

DESTOXIFICAÇÃO DE SOLUÇÃO SIMULADA DE HIDROLISADO DE CANA-ENERGIA PARA PRODUÇÃO DE N-BUTANOL

Palavras-Chave: ADSORÇÃO, FURFURAL, BIOCHAR, BUTANOL

Autores:

Gustavo Santos Calori, FEQ – UNICAMP

Riann de Queiroz Nóbrega, FEQ – UNICAMP

Bruno Xavier Ferreira, FEQ – UNICAMP

Prof. Dr. Adriano Pinto Mariano (orientador), FEQ – UNICAMP

1. INTRODUÇÃO:

A adoção de políticas sustentáveis para reduzir impactos da queima de combustíveis fósseis vem crescendo, com iniciativas como a Race to Zero, que busca zerar as emissões líquidas de GEE até a metade do século. No Brasil, o butanol produzido por fermentação ABE com *Clostridium* aliado ao uso de biomassa lignocelulósica surge como alternativa. Estudos já testaram hidrolisados de eucalipto, palha de milho, arroz e bagaço de cana (Wang & Chen., 2011; Cheng et al., 2012; Amiri et al., 2014; Zheng et al., 2015).

A cana-energia se destaca pelo alto teor de fibras e produtividade superior a 300 ton/ha (Abreu et al., 2020). A hidrólise ácida diluída libera açúcares fermentáveis e remove lignina, mas gera compostos tóxicos como furfural e HMF, que inibem microrganismos, sendo o furfural o mais crítico (~1 g/L) (Suhardi et al., 2013; Junior et al., 2020; Huang et al., 2020; Monlau et al., 2015).

A adsorção é uma estratégia eficiente e de baixo custo para remover esses compostos (García et al., 2018; Hou et al., 2024), com destaque para o uso de biochar, que apresenta alta porosidade e área superficial (Wang, 2024; He et al., 2017). Na pesquisa realizada por Freitas (2019) utilizando biochar proveniente da casca do coco verificou-se remoção total de furaldeídos, aumentando a eficiência fermentativa.

Ainda não há estudos sobre a destoxificação de hidrolisado de cana-energia com biochar. Esta pesquisa propõe utilizar biochar de eucalipto (BE) para tratar o licor hidrolisado, visando aumentar o rendimento e a produtividade da fermentação ABE. Além disso, buscou-se caracterizar o biochar e avaliar sua capacidade de adsorção.

2. METODOLOGIA:

2.1. Caracterização do Biochar de Eucalipto

A caracterização do biochar de eucalipto (BE) foi realizada por meio da Análise de Área Superficial por Adsorção de Gases, com o objetivo de investigar sua área superficial específica, volume e distribuição de poros. A área superficial e a porosidade do BE foram determinadas por adsorção de N₂ a 77 K no analisador ASAP 2020 Plus (Micromeritics). As amostras (~0,4 g) foram secas a vácuo a 105 °C por 12 h, desgaseificadas a 350 °C até pressão constante (6 µmHg, 8 h, degas <10 µmHg/min) e analisadas pelo método BET (área superficial) e BJH (distribuição de poros).

2.2. Hidrólise do Bagaço da Cana-Energia

Para otimizar a hidrólise ácida, utilizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) com dois fatores: concentração de H₂SO₄ e tempo. As condições ideais, visando máxima formação de açúcares fermentáveis e inibidores, foram 2% de H₂SO₄ a 121 °C. A reação foi conduzida em frascos Schott (250 mL) com 10% (m/v) de biomassa, em autoclave a 121 °C (1 bar) por 35 min. Com base nas concentrações de furfural e HMF do licor hidrolisado, preparou-se uma solução simulada para os testes de adsorção.

2.3. Métodos analíticos

As concentrações de furfural e HMF foram determinadas por HPLC, usando coluna reversa Nova-Pak C18 (30 °C), fase móvel água:acetonitrila:ácido acético (88:11:1, v/v/v), vazão de 0,8 mL/min e detecção UV-Vis a 280 nm.

2.4. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção, conduzidos em triplicata, foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL, sob agitação em incubadora rotatória a 200 rpm e temperatura constante de 35 °C, durante 12 h. A solução sintética utilizada continha 1,5 g/L de furfural e 0,5 g/L de HMF, cujas concentrações foram determinadas conforme descrito no item 2.2, com pH ajustado para 6,5. O biochar foi adicionado na proporção de 15 g/L, seguindo a metodologia adaptada de Fang e Yang (2021).

