

Ilustração: Renato Carrhá Leitão



Pré-tratamento do Bagaço da Cana-de-açúcar por Explosão a Vapor Visando à Extração de Lignina pelo Processo Acetosolv

Renato Carrhá Leitão¹
Francisca Gleyciara Cavalcante Pinheiro²
Amanda Kelly Lima Soares³
Maria Évilyn Paiva Albuquerque⁴
Francisco Pereira Marques Neto⁵
Maria do Socorro Vale⁶
Men de Sá Moreira de Souza Filho⁷
Morsyleide de Freitas Rosa⁸
Sandra Tédde Santaella⁹

Introdução

Apesar da modernização da indústria alcooleira, o etanol continua a ser o produto que gera quase toda a receita e, como tal, as destilarias são dependentes de um único produto. A maneira tradicional de diversificação da produção é produzir açúcar e/ou etanol. Com os preços elevados do açúcar, muitas destilarias optaram por construir usinas de açúcar, que lhes permitem fazer essa estratégia de receita a partir de dois produtos

apenas. Uma alternativa para essa situação é usar o bagaço da cana-de-açúcar para gerar materiais com maior valor agregado, como, por exemplo, lignina para usos diversos. Esse coproduto sempre foi explorado sob diferentes alternativas e atualmente sua maior aplicação é na forma de combustível sólido para geração de energia.

A lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar pode ser usada, por exemplo, como substituta parcial do fenol em resinas fenólicas. O processo

¹ Engenheiro civil, doutor em Ciências Ambientais, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, renato.leitao@embrapa.br

² Tecnóloga em Processos Químicos, mestre em Química, doutoranda em Química na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, gleyciaracavalcante@gmail.com

³ Química, graduada na Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, CE, kellesoares12@gmail.com

⁴ Graduanda em Química na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, evilynpa@gmail.com

⁵ Químico, mestrando em Química na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, nehto@hotmail.com

⁶ Química industrial, doutora em Engenharia Civil com ênfase em Saneamento Ambiental, pós-doutoranda na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, svaleufc@gmail.com

⁷ Engenheiro químico, doutor em Engenharia de Produção, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, men.souza@embrapa.br

⁸ Engenheira química, doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, morsyleide.rosa@embrapa.br

⁹ Química, doutora em Hidráulica e Saneamento, professora associada da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, sandra@ufc.br

de retirada da lignina, ou deslignificação, de biomassa lignocelulósica pode ocorrer por meio de diversas rotas tecnológicas, tais como o chamado acetosolv. Nesse processo, a lignina, que corresponde a uma estrutura complexa presente no vegetal, sofre ataques de espécies presentes no meio, reações ocorrem, e a quebra de ligações leva a estruturas menos complexas, as quais se dissolvem no meio (NIMZ et al., 1986).

O processo de extração acetosolv pode ser realizado usando-se temperaturas elevadas e tempos de reação curtos, como o realizado por Leitão et al. (2016), que usou temperatura de 187 °C e tempo de reação de 15 min. A extração acetosolv também pode ser feita com temperaturas mais baixas, mas com tempo de reação mais longo, como descrito por Benar (1992), que recomenda temperatura de 115 °C e tempo de reação de 180 min. Em ambos os casos, utilizam-se grandes quantidades de ácido acético concentrado (95%) (10 a 20 vezes a massa de material lignocelulósico) e altos custos energéticos. A alternativa descrita por Benar (1992) tem a vantagem da utilização de reatores mais simples, que operam com baixa pressão (aproximadamente 1,2 bar). No entanto, a lignina proveniente desse processo contém mais impurezas, devido à dissolução incompleta da hemicelulose.

A submissão da biomassa lignocelulósica a um pré-tratamento antes da aplicação do processo organosolv pode aumentar o rendimento e a pureza da lignina extraída, além de possibilitar a diminuição de custos com produtos químicos e energia. Um pré-tratamento apropriado é o de explosão a vapor, no qual a biomassa é saturada com vapor, com pressões de até 40 bar por alguns segundos ou até minutos e é descomprimida em uma fração de segundos (GRAVITIS et al., 2010). A lignina e a celulose obtidas a partir desse processo encontram-se originalmente nas frações insolúveis e a hemicelulose na fração solúvel. Após a explosão a vapor, a biomassa é transformada em uma mistura dos seus principais componentes, celulose, açúcares solúveis e lignina, passíveis de serem separadas. Esse processo de explosão a vapor leva à abertura das estruturas lignocelulósicas e à quebra das ligações existentes no complexo lignina/hemicelulose, facilitando o processo de extração da lignina em um processo posterior (WANG; CHEN, 2014).

No presente trabalho, descrevem-se as recomendações para o pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar por explosão a vapor visando à extração da lignina por processo organosolv.

