



## CARACTERIZAÇÃO E HIDRÓLISE ÁCIDA DO BAGAÇO DO PEDÚNCULO DE CAJU

Ezenildo Emanuel de Lima<sup>1</sup>; José Mariano Silva Neto<sup>2</sup> Flávio Luiz Honorato da Silva<sup>3</sup>; Líbia de Souza Conrado Oliveira<sup>2</sup>; Adriano Sant'Ana Silva<sup>5</sup>

<sup>1</sup> IFPE, Técnico em Agroindústria - ezenildo@bol.com.br

<sup>2</sup> UFPB, Departamento de Engenharia Química - flavioluizh@yahoo.com.br

<sup>3</sup> UFCG, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - libiac@deq.ufcg.edu.br

<sup>4</sup> UFCG, Unidade Acadêmica de Tecnologia de Alimentos - adriano.santana@ccta.ufcg.edu.br

### RESUMO

Atualmente, as pesquisas sobre os biocombustíveis de 2ª geração, neste caso o etanol celulósico proveniente da biomassa tem-se tornado foco das diversas pesquisas no Brasil e no mundo. O etanol celulósico, normalmente, é produzido pela fermentação dos açúcares fermentescíveis obtidos por meio do processo de hidrólise ácida ou enzimática de materiais lignocelulósicos. O bagaço do pedúnculo de caju apresenta-se como uma matéria-prima viável para a produção de bioetanol, pois esta cultura regional apresenta cerca de 85% de desperdício, além de apresentar composição química apropriada para a hidrólise. Diante do exposto, o presente estudo teve por objetivo caracterizar quimicamente o bagaço do pedúnculo de caju e avaliar o efeito da temperatura, no processo de hidrólise, quanto a liberação de glicose, xilose, hidroximetilfurfural (HMF) e furfural no licor hidrolisado. De acordo com os resultados obtidos a composição química do bagaço do pedúnculo de caju apresenta-se apropriado para o processo de hidrólise ácida. Quanto ao efeito da temperatura, a reação conduzida a 180°C, de maneira geral, foi a que apresentou os maiores valores para glicose, xilose, furfural e hidroximetilfurfural. Entretanto, em tempos reacionais acima de 60 minutos existe uma acentuada redução na concentração de glicose e xilose e o aumento da concentração de HMF e furfural.

**Palavras-chave:** Biocombustível; Hidrólise; Resíduo; Despolimerização.

### 1. INTRODUÇÃO

No novo cenário mundial as atenções estão voltadas para o aproveitamento da biomassa e suas possíveis aplicações.

A biomassa pode ser definida como todo material vivo ou morto derivado de plantas, animais e possíveis resíduos provenientes destes [DHEPE; FUKUOKA, 2008]. O uso da biomassa é bastante amplo, tais como substrato para processos biotecnológicos, obtenção de produtos químicos (ácido levulínico, xilose, xilitol, hidroximetilfurfural, etc.) para

a indústria de química fina, até mesmo como fonte de energia.

Entretanto, a biomassa das plantas, em especial o amido e os materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina), tem atraído maior interesse para a obtenção de biocombustíveis, como é o caso do etanol celulósico.

Todavia, o uso do amido esbarra na sua aplicação na indústria de alimentos, isto é, o uso deste polímero na obtenção de biocombustíveis, pode gerar especulação financeira e, também, falta no mesmo no mercado.



Por outro lado, os materiais lignocelulósicos, em especial a celulose, apresentam-se viáveis em virtude de sua disponibilidade e de não ter aplicação direta na indústria de alimentos.

Além disso, resíduos de agroindústrias, no caso a cana-de-açúcar, o bagaço de caju, polpa do sisal, resíduo da indústria de extração de óleo vegetal, etc., antes sem nenhum valor financeiro e fontes certas de poluição, podem ser aproveitadas na produção de carboidratos, como glicose, xilose, arabinose, etc. que, posteriormente, podem ser convertidos, por meio de fermentação, em diversos produtos, dentre estes o etanol celulósico.

