

III-162 – TEORES DE CONVERSÃO DE FIBRAS EM AÇÚCARES REDUTORES DE BAGAÇO DE CANA-DEAÇÚCAR HIDROLISADOS COM ÁCIDO SULFÚRICO

Laís Regina Gehlen⁽¹⁾

Tecnóloga em Biotecnologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina.

Eliane Hermes⁽²⁾

Tecnóloga Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Doutora em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Professora Adjunta da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina.

Dilcemara Cristina Zenatti⁽³⁾

Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Doutora em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Professora Adjunta da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina.

Manoel Penachio Gonçalves⁽⁴⁾

Acadêmico do Curso de Agronomia da UFPR – Setor Palotina

Carlos Alexandre Alves Pessuti⁽⁵⁾

Acadêmico do Curso de Tecnologia em Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina.

Endereço⁽¹⁾: Rua Pioneiro, 2153 – Jardim Dallas – Palotina - PR - CEP: 85950-000 - Brasil - Tel: (44) 3211-8574 - e-mail: elianehermes@yahoo.com.br

RESUMO

O objetivo do trabalho foi determinar a eficiência de redução de fibras em detergente neutro (FDN) e a conversão em açúcares redutores através de hidrólises. Foram utilizados os ácidos sulfúricos e clorídricos, em diferentes tempos e temperaturas. O resíduo agroindustrial utilizado foi o bagaço de cana-de-açúcar, que é constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. No intuito de obter o melhor aproveitamento deste, têm-se realizado estudos e pesquisas para produção de biogás através da biodigestão anaeróbia. Utilizando tratamentos adequados, o bagaço pode ser melhor aproveitado. Para o ácido sulfúrico, a melhor hidrólise foi para o ensaio número 2, que teve o menor tempo (30 minutos), maior temperatura (120 °C) e menor concentração do ácido (0,05M), com a porcentagem de FDN de 76,09. Já para o ácido clorídrico, o ensaio que teve melhor resultado de FDN foi o de número 6, que teve o menor tempo (30 minutos), maior temperatura (120 °C) e maior concentração do ácido (0,2%), tendo como valor 70,74% de FDN. Os resultados obtidos foram de grande valia, sendo possível sua utilização em projetos futuros, visando à otimização das hidrólises para concluir o processo de biodigestão anaeróbia.

PALAVRAS-CHAVE: Digestão anaeróbia, hidrólise ácida, matéria-prima.

INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis possuem como principal objetivo a utilização de fontes renováveis de energia com o intuito de minimizar impactos no meio ambiente, sendo um de seus focos a utilização de resíduos industriais como fonte de energia, visando à redução de custos.

A biomassa tem sido empregada como principal material de estudos para a produção de energias alternativas tendo em vista o grande potencial energético de sua biomassa. O bagaço de cana-de-açúcar tem sido valorizado na produção de biogás através da digestão anaeróbia. O bagaço da cana-de-açúcar é um resíduo lignocelulósico e um dos subprodutos da indústria da cana, sendo gerado a partir da extração do caldo (BNDES, 2008).

Sua composição, teoricamente, é de cerca de 13,0% de fibras, 0,6% de açúcares e outras substâncias solúveis no caldo e 0,6% de cinzas; comparando ao total de 100%, os valores seriam de 91,5%, 4,2% e, 4,2%, respectivamente. Os teores de cinzas são variáveis, de acordo com todo o processamento da cana, desde a colheita (BNDES, 2008).

Este resíduo é constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, que compõem cerca de 28% do peso da cana. A hemicelulose e a celulose apresentam-se como uma das principais frações estruturais do bagaço de cana, representando uma fonte potencial de açúcares (como xilose e glicose); porém, a obtenção desses açúcares requer a aplicação de técnicas que permitam a sua extração seletiva (SANTOS, 2012).

