

Análise mássica e morfológica do bagaço de cana-de-açúcar após etapa de pré-tratamento químico

Mass and morphological analysis of sugarcane bagasse after the chemical pretreatment step

Lincoln Koga Almeida¹, André Felipe Romanha Oliveira², Pricila Marin³, Silvia Priscila Dias Monte Blanco⁴, Lucimara Lopes da Silva⁵

RESUMO

A produção de etanol de segunda geração ocorre a partir de biomassa lignocelulósica, e necessita de pré-tratamentos para disponibilizar a celulose que será hidrolisada à glicose. O objetivo do presente trabalho foi analisar a perda de massa e alteração morfológica do bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento sequencial ácido-alcálico com soluções de ácido sulfúrico (1,0 e 2,0 % volume/volume) e de hidróxido de sódio (0,5 e 2,5 % massa/volume) e estabelecê-lo como base comparativa para futuros estudos envolvendo líquidos iônicos. Os resultados mostraram que, com o aumento da concentração de ácido, houve pouca alteração mássica nas amostras, enquanto que o aumento da concentração de base resultou em perda de massa de 16,9 a 44,4 %. Em ambos os pré-tratamentos notou-se alterações na morfologia do material.

PALAVRAS-CHAVE: biomassa lignocelulósica; morfologia; pré-tratamento sequencial.

ABSTRACT

Second-generation ethanol is produced from lignocellulosic biomass and requires pretreatment to make cellulose available for hydrolysis to glucose. The aim of this study was to analyze the loss of mass and morphological changes in sugarcane bagasse after sequential acid-alkali pretreatment with solutions of sulfuric acid (1.0 and 2.0 % volume/volume) and sodium hydroxide (0.5 and 2.5 % mass/volume) and to establish it as a comparative basis for future studies involving ionic liquids. The results showed that, as the acid concentration increased, there was little mass change in the samples, while increasing the base concentration resulted in a mass loss of between 16.9 and 44.4 %. In both pretreatments, changes in the morphology of the material were noted.

KEYWORDS: lignocellulosic biomass; morphology; sequential pretreatment.

INTRODUÇÃO

A produção de etanol de segunda geração (E2G) ocorre a partir de biomassas lignocelulósicas (LCB) provenientes de resíduos agroindustriais, tais como bagaço de cana, casca de laranja e de banana e palha de milho, os quais possuem lignina, celulose e hemicelulose em sua composição (Kassaye *et al.*, 2017). Porém, a maior dificuldade do processo está em disponibilizar a celulose para que esta seja hidrolisada em glicose, a qual será fermentada pelas leveduras. Isto ocorre porque, estruturalmente, a celulose

¹ Bolsista do programa PIBIC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: lincolnkoga@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 0788723849747257.

² Voluntário do programa PIBIC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: andreoliveira.2001@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 6270404089349149.

³ Docente no Curso de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: pricilamarin@utfpr.edu.br. ID Lattes: 3949571656221640.

⁴ Docente no Curso de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: silviablanc@utfpr.edu.br. ID Lattes: 6893146230959603.

⁵ Docente no Curso de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: lucimarasilva@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4525151236562359.

está conectada a cadeias de hemicelulose que, por sua vez, estão circundadas por lignina, uma macromolécula hidrofóbica que confere resistência mecânica e proteção contra ataques microbianos nos vegetais (Ragauskas *et al.*, 2014).

Devido à recalcitrância das LCB imposta pela lignina, são necessários um ou mais pré-tratamentos destas matérias-primas para tornar a celulose disponível para a hidrólise enzimática e consequente liberação dos açúcares fermentescíveis (Cypriano *et al.*, 2016; Camargos *et al.*, 2019). Existem diferentes métodos para essa etapa e, dentre eles, os químicos apresentam grande destaque, por promoverem grande solubilização das frações de hemicelulose e lignina, sendo os mais promissores e estudados na literatura.

O tratamento químico pela utilização sequencial de ácidos e bases apresenta alta eficiência e baixo custo. Enquanto o uso de ácidos visa solubilizar a fração hemicelulósica da LCB (Chandel *et al.*, 2011), a parcela básica tem como principal objetivo a remoção de lignina e outros materiais indesejados da biomassa. Dentre estes químicos, destaca-se a utilização de ácido sulfúrico (H_2SO_4), por ser um químico de baixo custo e possuir boa disponibilidade para aplicações industriais, e o hidróxido de sódio (NaOH) devido à sua grande capacidade de deslignificação. Essa metodologia já apresentou resultados promissores, como os de Rezende *et al.* (2011), que removeram 85 % da lignina inicial, e Camargos *et al.* (2019), que obtiveram 10 % de lignina residual nas amostras.