Os biocombustíveis derivados dos materiais lignocelulósicos, em especial a celulose, apresentam-se viáveis em virtude de sua disponibilidade e de não ter aplicação direta na indústria de alimentos.

Além disso, resíduos de agroindústrias, por exemplo, cana-de-açúcar, bagaço de caju, polpa de sisal, resíduo da indústria de extração de óleo vegetal, etc., antes sem nenhum valor financeiro e fontes certas de poluição, podem ser aproveitadas na produção de carboidratos, como glicose, xilose, arabinose, etc. que, posteriormente, podem ser convertidos, por meio de fermentação, em diversos produtos, dentre estes o etanol celulósico.

Dentre as várias matérias primas lignocelulósicas disponíveis, o pedúnculo do caju apresenta-se como uma matéria-prima viável visto o grande resíduo gerado do processamento deste material e, também, a grande quantidade desperdiçada em campo, devida à reduzida estabilidade pós-colheita, associada à baixa absorção pela agroindústria nos períodos de safra.

Guo e colaboradores [2012] destacam que a biomassa pode fornecer uma grande quantidade de produtos de base sustentável como biocombustíveis (biodiesel, bioetanol, gás de síntese) e produtos químicos (ácido acético,

hidroximetilfurfural, glicose, furfural, etc.) que, primariamente, são derivados do petróleo.

O hidroximetilfurfural é um composto proveniente da decomposição da glicose, sendo um produto chave na obtenção de vários produtos químicos, tais 2,5 ácido furanodicarboxílico [GORBANEV et al., 2009], ácido levulínico [CHANG; CEN; MA, 2007] e 2,5 dimetilfurano [ROMANLESHKOV; BARRET; LIU, 2007].

Estes compostos por sua vez são considerados produtos químicos de alto valor agregado [e combustíveis de alta qualidade KAY; NOTTINGHAM, 2007].

O furfural, composto proveniente da decomposição da xilose e arabinose, é um produto sem uma rota sintética de produção, sendo exclusivamente obtido pela despolimerização ácida das pentoses (xilose e arabinose) provenientes da hemicelulose [RONG et al., 2012].

Devido à presença do grupo aldeído, os furfurais são compostos interessantes para a produção de uma grande quantidade de produtos químicos, de interesse para empresas no seguimento de refino de óleo, produção de plásticos, produtos farmacêuticos, indústria agroquímica, etc. [DIAS et al., 2006].

Diante do exposto, o presente estudo teve por objetivo caracterizar e avaliar o efeito da temperatura na hidrólise ácida do bagaço do pedúnculo de caju, quanto a liberação de glicose xilose, furfural e hidroximetilfurfural no licor hidrolisado.

## 2. METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida em dois laboratórios da Universidade Federal de Campina Grande: Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) e Laboratório de Transferência em Meios Porosos e Sistemas Particulados (LTMPSP).



## 2.1. Matéria prima

Como matéria prima utilizou-se o bagaço do pedúnculo do caju, o qual foi adquirido da indústria de produção de sucos, FRUTNAT, localizada na cidade de Campina Grande, Paraíba.

Em laboratório o bagaço foi previamente lavado em água aquecida a 50°C, com o objetivo de lixiviar os açúcares remanescentes após o processamento do pseudofruto do caju. A lavagem foi executada até que a água de lavagem apresenta-se °Brix zero, para garantir que no bagaço não exista açúcares remanescentes do processo de extração.

Após a lavagem o bagaço foi acondicionado em bandejas de alumínio e, posteriormente, foi posto para secar em estufa com circulação de ar a uma temperatura média de 55 °C. Uma vez seco o bagaço de caju seco (BCS), este foi moído e peneirado em peneira 48 mesh para reduzir a granulometria, sendo acondicionado sob vácuo, em sacos de polietileno de alta densidade para o posterior uso.

