

HIDRÓLISE ÁCIDA DA PALMA FORRAGEIRA VISANDO A PRODUÇÃO DE LICOR GLICOSÍDICO

José Mariano da Silva Neto; Alberto Brandão Torres Neto; Líbia de Sousa Conrado Oliveira;

Universidade Federal de Campina Grande, mariano.neto@eq.ufcg.edu.br

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, abtneto@yahoo.com.br

Universidade Federal de Campina Grande, libia.oliveira@ufcg.edu.br

RESUMO

Nos últimos anos têm-se observado um aumento gradual no preço do petróleo determinado pela redução da oferta prevista para médio e longo prazo, aquecimento global ocasionado pelo acúmulo de gases do efeito estufa na atmosfera e as questões geopolíticas. Esses fatos são realidades que impulsionam o desenvolvimento de processos industriais à base de matérias-primas renováveis. Uma alternativa seria a produção de licor glicosídico, proveniente da celulose dos materiais lignocelulósicos, para produção de etanol de segunda geração a partir da fermentação desse licor. As fibras da palma forrageira apresentam-se potencialmente como matéria prima para a produção de bioetanol, por ser um material composto basicamente de celulose, hemicelulose e com baixo teor de lignina e, uma alternativa sócio-econômica para as regiões semi-áridas do Nordeste, uma vez que, essa cactácea é resistente ao solo e condições climáticas dessa região. No presente trabalho foi realizada uma caracterização físico-química da palma forrageira que forneceu os seguintes resultados: possui $37,34 \pm 3,96\%$ de celulose, $10,88 \pm 2,96\%$ de hemicelulose e $3,36 \pm 0,32\%$ de lignina. Foi realizada uma hidrólise ácida usando como ferramenta um planejamento fatorial 2^3 onde as variáveis controladas foram: temperatura, concentração do ácido e razão entre massa seca e volume de ácido e glicose como variável resposta. Operando nas seguintes condições: temperatura de 140°C , concentração de ácido de 3% e razão de 1/9 obteve-se aproximadamente 8,9 g/L de glicose.

Palavras-chave: Lignocelulósico, hidrólise ácida, celulose.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de recursos naturais renováveis na produção químicos é de crescente interesse mundial, nesse sentido, a biomassa lignocelulósica tem se destacado por ser constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina e está disponível em várias formas.

A conversão dessa matéria-prima em produtos químicos requer o estudo de formas de fracionamento dessas macromoléculas em componentes que servirão de base em outros processos, como é o caso da glicose obtida a partir da celulose para utilização em fermentação visando a produção de etanol.

É nesse contexto que a palma forrageira tem se mostrado com alternativa para a produção de etanol pela degradação dos carboidratos presentes em sua composição possuindo um teor

considerável de celulose (30,7%), hemicelulose (5,93%) e a lignina (6,49%) que podem ser degradados em açúcares diretamente fermentescíveis como, por exemplo, a glicose, que a levedura metaboliza bioquimicamente a etanol (OLIVEIRA, et. al., 2015).

A palma forrageira, Figura 1, é uma planta da família das cactáceas, sendo sua principal utilização para alimentação de ruminantes. Tem como região de origem o México e foi introduzida no Brasil no final do século XIX. No nordeste do Brasil, são cultivadas principalmente as espécies *Opuntia fícus-indica* e *Nopalea cochenillifera*, que se destacaram como importantes forrageiras na região semi-árida, cultivadas em centenas de milhares de hectares (MENEZES et al., 2005)



Figura 1 – Plantação da palma forrageira.

Os processos para a produção de combustível, por exemplo, com a utilização de resíduos lignocelulósicos envolvem a hidrólise dos polissacarídeos e fermentação para a produção do bioetanol. Para realizar esse processo de hidrólise são necessárias tecnologias complexas e multifásicas, com a utilização de rotas ácidas ou enzimáticas para a separação dos açúcares e remoção da lignina. (BNDES; CGEE,2008).

