

## **EFEITO DO GLICEROL E H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> NO PRÉ-TRATAMENTO DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**Natan T. Santos<sup>1</sup> (PQ), Alinne F. Vieira<sup>2</sup> (PQ), Amanda N. da Costa<sup>2</sup> (PQ), Matheus S. Coelho<sup>2</sup> (PQ) Camila Emília Souza e Silva<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>Instituto Luterano de Ensino Superior - ULBRA, *Campus* Itumbiara, <sup>2</sup>Universidade Federal de Uberlândia, *Campus* Santa Mônica – Itumbiara –GO.

**Área do Conhecimento: Ciências Biológicas**

### Resumo

Métodos de pré-tratamento surgem como alternativa para desconstrução da estrutura lignocelulósica de biomassas objetivando à obtenção de produtos de valor agregado. Dentre os tipos de pré-tratamento destaca-se o método organossolve, em que se utilizam solventes orgânicos, como o glicerol, com ou sem a presença de catalisadores, para acelerar a hidrólise da lignina e das hemiceluloses. O presente trabalho tem o objetivo de avaliar o efeito do glicerol e ácido fosfórico na composição da biomassa através do pré-tratamento de amostras de bagaço de cana-de-açúcar. Foi realizado um planejamento experimental fracionário ( $2^{4-1}$ ) + duplicata no ponto central. Como temos 4 variáveis, o planejamento terá a forma de  $2^3 + 2$ , que resultará num total de 10 experimentos e ácido fosfórico 0,1 % v/v. Os parâmetros fixos serão: pressão final do reator (20 bar) e volume solução (125 mL). A concentração do glicerol variou de 1%-20%v/v. O parâmetro de resposta será a porcentagem de perda de massa e concentração de açúcares (glicose, xilose e arabinose) e produtos de degradação (furfural, hidroximetilfurfural (HFM), ácido acético e ácido fórmico).

**PALAVRAS-CHAVE:** Glicerol, Cana-de-açúcar, lignocelulósico.

### Introdução

Os resíduos lignocelulósicos são as fontes mais abundantes de biomassa renovável do planeta. Estes recursos representam uma alternativa viável para substituir as fontes de energia à base de petróleo que são finitas e geram poluentes, prejudicando a saúde do homem e o meio ambiente (YOON et al, 2012).

O bagaço de cana-de-açúcar, sub-produto gerado nas indústrias de álcool e açúcar, representa uma importante fonte de compostos lignocelulósicos. Grande parte deste bagaço é usada para produção de energia, porém este insumo apresenta potencial econômico para a produção de compostos de interesse comercial, como o etanol de segunda geração, xilitol, furfural, hidroximetilfurfural, ácido lático, ácido acético, dentre outros (JONSSON & MARTIN, 2016). Para a obtenção destes compostos é necessário o fracionamento da biomassa em seus principais constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) através da etapa de pré-tratamento (JONSSON & MARTIN, 2016)

A celulose é um homopolímero em forma linear, não ramificado e insolúvel composta por pequenas unidades (monômeros) de glicose unidos por uma ligação glicosídica do tipo  $\beta$ -1,4. O tamanho é determinado por várias unidades consecutivas de celobiose (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> que formam grau de polimerização que variam de 100 a 2000 unidades (SANTOS, 2012; CINTRA, 2016; OLIVEIRA 2016).

A hemicelulose é um polissacarídeo heterogêneo composto por pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glicose, manose, frutose e galactose), urônicos (cidos-4-O-metil-glucurônico e galacturônico (GOMES, 2017). Apresentam ácidos carboxílicos bastante ramificados e a possui uma estrutura amorfa e facilmente hidrolisável. Podem classificar em quatro classes: tais como (1-3) ligadas à xilanas, cadeias sem ramificações, tais como (1-4) ligadas à xilanas ou mananas; cadeias helicoidais, cadeias ramificadas, tais como (1-4) ligadas galactoglucomananas e substâncias pecticas (OLIVEIRA, 2016).

