

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO DO BAGAÇO DA CANA-ENERGIA NA REMOÇÃO DE HEMICELULOSE

Êmile dos Santos Araujo¹

Rebeca Silva Alves²

Leila Maria Aguilera Campos³

Maria Luiza Andrade da Silva⁴

Resumo

A crise do petróleo no final do século XX iniciou uma corrida para encontrar uma forma de substituir os combustíveis fósseis e seus derivados ou atenuar a dependência criada após a Revolução Industrial. As biomassas vegetais têm sido uma aposta, já que sua estrutura lignocelulósica possibilita a produção de moléculas plataformas que podem ser direcionadas a diferentes mercados finais. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do pré-tratamento ácido realizado com o bagaço da cana-energia utilizando H_2SO_4 , em diferentes condições de concentração e temperatura, visando o aumento da remoção de hemicelulose, com consequente aumento da exposição da celulose presente na fibra. As amostras pré-tratadas foram analisadas por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) cujos resultados mostraram que o pré-tratamento com H_2SO_4 1,45% (v/v), em ambas as temperaturas, apresentou melhor resultado quanto à remoção de hemicelulose, com 62% de solubilização deste componente.

Palavras-chave: Cana-energia; Pré-tratamento; Hemicelulose.

Abstract

The oil crisis in the late XX century began a dispute to find new means to replace fossil fuels and their derivatives or to diminish the reliance on them that has existed since the Industrial Revolution. Vegetable biomasses have been a promise, since its lignocellulosic structure enables the production of platform molecules that can be destined to a variety of marketing goods. The present work aims to evaluate the efficiency of the acid pretreatment carried out with energy cane bagasse using H_2SO_4 , in different concentrations and temperature conditions, aiming to increase the removal of hemicellulose with a consequent increase of the cellulose present in the fiber. The pretreated samples were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, whose results showed that the pretreatments with H_2SO_4 1.45% (v/v) were efficient in solubilizing on average 62% hemicellulose.

Keywords: Energy cane; Pretreatment; Pemicellulose.

1 INTRODUÇÃO

O início do século XXI tem se caracterizado pelo aumento das preocupações quanto a dependência dos combustíveis fósseis, por conta dos seus efeitos negativos sob o meio ambiente e por se tratar de uma matriz energética finita (THAMMASITTIRONG et al., 2017; SUHARDI et al., 2012). As pesquisas atuais concentram-se no fomento de novas indústrias para converter biomassa vegetal em cadeias produtivas semelhantes à do petróleo para que possam substituí-lo, seja como combustível ou na produção de derivados (VAZ, 2017). A

¹ Graduanda em Engenharia Química. Bolsista PIBIC UNIFACS. E-mail: emile.araujo72@gmail.com

² Graduanda em Engenharia Química. E-mail: rebecasalves@hotmail.com

³ Doutora em Engenharia Química pela UFBA. E-mail: leila.campos@unifacs.br

⁴ Doutora em Química pela UFBA. E-mail: maria.andrade@unifacs.br

necessidade de fontes de energia renováveis, que minimizem o impacto provocado pelo uso de combustíveis fósseis, tem levado pesquisadores a buscar alternativas viáveis e econômicas para a produção de etanol de segunda geração, e outros produtos de elevado valor agregado, reaproveitando as biomassas residuais decorrente da agroindústria, tais como casca de arroz, sisal, bagaço e palha da cana de açúcar.

Alguns produtos são particularmente atrativos porque possuem potencial para constituir novas plataformas a partir das quais seriam derivados diversos produtos construindo um leque de aplicações para diferentes mercados finais. Esses produtos têm sido chamados de plataformas químicas ou moléculas-plataforma (BOMTEMPO, 2015).

Os resíduos agrícolas, compostos por materiais lignocelulósicos, são considerados uma fonte promissora de matéria-prima industrial, uma vez que podem conter elevadas quantidades de lignina (18 % a 35 %), celulose (40 % a 50 %), e hemicelulose (10 % a 35 %). A celulose e a hemicelulose, por exemplo, uma vez hidrolisadas, se decompõem em hexoses e pentoses, respectivamente, podendo ser transformadas em derivados de grande potencial industrial como os ácidos lático e succínico, etanol, sorbitol, dentre outros (VAZ JR, 2017; VAZ, 2013).

Um ponto problemático a cerca das transformações biotecnológicas está relacionado à complexa estrutura dos materiais lignocelulósicos. A celulose, o polímero de interesse neste trabalho, encontra-se envolvida pela hemicelulose e lignina, o que dificulta o acesso das enzimas e a quebra em monômeros de glicose.