A primeira fase para a produção de biocombustíveis a partir de materiais lignocelulósicos envolve a hidrólise da hemicelulose, que é conduzida conforme as condições do pré-tratamento. Além de hidrolisar a hemicelulose, essa etapa tem o objetivo também de remover a lignina, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade dos materiais, de maneira a tornar a celulose susceptível à hidrólise.

Na segunda fase, temperaturas mais altas são aplicadas, buscando otimizar a hidrólise da fração celulósica, reduzindo as macromoléculas de celulose e de hemicelulose através da adição de

ácidos, normalmente ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, ao resíduo para a obtenção de açúcares diretamente fermentescíveis. Esses processos ácidos geram vários subprodutos inibidores da fermentação, devido à degradação parcial da glicose, da fração hemicelulósica e da lignina.

Nessa segunda etapa, existem diversos métodos para quebrar as moléculas de celulose e hemicelulose, a hidrólise ácida é o mais conhecido e amplamente utilizado. O processo de hidrólise da celulose com uso de concentrações baixas de ácido demanda o uso temperaturas e pressões altas para se alcançar taxas de reações aceitáveis, com baixos tempos de reações. Já a hidrólise com ácido concentrado é feito a baixas temperaturas, com tempos de reações mais longos (LIMA et al., 2015).

Após o processo da hidrólise ácida, tem-se a fermentação do licor hidrolisado obtido. A fermentação alcoólica é um processo onde ocorre a transformação de substratos açucarados em álcool etílico e dióxido de carbono pelos fungos, denominados leveduras. Essa é a principal maneira de produção de álcool etílico no Brasil (LIMA et al., 2001).

O Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) vem desenvolvendo trabalhos dentro da cadeia produtiva do bioetanol com materiais lignocelulósicos de frutos e cactáceas da região do semi-árido nordestino, como por exemplo, o bagaço do caju e a palma forrageira.

Com essa visão, o objetivo do presente estudo foi realizar uma hidrólise ácida da palma forrageira, utilizando o ácido sulfúrico, visando a produção de licor glicosídico como matéria prima para obtenção do etanol de segunda geração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material

Foi realizado o processo de hidrólise ácida utilizando-se da matéria-prima palma forrageira proveniente do sítio José da Banha, no Distrito de Caluête, Município de Boa Vista, cariri paraibano.

Os cladódios da palma foram cortados em cubos, colocados em bandejas de aço inox perfuradas e levados a um secador de leito fixo para retirada da maior parte da umidade inicial. Depois de retirada maior parte da umidade, os cladódios em cubos foram colocados em bandejas de plástico e levados à estufa com circulação de ar, por aproximadamente 72 h, na temperatura de 55°C para obtenção da matéria seca, pesando-se a mesma até massa constante. Após a secagem, os

mesmos foram triturados em liquidificador comercial e armazenados em recipientes de plásticos hermeticamente fechados.

2.2 Metodologia Experimental

2.2.1 Caracterização do Material

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foi baseada no protocolo 236 EMBRAPA, Morais et al. (2010), baseado no documento das normas TAPPI para caracterização de materiais lignocelulósios.

Foi realizada a caracterização da palma seca para análise de umidade, cinzas, extrativos, lignina, holocelulose, α -celulose e hemicelulose.

2.2.2 Hidrólise ácida

Os ensaios foram conduzidos em um reator de inox pressurizado da marca MAITEC FORNOS modelo INTI, com controlador de temperatura, de capacidade máxima 750 mL de solução, Figura 2, contendo o cladódio triturado da palma forrageira e solução de ácido sulfúrico, a hidrólise foi realizada por 60 minutos.