Atualmente, estão sendo desenvolvidos estudos envolvendo a biodigestão anaeróbia do bagaço para a produção de biogás, no intuito de aperfeiçoar este processo, embora seja considerada uma tecnologia já estabelecida e de menor custo operacional (BRITO, 2011).

A digestão anaeróbia consiste em um processo biológico em que na ausência de oxigênio atmosférico, as bactérias facultativas ou estritamente anaeróbias degradam compostos orgânicos complexos, que sofrem uma série de processos oxidativos em seqüência e são convertidos em metano, dióxido de carbono e outros subprodutos. Na digestão ocorrem as etapas de hidrólise e fermentação, acidogênese, acetogênese e metanogênese (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Inicialmente, na etapa da hidrólise, compostos orgânicos complexos são convertidos em compostos mais simples. Este processo de conversão se inicia com a transformação da matéria orgânica particulada mais complexa em materiais dissolvidos, por meio da ação de exoenzimas específicas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas.

Atualmente o tratamento da biomassa é realizado pela hidrólise ácida ou enzimática, tecnologias ainda em fase de aperfeiçoamento, sendo a hidrólise ácida a de maior destaque (FILHO, 2011).

A hidrólise ácida consiste na adição de ácidos diluídos ou mais concentrados, que visam à solubilização das hemiceluloses, tornando a celulose mais acessível à digestão (BRITO, 2011). Esta hidrólise necessita de um menor tempo de reação, bem como de menores gastos com produtos químicos e energia do que a hidrólise enzimática (LAMAISSON, 2009).

Durante a hidrólise ocorre a conversão das fibras em açúcares redutores. Os carboidratos são os macronutrientes mais abundantes. Eles são classificados em mono, oligo e polissacarídeos. Os monossacarídeos são açúcares simples não hidrolisáveis, ou seja, os açúcares redutores (SILVA et al., 2007), porém, a obtenção desses açúcares requer a aplicação de técnicas que permitam a sua extração seletiva, como neste caso, a hidrólise ácida. Combinações entre concentração de ácido, temperatura e tempo de reação podem gerar grandes quantidades de açúcares provenientes dessa fração. Posteriormente à conversão das fibras em açúcares redutores, estes são recuperados para fermentação e posterior continuidade no processo de produção de biogás.

A celulose encontra-se principalmente na parede celular em forma de fibrilas. Entre as fibrilas, microfibrilas e fibrilas elementares ocorrem outros componentes da parede celular, tais como a hemicelulose e a lignina (SANTOS, 2012).

A hemicelulose e celulose são estruturas duras e fibrosas, entremeadas por uma macromolécula composta por alcoóis aromáticos; a lignina encontra-se unida por ligações covalentes e de hidrogênio (BNDES, 2008).

Diante disso, o presente estudo teve por objetivo a análise da eficiência da hidrólise ácida utilizando-se ácido sulfúrico em diferentes concentrações no bagaço de cana-de-açúcar.

MATERIAL E MÉTODOS

O material foi coletado em uma garapeira localizada no município de Marechal Cândido Rondon – PR. Ao chegar ao laboratório o resíduo foi triturado em pedaços de aproximadamente 3 cm de diâmetro para facilitar a sua caracterização. As análises e procedimentos foram conduzidos nos meses de junho e julho de 2013. Os parâmetros, metodologias e equipamentos da caracterização inicial do bagaço estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Metodologias e equipamentos utilizados na determinação dos parâmetros analisados.

| Parâmetro | Metodologia | Equipamento |
|----------------------------------|----------------|---|
| pH | Potenciometria | pHmetro mPA 210 |
| Condutividade Elétrica | Condutimetria | Condutivímetro NT-CVM |
| Sólidos Totais, Fixos e Voláteis | Gravimetria | Estufa Solab® SL 102 / Mufla GP Científica – Calibração NBR ISSO/IEC 17025 CAL 0183 |
| Nitrogênio Ammoniacal | Kjedhal | Destilador de Nitrogênio Tecnal modelo TE-0363® |

Após as caracterizações, o bagaço foi armazenado a temperatura de -18°C, até o início das hidrólises e análises pertinentes. Para a hidrólise, foi utilizado o ácido sulfúrico (H_2SO_4), como catalisador das reações. As concentrações utilizadas foram de 0,05M, 0,1M e 0,15M.