Pré-tratamento por Explosão a Vapor

Os experimentos de pré-tratamento por explosão a vapor do bagaço da cana-de-açúcar foram conduzidos na Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza, Ceará), utilizando um reator em escala piloto, produzido pela Metalúrgica Metalquim Ltda., com capacidade para até 5 kg de material, provido de sensores para o acompanhamento da pressão e da temperatura, além de válvulas de controle para entrada de vapor e sua subsequente descompressão. Todo o processo é controlado por um software de automação do reator. Os testes foram realizados de acordo com planejamento experimental multivariado, utilizando delineamento composto central 2^2 (2 níveis e 2 variáveis independentes: tempo de reação entre 1 e 19 minutos e pressão entre 3,5 e 30 bar, que resultam em temperaturas entre 168 °C e 252 °C).

Em cada ensaio, utilizaram-se 200 g de bagaço de cana-de-açúcar, coletado em uma usina do Grupo Ypióca, localizada em Paraipaba. A contagem do tempo de reação foi iniciada após a pressão atingir os valores definidos no planejamento experimental (em geral, isso ocorre em menos de 15 s). O material hidrolisado foi filtrado em manta TNT (tecido-não-tecido) para separação do licor negro (rico em lignina) da fibra e armazenado a 4 °C até passar por processo de secagem por liofilização. As frações sólidas e líquidas após filtração foram pesadas e os seus conteúdos de sólidos totais e umidade foram determinados para avaliação de balanço de massas.

Os materiais fibrosos hidrolisados obtidos nesses experimentos foram posteriormente submetidos ao processo organosolv para extração da lignina e determinação do rendimento de extração, conforme descrito no item 3 deste trabalho.

Extração da Lignina

Para a extração da lignina do material previamente tratado por explosão a vapor, empregou-se o processo acetosolv, de acordo com o recomendado por Benar (1992), que consiste na hidrólise em sistema de refluxo, contendo solução de ácido

acético (93% m/m), com adição de catalisador (HCl 0,3% m/m), temperatura de 115 °C. O tempo de reação estabelecido por Bennar (1992) é de 180 min. No entanto, para avaliação do efeito do uso de pré-tratamento por explosão a vapor, utilizaram-se também tempos de reação menores (22,5 min, 45 min e 90 min). A lignina do bagaço sem o pré-tratamento por explosão a vapor (Bruto) também foi extraída com as mesmas condições para comparação dos resultados.

O rendimento do processo de extração acetosolv pode ser calculado a partir da Equação 1.

$$\eta_{EA} = \frac{m_{LigFinal}}{m_{LigFibra}} \times 100 \quad (1)$$

Em que: η_{EA} é o rendimento da extração acetosolv (%); $m_{LigFinal}$ é a massa de lignina obtida na extração (g); $m_{LigFibra}$ é a massa de lignina presente na fibra bruta (g).

Avaliação do Pré-tratamento por Explosão a Vapor

O processo de explosão a vapor hidrolisa primeiramente as hemiceluloses contidas no material lignocelulósico. Com o aumento da severidade do processo – que é função do tempo de reação e da pressão/temperatura (PEDERSEN; MEYER, 2010) – ocorre a hidrólise da celulose e posterior degradação dos açúcares e lignina. Assim, esse pré-tratamento pode ser otimizado determinando-se a concentração de açúcares redutores totais no licor produzido no processo e o rendimento em fibras ao final do processo.

Os resultados mostraram que a maior concentração de açúcares ocorre quando se usa explosão a vapor empregando-se 3,5 bar (168 °C) durante 10 min. A fase líquida poderá conter aproximadamente 39 g/L de açúcares redutores totais (ART), provenientes principalmente da hemicelulose. Isso deixa a fibra mais apropriada para a extração da lignina, e, provavelmente, a lignina extraída será mais pura. A extração da lignina acetosolv contida no hidrolisado resultante dessas condições teve rendimento de aproximadamente 90%, superior ao rendimento da extração de lignina do bagaço bruto (77%). Isso mostra que o pré-tratamento por explosão a vapor

pode ser usado para aumentar o rendimento da extração acetosolv e/ou reduzir o gasto energético deste processo por meio da diminuição do tempo de reação. Ao reduzir o tempo de reação de 180 min, como recomendado por Bennar (1992), para 45 min, o rendimento de extração da lignina se mantém em aproximadamente 77% (Figura 1).

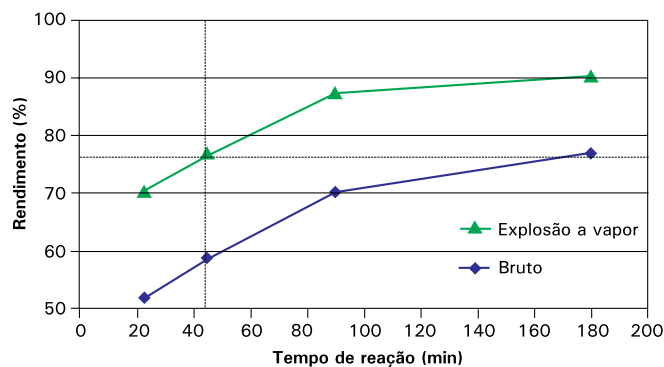


Figura 1. Efeito do tempo de reação do processo acetosolv no rendimento de extração de lignina (P_{Lig}).