Figura 2 – Reator MAITEC usado durante o processo de hidrólise

O processo de hidrólise ácida foi realizado para ser avaliado a influência dos parâmetros razão sólido-líquido, da concentração de ácido sulfúrico e da temperatura (variáveis independentes) sobre a produção de glicose. O planejamento experimental foi realizado baseado em um planejamento fatorial completo 2^3 com três repetições no ponto central. Os valores reais e codificados, entre parênteses, das variáveis independentes estão apresentados na Tabela 1, onde (-1), (0) e (+1) representam o menor nível, o ponto central e o maior nível, respectivamente. Os níveis foram definidos, de acordo com os trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Engenharia Bioquímica da Universidade Federal de Campina Grande ao estudar a hidrólise do bagaço do pedúnculo do caju adaptando-se ao estudo presente.

Tabela 1- Matriz de planejamento fatorial 2^3 utilizada na hidrólise ácida.

Experimentos	Concentração (%)	Razão	Temperatura (°C)
1	-1(1,5%)	-1(1/9)	-1(140°C)
2	+1(3%)	-1(1/9)	-1(140°C)
3	+1(3%)	+1(1/13)	-1(140°C)
4	+1(3%)	+1(1/13)	-1(140°C)
5	-1(1,5%)	-1(1/9)	+1(180°C)
6	+1(3%)	-1(1/9)	+1(180°C)
7	-1(1,5%)	+1(1/13)	+1(180°C)
8	+1(3%)	+1(1/13)	+1(180°C)
9	0(2,25%)	0(1/11)	0(160°C)
10	0(2,25%)	0(1/11)	0(160°C)
11	0(2,25%)	0(1/11)	0(160°C)

2.2.3 Caracterização dos licores pré-hidrolisado e hidrolisado

As análises de açúcares durante a hidrólise foram realizadas por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os dados do cromatógrafo e as condições das operações foram as seguintes:

- Cromatógrafo Líquido equipado com uma bomba modelo ProStar 210 (Varian);
- Injetor manual com loop de 20 μ L;
- Detector de índice de refração modelo ProStar 356 (Varian);

- Coluna analítica de aço inox Hi-Plex H (300mm x 7,7 mm; Varian);
- Temperatura da coluna de 45°C;
- Fase móvel: água miliQ com vazão de 0,6 ml/min;
- Tempo de análise: 60 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2 apresenta os valores encontrados para umidade, cinzas, extrativos, lignina, holocelulose, α -celulose, e hemicelulose.

Tabela 2 – Caracterização físico-química do cladódio da palma forrageira sem lavar

Parâmetros Analisados	Valores (%)
Umidade	11,14 \pm 0,66
Cinzas	17,73 \pm 0,72
Extrativos	16,90 \pm 1,10
Lignina	3,36 \pm 0,32
Holocelulose (hemicelulose+celulose)	48,07 \pm 0,75
α -celulose	37,34 \pm 3,96
Hemicelulose	10,88 \pm 2,96

Comparando com dados encontrados por Lima et al. (2011) ao estudar a eficiência dos solventes no teor de extrativos em bagaço do pedúnculo de caju, verifica-se que o valor de celulose (25,60%) é inferior ao encontrado para a palma forrageira (37,34%), já para os dados de hemicelulose (23,7%) e lignina (15,1%) do bagaço do caju lavado são superiores ao encontrado para a palma forrageira, onde foram encontrados 10,88% de hemicelulose e 3,36% de lignina.

Confrontando com dados obtidos também por Perez et al. (2011) ao estudar a variabilidade física e química do bagaço de cana-de-açúcar observa-se que esse material lignocelulósico apresentar teores superiores para celulose (38,8%), hemicelulose (26,6%) e lignina (27,9%) ao encontrado para a palma forrageira, descritos na Tabela 2.

Analisando os teores de celulose, hemicelulose e lignina encontrados para a palma forrageira, notou-se que não se faz necessário um pré-tratamento, podendo ser hidrolisado diretamente a açúcares simples, visto que o pré-tratamento ácido de material lignocelulósico

objetiva remover a fração hemicelulose e o percentual presente na palma forrageira é pequeno quando comparado a outros materiais lignocelulósicos citados anteriormente.