Outro método químico que tem recebido destaque é o uso de líquidos iônicos (LI), que são, por definição, compostos de grandes cátions orgânicos e ânions (orgânicos ou inorgânicos), com pontos de fusão abaixo de 100 °C (Steinruck, 2015). Devido à pressão de vapor extremamente baixa destes químicos, eles oferecem o potencial de serem recuperados no processo, o que torna essa área um campo de estudo promissor. À vista disso, o presente estudo teve como objetivo avaliar a eficácia do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, por meio da aplicação do tratamento sequencial ácido-alcálico utilizando diferentes soluções de H_2SO_4 e NaOH e comparar os resultados obtidos com pesquisas futuras envolvendo o uso de líquidos iônicos, com intuito de promover uma maior degradação da lignina e tornar a celulose mais acessível.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATÉRIA-PRIMA

A biomassa utilizada neste trabalho foi o bagaço de cana da espécie *Saccharum officinarum* cedido por um comércio de pequeno porte, da cidade de Londrina, Paraná. O material foi seco em estufa de secagem e esterilização (Nova Instruments / modelo Est), com capacidade de 15 litros, à temperatura de 60 °C, até atingir massa constante. Após a secagem, foi moído em moinho de facas com abertura de 2 milímetros e armazenado em sacos plásticos para ser utilizado ao longo do estudo. Os equipamentos utilizados foram disponibilizados pelo Departamento Acadêmico de Engenharia Química (DAENQ-LD) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina (UTFPR-LD).

PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO E ÁCIDO-ALCALINO

A LCB foi tratada utilizando soluções de H_2SO_4 com concentrações de 1,0 e 2,0 % volume/volume (v/v). Para tanto, 25,0 g das amostras foram colocadas em erlenmeyers, aos quais foi adicionado ácido a uma proporção de 1:10 (g de biomassa/mL de solução).

Na sequência, as amostras foram autoclavadas (autoclave AV 50 BS Equipamentos), por 40 minutos a 121 °C, sem considerar o tempo de aquecimento e resfriamento do equipamento. A fração sólida foi separada do hidrolisado por filtração à vácuo em filtros qualitativos previamente pesados, enxaguada abundantemente com água deionizada (até que o pH do líquido de lavagem fosse idêntico ao pH da água utilizada) e seca em estufa à 60 °C até atingir massa constante. Para a etapa sequencial, 10,0 g do bagaço já tratado com a solução de H₂SO₄ 1,0 % foram submetidos aos tratamentos com soluções de NaOH (0,5 e 2,5% massa/volume (m/v), nas mesmas condições do procedimento anterior.

ANÁLISE MÁSSICA E MORFOLÓGICA DA LCB

As massas secas das amostras foram analisadas antes e depois de cada etapa, para verificar a possível degradação. Para investigar a alteração morfológica, as amostras tratadas e o bagaço *in natura* foram analisados no Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) Tescan Vega 4 (15 kV). Para isto, as amostras secas foram depositadas sobre uma fita de carbono aderida em porta-amostra de alumínio e, em seguida, recobertas por evaporação com ouro em um metalizador Denton Vacuum Desk V. Os equipamentos foram disponibilizados pelo Laboratório Multiusuário da UTFPR-LD (LabMult-LD).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

ANÁLISE DE PERDA DE MASSA

As massas das amostras foram analisadas para verificação da digestão da biomassa. A Tabela 1 apresenta resultados da variação deste parâmetro para os tratamentos ácidos (realizados em triplicata) e básicos, na qual $m_{inicial}$ e m_{final} representam, respectivamente, a massa inicial e final das amostras (tratada e seca), enquanto $m_{perdida}$ refere-se à perda de massa causada pelos pré-tratamentos, expressa em termos mássico (g) e percentual (%).

Tabela 1 - Variação de massa após o pré-tratamentos químicos.

	H ₂ SO ₄ 1,0 %	H ₂ SO ₄ 2,0 %	H ₂ SO ₄ 1,0 % + NaOH 0,5 %	H ₂ SO ₄ 1,0 % + NaOH 2,5 %
$m_{inicial}$ (g)	25,06 ± 0,04	25,09 ± 0,15	10,0	10,0
m_{final} (g)	16,25 ± 0,38	15,96 ± 0,20	8,31	5,56
$m_{perdida}$ (g)	8,80 ± 0,38	9,13 ± 0,16	1,69	4,44
$m_{perdida}$ (%)	35,13 ± 1,47	36,38 ± 0,66	16,90	44,4