A maioria dos processos requer um pré-tratamento que torna os biopolímeros acessíveis às próximas etapas, sejam elas químicas (hidrólise ácida) ou bioquímicas (hidrólise enzimática ou fermentação) (ISENMANN, 2016). O pré-tratamento tem como objetivos, a remoção de hemicelulose e lignina, a redução da cristalinidade da celulose e o aumento da porosidade da fibra do bagaço, visando a maximização da ação das enzimas na etapa posterior de hidrólise, além do que, deve-se evitar a degradação ou perda de carboidratos e a formação de bioprodutos que possam inibir os microrganismos fermentadores, caso seja necessária sua realização. Nessa etapa, diferentes pré-tratamentos, tais como físicos, químicos, biológicos ou uma combinação desses, têm sido desenvolvidos e propostos. (SANTOS-ROCHA et al., 2017; MARTINS et al., 2014).

Como alternativa para aumentar a produção de etanol e de açúcar sem aumentar a área de plantio, durante anos, os pesquisadores tentaram desenvolver uma espécie de cana que apresentasse maior porcentagem de celulose e menor quantidade de fibra com o objetivo de

obter um volume maior de colmo (VIOLANTE, 2012). Com o passar do tempo surgiu a ideia de fazer o processo inverso, criar uma espécie que tivesse maior quantidade de fibra (MATSUOKA et al., 2012). Esta nova espécie, obtida a partir de sucessivos cruzamentos direcionados a aproveitar mais os descendentes da *Saccharum spontaneum*, foi nomeada cana-energia.

A cana-energia produz grandes quantidades de biomassa que podem ser facilmente transportadas, e a produção não compete com a oferta de alimentos e os preços, uma vez que pode ser cultivada em terras marginais em vez de terras para culturas alimentícias (SHIELDS & BOOPATHY, 2011)

No Brasil, a empresa GranBio desenvolveu uma variedade de cana-energia para produzir etanol e bioquímicos de segunda geração. A Cana Vertix®, como foi denominada, está sendo obtida a partir do cruzamento genético de híbridos comerciais com tipos ancestrais da cana-de-açúcar. Na Tabela 1 estão apresentadas as principais características da cana-de-açúcar e da cana-energia.

Tabela 1 - Principais características da cana-de-açúcar e da cana-energia

Característica	Cana-de-açúcar	Cana-energia
Produtividade	85 t/há	200 t/há
Ganho energético	1,5 %/ano	5 %/ano
Exigência de fertilidade	Alta	Baixa
Resistência a pragas e doenças	Baixa	Alta
Nº de colheitas	4 a 5	12 a 15
Taxa de multiplicação	1:10	1:30
Tempo para desenvolvimento	8 a 12 anos	3 a 5 anos

Fonte:

Sierra et al (2008).

A potencialidade de geração de energia a partir da utilização da cana-energia é comprovada e discutida em documentos da literatura especializada, entretanto são necessários estudos para otimizar os processos de pré-tratamento visando um maior rendimento, em termos de celulose, associado a baixos custos.

Desta forma, este trabalho tem por objetivo analisar os efeitos do pré-tratamento ácido, no bagaço da cana-energia, quanto à remoção de hemicelulose, utilizando H₂SO₄, nas concentrações 0,75% (v/v) e 1,45% (v/v) e temperaturas de 105 °C e 120 °C. A determinação da composição da fração lignocelulósica, antes e após o pré-tratamento ácido, foi obtida

utilizando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), e a caracterização foi realizada através da Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), a fim de analisar as alterações estruturais sofridas após o pré-tratamento.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Cada espécie de cana-energia desenvolvida apresenta uma combinação específica de genes que, associada a outros fatores tais como, tipo e qualidade do solo, são determinantes para que amostras de diferentes clones possuam composições diferenciadas.

Thammasittirong et al. (2017) determinaram a composição química de cinco variedades da cana-energia utilizando a metodologia desenvolvida por Sluiter et al. (2008) e validada pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), cujos resultados estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química de diferentes variedades da cana-energia

Variedade	Composição Química (%)			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Outros
TByEFC04-1155	42,75	30,05	15,60	11,59
TByEFC04-1208	45,72	25,39	14,19	14,69
TByEFC05-1558	44,86	27,31	12,04	15,78
TByEFC09-0098	40,00	27,84	17,51	14,63
LK92-11	40,04	31,30	14,92	13,72

Fonte: Adaptada de Thammasittirong et al (2017)

A partir da análise dos resultados, verificaram que, apesar das variações na composição das amostras, todas apresentaram elevados teores de hemicelulose e lignina, o que evidencia a necessidade da realização de um pré-tratamento a fim de reduzir os respectivos teores e, conseqüentemente, facilitar a subsequente etapa da hidrólise.