Recomendações para Extração da Lignina do Bagaço da Cana-de-açúcar

Para extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar via processo explosão a vapor seguido de acetosolv em escala de laboratório, devem-se utilizar os seguintes procedimentos:

- **Explosão a vapor:** deve-se utilizar reator de explosão a vapor com capacidade de no mínimo 5 kg. O reator deve ser ajustado para operar com temperatura de 168 °C, 3,5 bar por 10 min. Deve-se utilizar 200 g de bagaço de cana-de-açúcar previamente seco e triturado (18 Mesh). Após a explosão do material, o hidrolisado deve ser filtrado em manta TNT, e a fase sólida deve ser liofilizada, ou armazenada em temperatura de 4 °C para secagem posterior. A fase líquida pode ser disposta em estação de tratamento de efluentes ou utilizada em processos fermentativos, pois contém alto teor de açúcares.
- **Processo acetosolv:** deve-se utilizar sistema de refluxo com balão de 0,5 L de fundo chato acoplado de banho de silicone líquido em chapa aquecedora com agitação magnética. O sistema deve ser ajustado para operar com temperatura de 115 °C durante 45 min. A contagem do tempo de reação inicia-se

após a temperatura atingir 115 °C. O balão conterá 10 g de bagaço explodido (fase sólida previamente liofilizada), 200 mL de solução de ácido acético (93% m/m) com adição de catalisador (HCl 0,3% m/m), mantendo a razão massa de fibra/volume de reagente empregada de 1:20 (m/v, g/mL).

- **Isolamento da lignina:** após o tempo de extração, o material hidrolisado deve ser separado por meio de filtração utilizando papel filtro de porosidade 28 μm , obtendo-se duas frações: a fibra e o licor negro (rico em lignina). A fibra deve ser lavada com 200 mL de ácido acético aquecido a 80 °C. O líquido resultante dessa lavagem deve ser adicionado ao licor negro. A fibra resultante pode ser usada para obtenção de celulose. A lignina obtida a partir do processo acetosolv, contida no licor negro, deve ser pré-concentrada em rotaevaporador e, em seguida, precipitada em água em temperatura de 60 °C, com uma razão de volume de licor concentrado por volume de água de 1:10 (v/v). Após 24 horas em repouso, deve-se realizar filtração para separação da fração de lignina, usando papel filtro de porosidade 8 μm . O papel de filtro contendo lignina deve ser seco em estufa por 24 horas a 60 °C.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Embrapa, Edital 11/2012 – Macroprograma 3 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Edital Universal - MCTI/CNPq Nº 14/2014.

Referências

- BENAR, P. **Polpação Acetosolv de Bagaço de Cana e Madeira de Eucalipto**. 1992. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química - Departamento de Química Inorgânica. Campinas.
- GRAVITIS, J.; ĀBOLIŅŠ, J.; TUPČIAUSKAS, R.; VĒVERIS, A. Lignin from steam-exploded wood as binder in wood composites. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, v. 18, p. 75-84, 2010.
- LEITÃO, R. C.; CASSALES, A. R.; ALEXANDRE, L. C.; PINHEIRO, F. G. C.; SOARES, A. K. L.; BRITO, M. Z. R.; VALE, M. S.; SOUZA FILHO, M. S. M.; SANTAELLA, S. T.; ROSA, M. F. **Produção de lignossulfonatos a partir da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar**. Fortaleza : Embrapa Agroindústria Tropical, 2016. (Embrapa Agroindústria Tropical. Comunicado técnico 227).
- NIMZ, H. H.; GRANZOW, C.; BERG, A. Acetosolv pulping. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 44, 1986.
- PEDERSEN, M.; MEYER, A. S. Lignocellulose pretreatment severity-relating pH to biomatrix opening: REVIEW. **New Biotechnology**, 27, 739-750, 2010.
- WANG, G.; CHEN, H., Carbohydrate elimination of alkaline-extracted lignin liquor by steam explosion and its methylation for substitution of phenolic adhesive. **Industrial Crops and Products**, 53, 93-101, 2014.

Comunicado Técnico, 226



Unidade responsável pelo conteúdo e edição:
Embrapa Agroindústria Tropical
 Endereço: Rua Dra. Sara Mesquita 2270, Pici
 CEP 60511-110 Fortaleza, CE
 Fone: (85) 3391-7100
 Fax: (85) 3391-7109 / 3391-7141
 E-mail: www.embrapa.br/fale-conosco

1ª edição (2016): disponibilizada on-line no formato PDF

Comitê de Publicações

Presidente: Gustavo Adolfo Saavedra Pinto
Secretária-executiva: Celli Rodrigues Muniz
Secretária-administrativa: Eveline de Castro Menezes
Membros: Janice Ribeiro Lima, Marlos Alves Bezerra, Luiz Augusto Lopes Serrano, Marlon Vagner Valentim Martins, Guilherme Julião Zocolo, Rita de Cássia Costa Cid, Eliana Sousa Ximendes

Expediente

Supervisão editorial: Sérgio César de França Fuck Júnior
Revisão de texto: Marcos Antônio Nakayama
Normalização bibliográfica: Rita de Cassia Costa Cid
Editoração eletrônica: Arilo Nobre de Oliveira