Por esse motivo foi realizada uma hidrólise ácida sem antes o material passar por um pré-tratamento. Os resultados obtidos seguem na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados obtidos para a resposta Glicose (mg/L) do planejamento 2³

Experimento	Temperatura (°C)	Concentração de ácido (v/v)	Razão (m/v)	Glicose (mg/L)
1	-1 (140°C)	-1(1,5%)	-1(1/9)	4718,51
2	+1(180°C)	-1(1,5%)	-1(1/9)	4939,10
3	-1(140°C)	+1(3,0%)	-1(1/9)	7914,955
4	+1(180°C)	+1(3,0%)	-1(1/9)	6612,84
5	-1(140°C)	-1(1,5%)	+1(1/13)	4692,69
6	+1(180°C)	-1(1,5%)	+1(1/13)	4891,22
7	-1(140°C)	+1(3,0%)	+1(1/13)	4683,33
8	+1(180°C)	+1(3,0%)	+1(1/13)	3771,82
9	0(160°C)	0(2,25%)	0(1/11)	5772,24
10	0(160°C)	0(2,25%)	0(1/11)	5748,50
11	0(160°C)	0(2,25%)	0(1/11)	5119,68

Os dados do planejamento realizado para hidrólise ácida foram analisados pelo software Statistica 5.0 e através dos resultados obtidos construiu-se o Gráfico de Pareto conforme mostrado na Figura 3.

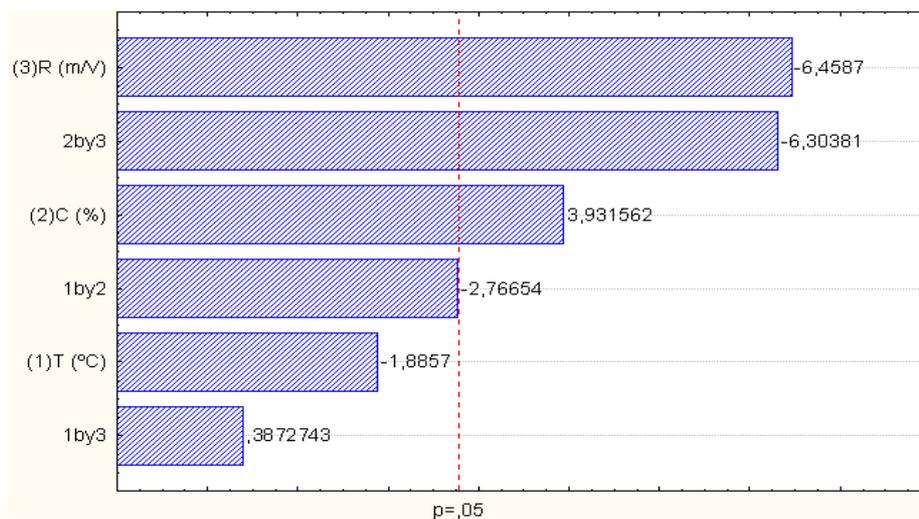


Figura 3 - Diagrama de Pareto para o planejamento da hidrólise ácida.

Os resultados das variáveis controladas sobre a variável respostas apresentados na forma do Diagrama de Pareto, Figura 3, observa-se que foram estatisticamente significativos, ao nível de 95% de confiança, os coeficientes das variáveis independentes concentração de ácido, relação massa seca de palma/ácido e a combinação destas duas variáveis.

A Equação 1 apresenta o modelo da regressão dos dados experimentais do planejamento fatorial 2³ para a resposta concentração de glicose no licor hidrolisado.

$$\text{Glicose} = 5351,35 - 448,63 + \mathbf{935,36C} - \mathbf{1536,59R} - 658,19T.C + 92,14T.R - \mathbf{1499,74C.R} \quad (1)$$

Os coeficientes apresentados na regressão em negrito são os estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança e T, C e R representam a temperatura, concentração do ácido e razão massa seca da palma/ácido, respectivamente. O coeficiente de determinação (R²) do modelo da regressão foi 96,44%. A Tabela 4 apresenta a ANOVA da resposta concentração de glicose.