Kim e Day (2011), buscando aumentar a produção de etanol nas biorrefinarias, realizaram um estudo comparativo referente à composição da fração lignocelulósica do bagaço de cana-de-açúcar e da cana-energia. Como resultados, verificaram que a composição da cana-de-açúcar foi de 42% de celulose, 25% de hemicelulose e 20% de lignina enquanto que a da cana-energia foi de 43,3% de celulose, 23,8% de hemicelulose, e 21,7% de lignina.

Carvalho & Tannous (2017) realizaram estudos com a cana-energia e encontraram 41,6% de celulose, 29,2% de hemicelulose e 10,8% de lignina, como principais componentes, além de 2,5% de cinzas e 23,2% de extrativos.

Galbe & Zacchi (2012) afirmaram que o pré-tratamento alcalino, além de quebrar as ligações entre a lignina e os polímeros de carboidratos, pode, também, solubilizar parcialmente a lignina, o que proporciona o aumento da acessibilidade das enzimas à estrutura interna do material, aumentando a superfície de contato e, reduzindo o grau de polimerização.

Suhardi *et al.* (2013) pré-trataram amostras de cana-energia com H₂O₂ 2% (v/v) alcalinizado com KOH, pH 12, durante 24 horas, e obtiveram 2,0 g/L de glicose/10 g de biomassa seca. Também realizaram o pré-tratamento ácido utilizando H₂SO₄ 3% (v/v), durante 24 horas e o resultado obtido foi equivalente a 3,8 g/L de glicose/10 g de biomassa seca. Tais resultados revelaram que, dentre os processos de pré-tratamento realizados, a maior eficiência na produção de glicose foi observada na hidrólise com ácido diluído.

Oladi & Aita (2017) realizaram o pré-tratamento alcalino do bagaço da cana-energia utilizando NH₄OH 28% (v/v), razão 0,4:1 (NH₄OH:amostra), à 208 °C, durante 36 minutos e obtiveram 30,8 g glicose/100g massa seca e, conseguiram solubilizar 60,3% de lignina.

Liyakathali *et al.* (2016) realizaram um pré-tratamento ultrassônico maximizando o acoplamento de energia de ultrassom ao material, via modulação ativa de frequência, utilizando NH₄OH 28% (v/v), na razão de 1:0,5:8 (amostra:NH₄OH:água), à 120 °C, durante 60 minutos e, obtiveram, como resultado, um aumento de 44% na digestibilidade enzimática, com rendimento máximo de glicose equivalente a 24,29 g/100 g de biomassa seca.

O pré-tratamento ácido, eficiente na remoção de hemicelulose, também é um exemplo presente na literatura. Shields e Boopathy (2011) realizaram um pré-tratamento em amostras de cana-energia, utilizando H₂SO₄ 7,8% (v/v), durante 24 horas e autoclavadas a 121 °C, durante 20 min e verificaram que não houve a formação de furfural e hidroximetil furfural (HMF), produtos inibidores das posteriores etapas de hidrólise e fermentação. Entretanto, com relação à cana-de-açúcar, concentrações elevadas de H₂SO₄ promovem a formação destes produtos.

3 METODOLOGIA

3.1 Obtenção e preparação da cana-energia

A cana-energia, doada pela Empresa GranBio, foi triturada, utilizando um moinho de facas Tecnal TE-680 tipo Willye, e peneirada (Bertel, modelo VP-01) a fim de obter uma granulometria na faixa de 42-60 mesh.

3.2 Determinação de umidade

A determinação da umidade foi realizada através de um analisador de umidade por Infravermelho (IR), marca Ohaus MOB MB25, à 105 °C, durante 3 minutos.

3.3 Determinação de extrativos

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, acoplado a um extrator Soxhlet e a um condensador, foram adicionadas 200 mL de uma solução ciclohexano-etanol, na proporção 1:1, no qual foi introduzido um cartucho de extração contendo a amostra de cana-energia, previamente pesada. Foram realizados 5 ciclos de 8 horas, cada, sendo que a partir do segundo ciclo, a solução ciclohexano-etanol foi substituída por água.

3.4 Caracterização do bagaço da cana-energia *in natura* e pré-tratada

A determinação da composição da fração lignocelulósica foi realizada, segundo a metodologia desenvolvida por Rocha *et al.* (1997) e validada por Gouveia *et al.* (2009), com o objetivo de identificar o teor de carboidratos e lignina no material lignocelulósico. Na etapa de hidrólise, 2g da amostra (base seca) foram adicionadas em um béquer de 100 mL juntamente com 15 mL de H₂SO₄ 72% (v/v), previamente aquecido à 45 °C, onde foram maceradas, durante 7 minutos, até a solubilização total da amostra. Em seguida, o conteúdo do béquer foi lavado com 275 mL de água ultrapura e transferido para um erlenmeyer de 500 mL, que foi fechado com papel alumínio e autoclavado à 121 °C, durante 30 minutos. A seguir, o material foi filtrado em um balão volumétrico de 500 mL e seu volume completado para posterior leitura dos carboidratos e inibidores utilizando a Cromatografia Líquida de Ata

Eficiência (CLAE). Uma alíquota de 5 mL dessa amostra foi transferida para um balão de 100 mL, onde foram acrescentadas 40 gotas de NaOH 6,5 mol.L⁻¹ e seu volume completado com água para posterior leitura da absorbância, a 280 nm, determinada em espectrofotômetro UV/Vis, Cary 60 da Agilent.

