

PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DO BAGAÇO DE CANA COM RECICLAGEM DA FRAÇÃO LÍQUIDA PARA POSTERIOR USO NA GERAÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

MARIA ANDRÊSSA MOREIRA MELQUIADES DE PAULA ¹, MAÍSA MENDES DA SILVA ², SUZYANE PORFIRIO DA SILVA SANTOS ³, EMMANUEL DAMILANO DUTRA ⁴

1 Graduada em Engenharia Agrícola e Ambiental, Depto. de Engenharia Agrícola, UFRPE, Recife - PE, andressa.moreira@ufrpe.br

2 Graduada em Engenharia de Energia, Depto. de Energia Nuclear, UFPE, Recife - PE.

3 Doutoranda em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Depto. de Energia Nuclear, UFPE, Recife - PE.

4 Eng. de Bioprocessos e Biotecnologia, Prof. Adjunto, Depto. de Energia Nuclear, UFPE, Recife - PE.

Apresentado no
LIII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2024
6 a 8 de agosto de 2024 – Natal – RN, Brasil

RESUMO: A transição energética global busca fontes renováveis e menos poluentes, como o etanol de segunda geração (E2G). No entanto, a eficiência dos processos dependem de pré-tratamento para, principalmente, realizar a hidrólise de materiais celulósicos, visando uma produção mais sustentável de bioetanol anidro. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o reciclo da solução ácida no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar para produção de hidrolisados concentrados em xilose e efeito na hidrólise enzimática da fração sólida. Além de que, utilizou-se de CLAE para a quantificação precisa dos açúcares totais. Os resultados revelaram a eficiência do pré-tratamento com ácido sulfúrico, com uma redução gradual do volume das frações sólidas e um aumento progressivo dos açúcares redutores totais na fração líquida. Destaca-se também, uma maior concentração de xilose, indicando uma quebra mais eficaz dos componentes lignocelulósicos. Conclui-se que, o pré-tratamento utilizando ácido sulfúrico se mostrou eficiente no decorrer dos ciclos de reciclagem da solução ácida, além de possibilitar a concentração dos carboidratos ao final do processo.

PALAVRAS-CHAVE: bioetanol, biomassa, pré-tratamento.

CHEMICAL PRETREATMENT OF SUGARCANE BAGASSE WITH RECYCLING OF THE LIQUID FRACTION FOR SUBSEQUENT USE IN THE GENERATION OF SECOND-GENERATION ETHANOL

ABSTRACT: The global energy transition seeks renewable and less polluting sources, such as second-generation ethanol (E2G). However, process efficiency depends on pretreatment, primarily for cellulose materials hydrolysis, aiming for a more sustainable production of anhydrous bioethanol. In this context, the objective of this study was to evaluate the recycling of the acidic solution in the pretreatment of sugarcane bagasse for the production of concentrated xylose hydrolysates and its effect on the enzymatic hydrolysis of the solid fraction. Additionally, HPLC was used for the precise quantification of total sugars. The results revealed the efficiency of pretreatment with sulfuric acid, with a gradual reduction in the volume of solid fractions and a progressive increase in total reducing sugars in the liquid fraction. It is also noteworthy for a higher concentration of xylose, indicating a more effective

breakdown of lignocellulosic components. It is concluded that pretreatment using sulfuric acid proved to be efficient throughout the cycles of recycling the acidic solution, besides enabling the concentration of carbohydrates at the end of the process.

KEYWORDS: bioethanol, biomass, pretreatment.

INTRODUÇÃO: A transição energética global, tem sido marcada pela busca incessante por fontes renováveis e menos poluentes, requerendo inovações tecnológicas para um aproveitamento mais sustentável. Nesse panorama, o etanol de segunda geração (E2G), surge como uma alternativa promissora para mitigar a dependência dos combustíveis fósseis. Contudo, o sucesso da produção depende da eficiência dos processos de pré-tratamento, em que os açúcares são extraídos por meio da transformação de materiais lignocelulósicos e amiláceos encontrados nesses resíduos. Esses açúcares, após serem processados, resultam na produção do bioetanol anidro como produto final (Bahar et al., 2016). Todavia, encontram-se obstáculos para tornar possível a fabricação do E2G em larga escala, sendo a hidrólise de materiais celulósicos um dos principais a serem ultrapassados (Angeli e Varrichio, 2017), dessa forma, o pré-tratamento químico surge como uma etapa crucial para promover a quebra desses componentes lignocelulósicos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o reciclo da solução ácida no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar para produção de hidrolisados concentrados em xilose e efeito na hidrólise enzimática da fração sólida. Além disso, esse trabalho aplicou a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), para a quantificação dos açúcares totais, buscando uma maior precisão e eficiência dos resultados (Johnston et al., 2014).