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

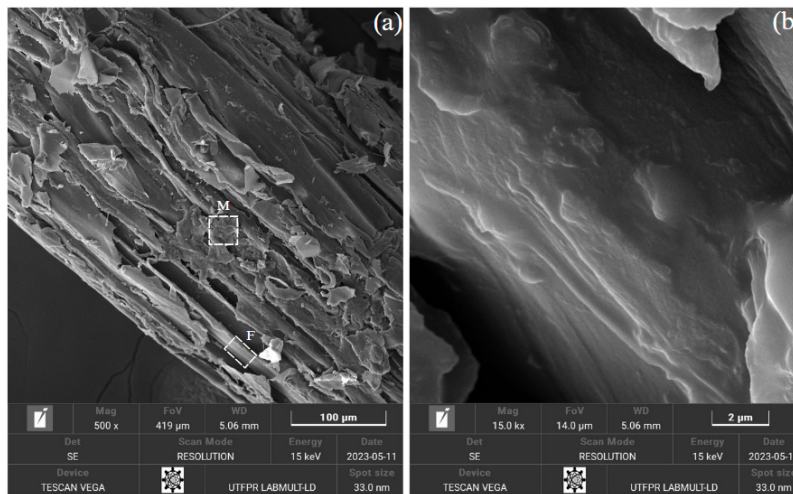
Pelos valores percorridos, é possível observar que a variação da concentração de ácido não implicou notadamente na perda de massa e, por esse motivo, o tratamento sequencial básico foi realizado apenas com a biomassa tratada com H₂SO₄ 1,0 %. Em

contrapartida, a variação da concentração da solução básica implicou em uma diferença considerável de degradação da biomassa, indicando uma provável remoção de lignina neste pré-tratamento.

ANÁLISE MORFOLÓGICA

Para uma melhor constatação da degradação gerada pelos tratamentos, primeiramente foi analisada a morfologia do bagaço *in natura*, como controle para as amostras seguintes, conforme mostra a Figura 1.

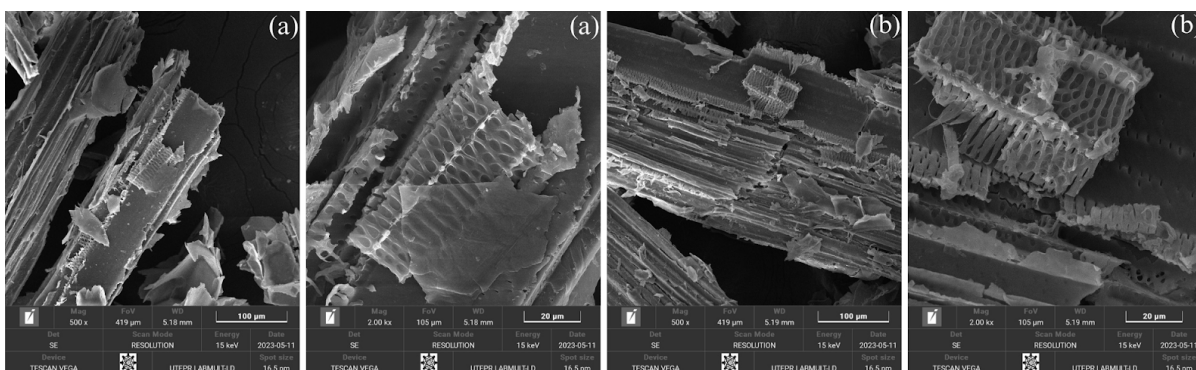
Figura 1 - SEM do bagaço *in natura* com ampliações de (a) 500 x e (b) 15.000 x.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

As imagens da microscopia revelaram duas características morfológicas da biomassa: a fibra, composta de feixes paralelos alongados; e a medula, estrutura fragmentada com pequenos poros, indicadas na Figura 1a por F e M, respectivamente. Além disso, a ampliação do material (Figura 1b) permitiu a observação de uma superfície mais compacta e regular, comprovando que não houve degradação notável na estrutura. Em sequência, foi analisado o efeito do tratamento ácido no bagaço *in natura* para as duas concentrações trabalhadas, como mostra a Figura 2.

