

# ESTUDO DAS ETAPAS DE PRÉ-TRATAMENTO E DELIGNIFICAÇÃO DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Gabriela Sobrinho Vasconcelos<sup>1</sup>; Mohand Benachour<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Estudante do Curso de Engenharia Química - CTG – UFPE; E-mail: gaabrielavasconcelos@hotmail.com,

<sup>2</sup>Docente/pesquisador do Departamento de Engenharia Química – CTG – UFPE. E-mail: mbena@ufpe.br

**Sumário:** Este trabalho teve como objetivo realizar o pré-tratamento da palha da cana-de-açúcar, matéria-prima de caráter lignocelulósico, com ácido sulfúrico diluído, variando-se os seguintes fatores: temperatura, tempo de reação, carga de sólidos e concentração em massa de ácido, a fim de se obter a condição para otimização da produção de xilose aliada a uma baixa formação de produtos de degradação (ácido fórmico, ácido acético, hidróxi-metil-furfural e furfural). A partir dos dados obtidos, várias condições foram testadas no software *Statistica* 8.0 e as condições em que se conseguiu uma quantidade de xilose em torno de 15 a 18g e produtos de degradação com quantidades inferiores a 2g foram: carga de sólidos 10%, concentração de ácido na faixa de 0,5-1,0%, tempo de reação de 15min e temperatura de 105°C. Além disso, foi feito um estudo comparativo de pré-tratamento realizado em uma e duas etapas e foi visto que o experimento realizado em duas etapas permite obter maiores quantidades de xilose, devido a liberação das xilanas dificilmente hidrolisáveis comparado ao experimento usando apenas uma etapa. Foi realizado também o estudo preliminar do processo de delignificação da polpa de palha da cana-de-açúcar pré-tratada em duas etapas, utilizando NaOH e NH<sub>4</sub>OH, observando a influência das concentrações, em massa, das bases e da temperatura do experimento, com o objetivo de se determinar a condição de maior remoção de lignina.

**Palavras-chave:** lignina; palha de cana-de-açúcar; pré-tratamento; xilose;

## INTRODUÇÃO

Os açúcares presentes na palha de cana-de-açúcar são encontrados na forma de polímeros, celulose e hemicelulose, e são recobertos por uma macromolécula, a lignina, formando a microfibrila celulósica (SANTOS *et al.*, 2012). A lignina é um material estrutural da planta, associado à parede vegetal celular, conferindo rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques aos tecidos vegetais. A finalidade do pré-tratamento é alterar ou remover a lignina e a hemicelulose, aumentar a área superficial e diminuir o grau de polimerização e cristalinidade da celulose, gerando elevados rendimentos em açúcares. O pré-tratamento com ácido diluído transforma a maior parte da fração hemicelulósica através da hidrólise em monossacarídeos. Tal procedimento tem se destacado por ser eficiente, rápido e simples (SANTOS *et al.*, 2012). Para o pré-tratamento alcalino o principal efeito é a remoção da lignina. Tratar o material com uma solução alcalina, seguido de aquecimento, leva à diminuição na cristalinidade da polimerização da celulose, além de causar quebra das ligações lignina-carboidrato e perturbações na estrutura da lignina (SANTOS, 2013).

## MATERIAIS E MÉTODOS

A palha de cana-de-açúcar utilizada neste trabalho foi cedida pela Usina Petribu que fica no município de Carpina-PE. Antes de dar início a etapa de pré-tratamento, foi feita uma lavagem com porções de água a 25°C e a 60°C para se remover certas impurezas que poderiam causar efeito tamponante e uma etapa da secagem em estufa a 105°C por

24h. Após isso, toda a biomassa obtida no processo anterior foi moída em um moinho de facas para se obter uma massa mais homogênea. Em seguida, iniciou-se a etapa de pré-tratamento, colocando-se 200g de palha (base seca) e a solução de ácido sulfúrico correspondente ao experimento, em uma autoclave de marca REGMED modelo AU/E-20. Realizou-se um planejamento do tipo DCCR (delineamento central composto rotacional) para se estudar as seguintes variáveis: carga de sólidos, concentração de ácido, tempo e temperatura. Avaliou-se como resposta a massa de xilose e dos produtos de degradação obtidos. Foram realizados no total 27 experimentos (k= 4 fatores, 2k (16) pontos fatoriais + 2\*k (8) pontos axiais + n (3) repetições no ponto central) (Tabela 1).

**Tabela 1-** Variáveis Estudadas para os 27 Experimentos.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Carga (%)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	15
Concentração (%)	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1
Tempo (min)	10	10	10	10	20	20	20	20	10	10	10	10	20	20
Temperatura (°C)	120	120	120	120	120	120	120	120	150	150	150	150	150	150
Experimento	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
Carga (%)	15	25	10	30	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Concentração (%)	2	2	1,5	1,5	0,5	2,5	1,5	2,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
Tempo (min)	20	20	15	15	15	15	5	25	15	15	15	15	15	
Temperatura (°C)	150	150	135	135	135	135	135	135	105	165	135	135	135	

Para o estudo do pré-tratamento em uma ou duas etapas, foram realizados os ensaios de pré-tratamentos apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2-** Varáveis avaliadas no estudo do pré-tratamento em uma ou duas etapas.