O resíduo retido no papel de filtro (lignina insolúvel) foi lavado com água destilada até atingir pH neutro e aquecido, em estufa, à 60 °C, durante 24 horas.

3.5 Determinação de cinzas

Depois de seco, o papel de filtro, contendo a lignina insolúvel, foi colocado em um cadinho (previamente calcinado por 1h, à 400 °C) e colocado em uma mufla, onde as amostras foram incineradas com a seguinte rampa de aquecimento: 200 °C durante 1 hora, seguido de 400 °C durante 1 hora, finalizando à 800 °C, durante 2 horas.

3.6 Pré-tratamento do bagaço de cana-energia utilizando H₂SO₄

Na etapa de pré-tratamento, o bagaço, seco e triturado, foi colocado no rotaevaporador Fisatom, modelo 802D, com rotação de 60 rpm, juntamente com o H₂SO₄, na proporção de 1:20 massa bagaço/volume ácido, durante 45 minutos. Em seguida, a amostra foi mantida sob agitação mecânica por 30 minutos, à temperatura ambiente. Após o pré-tratamento, a amostra foi filtrada e lavada, com o objetivo de estabilizar o pH entre 6-7. A Tabela 3 apresenta as variáveis utilizadas na etapa de pré-tratamento do bagaço de cana-energia.

Tabela 3 - Variáveis utilizadas na etapa de pré-tratamento com H₂SO₄

[H ₂ SO ₄] % (v/v)	Temp. (°C)
0,75	105
1,45	120

Fonte: Elaboração Própria

3.7 Cálculo do Rendimento Mássico

A Equação 1 representa o cálculo do rendimento reacional mássico do pré-tratamento ácido realizado.

$$R = \left(1 - \frac{m_i - m_p}{m_i}\right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

R = Rendimento mássico da etapa de pré-tratamento (%)

m_i = massa de bagaço *in natura* (g);

m_p = massa de bagaço pré-tratado, em base seca(g).

3.8 Cálculo da Perda Mássica ou Solubilidade dos Componentes

O cálculo da perda mássica do material lignocelulósico, presente na biomassa pré-tratada, foi realizado utilizando a Equação 2.

$$S = \left(1 - R \left(\frac{y_p}{y_i}\right)\right) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

S = Solubilidade do componente ou perda mássica do componente (%)

R = Rendimento mássico;

y_p = fração mássica do componente no bagaço pré-tratado;

y_i = fração mássica do componente no bagaço *in natura*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da cana-energia *in natura*

Na Tabela 4 estão mostrados os resultados obtidos neste estudo, referentes à composição da fração lignocelulósica da cana-energia *in natura*, comparados com os encontrados na literatura.

Tabela 4 - Composição da fração lignocelulósica da cana-energia *in natura*

Componentes	Composição mássica (%)			
	Kim & Day (2010)	Thammasittirong et al. (2017)	Carvalho & Tannous (2017)	Presente Trabalho* (2018)
Celulose	43,3	40,0	41,6	42,7
Hemicelulose	23,8	27,8	29,2	16,3
Lignina	21,4	17,5	10,8	29,6
Cinzas	0,8	Nd	2,5	0,6
Extrativos	Nd	Nd	23,2	13,9

*n=3 / Nd = Não determinado

Fonte: Elaboração Própria

Os resultados mostrados na Tabela 4 indicam que o teor de celulose presente no bagaço de cana-energia *in natura*, obtido no presente trabalho, está em conformidade com os encontrados na literatura. Entretanto, podemos verificar que os teores de hemicelulose e de lignina apresentaram divergências em relação aos resultados encontrados por outros autores, o que pode ser explicado pela variação das espécies de cana-energia utilizadas, tipo de solo, condições de plantio e de colheita, além do tempo de corte e métodos de estocagem e processamentos pelos quais foram submetidos.