MATERIAL E MÉTODOS: Inicialmente, a biomassa do bagaço de cana-de-açúcar moída será submetida ao processo de pré-tratamento ácido, com o objetivo de obter um hidrolisado com altas concentrações de açúcares. Esse processo será realizado em cinco ciclos de hidrólise, todos nas mesmas condições (1 % de ácido sulfúrico e 10 % de biomassa), reaproveitando-se a fase líquida e adicionando-se apenas a biomassa após a filtração do hidrolisado ao término de cada ciclo. Foram montados ensaios de hidrólise enzimática utilizando a mistura das frações sólidas dos reciclos. Estes ensaios foram conduzidos com carga de sólidos de 10 % m/v e 10 FPU/g da enzima Celluclast®. Para realizar a fermentação, foram adicionados 8 g de hidrolisado do bagaço de cana-de-açúcar em frascos de Erlenmeyer, além de 100 mL de meio de fermentação preparado em tampão citrato de sódio (50 mM e pH 4,8) e as enzimas. Esse processo foi conduzido a uma temperatura de 323,15 K e agitação de 2,5 Hz, utilizando uma mesa incubadora rotativa. As amostras foram retiradas e filtradas em membranas filtrantes de 0,45 µm antes da análise no cromatógrafo (CLAE), utilizando o sistema Agilent Technologies 1200 Series, com a coluna HPX87H+ (BioRad), operando a 308,15 K. O experimento foi conduzido em triplicata e analisado por meio de regressão e comparação dos resultados ao longo dos ciclos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: De acordo com os dados (FIGURA 1) o ácido sulfúrico atuou na faixa de pH de 0,6 a 1,1. Os volumes das frações sólidas recuperadas ao longo dos ciclos diminuíram gradativamente, chegando a 38,6 mL no quinto ciclo. Esta redução também foi observada em trabalhos anteriores (Vaz et al., 2021), e é explicada pela propriedade de absorção de líquidos dos materiais orgânicos (Alencar et al., 2020). O percentual de recuperação da biomassa não teve variação significativa (entre 59 a 65 %), os dados obtidos por Aguilar, et al. (2002) indicam que em condições parecidas de hidrólise (2 % de H₂SO₄, 3600 s, 395,15 K) recuperou-se 60,2 % da biomassa. Por meio destes valores é possível evidenciar que a solução manteve a capacidade de remover hemicelulose do bagaço ao longo

dos ciclos, pois segundo Aguilar, et al. (2002) esta solução ácida libera os prótons que quebram as ligações éter heterocíclicas entre os monômeros das cadeias poliméricas de hemicelulose e celulose, resultando nos açúcares xilose, principalmente, glicose e arabinose, em menor proporção, dissolvidos na mesma solução, subtraindo-os da biomassa sólida recuperada ao final da reação.

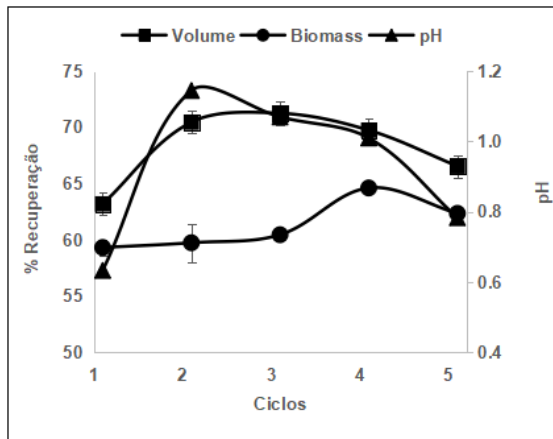


FIGURA 1. Dados experimentais dos reciclos, reciclos, volume, biomassa e pH.

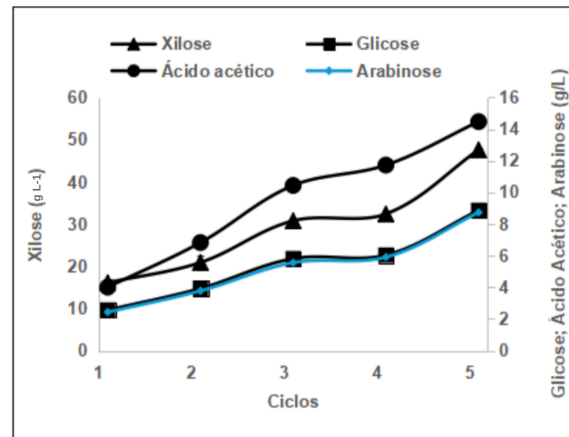


FIGURA 2. Concentração de carboidratos por ciclo de hidrólise ácida.