Experimento	Carga (%)	Concentração (%)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	10	1,5	15	160
2-1	10	0,5	15	105
2-2	10	1,5	15	160

O pré-tratamento foi realizado no mesmo reator anteriormente citado, o REGMED, com o mesmo procedimento adotado. No caso do experimento em uma etapa, após o término da reação a fração líquida foi analisada por HPLC para identificação dos açúcares e produtos de degradação obtidos. Já no experimento em duas etapas, a polpa resultante da primeira etapa foi armazenada para a segunda etapa de pré-tratamento e a fração líquida foi analisada, o hidrolisado obtido ao final das duas etapas também foi analisado por HPLC para identificação dos açúcares e produtos de degradação obtidos.

Para o estudo do processo de delignificação alcalina, foi realizada previamente a etapa de pré-tratamento em duas etapas da palha de cana-de-açúcar. As duas etapas foram feitas em um reator batelada da marca PARR, modelo 4848, onde foi introduzida a palha (50g base seca), lavada e moída, e a solução de ácido a ser utilizada. Uma vez atingida a temperatura desejada, o reator foi operado por um tempo, previamente fixado para o experimento. Na primeira etapa, o ensaio foi realizado seguindo as condições: Pré-tratamento ácido diluído utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador: 10% de carga de sólidos, 0,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15 min e 105°C (MENDES, 2013). A segunda etapa foi realizada da mesma forma que a primeira, porém seguindo as condições: 10% de carga de sólidos, 1,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15 min e 160°C. A fração sólida obtida após as duas etapas de pré-tratamento foi submetida à delignificação, que foi realizada no mesmo reator e da mesma maneira que foram feitas as duas etapas do pré-tratamento. Foram realizados 14 experimentos, sendo os 7 primeiros utilizando NaOH e os 7 restantes utilizando NH<sub>4</sub>OH (em cada um deles usou-se 10 g de palha pré-tratada base seca e o tempo de reação foi de 60 minutos). Na Tabela 3 encontram-se as condições empregadas em cada experimento.

**Tabela 3** – Condições usadas nos ensaios de delignificação alcalina.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
Concentração da base (%)	0,5	0,5	1,5	1,5	1	1	1



Temperatura (°C)	80	120	80	120	100	100	100
<b>Experimento</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
Concentração da base (%)	0,5	0,5	1,5	1,5	1	1	1
Temperatura (°C)	120	80	80	120	100	100	100

Após o término de cada um dos ensaios, foi medido do volume da fração líquida obtida e em seguida foi armazenada em geladeira para a posterior análise do teor de lignina, que foi realizada em espectrofotômetro da marca Thermo Scientific, modelo Genesis 10S, UV-Vis.

## RESULTADOS

A Tabela 4 apresenta os valores da massa de xilose e dos produtos de degradação presentes nos hidrolisados resultantes do pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar com ácido sulfúrico. Esses valores foram obtidos por CLAE.

**Tabela 4-** Quantidade, em gramas, dos Elementos Existentes nas Amostras.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Xilose (g)	7,45	7,02	5,14	6,39	9,96	9,03	9,39	7,07	8,30	7,02	7,63	8,45	7,55	9,10
Ác. Fórmico (g)	0,44	0,58	1,06	0,88	0,63	0,81	0,62	0,64	1,00	0,75	1,12	1,54	1,32	1,03
Ác. Acético (g)	0,73	1,24	0,63	2,30	0,92	1,48	1,00	1,12	3,29	1,35	4,10	2,95	3,86	3,12
HMF (g)	0,04	0,03	0,04	0,29	0,04	0,04	0,33	0,17	0,03	0,09	0,49	0,23	0,18	0,06
Furfural (g)	0,11	0,10	0,08	0,11	0,15	0,14	0,15	0,11	0,14	0,11	0,13	0,13	0,13	0,15
Experimento	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
Xilose (g)	9,20	7,04	15,57	4,96	8,99	6,62	5,29	7,48	4,73	5,82	4,22	4,74	5,00	
Ác. Fórmico (g)	7,91	0,73	1,40	1,15	1,72	0,89	0,78	3,65	0,34	0,56	0,41	0,45	0,61	
Ác. Acético (g)	4,00	2,25	2,96	0,72	2,98	0,71	0,71	4,34	0,59	1,57	0,71	0,64	0,76	
HMF (g)	0,34	0,14	0,03	0,06	0,04	0,14	0,09	0,19	0,03	0,08	0,08	0,07	0,07	
Furfural (g)	0,16	0,11	0,10	0,08	0,15	0,09	0,12	0,12	0,08	0,10	0,07	0,08	0,08	

A partir das superfícies de resposta elaboradas através do software *Statistica 8.0*, percebeu-se que as faixas que dão maiores quantidades de xilose e dos produtos de degradação são as mostradas na Tabela 5.