## 2.2. Caracterização da matéria prima

O BCS foi caracterizado quanto ao teor de açúcares redutores [SLUITER, et al., 2008], teor de cinzas [BRASIL, 2005], celulose, hemicelulose, lignina e extrativos [TAPPI, 2010].

## 2.3. Processo de hidrólise

As reações hidrólise e pré-hidrólise ácida do BCS foram conduzidas em reator de aço inox, com capacidade de 750 mL, pressão autógena, temporizador e sistema controlador de temperatura.

Previamente às reações de hidrólise o BCS foi pré-hidrolisado a 105 °C por 1 h, com razão mássica de 1:10 e solução de ácido sulfúrico a 1% (v/v), condições estas previamente estabelecidas por testes experimentais.

As reações de hidrólise ácida foram conduzidas nas temperaturas de 140, 160 e 180°C, na presença de solução de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 3% (v/v), com razão mássica BCS:solução de 1:10 e tempo reacional de 105 minutos. A cada 15 minutos, ao longo da reação foram retiradas alíquotas para caracterização de glicose, xilose, hidroximetilfurfural e furfural [SLUITER, et al., 2008].

As análises de açúcares foram realizadas através de cromatografia líquida, utilizando-se do HPLC. Os dados do cromatógrafo e as condições das operações serão as seguintes: cromatógrafo líquido equipado com uma bomba modelo ProStar 210 (Varian); Injetor manual com loop de 20 µL; Detector de índice de refração modelo ProStar 356 (Varian); Coluna analítica de aço inox Hi-Plex H (300 mm x 7,7 mm; Varian); Temperatura da coluna de 40°C; Fase móvel: água miliQ com vazão de 0,6 mL/min

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 os resultados referentes aos açúcares redutores, cinzas, celulose, hemicelulose, lignina e extrativos do bagaço de caju seco (BCS) encontram-se apresentados.

Tabela 1: Caracterização química do BCS

Parâmetros Analisados	BCS
Açúcares redutores (%)	0,31
Cinzas (%)	2,86
Celulose (%)	25,60
Hemicelulose (%)	15,10
Lignina (%)	23,70
Extrativos (%)	18,54

BCS - Bagaço de caju seco

A análise destes resultados indica que a lavagem do bagaço foi eficaz quanto a reduzir o teor de açúcares redutores do BCS, de forma a garantir que os resultados de glicose e xilose



sejam provenientes da hidrólise ácida do BCS. Ademais, os valores de açúcares redutores foram inferiores aos obtidos por Brandão et al. (2003), cerca de 8,1%, e Machado (2009), com 11,74%.

Com relação aos valores de celulose, hemicelulose e lignina os valores obtidos nas análises foram inferiores aos observados por Morais e Broetto [2012], para o bagaço de cana de açúcar lavado, cerca de 43,5; 35,4; e 14,94%, respectivamente.

Gouveia, Nascimento e Souto-Maior [2009] encontraram valores para a celulose, hemicelulose e lignina de 50; 8; e 33%, respectivamente.

Os resultados referentes à celulose, hemicelulose e lignina para o BCS, embora inferiores ao bagaço de cana, indicam que o BCS potencial aplicação em processos de despolimerização de materiais lignocelulósicos. Sua aplicação pode ser desde puro ou até mesclado a outras fontes lignocelulósicas.