Os autores em questão utilizaram metodologias diferentes para a determinação dos teores dos constituintes da fibra, o que pode acarretar uma variação nos resultados. As análises feitas Carvalho e Tannous (2017) utilizaram a técnica FDA/FDN, que emprega o método idealizado por Van Soest (1967). Os resultados apresentaram maiores variações quanto ao conteúdo da parede celular devido ao não fracionamento total dos constituintes com o detergente neutro (FDN). Além disso, por se tratar de uma técnica gravimétrica, pode acumular erros referentes à manipulação excessiva dos analistas, tomada de alíquotas e erros de pesagem, que diminuem a precisão dos resultados, enquanto que a análise feita por CLAE, sendo automatizada, consegue separar os compostos com maior eficiência, além de requerer menor intervenção por parte do analista (ASSUMPÇÃO et. al. 2016).

A escolha do pré-tratamento ideal deve levar em consideração a matriz lignocelulósica da biomassa utilizada (QUINELATO, 2016). Dessa forma, a maior porcentagem de lignina presente na cana-energia obtida neste trabalho, sugere a necessidade de uma nova etapa de deslignificação após o pré-tratamento ácido, a fim de solubilizar a lignina presente na parede celular, de forma a aumentar a acessibilidade das enzimas à celulose, na posterior etapa de hidrólise enzimática.

4.2 Caracterização da cana-energia pré-tratada com H₂SO₄

Na Tabelas 5 estão apresentados os resultados referentes à caracterização da cana-energia pré-tratada e ao rendimento mássico do pré-tratamento.

Tabela 5 - Composição da cana-energia pré-tratada, em diferentes condições operacionais

Condições Operacionais	Composição mássica do BCE (%)				Rendimento mássico (%)
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	
1,45% H ₂ SO ₄ e 120°C	38,64	9,19	39,97	0,82	79,30
0,75% H ₂ SO ₄ e 120°C	33,52	13,13	41,69	0,63	84,20
1,45% H ₂ SO ₄ e 105°C	38,81	9,16	37,27	0,50	83,40
0,75% H ₂ SO ₄ e 105°C	33,57	15,62	36,25	0,55	86,10

Fonte: Elaboração Própria

Para a caracterização do bagaço pré-tratado é importante considerar nos cálculos o rendimento reacional dos pré-tratamentos onde, para cada condição de pré-tratamento, multiplicou-se a composição mássica de cada componente pelo respectivo rendimento mássico, conforme mostrado na Tabela 6. Dessa forma, foi possível obter uma correlação entre as porcentagens, possibilitando analisar na mesma base mássica as alterações da amostra pré-tratada frente à amostra *in natura* (ASSUMPÇÃO, 2015).

Tabela 6 - Comparativo da composição da cana-energia *in natura* e a composição corrigida das amostras após o pré- tratamento ácido

Condições Operacionais	Componentes (%)			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas
<i>In natura</i>	42,70	16,30	29,60	0,56
1,45% H ₂ SO ₄ e 120°C	30,64	7,29	31,70	0,65
0,75% H ₂ SO ₄ e 120°C	28,22	11,06	35,10	0,53
1,45% H ₂ SO ₄ e 105°C	32,37	7,64	31,08	0,42
0,75% H ₂ SO ₄ e 105°C	28,90	13,45	31,21	0,47