**Tabela 5** – Faixas de trabalho que dão maiores quantidade de xilose e produtos de degradação.

Fator	Faixa operacional				
	Xilose	Ác.Acético	Ác.Fórmico	Furfural	HMF
Carga de sólido (%)	10-14	20-24	20-24	18-26	10-24
Conc. de ácido (%)	0,5-1,0	1,4-1,8	1,4-1,8	1,2-2,0	0,5-1,6
Tempo (min)	15-25	12-14	12-18	12-16	5-16
Temperatura (°C)	105-120	105-140	105-130	120-140	105-130

A Tabela 6 mostra as quantidades de glicose, xilose e arabinose e dos produtos de degradação obtidos a partir do hidrolisado resultante do pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar em uma ou duas etapas utilizando ácido sulfúrico diluído.

**Tabela 6** – Massa dos açúcares e dos produtos de degradação obtidos, em g.

Exp.	Glicose	Xilose	Arabinose	Ác. acético	Ác. fórmico	HMF	Furfural
1	0,97	9,01	3,58	1,86	3,88	0,104	0,84
2-1	0,35	0,71	0,35	0,76	0,26	0,014	0,14
2-2	0,86	26,13	2,34	2,46	4,65	0,057	0,64

Após a etapa de delignificação, encontrou-se a massa de lignina removida para cada ensaio. Estes dados estão dispostos na Tabela 7.

**Tabela 7**– Massa de lignina removida em cada ensaio.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
Massa <sub>lig</sub> (g)	17,94	35,3	24,94	14,52	12,59	16,48	14,90
Experimento	8	9	10	11	12	13	14
Massa <sub>lig</sub> (g)	19,73	10,22	23,92	18,81	21,24	15,63	20,07

## DISCUSSÃO

A partir das análises das regiões em que se observou uma maior quantidade de xilose e menores teores dos produtos de degradação, notou-se que as condições que

favorecem a formação de xilose, dentro das faixas estudadas, também favorecem a formação de produtos de degradação. Testou-se, então, várias condições no software Statística 8.0 e as condições em que se conseguiu uma quantidade de xilose em torno de 15 a 18g e produtos de degradação com quantidades inferiores a 2g foram: carga de sólidos 10%, concentração de ácido na faixa de 0,5-1,0%, tempo de reação de 15min e temperatura de 105°C. Os resultados obtidos nos experimentos de pré-tratamento em uma ou duas etapas mostram que na primeira etapa foi obtida uma pequena quantidade de xilose (e outros compostos) devido a baixa temperatura usada (105°C) e a baixa concentração do ácido sulfúrico (0,5%) no pré-tratamento. Entretanto, na segunda etapa, foi obtida uma grande quantidade de xilose, o que pode ser explicado devido a alta temperatura usada nesta etapa (160°C) e alta concentração do ácido sulfúrico (1,5%). Isto mostra que o pré-tratamento em duas etapas permite obter maiores quantidades de xilose, devido a liberação das xilanas dificilmente hidrolisáveis comparado ao pré-tratamento usando apenas uma etapa. Através dos dados obtidos nos experimentos de delignificação alcalina da polpa pré-tratada de cana-de-açúcar em duas etapas, a maior quantidade de lignina removida foi observada na condição em que foi utilizada a base NaOH com concentração em seu nível mais baixo e a temperatura em seu nível mais alto. Para baixas concentrações de base, com o aumento da temperatura obteve-se um maior teor de lignina, pois o aumento da temperatura favoreceu a quebra da ligação celulose-lignina. Para altas concentrações de base, com o aumento da temperatura, haverá uma diminuição da quantidade de lignina presente nos hidrolisados. Isso acontece porque a composição ácida da lignina reagirá com a base em excesso, formando sal e água.

### CONCLUSÕES

Várias condições foram testadas no software Statística 8.0 e as condições em que se obteve uma maior quantidade de xilose aliada a baixa formação de produtos de degradação: carga de sólidos 10%, concentração de ácido na faixa de 0,5-1,0%, tempo de reação de 15min e temperatura de 105°C. O estudo comparativo de pré-tratamento realizado em uma ou duas etapas mostrou que o experimento realizado em duas etapas permite obter maiores quantidades de xilose, devido a liberação das xilanas dificilmente hidrolisáveis comparado ao experimento usando apenas uma etapa. A maior quantidade de lignina removida, após o processo de delignificação, foi observada na condição em que foi utilizada a base NaOH com concentração em seu nível mais baixo e a temperatura em seu nível mais alto.

### AGRADECIMENTOS

Agradeço a bolsa CNPq/PIBIC cedida ao DEQ da UFPE, ao orientador e Professor Mohand Benachour, ao Dr. Isaías Soares e a futura Dra. Kassandra Mendes por todo o apoio e conhecimentos transmitidos durante a realização deste trabalho.

### REFERÊNCIAS

- MENDES, K.C.S.; Estudo do processo de pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar para a otimização da produção de xilose com reduzida formação de produtos de degradação. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, PE, 2013.
- SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, 35, 1004-1010, 2012.
- SANTOS, F.A; Avaliação do pré-tratamento hidrotérmico de palhas de cana-de-açúcar para produção de etanol de segunda geração. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, MG, 2013.