A lignina é o terceiro polímero mais abundante encontrado na natureza, encontrado nas plantas como polímero tridimensional complexo ou macromolécula presente no xilema (HORST, 2013).

Dentre as técnicas de pré-tratamento, o método organossolve que utiliza glicerol como solvente, tem despertado grande interesse devido à sua eficácia na degradação da porção lignocelulósica e também pelo seu baixo custo, não toxicidade e alto ponto de ebulição (ZHANG et al, 2013). Além disso, os pré-tratamentos com solventes orgânicos têm também utilizado ácidos minerais (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como catalisadores para acelerar a taxa de hidrólise da lignina e das hemiceluloses (O'HARA et al, 2009). No presente estudo, foi avaliado efeito do glicerol comercial e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, visando a obtenção de produtos de valor agregado.

## Material e Métodos

Foi realizado um planejamento experimental fracionário (2<sup>4-1</sup>) + duplicata no ponto central. Os níveis das variáveis estudadas e a matriz do planejamento do pré-tratamento estão descritos nas Tabelas 1 e 2. Como temos 4 variáveis, o planejamento terá a forma de 2<sup>3</sup> + 2, que resultará num total de 10 experimentos e ácido fosfórico 0,1 % v/v. Os parâmetros fixos serão: pressão final do reator (20 bar) e volume solução (125 mL). A concentração do glicerol variou de 1%-20% v/v. O parâmetro de resposta será a porcentagem de perda de massa (Tabela 2) e concentração de açúcares (glicose, xilose e arabinose) e produtos de degradação (furfural, hidroximetilfurfural (HFM), ácido acético e ácido fórmico).

Logo após, o reator foi hermeticamente fechado, o sistema foi pressurizado com argônio 20 bar, acoplado em um forno envolto lã de vidro sob constante agitação (270 rpm), nas temperaturas de 100 °C, 140 °C e 180°C, durante as variáveis de tempo 15, 57,5 e 100 minutos através de um controlador automático.

Após o término da reação, o aquecimento do forno foi interrompido e o sistema imediatamente resfriado com o auxílio de um banho de gelo até temperatura ambiente. Finalmente, a tampa do reator foi retirada e a mistura (hidrolisado + resíduo sólido) foi filtrada a vácuo, utilizando papel-filtro quantitativo previamente tarado (ILT, Unifil C40, Ruppichteroth, Alemanha). O resíduo sólido retido no papel-filtro foi lavado com duas porções (300 mL + 300 mL) de água a 60°C, previamente destilada e deionizada. Após a lavagem, o papel-filtro foi deixado para secar em temperatura ambiente e a perda de massa foi calculada conforme a Eq. (1). Os ensaios foram realizados em triplicata. A lavagem a quente tem a função de ajudar na remoção de ácidos orgânicos, furanos e compostos fenólicos do resíduo sólido (POL et al., 2015).

$$\%PM = 100 - \left( \frac{M_f}{M_i} \times 100 \right) \quad (1)$$

Onde:

M<sub>i</sub>: Massa inicial da biomassa seca (g);

M<sub>f</sub>: Massa final seca da biomassa após o pré-tratamento (g).

## Resultados e Discussão ou Relato de Caso

Os valores de perda de massa obtidos nos experimentos (Tabela 2) variaram de 24,4% a 87,8. O melhor resultado (87,8%) foi obtido a 180°C, 1% v/v de glicerina e com tempo de 100 minutos. Os experimentos 4 (87,8%) e 7 (83,1%) também apresentaram perda de massa elevada.

O alta temperatura influenciou e o tempo máximo de reação influenciou na perda de massa. Percebe-se, que experimentos que foram realizados com temperaturas mais elevadas e alta concentração de glicerina não obteve a mesma eficácia. O uso de ácido fosfórico 0,1% contribui para

grande perda de massa. Segundo Geddes et al. (2010), pré-tratamentos que utilizam concentrações de ácido acima de 1%, possui influência negativa sobre a recuperação de açúcares, e dependendo do ácido utilizado, pode sofrer uma diminuição na recuperação devido à maior formação de produtos de degradação.