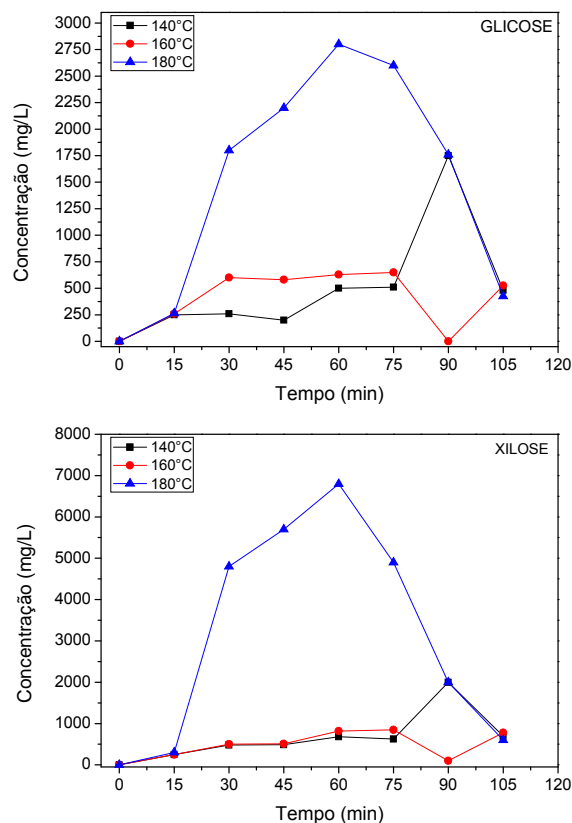
Um contraponto do uso do BCS refere-se ao elevado teor de lignina e extrativos. Segundo Gupta e Demirbas [2010] a principal função da lignina nas plantas é de suporte estrutural e de impermeabilização, além de fornecer resistência contra o ataque de micro-organismos. Os extrativos, por outro lado, são componentes das biomassas em que estão inclusos terpenos, ceras, matéria graxa, pigmentos, aromáticos entre outros [BEVILAQUA, 2010].

Estes componentes quando presentes podem afetar drasticamente o processo de hidrólise enzimática, impedindo o acesso das enzimas à celulose, além de poderem formar compostos tóxicos para as enzimas e micro-organismos empregados no processo de fermentação. Portanto, faz-se necessário empregar pré-tratamentos para a remoção parcial ou plena destes componentes.

No tocante a reação de hidrólise ácida do BCS, verificou-se que o

processo é drasticamente afetado pelo incremento da temperatura (Figura 1).

Figura 1: Efeito da temperatura na formação de glicose e xilose no processo de hidrólise ácida do BCS.

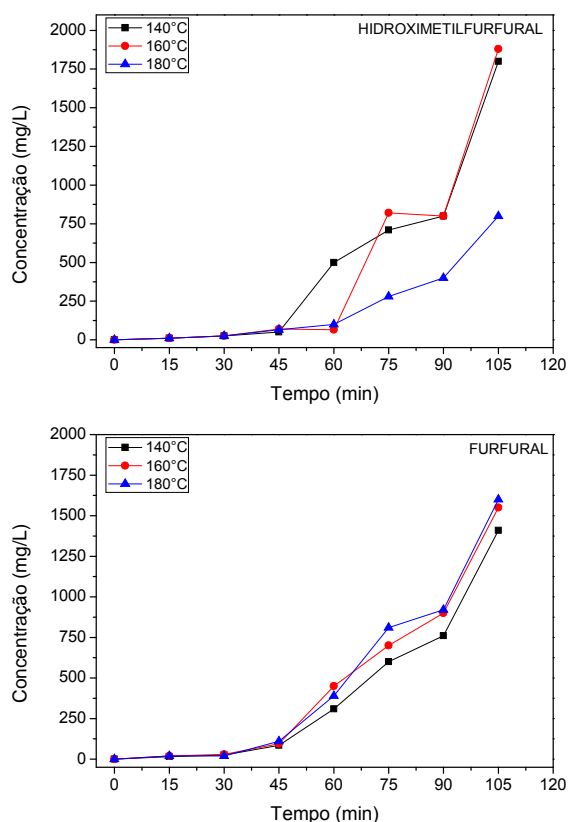


Notadamente, é observado maiores valores de conversão da biomassa em glicose e xilose para a temperatura de 180°C. Entretanto, a influência do binômio temperatura-tempo, já que para a temperatura de 180°C, a partir de 60 minutos de reação, ocorre um acentuado declínio na concentração de glicose e xilose.