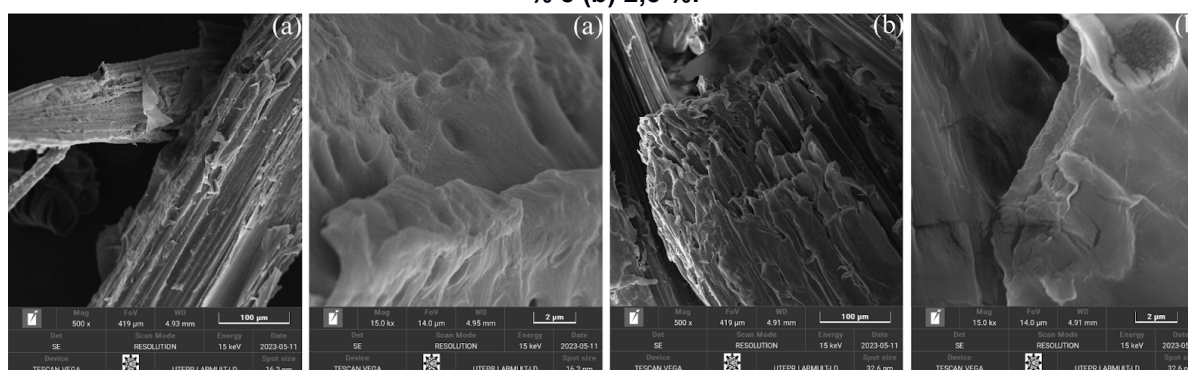
Figura 2 - SEM do bagaço *in natura* pré-tratado com soluções ácidas de (a) H_2SO_4 1,0 % e (b) 2,0 %.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A análise morfológica das imagens mostra que a presença de medula nas amostras foi reduzida e que houve degradação na estrutura, uma vez que a superfície regular anteriormente observada não se faz mais presente e é possível observar rupturas nos tecidos. Outro ponto relevante é a semelhança entre as Figuras 2a e 2b, indicando que a diferença na concentração não influenciou visivelmente na degradação, corroborando com os resultados da perda de massa para estas duas amostras. Consequente à etapa ácida, para a finalização do tratamento sequencial ácido-alcalino, foi realizado o tratamento com as soluções de NaOH conforme mostra a Figura 3.

Figura 3 - SEM do bagaço submetido ao pré-tratamento sequencial ácido-alcalino com (a) NaOH 0,5 % e (b) 2,5 %.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Com o tratamento sequencial completo, nota-se que as fibras apresentam maior exposição e remoção de grande parte da medula, indicando maior degradação da biomassa. Além disso, ao observar as imagens com maior aproximação, nota-se que os feixes de fibra começaram a se desestruturar na amostra tratada com NaOH 2,5 %, diferentemente da tratada com NaOH 0,5 %, destacando que a diferença na concentração implicou nesse efeito.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nas análises de perda de massa e microscopia eletrônica, foi possível observar que o pré-tratamento sequencial ácido-alcalino mostrou-se eficiente na degradação da biomassa. Os resultados obtidos revelaram que a variação na concentração ácida não teve influência notória na alteração da morfologia, ao contrário da concentração básica, que apresentou diferenças visuais sutis na estrutura, mas resultou em uma grande diferença na perda de massa, de 16,9 e 44,4 % para as concentrações de 0,5 e 2,5 % m/v, respectivamente. Além disso, a metodologia utilizada neste estudo mostrou-se efetiva no pré-tratamento da LCB para a produção de etanol de segunda geração. Dessa forma, os resultados obtidos fornecem uma base sólida para a próxima etapa deste estudo, que envolverá a análise composicional das amostras e a inserção de líquidos iônicos no tratamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UTFPR-LD pelo apoio institucional, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida ao primeiro autor e pelo auxílio financeiro, necessário para a viabilização deste projeto, ao DAENQ-LD pela disponibilização dos equipamentos e ao LabMult-LD, pela disponibilidade de uso do SEM.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

CAMARGOS, Camilla Henriques Maia *et al.* Experimentally designed corn biomass fractionation to obtain lignin nanoparticles and fermentable sugars. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111649, 2019.

CHANDEL, Anuj Kumar *et al.* Bioconversion of pentose sugars into ethanol: a review and future directions. **Biotechnol mol biol rev**, v. 6, n. 1, p. 8-20, 2011.

CYPRIANO, Daniela Zacharias *et al.* A Biomassa da Laranja e seus Subprodutos. **Rev. Virtual Quim.**, 2017, 9 (1), p. 176-191, 2016.

KASSAYE, Samuel *et al.* Hydrolysis of cellulosic bamboo biomass into reducing sugars via a combined alkaline solution and ionic liquid pretreatment steps. **Renewable Energy**, v. 104, p. 177-184, 2017.

RAGAUSKAS, Arthur Jonas *et al.* Lignin Valorization: Improving lignin Processing in the Biorefinery. **Science**. v. 344, 2014.

REZENDE, Camila Alves *et al.* Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for Biofuels** 4, 54, 2011.

STEINRUCK, Hans-Peter *et al.* Ionic Liquids in Catalysis. **Catalysis Letters**. v. 145, p. 380–397, 2015.