**Tabela 1-** Níveis dos parâmetros do pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

| Variáveis                       | Níveis |         |     |
|---------------------------------|--------|---------|-----|
|                                 | (-)    | (0)     | (+) |
| Tempo (min)                     | 15, 0  | 57, 5,0 | 100 |
| Temperatura (°C)                | 100    | 140     | 180 |
| Razão sólido (g) / líquido (mL) | 0,5    | 1,25    | 2,0 |

Fonte: Próprio autor

**Tabela 2 -** Resultados de perda de massa (%) do planejamento fatorial fracionário 2<sup>4-1</sup> para o pré-tratamento do bagaço de cana com glicerol e ácido fosfórico 0,1% v/v.

| Exp. | Tempo (min) | Temp. (°C) | Concentração glicerina (% v/v) | Razão sól./líq. (g/mL) | Perda massa (%) |
|------|-------------|------------|--------------------------------|------------------------|-----------------|
| 1    | 15          | 100        | 1                              | 0,004                  | 71,8            |
| 2    | 100         | 100        | 1                              | 0,016                  | 25,4            |
| 3    | 15          | 180        | 1                              | 0,016                  | 65,0            |
| 4    | 100         | 180        | 1                              | 0,004                  | 87,8            |
| 5    | 15          | 100        | 20                             | 0,016                  | 47,1            |
| 6    | 100         | 100        | 20                             | 0,004                  | 71,0            |
| 7    | 15          | 180        | 20                             | 0,004                  | 83,1            |
| 8    | 100         | 180        | 20                             | 0,016                  | 72,7            |
| 9    | 57,5        | 140        | 10,5                           | 0,01                   | 59,0            |
| 10   | 57,5        | 140        | 10,5                           | 0,01                   | 63,3            |

Fonte: Próprio autor

## Conclusões

Pode-se observar pelos resultados obtidos neste estudo, que a condição experimental onde houve aumento da temperatura houve maior perda de massa do bagaço da cana-de-açúcar.

Novos estudos irão concluir a eficiência de outros catalisadores e analisar a solubilização dos açúcares

## Referências Bibliográficas

CINTRA, L.C. Produção de hemicelulases recombinantes e aplicação de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar. **Tese (Doutorado)**. Universidade de Brasília, Brasília- DF, 2016. Disponível em: <http://www.repositorio.unb.br/handle/10482/21848>. Acesso em: 28 set. 2016.

GOMES, F. D. et al. Processo de obtenção de ácool de segunda geração a partir de material lignocelulósico. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 4, n. 1, p. 38-43, 2017.

HORST, D.J. Avaliação da produção energética a partir de ligninas contidas em biomassas. **Dissertação (mestrado)**. Universidade Tecnológica do Paraná, Ponta Grossa- PR, 2013.

JÖNSSON, L.J.; MARTÍN, C. Pretreatment of lignocellulose: formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. **Bioresource technology**, v. 199, p. 103-112, 2016.

OLIVEIRA, C.A.P. Estudo de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com ácido acético em sistema pressurizado. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia-MG, 2016.

SANTOS, F.A.; QUEIROZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha da cana- de- açúcar para produção de etanol. **Revista Química Nova**, v. 35, n. 5, pág. 1004- 1010, 2012.

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 82, n. 5, p. 815, 2009.

ZHANG, Z.; WONG, H. H.; ALBERTSON, P. L.; HARRISON, M. D.; DOHERTY, W. O.; O'HARA, I. M. Effects of glycerol on enzymatic hydrolysis and ethanol production using sugarcane bagasse pretreated by acidified glycerol solution. **Bioresource Technology**. v. 192, September 2015, Pages 367–373.

YOON, Li Wan et al. Regression analysis on ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse and assessment of structural changes. **Biomass and bioenergy**, v. 36, p. 160-169, 2012.