Os ensaios da hidrólise ácida seguiram um delineamento experimental fatorial, sendo as variáveis independentes temperatura (T °C), tempo de hidrólise (tH) e concentração de ácido (CA). Foram realizados $2^n = 3^3 = 8$ tratamentos, sendo n o número de variáveis, cada qual em dois níveis codificados como +1 e -1; e um tratamento central repetido 4 vezes, onde os fatores estão todos em um nível médio, codificado como zero, totalizando 12 experimentos.

Tabela 2: Delineamento experimental em -1, 0 e +1.

| Variáveis | Níveis | | |
|---------------------------|--------|------|-------|
| | -1 | 0 | +1 |
| Temperatura (°C) | 80 | 100 | 120 |
| Tempo (min) | 30 | 45 | 60 |
| Concentração de H_2SO_4 | 0,05M | 0,1M | 0,15M |

Após a definição do planejamento experimental, iniciou-se os ensaios hidrolíticos, sendo feita uma relação entre a massa seca, em que a média foi de 2,0804 g. A quantidade de bagaço a ser hidrolisado, deveria ser em média de 48,072 g. Para facilitar a realização das análises optou-se pelo peso de 10 g, correspondendo a quantidade de massa seca equivalente a 0,435 g.

Para a hidrólise, os frascos utilizados foram de polietileno de 100 mL. Com o peso já definido, foram adicionados 50 mL de solução ácida. Após, os mesmos foram colocados em estufa ou autoclave dependendo da temperatura necessária.

Os ensaios nas temperaturas de 80°C e 100°C foram conduzidos em estufa com renovação e circulação de ar. Já os de 120°C, foram conduzidos em autoclave, cuja pressão era de 1 atmosfera (atm). Ao fim de cada ensaio, o hidrolisado foi filtrado e recolhido em proveta de 50 mL e em seguida, armazenado em tubo de ensaio e mantido a -18°C até as análises de açúcares redutores. Em seguida, o resíduo sólido foi levado para a estufa à 65°C para secagem e posterior análise de fibras.

Nas análises de fibras, foi preparado o reagente FDN – Fibra Detergente Neutro, de acordo com protocolo do Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (1998), onde as amostras foram colocadas em pequenas bolsas de TNT. Em seguida, as bolsas foram colocadas nos frascos de polietileno com o reagente e esperou-se o tempo de 60 minutos. Logo após, as amostras foram lavadas com água fervente e acetona.

Para as análises de açúcares redutores foram preparadas as soluções SN-1 e SN-2, de acordo com o protocolo Embrapa (2013), método de Somogyi e Nelson. Foi adicionado 1 mL de cada amostra em tubo de ensaio junto com 2 mL de SN-1 e colocadas em banho-maria com água fervente por 6 minutos. Assim que retiradas do banho-maria, as amostras foram para banho de gelo por 5 minutos. Em seguida, adicionou-se 2 mL de SN-2 e deixadas em repouso por 5 minutos. Ao fim do repouso, as amostras foram passadas para um béquer com o acréscimo de 25 mL de água destilada e levadas ao espectrofotômetro em 540 nm para leitura.

