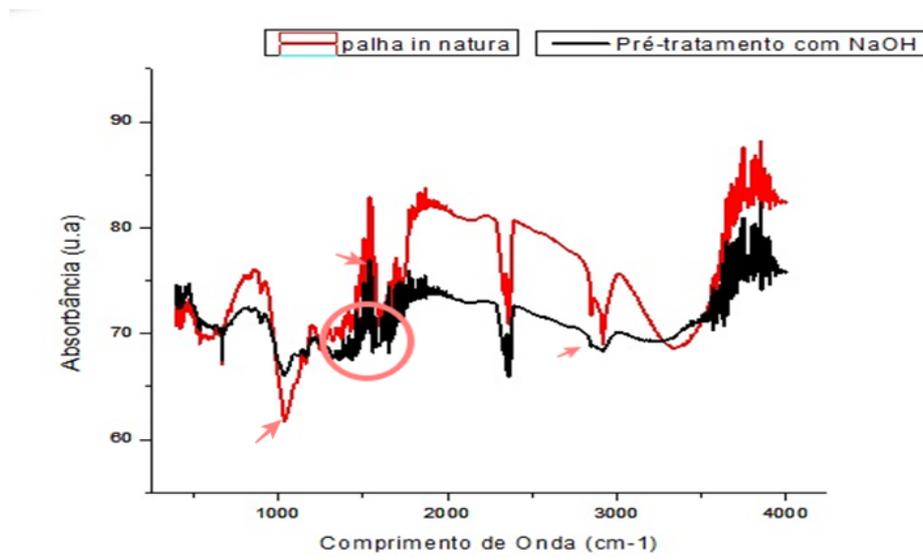


Figura 3. Espectros das amostras de palha de cana-de-açúcar *in natura* e pré-tratada com NaOH.

CONCLUSÃO

A palha de cana-de-açúcar tem apresentado um crescente potencial para geração de etanol 2G, já que possibilita uma boa relação com o meio produtivo e ambiental. Após a otimização do pré-tratamento do resíduo, pode-se perceber que o NaOH, juntamente com uma elevada temperatura, apresentou-se como uma boa solução para quebra da matriz lignocelulósica. Desta forma, o pré-tratamento com NaOH demonstrou ser uma forma vantajosa e de baixo custo no aumento da solubilização dos componentes macromoleculares (lignina, celulose e hemicelulose) da biomassa, o que poderá permitir, numa próxima etapa, uma hidrólise enzimática eficiente, seguida de fermentação, para a produção de etanol 2G.

REFERÊNCIAS

- BRASIL. **Plano decenal de expansão de energia**. Brasília: Ministério Minas e Energia, 2017.
- GAMBARATO, B. C. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar**. 2014. 106 p. Tese (doutorado). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- MAZIERO, P. **Estudos topoquímicos durante obtenção de etanol a partir da celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2013. 180p. Tese (doutorado). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

- MORI, N. R. **Etanol celulósico a partir da palha e do bagaço de cana-de-açúcar: pré-tratamentos e conversão biotecnológica não convencionais**. 2015. 199f. Tese (doutorado). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.
- NASCIMENTO, V. M. **Pré-tratamento alcalino (NaOH) do bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol e obtenção de xilooligômeros**. São Carlos: UFSCar, 2011.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2. ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.
- SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERIEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v. 37, p. 19-27, 2012.
- SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H. DE; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M. Potencial da palha de cana-de-aucar para produção de etanol. **Quimica Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.
- SILVA, J. P. N.; SILVA, M. R. N. **Noções da cultura de cana-de-açúcar**. Inhumas: IFG; Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2012.
- SILVA, A. S. A.; TEIXEIRA, R. S. S.; OLIVEIRA MOUTTA, R.; FERREIRA-LEITÃO, V. S.; BARROS, R. D. R. O.; FERRARA, M. A.; SILVA BON, E. P. Sugarcane and woody biomass pretreatments for ethanol production. In: CHANDEL, A. K.; SILVA, S. S. **Sustainable degradation of lignocellulosic biomass: Techniques, applications and commercialization**. IntechOpen, 2013. p. 47-88.
- SILVA, I. S. **Pré-tratamento alcalino do bagaço da palha de cana-de-açúcar em reator de leito fixo percolado: avaliação do efeito da temperatura e concentração de NaOH na digestibilidade enzimática do material**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2014.
- ZHU, J. Y., PAN, X., & ZALESNY, R. S. Pretreatment of woody biomass for biofuel production: energy efficiency, technologies, and recalcitrance. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 87, n. 3, p. 847-857, 2010.