Estes resultados, quando comparados à produção de hidroximetilfurfural (HMF) e furfural, encontram concordância, uma vez que a concentração destes, após 45 minutos de reação aumentam cerca de cinco vezes.



Figura 2: Efeito da temperatura na formação de HMF e furfural no processo de hidrólise ácida do BCS.



Segundo Gurgel e colaboradores [2012] os produtos resultantes da degradação das hemiceluloses e celulose, durante a reação de hidrólise ácida, são o furfural e o HMF.

O HMF e o furfural são compostos considerados tóxicos para os microrganismos utilizados na fermentação alcoólica, quando em elevada concentração no meio [GURGEL, 2010].

#### 4. CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos no presente estudo pode-se concluir que o bagaço de caju apresenta-se como uma matéria prima viável para ser utilizada em processos de despolimerização de materiais lignocelulósicos.

Com relação a hidrólise ácida do bagaço de caju seco o aumento da temperatura resulta no acréscimo da concentração de glicose e xilose no licor

hidrolisado. O licor hidrolisado com altas concentrações de glicose e xilose são promissores para produção de etanol e xilitol por processo biotecnológico. Também, o aumento da temperatura resulta no aumento do furfural e hidroximetilfurfural.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEVILAQUE, D. B. *Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz*. 2010, 87p Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Pós-Graduação em Química. Santa Maria-RS.

CHANG, C.; CEN, P.L.; MA, X.J. Levulinic acid production from wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1448–1453, 2008.

DHEPE, P. L.; FUKUOKA, A. *Cellulose conversion under heterogeneous catalysis*, v. 1, p. 969-975, 2008.

DIAS, A. S.; LIMA, S.; PILLINGER, M.; VALENTE, A. *Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural*. Carbohydrate Research, v. 341, n. 18, p. 2946-2953, 2006.

GORBANEV, Y.Y.; KLITGAARD, S.K.; WOODLEY, J.M.; CHRISTENSEN, C.H.; RIISAGER, A. *Gold-catalyzed aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water at ambient temperature*. ChemSusChem, v, 2 p. 672–675, 2009.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M. *Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar*. Química Nova, v. 32, p. 1500-1503, 2009.

GUO, F.; FANG, Z.; XU, C. C.; SMITH JR., R. L. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. **Progress**



in *Energy and Combustion Science*, v. 38, n. 5, p. 672-690, 2012.

GUPTA, R. B.; DEMIRBAS, A. **Gasoline, diesel, and ethanol biofuels from grasses and plants.** Cambridge University Press, 2010.

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço da cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol.** 2010 315f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Pós-Graduação em Ciências. São Carlos-SP.

KAY, S.J.; NOTTINGHAM, S.F. **Biology and Chemistry of Jerusalem Artichoke: Helianthus tuberosus L,** CRC Press: Boca Raton 2007, 61p.

MORAIS, A. P.; BROETTO, F. **Pré-hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar e sua caracterização físico-química.** Revista Energia na Agricultura, v. 27, p. 01-12, 2012.

ROMAN-LESHKOV, Y.; BARRETT, C.J.; LIU, Z.Y.; DUMESIC, J.A. **Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates.** Nature, v. 447, p.. 982–986, 2007.

RONG, C.; DING, X.; ZHU, Y.; LI, Y.; WANG, L.; QU, Y.; MA, Y.; WANG, Z. **Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts.** Carbohydrate Research, v. 350, n. 1 p. 77-80, 2012.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. (2008). **Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples.** 2008, 67p. NREL-National Renewable Energy laboratory: *Laboratory Analytical Procedure (LAP).*

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **Official Test Methods (OM),** Provisional Test Methods (PM) and Useful Test Methods (UM). Atlanta: One Dunwoody Park, 2010