A capacidade de adsorção do biochar foi calculada pela Equação (1), baseada no balanço de massa no equilíbrio:

$$q = V(C_0 - C_e) / m \quad (1)$$

Sendo q é a capacidade de adsorção (mg/g), V é o volume da solução (L), C₀ e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio (mg/L), e m é a massa de biochar (g). Além disso, o percentual de remoção do adsorbato foi calculado por meio da Equação (2):

$$\% \text{ Remoção} = [(C_0 - C_e) / C_0]100 \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C para o BE (Figura 1) correspondem ao tipo IV, segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), característica de materiais mesoporosos.

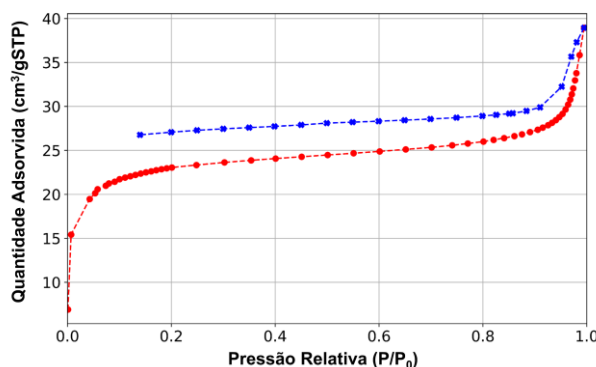


Figura 1. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C para o biochar de eucalipto.

O diâmetro médio de poro do BE, determinado pela curva de dessorção BJH, foi de 10,3 nm, confirmando a predominância de mesoporos. Em baixa pressão relativa ($P/P_0 < 0,1$) ocorre formação de monocamadas, seguida de multicamadas e condensação capilar. A adsorção máxima (~40 cm³/g STP) reforça o caráter mesoporoso e a boa capacidade de retenção, tornando o material promissor para adsorção de moléculas maiores, como o furfural. A área superficial, obtida pelo método BET, foi de 79,81 m²/g. A Tabela 1 apresenta os parâmetros texturais completos, incluindo área, volume e diâmetro médio dos poros.

Material	S _{BET} / (m ² /g)	V _P / (cm ³ /g)	D _P (nm)
Biochar de eucalipto	79,81	0,036	10,3

Tabela 1: Caracterização por ASAP do biochar de eucalipto.

O diâmetro médio de poros do BE foi estimado em 10,3 nm, valor que se enquadra na faixa característica de materiais mesoporosos, de acordo com a classificação estabelecida pela IUPAC (Thommes et al., 2015).

Nos experimentos de hidrólise, a composição dos hidrolisados variou conforme as condições aplicadas em cada ensaio, influenciando diretamente as concentrações de furfural e HMF. A Figura 2 mostra os níveis desses compostos nos diferentes testes. Eles são formados pela degradação térmica de pentoses e hexoses durante a hidrólise e podem afetar negativamente o desempenho dos microrganismos nas etapas fermentativas seguintes.

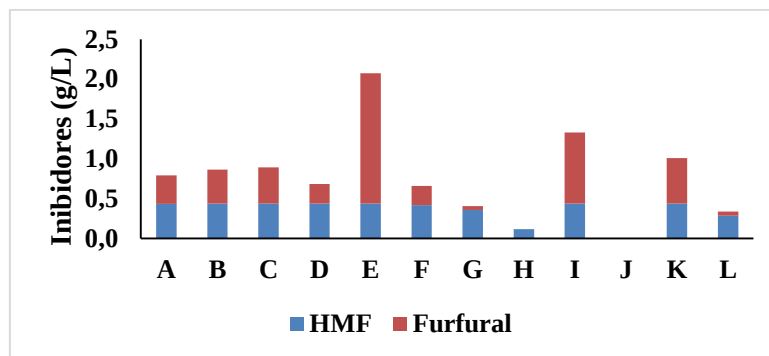


Figura 2. Concentração dos inibidores fermentativos após planejamento experimental.

O ensaio I apresentou as maiores concentrações de açúcares e inibidores (1,5 g/L de furfural e 0,5 g/L de HMF), sendo adotado como referência para os testes de adsorção. A partir dele, foi preparada uma solução modelo para avaliar o biochar de eucalipto.

A Figura 3 mostra remoção média de 41,5% para furfural e 2,4% para HMF, atribuída à maior afinidade do furfural com a superfície do adsorvente (Hu et al., 2021). Com 100 mL de solução e 1,5 g de biochar, a capacidade de adsorção do furfural variou entre 38,2 e 45,3 mg/g, com média de $41,51 \pm 2,92$ mg/g.