Em seguida, foi possível constatar o aumento gradativo dos açúcares redutores totais (ART) a partir da quantificação da fração líquida resultante dos cinco ciclos (32, 52, 84, 104 e 125 g L⁻¹ respectivamente) com uma economia de uso de reagentes químicos. Adicionalmente, a liberação da hemicelulose na solução pode ser constatada após a análise por CLAE no decorrer dos ciclos por meio do FIGURA 2, onde fica evidente um teor maior de xilose (41 g L⁻¹) em relação aos demais carboidratos quantificados, fato semelhante ao identificado nos estudos de Vaz et al. (2021) e Aguilar et al. (2002). Em relação à concentração de xilose no primeiro ciclo (16 g L⁻¹), constata-se maior que nos estudos de Vaz et al. (2021) que foi 12,3 g L⁻¹ nas condições de 1,5 % e 1800 s. Adicionalmente, foram realizados ensaios de hidrólise enzimática do bagaço pré-tratado em hidrólise ácida com reciclos, o percentual de biomassa recuperada após o experimento foi 16,54 %, indicando que o restante foi convertido em glicose. Após a quantificação por CLAE, obteve-se o valor de 13,5 g L⁻¹ de glicose no hidrolisado enzimático. No estudo de Guilherme, et al. (2015) obteve-se 20,89 g L⁻¹ de glicose a partir de biomassa deslignificada (NaOH) nas condições de carga de sólidos 4 % m/v e 27 FPU/g. Segundo Carvalho, et al. (2013) a presença da lignina é fator que influencia os rendimentos da hidrólise enzimática, pois esta atua inibindo a enzima prejudicando a reação de quebra da celulose. Logo uma etapa de deslignificação adicional é interessante para otimizar o pré-tratamento desta biomassa. Dessa forma, o pré-tratamento utilizando ácido sulfúrico (1 %) se mostrou eficiente no decorrer dos ciclos de reciclagem da solução ácida, possibilitando a concentração dos carboidratos ao final do processo, destacando a possibilidade de aproveitamento do hidrolisado ácido em outros processos. Adicionalmente, foi possível recuperar glicose por meio da quebra da celulose resultante na fração sólida da biomassa por meio da hidrólise enzimática.

CONCLUSÕES: Diante dos resultados obtidos, é evidente que o pré-tratamento com ácido sulfúrico demonstrou sua eficácia ao longo dos ciclos de reciclagem da solução ácida, promovendo não apenas a recuperação dos carboidratos, mas também sua concentração ao término do processo. Complementarmente, a hidrólise enzimática revelou-se fundamental na conversão da celulose em glicose, enriquecendo ainda mais a fração sólida da biomassa.

Portanto, este estudo ressalta a viabilidade e a importância de estratégias combinadas, como o pré-tratamento ácido seguido de hidrólise enzimática, para o aproveitamento eficiente de recursos renováveis na produção de biocombustíveis e outros produtos de interesse industrial.

AGRADECIMENTOS: Agradeço à Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), à Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao PET AgroEnergia pelo apoio.

REFERÊNCIAS:

BAHAR, A. H. et al. Second generation bioethanol production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 66, p. 631-653, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.015>. Acesso em: 9 abr. 2024.

AGUILAR, R. et al. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 55, ed. 4, p. 309-318, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00106-1). Acesso em: 9 abr. 2024.

ALENCAR, B. R. A. et al. Concentration of Alkaline Hydrogen Peroxide (AHP) Affects the Recycle of the Liquid Fraction in the Pre-treatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover. **Waste and Biomass Valorization**, [s. l.], v. 11, p. 6179–6188, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00884-7>. Acesso em: 9 abr. 2024.

ANGELI, J.; VARRICHIO, P. Gestão da Inovação em E2G: Um estudo de caso em uma empresa brasileira. In: Anais do XVII Congresso Latino-Americano de Gestão Tecnológica ALTEC 2017, 2017, Cidade do México, México. **Anais [...]**. México: ALTEC, p. 2-3.

CARVALHO, M. L. et al. Kinetic study of the enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 30, ed. 3, p. 437-447, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000300002>. Acesso em: 20 maio 2024.

GUILHERME, A. A. et al. Evaluation Of Composition, Characterization And Enzymatic Hydrolysis Of Pretreated Sugar Cane Bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 32, p. 23-33, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00003146>. Acesso em: 20 maio 2024.

JOHNSTON, P. A. et al. Quantitation of Sugar Content in Pyrolysis Liquids after Acid Hydrolysis Using High-Performance Liquid Chromatography without Neutralization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 62, ed. 32, p. 8129-8133, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf502250n>. Acesso em: 9 abr. 2024.

VAZ, F. L. et al. Chemical pretreatment of sugarcane bagasse with liquid fraction recycling. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 174, p. 666-673, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.04.087>. Acesso em: 9 abr. 2024.