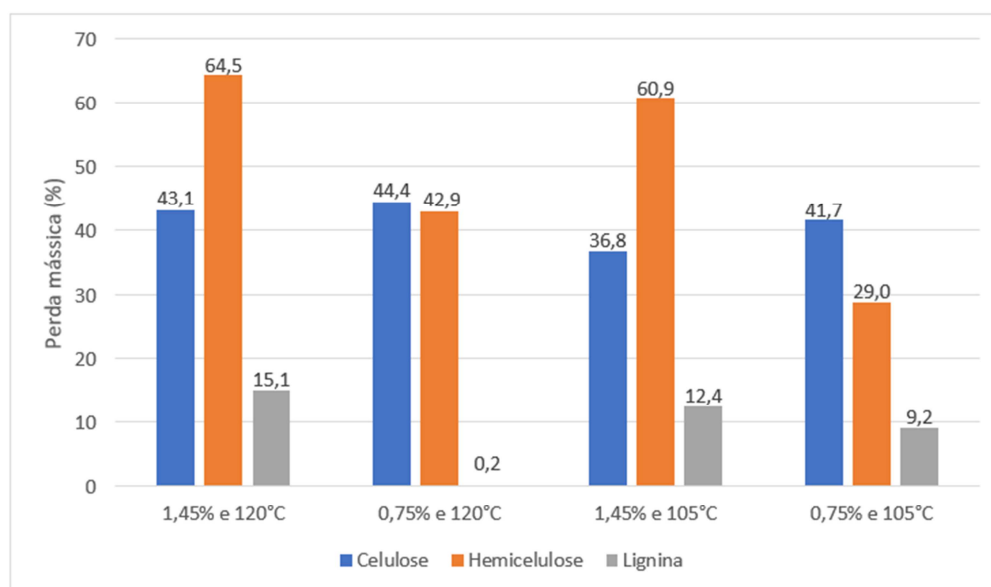
Fonte: Elaboração Própria

A análise dos resultados obtidos, referentes aos teores dos componentes da cana-energia pré-tratada mostrou uma redução de hemicelulose e celulose associadas a um aumento da lignina, quando comparados à amostra *in natura*, evidenciando que o pré-tratamento com H₂SO₄ é mais eficiente para a hemicelulose, cuja solubilização ocorre por conta da sua estrutura amorfa, que é facilmente hidrolisada. Com relação à celulose, pelo fato de possuir

parte de sua estrutura amorfa, esta pode ter reagido com o ácido e formado inibidores, causando a sua degradação. Quanto à lignina, pelo fato de apresentar uma estrutura mais densa, existe uma dificuldade maior de solubilização. A interação com o H_2SO_4 causa uma ruptura das ligações éster-éter, formando compostos de menor peso molecular que se reagrupam na parede celular, daí aumentando o seu percentual.

A Figura 1 mostra os resultados obtidos em relação ao percentual de perda mássica dos componentes da cana-energia após o pré-tratamento com H_2SO_4 .

Figura 1 - Percentual de perda mássica de celulose, hemicelulose e lignina da cana-energia, após o pré-tratamento com H_2SO_4



Fonte: Elaboração Própria

Observa-se que, com relação à remoção de hemicelulose, os pré-tratamentos que obtiveram maior eficiência foram os que utilizaram H_2SO_4 1,45% (v/v), com uma média de 62,72% de solubilização, considerando as temperaturas 105 e 120 °C.

É importante salientar que todos os pré-tratamentos resultaram em solubilização de celulose, com uma média de 42,49%, sendo que o menor percentual alcançado foi na condição 1,45% (v/v) e 105 °C (36,8%).

Devido à pouca interação dos compostos fenólicos, presentes na lignina, com o H_2SO_4 , era de se esperar uma baixa solubilização do componente, conforme mostrado na Figura 1. O pré-tratamento conseguiu remover, no máximo 15,1% da lignina, correspondente à condição mais severa (H_2SO_4 , 1,45% (v/v) e 120 °C).

4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Nas Figuras 2(A) e 2(B) estão mostrados os espectrogramas referentes à cana energia *in natura* e pré-tratada com H₂SO₄, nas concentrações 0,75% e 1,45%, respectivamente, ambas sem extrativo.

Figura 2 - A. Espectrogramas referentes às amostras de cana-energia, sem extrativos, *in natura* e pré-tratadas com H₂SO₄, 0,75% (v/v), em diferentes temperaturas