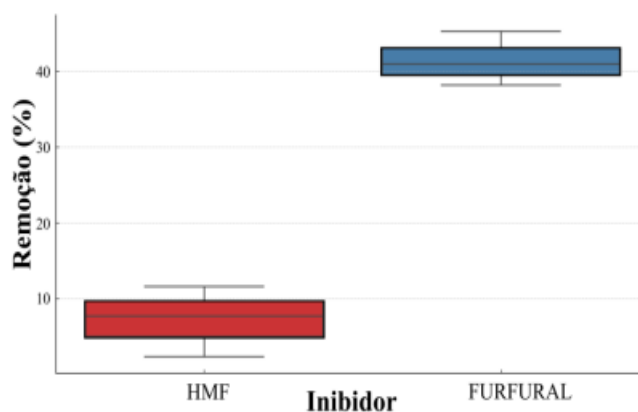


Figura 3. Remoção (%) de HMF e furfural na solução modelo do hidrolisado da cana-energia.

Já para o HMF, a capacidade foi muito inferior, entre 0,76 e 3,87 mg/g, com média de $2,40 \pm 1,28$ mg/g. Esses resultados demonstram a eficiência significativamente maior do biochar na remoção de furfural, além de menor variação entre réplicas, indicando maior seletividade e estabilidade do processo para esse composto.

4. CONCLUSÃO

O biochar de eucalipto apresentou área superficial de 79,81 m²/g e diâmetro médio de poros de 10,3 nm, caracterizando estrutura mesoporosa. Demonstrou maior capacidade de adsorção para furfural ($41,51 \pm 2,92$ mg/g) que para HMF ($2,40 \pm 1,28$ mg/g), indicando maior afinidade por esse composto. Os resultados confirmam seu potencial como adsorvente de

inibidores de hidrolisado de cana-energia. Futuramente, prevê-se a ativação física do biochar para ampliar a área superficial e a acessibilidade aos poros, bem como a realização de fermentações em hidrolisado real tratado com o biochar, visando maximizar a produção de n-butanol.

5. BIBLIOGRAFIA

- ABREU, L. G. F. Energy cane vs sugarcane: Watching the race in plant development. *Industrial Crops and Products*, v. 156, p. 15, 2020.
- CHENG, C.; CHE, P.; CHEN, B.; LEE, W.; LIN, C.; CHANG, J. Biobutanol production from agricultural waste by an acclimated mixed bacterial microflora. *Applied Energy*, v. 100, p. 3–9, 2012.
- FANG, K.; YANG, R. A comparison on the efficiency of raw activated carbon, oxidized, and sulfurized adsorbents for furfural adsorption. *Alexandria Engineering Journal*, v. 60, p. 1241–1248, 2021.
- FREITAS, J. V.; NOGUEIRA, F. G. E.; FARINAS, C. S. Coconut shell activated carbon as an alternative adsorbent of inhibitors from lignocellulosic biomass pretreatment. *Industrial Crops and Products*, v. 137, p. 16–23, 2019.
- HE, L.; ZHONG, Z.; YANG, H. Effects on soil quality of biochar and straw amendment in conjunction with chemical fertilizers. *Journal of Integrative Agriculture*, v. 16, p. 704–712, 2017.
- HOU, J.; ZHANG, X.; ZHANG, S.; ZHANG, Q. Detoxification of fermentation inhibitors using a waste biomass-based adsorbent of AEPA250 to enhance bioethanol production: The adsorption analysis and microbial mechanism. *Industrial Crops and Products*, v. 213, p. 118436, 2024.
- HU, L.; ZHENG, J.; LI, Q.; TAO, S.; ZHENG, X.; ZHANG, X.; LIU, Y.; LIN, X. Adsorption of 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid, formic acid, and glucose using polymeric resins modified with different functional groups. *ACS Omega*, v. 6, p. 16955–16968, 2021.
- HUANG, C.; ZHENG, Y.; LIN, W.; SHI, Y.; HUANG, G.; YONG, Q. Removal of fermentation inhibitors from pre-hydrolysis liquor using polystyrene divinylbenzene resin. *Biotechnology for Biofuels*, v. 13, p. 188, 2020.
- MONLAU, F.; SAMBUSITI, C.; ANTONIOU, N.; ZABANIOTOU, A.; SOLHY, A.; BARAKAT, A. Pyrochars from bioenergy residue as novel bio-adsorbents for lignocellulosic hydrolysate detoxification. *Bioresource Technology*, v. 187, p. 379–386, 2015.
- SUHARDI, V. S. H.; PRASAI, B.; SAMAHA, D.; BOOPATHY, R. Evaluation of pretreatment methods for lignocellulosic ethanol production from energy cane variety L 79-1002. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 85, p. 683–687, 2013.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVER, J. R.; RODRÍGUEZREINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- WANG, S.; ZHANG, Y.; DONG, H.; MAO, S.; ZHU, Y.; WANG, R.; LUAN, G.; LI, Y. Formic acid triggers the “acid crash” of acetone-butanol-ethanol fermentation by *Clostridium acetobutylicum*. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 77, p. 1674–1680, 2011.