Após todos os procedimentos, foi avaliada a eficiência das hidrólises considerando-se a redução das fibras (FDN) e o aumento da concentração de açúcares redutores. Para determinação do melhor tratamento e a influência das variáveis aplicadas foi realizada uma análise estatística com 5% de probabilidade utilizando-se o software STATISTICA ®, versão 7.0 (STATSOFT TM, USA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a caracterização inicial foram considerados os parâmetros de pH, condutividade elétrica (CE), sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV), nitrogênio amoniacal, FDN e açúcar redutor, sendo estes valores descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Caracterização inicial do bagaço de cana.

| Parâmetro | Unidade de medida | Valor |
|----------------------|---|--------|
| pH | - | 5,90 |
| CE | $\mu\text{S}/\text{cm} \text{ a } 25^\circ\text{C}$ | 0,19 |
| ST | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 104,01 |
| STF | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 2,55 |
| STV | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 101,46 |
| Nitrogênio Amoniacal | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 145,60 |
| FDN | % FDN | 84,81 |
| Açúcar Redutor | $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 936,91 |

De acordo com CARVALHO (2009), na caracterização do bagaço de cana-de-açúcar, o teor de FDN era de 63%, valor mais baixo do encontrado na caracterização inicial deste trabalho. Já segundo MOTA (2010), o bagaço teve em seu teor de FDN inicial o valor de 45,25%.

O que influência nesta diferença são as condições dos procedimentos, tais como temperatura, tempo e umidade do bagaço. Qualquer alteração na condução dos experimentos influencia nos resultados.

Foram realizados 12 ensaios, nos quais foram coletadas separadamente amostras da parte líquida e da parte sólida do bagaço hidrolisado. Para o hidrolisado líquido foi realizado análise de açúcares redutores enquanto que para a parte sólida do bagaço realizou-se análise de FDN, os parâmetros idênticos aos empregados na caracterização. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores para % FDN e eficiência de conversão de açúcares redutores para a hidrólise com H_2SO_4 .

| Ensaio | t(min) | T (°C) | [H_2SO_4] (mol/L) | FDN (%) | Eficiência Conversão Açúcares Redutores (%) |
|--------|--------|--------|-------------------------------------|---------|---|
| 1 | 30 | 80 | 0,05 | 84,85 | 91,91 |
| 2 | 30 | 120 | 0,05 | 76,09 | 92,43 |
| 3 | 60 | 80 | 0,05 | 87,87 | 75,89 |
| 4 | 60 | 120 | 0,05 | 76,35 | 93,54 |
| 5 | 30 | 80 | 0,15 | 86,68 | 80,30 |
| 6 | 30 | 120 | 0,15 | 78,26 | 92,24 |
| 7 | 60 | 80 | 0,15 | 85,61 | 91,89 |
| 8 | 60 | 120 | 0,15 | 81,68 | 91,95 |
| 9 | 45 | 100 | 0,10 | 87,45 | 92,03 |
| 10 | 45 | 100 | 0,10 | 89,47 | 91,79 |
| 11 | 45 | 100 | 0,10 | 81,17 | 91,51 |
| 12 | 45 | 100 | 0,10 | 85,07 | 91,74 |

A hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar com H_2SO_4 apresentou valores elevados de fibras mesmo após o processo hidrolítico, um valor médio para FDN de 83,38% e desvio padrão de $\pm 4,59\%$. O melhor resultado, menor porcentagem de fibras, foi observado no ensaio de número 2, em que utilizou-se o tempo de 30 minutos, temperatura de 120°C e concentração de H_2SO_4 de 0,05 mol.L⁻¹. O ensaio que apresentou o maior teor de FDN após a hidrólise foi o ensaio de número 10, uma das réplicas do ponto central, em que utilizou-se tempo de 45 minutos, temperatura de 100°C e concentração de H_2SO_4 de 0,10 mol.L⁻¹, sendo o valor de FDN igual a 89,47%.

No diagrama de Pareto apresentado na Figura 1 pode-se perceber a influência das variáveis no processo de hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar para a variável dependente FDN.