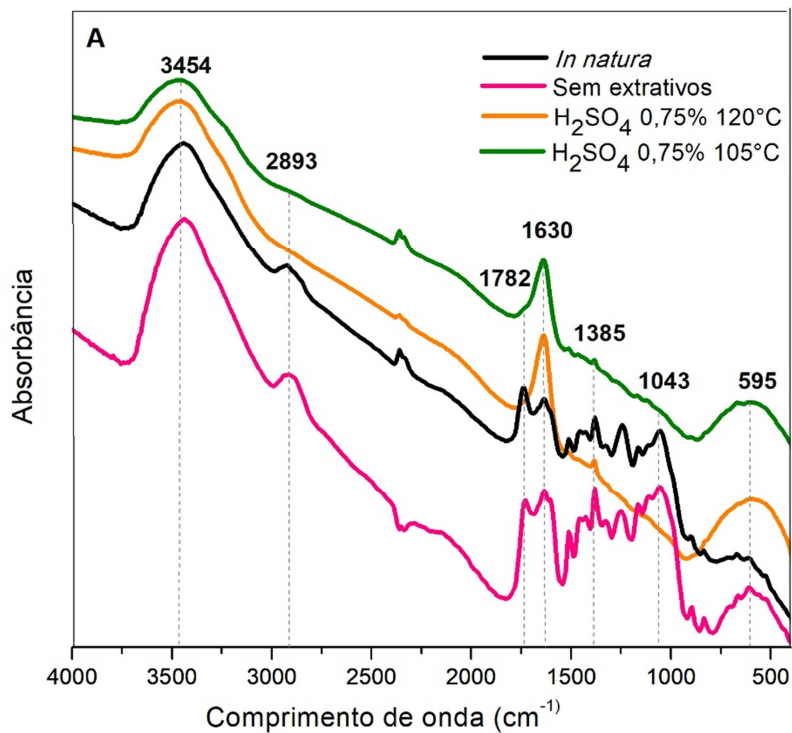
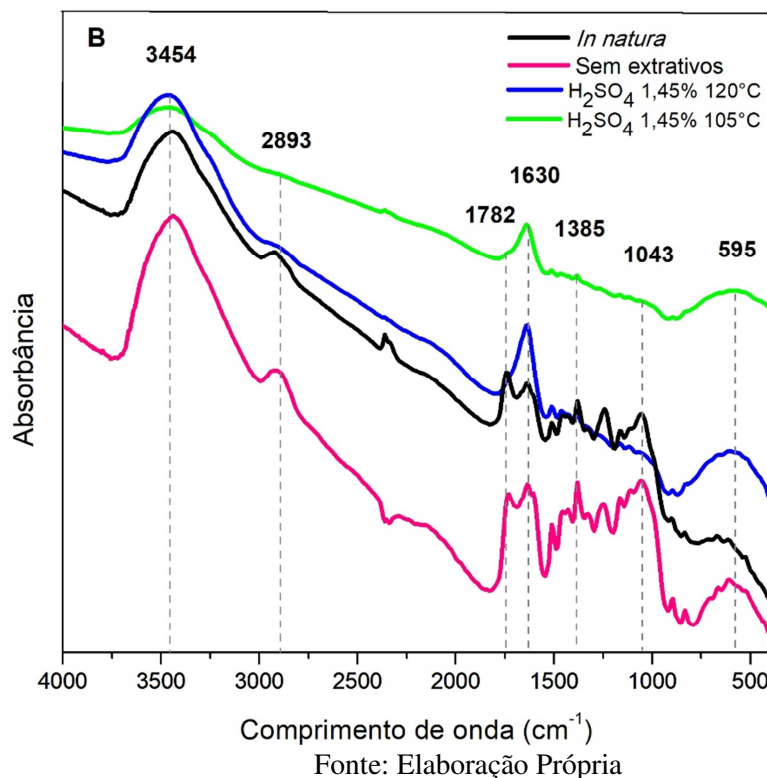


Figura 2B - Espectrogramas referentes às amostras de cana-energia, sem extrativos, *in natura* e pré-tratadas com H₂SO₄, 1,45% (v/v), em diferentes temperaturas



A partir da análise das figuras 2A e 2B, podemos observar nas amostras pré-tratadas, uma redução da intensidade do pico correspondente ao comprimento de onda 3454 cm⁻¹, decorrentes das vibrações axiais da hidroxila, presença de álcoois e fenóis com ligação de hidrogênio, atribuídas à presença de celulose. Também se observa uma redução da intensidade do pico referente a 2893 cm⁻¹, decorrente da deformação axial de alcanos típicos de extrativos e celulose. Este último aparece apenas nos espectrogramas da cana energia *in natura* e sem extrativos, evidenciando uma remoção de celulose nas amostras pré-tratadas.

Os comprimentos de onda correspondentes a 1782 cm⁻¹ e a 1630 cm⁻¹, característicos da deformação axial de C=O (ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos), atribuídos à hemicelulose, estão presentes apenas nas curvas de cana-energia *in natura* e sem extrativos. Nos comprimentos de onda situados na faixa entre 1385 cm⁻¹ e 1043 cm⁻¹ identificam-se alguns picos de menor intensidade (que não estão presentes nas curvas das amostras pré-tratadas), que correspondem a acetatos e álcoois menores, atribuídos à presença de hemicelulose, confirmando a solubilização da mesma. Por fim, a banda vibracional correspondente à 595 cm⁻¹, característica das vibrações angulares de anéis aromáticos e

derivados do benzeno, atribuídas à lignina, apresentam um aumento de intensidade, o que evidencia o aumento do teor de lignina após o pré-tratamento.

5 CONCLUSÃO

A análise dos resultados obtidos, nesse trabalho, através da caracterização e da Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) mostrou que os pré-tratamentos com H₂SO₄ 1,45% (v/v), nas temperaturas 120 °C e 105 °C, foram efetivos na remoção de hemicelulose, com solubilização equivalente à 62%, no entanto, todas as amostras apresentaram perda na porcentagem mássica de celulose. Como esperado, o pré-tratamento ácido se mostra pouco eficaz na solubilização de lignina, removendo, em média, 9,3%.

A elevada solubilização de hemicelulose e celulose implica que as amostras de cana-energia, pré-tratadas, encontram-se com alto teor de lignina que, além de dificultar o acesso das enzimas à celulose em etapas posteriores, é responsável pela formação de inibidores da ação enzimática. Sendo assim torna-se necessária uma etapa de deslignificação, que deverá ser explorada em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

ASSUMPÇÃO, S. M. N. **Pré-Tratamento Químico Combinado do Bagaço da Cana Visando a Produção de Etanol de Segunda Geração**. Dissertação (Mestrado). Salvador: UFBA, 2015.

