

PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇUCAR UTILIZANDO SOLVENTE DERIVADO DE BIOMASSA GAMA-VALEROLACTONA (GVL)

Palavras-Chave: gama-valerolactona (GVL), cana-de-açúcar, celulose, hemicelulose, lignina.

Autores(as):

Julia Soares Baptista, IQ – UNICAMP

Dr. Ericsem Pereira, FEQ – UNICAMP

Prof.^a Dr.^a Roberta Ceriani, FEQ – UNICAMP

Prof.^a Dr.^a Sarita Candida Rabelo, FCA – UNESP

Prof.^a Dr.^a Aline Carvalho da Costa, FEQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica vem se firmando como um importante insumo para o desenvolvimento de uma economia biosustentável. Esse material é uma abundante fonte de carbono renovável que inclui plantas comestíveis, não comestíveis, resíduos e subprodutos agroindustriais (Lê et al., 2019). Cada uma das frações constituintes da lignocelulose (celulose, hemicelulose e lignina) pode ser utilizada para a produção de bioprodutos e biocombustíveis. Assim, a biomassa resultante de processos industriais se torna um importante insumo para biorrefinarias que utilizam processos de conversão para obtenção de bioprodutos com alto valor agregado.

Dentro do conceito de biorrefinaria, os subprodutos agroindustriais, como o bagaço de cana-de-açúcar, são valiosas matérias-primas para processos de conversão de biomassa (Scheiterle et al., 2018). Etapas cruciais do processo de conversão, como o pré-tratamento, onde as frações constituintes do material lignocelulósico são isoladas, podem impactar no rendimento e sustentabilidade ambiental do processo (Zeng et al., 2014). Nesse sentido, estratégias inovadoras de fracionamento podem promover o uso racional desta biomassa. Novos solventes, renováveis e com bom desempenho tecnológico, vêm sendo aplicados ao pré-tratamento de biomassa. Entre estes solventes verdes, a gama-valerolactona (GVL), um produto obtido pela conversão de biomassa, merece destaque, uma vez que tem demonstrado ser um solvente de alto desempenho em processos de fracionamento de biomassa (Horváth et al., 2008; Luterbacher et al., 2014).

Esta pesquisa teve como objetivo contribuir para o desenvolvimento de um pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar baseado na utilização de mistura solvente contendo GVL + água + catalisador ácido. Assim, foram avaliados os efeitos de quatro variáveis independentes selecionadas sobre duas variáveis resposta representativas da eficiência do processo.

METODOLOGIA

PRÉ-TRATAMENTO

As reações foram conduzidas em reatores personalizados de aço inoxidável com capacidade de 500 ml. O reator foi carregado com bagaço de cana-de-açúcar seco ao ar e uma solução de GVL. Em seguida, foi imerso em um banho de glicerina (Marconi, MA 159/BB, Brasil) e aquecido até a temperatura de reação desejada. Ao término da reação, os reatores foram resfriados em um banho de gelo até atingirem a temperatura ambiente. Após o pré-tratamento, o bagaço foi lavado com água até alcançar pH neutro e seco ao ar em temperatura ambiente antes de ser submetido à hidrólise enzimática.

CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA IN NATURA E DO MATERIAL PRÉ-TRATADO

As composições químicas do bagaço de cana-de-açúcar e dos resíduos sólidos ricos em celulose foram determinadas pelo processo de hidrólise ácida em duas etapas, referindo-se aos métodos analíticos padrão de biomassa lignocelulósica fornecidos pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável.¹ Os teores de celulose, hemiceluloses e lignina foram analisados por uma hidrólise em duas etapas com solução de H₂SO₄. Durante a análise, o resíduo sólido representa a lignina Klason e o hidrolisado foi posteriormente detectado para avaliar açúcares e lignina solúvel em ácido. O teor de açúcar foi examinado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os teores de açúcares foram examinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, Agilent 1260) com uma coluna Aminex Bio-Rad HPX-87P. A quantidade de lignina solúvel em ácido (ASL) foi calculada determinando a absorbância UV dos hidrolisados ácidos. Enquanto isso, a quantidade de lignina insolúvel em ácido (AIL) foi analisada medindo os resíduos sólidos da hidrólise ácida.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi utilizado o Planejamento Fatorial Fracionário (Barreto Neto et al., 2001) para determinar as variáveis mais relevantes (com efeitos significativos) no pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar utilizando GVL como solvente. Nesse planejamento do tipo 2⁴⁻¹ com dois pontos centrais foram avaliadas quatro variáveis de processo: temperatura, concentração de GVL no solvente, concentração de catalisador ácido e tempo de reação. As variáveis estudadas e seus respectivos níveis encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1– Valores utilizados no Planejamento Fatorial Fracionário