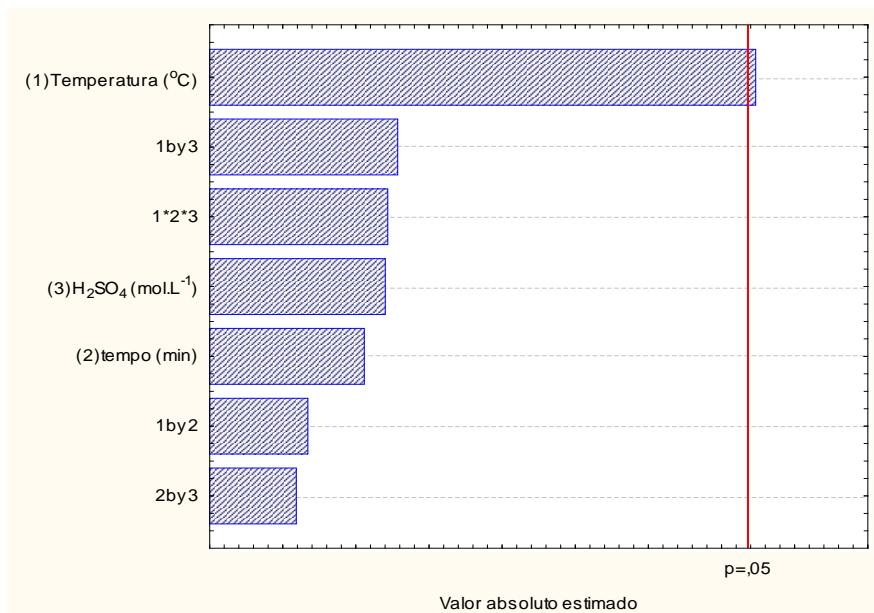


Figura 1: Diagrama de Pareto para a variável FDN na hidrólise com H_2SO_4 .

Observando a Figura 1 pode-se perceber que apenas a temperatura apresenta um efeito significativo no processo da hidrólise, sendo as demais variáveis não significativas. Na Figura 2 tem-se o diagrama de Pareto para a variável conversão de açúcares na hidrólise com H_2SO_4 .

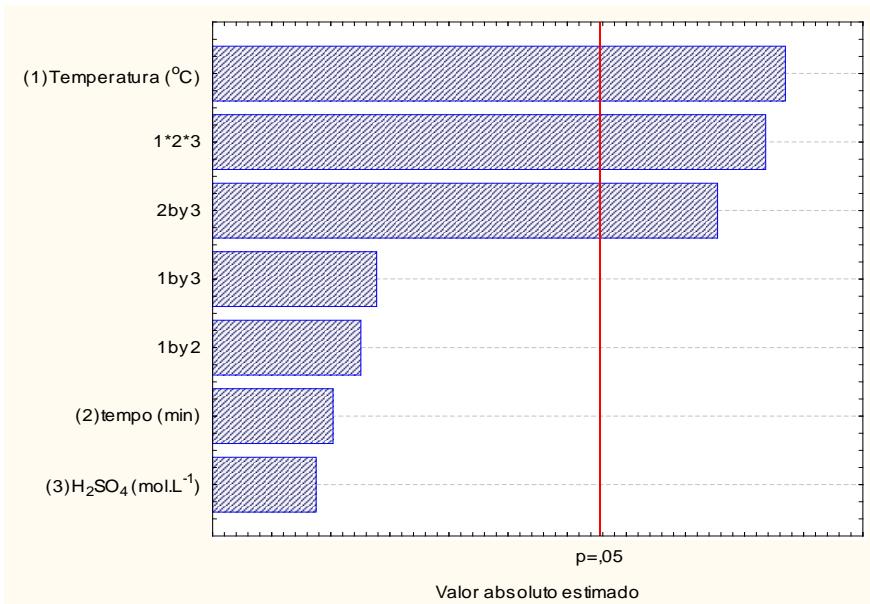


Figura 2: Diagrama de Pareto para a variável conversão de açúcares na hidrólise com H_2SO_4 .

Conforme Figura 2, é visto que a temperatura é a variável mais significativa para o processo, seguida da combinação das três variáveis, temperatura, tempo e concentração do ácido, assim como também tempo e concentração.

A hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar com H_2SO_4 apresentou valores elevados de conversão de açúcares redutores, com um valor médio 89,77% e desvio padrão de $\pm 5,56\%$. O melhor resultado, foi observado no ensaio de número 4, em que utilizou-se tempo de 60 minutos, temperatura de 120°C e concentração de ácido sulfúrico de 0,05 mol.L⁻¹. O ensaio que apresentou a menor conversão de açúcares redutores após a hidrólise foi o ensaio de número 3, em que utilizou-se o mesmo tempo e a mesma concentração de ácido, entretanto com menor temperatura (80°C), sendo o valor obtido para conversão de açúcares de 75,89%.

Encontra-se na literatura, apenas o aumento na concentração de açúcares redutores, de aproximadamente 8000 mg.L⁻¹ onde a variável temperatura é a mais eficiente nos resultados, sendo a temperatura mínima de 180°C e máxima de 230°C, sem relação com a concentração do ácido (GURGEL, 2010).

CONCLUSÕES

Na caracterização inicial do bagaço de cana-de-açúcar, foram encontrados os valores de 84,81% de FDN e 936,91 mg.L⁻¹ de açúcar redutor.

Na hidrólise, os valores de FDN foram altos, tendo a média de 83,38%. O melhor resultado com a menor porcentagem de fibras foi o ensaio número 2 com 76,09% de FDN. A conversão de açúcares redutores para a hidrólise foi elevada, com valor médio de 89,77%.

Das variáveis empregadas nos processos hidrolíticos, a variável mais eficiente e significativa foi a temperatura, sendo ela sozinha ou em combinação com o tempo ou mesmo com a concentração do ácido.

Com os resultados obtidos, pode-se visar o aperfeiçoamento e otimização das hidrólises para a produção de biogás para trabalhos futuros, tendo em vista que esta área pode ser promissora no que diz respeito ao melhor aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BASSIN, J. P.; DEZOTTI, M. Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes. In: Dezotti, M. (Coord.) Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360 p.
2. BNDES; CGEE. Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro, 2008. 316p.
3. BRITO, F.L.S. Biodigestão Anaeróbia Em Duplo Estágio Do Bagaço De Cana-De-Açúcar Para Obtenção De Biogás. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal De Minas Gerais, Programa De Pós-Graduação Em Saneamento, Meio Ambiente E Recursos Hídricos, 2011.
4. CARVALHO, G.G.P.; CAVALI, J.; FERNANDES, F.E.P. et al. Composição química e digestibilidade da matéria seca do bagaço de cana-de-açúcar tratado com óxido de cálcio. Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia, v.61, n.6, p. 1346-1352, 2009.
5. FILHO, L.C.G. Utilização do pseudocauca de bananeira como substrato da fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização. Dissertação de Mestrado. Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville – Univille, 2011.
6. GURGEL, L.V.A. Hidrólise Ácida do Bagaço de Cana-de-Açúcar: Estudo Cinético de Sacarificação de Celulose para Produção de Etanol. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Federal de São Paulo, 2010.
7. LAMAISON, F. C.; Aplicação da água residuária do processamento da mandioca como substrato para a produção de hidrogênio por processo fermentativo, Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
8. MALDONADE, I. R.; CARVALHO, P. G. B.; FERREIRA, N. A.; MOULIN, B. S. F. Protocolo para determinação de açúcares redutores pelo método Somogyi-Nelson. EMBRAPA. Comunicado Técnico, n. 86, p. 1-4, março, 2013.
9. MOTA, D.A.; OLIVEIRA, M.D.S.; DOMINGUES, MANZI, G.M. et al. Hidrólise da cana-de-açúcar com cal virgem ou cal hidratada. Revista Brasileira de Zootecnia, v.39, n.6, p.1186-1190, 2010.
10. SANTOS, D.S. Produção De Etanol De Segunda Geração Por *Zymomonas Mobilis* Naturalmente Ocorrente E Recombinante, Empregando Biomassa Lignocelulósica. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós- Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2012.
11. SILVA, A; GOMES, W.; ALSINA, O. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba e Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB, Brasil, 2007.