ASSUMPÇÃO, S. M. N.; PONTES, L. A. M.; de CARVALHO, L. S.; CAMPOS, L. M. A.; de ANDRADE, J. C. F.; da SILVA, E. G. Pré-Tratamento Combinado H₂SO₄/H₂O₂/NaOH para Obtenção das Frações Lignocelulósicas do Bagaço da Cana-de-Açúcar. **Revista Virtual de Química**, v. 8, p. 803-822, 2016.

BOMTEMPO, J. V. Bioeconomia em construção IV – Os novos produtos-plataforma. **Biocombustíveis**, 2015.

CARVALHO, V. S. DE; TANNOUS, K. Thermal Decomposition Kinetics Modeling of cane energy cane *Saccharum robustum*. **Thermochimica Acta**. v. 657, p. 56-65, 2017.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 70-78, 2012.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T. DO; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. DE M. Validação de metodologia para caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n.6, p. 1500-1503, 2009.

GRANBIO, **O que é cana-energia**. Disponível em: <http://www.granbio.com.br/conteudos/cana-energia/>>. Acesso em: jan. 2018.

ISENMANN, A. F. **Química a partir de recursos renováveis**. 3. ed. Timóteo, MG: Edição do Autor, 2016. 198 p. (v. 1)

KIM, M.; DAY, D. F. Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, 7 ed., v. 38, p. 803-807, 2011.

LIYAKATHALI, N. A. M.; MULEY, P.; AITA, G.; BOLDOR, D. Effect of frequency and reaction time in focused ultrasonic pretreatment of energy cane bagasse for bioethanol production. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 262-271, 2016.

MARTINS, F. DE A.; MARTIM, T.; CORRÊA, A. M.; OLIVEIRA, F. F. DE. Produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar. **Revista Latino-Americana de Inovação e Engenharia de Produção**, v. 2, 2014.

MATSUOKA, S.; BRESSIANI, J. A.; MACCHERONI, W.; FOUTO, I. Bioenergia da Cana. In: SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. (Ed.). **Cana-de-açúcar: Bioenergia, Açúcar e Álcool**. 2 ed. Viçosa: UFV. 2012. (v. 1). p. 487-517.

OLADI, S.; AITA, G. M. Optimization of liquid ammonia pretreatment variables for maximum enzymatic hydrolysis yield of energy cane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 122-132, 2017.

QUINELATO, C. **Métodos de Extração da Lignina do Bagaço da Cana-de-Açúcar da Região Noroeste do Estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado). São José do Rio Preto: UNESP, 2016.

ROCHA, G. J. M.; NASCIMENTO, V. M.; ROSSELL, C. E. V. **Caracterização Físico-Química do Bagaço da Cana-de-açúcar**. Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol, 2014.

SANTOS-ROCHA, M. S. R.; SOUZA, R. B. A.; SILVA, G. M.; CRUZ, A. J. G.; ALMEIDA, R. M. R. G.. Hydrothermal pretreatment of corn residues for second generation ethanol production. **Scientia Plena**, v. 3, p. 1-17, 2017.

SHIELDS, S.; BOOPATHY, R.. Ethanol production from lignocellulosic biomass of energy cane. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, p. 142-146, 2011.

SIERRA, R., SMITH, A., GRANDA, C., HOLTZAPPLE, M.T. Producing fuels and chemicals from lignocellulosic biomass. **Chemical Engineering Progress**, v. 104, p. 10, 2008

SLUITER, A.; HAMES, B. R.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. **Natl. Renew. Energy Lab. NREL/TP-510-42618**, 2008.

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.

THAMMASITTIRONG, N. S.; CHATWACHIRAWONG, P.; CHAMDUANG, T.; THAMMASITTIRONG, A.. Evaluation of ethanol production from sugar and lignocellulosic part of energy cane. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 598-603, 2017.

VAN SOEST, P. J. Development of a comprehensive system of feed analysis and its application to forages. **Journal of Animal Science**, v. 26, p. 119, 1967.

VAZ JR, S. Rumo a uma Química Renovável Brasileira a partir da Biomassa Vegetal. **Revista Virtual Química**, v. 9, p. 238-247, 2017.

VAZ, S. As Biorrefinarias como Oportunidade de Agregar Valor à Biomassa. **Revista EcoEnergia**, ed. 3, p. 11-12, 2013.

VIOLANTE, M. H. S. R. **Potencial de produção de cana-energia**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Agronegócios) - Escola de Economia de São Paulo da Fundação Getúlio Vargas (FGV/EESP), São Paulo, 2012.