Variáveis independentes / Níveis	-1	+1	0
Temperatura (°C)	140	180	160
Concentração de GVL (% m/m)	30	70	50
Concentração de H ₂ SO ₄ (% m/m)	0,0	0,2	0,1
Tempo de reação (min)	30	90	60

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As análises de caracterização do bagaço de cana-de-açúcar mostraram que a matéria-prima utilizada neste trabalho apresentou uma composição de 43% de celulose, 26% de hemicelulose e 27% de lignina, teores similares aos encontrados em trabalhos da literatura que também utilizaram o bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima para processos de fracionamento de biomassa (Nakasu et al., 2020; Pin et al., 2021).

Testes preliminares foram feitos a fim de investigar a eficiência de pré-tratamentos com solvente formado por uma mistura GVL + água com ou sem catalisador ácido. Foram realizados dois experimentos preliminares, onde foram utilizadas temperaturas de 190 °C, concentração de 70% m/m de GVL na mistura de solvente, tempo de reação de 90 minutos e concentrações 0,0 e 0,1% m/m de catalisador ácido H₂SO₄. Estes testes mostraram que o pré-tratamento com GVL com e sem catalisador ácido foram eficientes tanto na remoção da hemicelulose quanto da lignina (Tabela 2). No entanto, em ambos os pré-tratamentos quantidades significativas de celulose foram perdidas, como pode ser observado na Tabela 2 pelos rendimentos dos pré-tratamentos e pelos percentuais de retenção de celulose.

Tabela 2– Composição química das frações sólidas obtidas nos pré-tratamentos

Ensaio	Rendimento	Retenção de celulose (%)	Remoção de hemicelulose (%)	Remoção de lignina (%)
1	49,40	71,71	85,38	88,38
2	34,82	60,40	99,81	86,89

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho mostraram que apesar de o pré-tratamento baseado em GVL ser eficiente na remoção hemicelulose e lignina, ainda era necessário identificar quais as variáveis como feito significativos sobre as respostas, a fim de otimizar o processo para que este resultasse em maiores percentuais de retenção de celulose com alta eficiência na conversão enzimática. Nesse sentido o um planejamento fracionário foi utilizado para investigar os efeitos das variáveis de processo sobre as respostas rendimento do pré-tratamento e concentração de glicose após 72h de hidrólise enzimática.

A Tabela 3 apresenta os valores reais, codificados e as respostas para o rendimento do pré-tratamento e para a concentração de glicose obtida após 72h de hidrólise enzimática. As Tabela 4 e 5 mostram as estimativas dos efeitos das variáveis estudadas no rendimento do pré-tratamento e concentração de glicose após 72h de hidrólise enzimática a partir do planejamento do fracionário realizado.

Tabela 3 – Matriz do planejamento experimental fracionário (valores reais e codificados) com as respostas de rendimento do pré-tratamento e concentração de glicose após hidrólise enzimática

Ensaio	Temperatura (°C)	Composição GVL (% m/m)	Catalisador ácido (% m/m)	Tempo (min)	Rendimento	Glicose (g/L)
1	140 (-1)	30 (-1)	0 (-1)	30 (-1)	92,2	8,95
2	180 (+1)	30 (-1)	0 (-1)	90 (+1)	46,2	40,33
3	140 (-1)	70 (+1)	0 (-1)	90 (+1)	96,7	6,22
4	180 (+1)	70 (+1)	0 (-1)	30 (-1)	75,4	11,36
5	140 (-1)	30 (-1)	0,2 (+1)	90 (+1)	53,4	31,47
6	180 (+1)	30 (-1)	0,2 (+1)	30 (-1)	36,2	44,77
7	140 (-1)	70 (+1)	0,2 (+1)	30 (-1)	50,2	34,62
8	180 (+1)	70 (+1)	0,2 (+1)	90 (+1)	27,5	28,37
9	160 (0)	50 (0)	0,1 (0)	60 (0)	49,6	29,35
10	160 (0)	50 (0)	0,1 (0)	60 (0)	51,7	30,94

Tabela 4 – Estimativa dos efeitos para o rendimento do pré-tratamento

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (2)	p
Média *	57,9077	2,592541	22,33626	0,001998
Temperatura (°C) *	-26,7975	5,797098	-4,62257	0,043750
Concentração de GVL (% m/m)	5,4610	5,797098	0,94203	0,445617
Concentração de H ₂ SO ₄ (% m/m) *	-35,7559	5,797098	-6,16789	0,025293
Tempo de reação (min)	-7,5806	5,797098	-1,30765	0,321097

* fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Tabela 5 – Estimativa dos efeitos para a concentração de glicose após 72h de hidrólise enzimática

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (2)	p
Média *	26,6384	1,265664	21,04694	0,002250
Temperatura (°C)	10,8903	2,830112	3,84802	0,061382
Concentração de GVL (% m/m)	-11,2399	2,830112	-3,97155	0,057943
Concentração de H ₂ SO ₄ (% m/m) *	18,0903	2,830112	6,39207	0,023611
Tempo de reação (min)	1,6750	2,830112	0,59186	0,613938

* fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Pela análise das Tabela 4 e 5, verifica-se que as variáveis temperatura e concentração de H₂SO₄ apresentam efeitos significativos negativos ($p < 0,05$) sobre o rendimento do pré-tratamento, enquanto a variável concentração de H₂SO₄ apresentou efeito significativo positivo ($p < 0,05$) sobre a concentração de glicose após 72h de hidrólise enzimática. Estes resultados indicam que um deslocamento dos níveis de temperatura para valores superiores acarretaria um decréscimo no rendimento do pré-tratamento. Por outro lado, o deslocamento dos níveis de concentração de catalisador ácido produziria efeitos antagônicos, com um decréscimo no rendimento e um incremento na concentração de glicose.

Estes resultados sugerem a necessidade de realização de um planejamento fatorial completo, sendo as variáveis de estudo a temperatura e concentração de catalisador H₂SO₄, objetivando assim, a otimização da retenção de celulose e conversão dela em glicose através de hidrólise enzimática. A concentração de GVL e o tempo de reação não foram estatisticamente significativas dentro da faixa

estudada. Assim, estes fatores poderão ser fixados em seus níveis inferiores em experimentos posteriores.

CONCLUSÕES:

A investigação conduzida neste trabalho visou desenvolver um pré-tratamento para o bagaço de cana-de-açúcar baseado no uso de solvente GVL e catalisador ácido. Assim, foram qualificados os efeitos de quatro variáveis independentes (temperatura, concentração de GVL, concentração de catalisador ácido e tempo de reação) sobre as respostas rendimento do pré-tratamento e concentração de glicose obtida após hidrólise enzimática do material pré-tratado. Os resultados obtidos mostraram que apenas a temperatura e a concentração de catalisador ácido tiveram efeitos significativos sobre as respostas. Foi observado também que as variáveis temperatura e concentração e catalisador ácido tiveram um efeito antagônico sobre as respostas estudadas. Portanto, em estudos de otimização deste processo, metodologias experimentais, como o planejamento fatorial completo, poderão ser utilizadas para investigar os níveis ótimos de temperatura e concentração de catalisador ácido para este pré-tratamento que resultem em níveis satisfatórios de retenção de celulose e conversão de glicose.

BIBLIOGRAFIA

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Campinas, Editora da Unicamp, 2001.

HORVÁTH, I. T.; MEHDI, H.; FÁBOS, V.; BODA, L.; MIKA, L. T. γ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based Chemicals. **Green Chemistry**, v. 10, p. 238-242, 2008.

LÊ, H. Q.; SIXTA, H.; HUMMEL, M. Ionic liquids and gamma-valerolactone as case studies for green solvents in the deconstruction and refining of biomass. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 18, p. 20-24, 2019.

LUTERBACHER, J. S.; RAND, J. M.; ALONSO, D. M.; HAN, J.; YOUNGQUIST, J. T.; MARAVELIAS, C. T.; PFLEGER, B. F.; DUMESIC, J. A. Nonenzymatic Sugar Production from Biomass Using Biomass-Derived γ -Valerolactone. **Science**, v. 343, p. 277-280, 2014.

NAKASU, P. Y. S.; CLARKE, C. J.; RABELO, S. C.; COSTA, A. C.; BRANDT-TALBOT, A.; HALLETT, J. P. Interplay of Acid–Base Ratio and Recycling on the Pretreatment Performance of the Protic Ionic Liquid Monoethanolammonium Acetate. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, p. 7952-7961, 2020.

PIN, T. C.; RABELO, S. C.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J.; COSTA, A. C. Effect of Protic Ionic Liquids in Sugar Cane Bagasse Pretreatment for Lignin Valorization and Ethanol Production. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, p. 16965-16976, 2021.

SCHEITERLE, L.; ULMER, A.; BIRNER, R.; PYKA, A. From commodity-based value chains to biomass-based value webs: The case of sugarcane in Brazil's bioeconomy. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 3851-3863, 2018.

ZENG, Y.; ZHAO, S.; YANG, S.; DING, S. Lignin plays a negative role in the biochemical process for producing lignocellulosic biofuels. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 27, p. 38-45, 2014.