Tabela 4 – ANOVA para a resposta glicose

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F _{calculado}
Regressão	12256322	6	204272033	18,045
Resíduo	452808	4	113202	
Total	12709130	10		

$$R^2 = 96,44\%; F_{\text{tabelado}} = 6,16$$

Através dos dados da Tabela 4, verifica-se que o modelo é estatisticamente significativo, ao nível de 95% de confiança, pois a razão de F_{calculado} por F_{tabelado} é igual a 1,25, e está acima de 1,0 (Rodrigues e Iemma, 2005).

Observando-se a Figura 4, verifica-se na superfície de resposta, que fixando-se a temperatura no nível -1 (140°C), concentração de ácido 3% e razão de 1:9, obtêm-se concentração máxima de glicose no licor hidrolisado de aproximadamente 8,9 g/L.

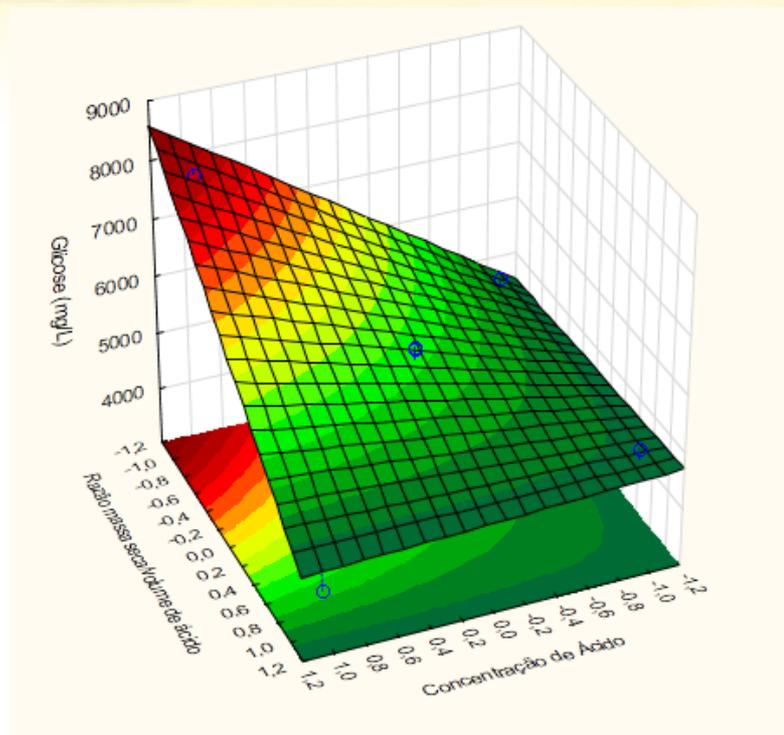


Figura 4 - Superfície de resposta: influência das variáveis razão massa seca/volume de ácido e concentração de ácido sobre a concentração de glicose, fixada a temperatura no nível -1 (140°C)

Lima et al. (2015) ao estudar a produção de etanol a partir da biomassa bagaço do pedúnculo do caju com um teor de 25,6% de celulose, nas condições de 200°C, concentração de ácido de 6% e razão massa seca/volume de ácido de 1/6 da hidrólise ácida, obteve uma concentração de glicose em torno de 6406,0 mg/L, com a ressalva que para essa biomassa uma etapa anterior de pré-tratamento foi realizada, o que para a palma forrageira não se fez necessário devido ao seu baixo percentual de lignina, aproximadamente 3,4%. Ao comparar com os resultados obtidos para a biomassa palma forrageira, observa-se que apesar de se utilizar condições mais brandas de temperatura e concentração de ácido sulfúrico a hidrólise da palma forrageira apresentou um teor superior de glicose, uma diferença de aproximadamente 2490 mg/L.

4. CONCLUSÃO

Com o estudo da hidrólise ácida, observou-se que maiores concentrações de glicose, aproximadamente 8,9 g/L, se deram nas seguintes condições: temperatura igual a 140°C, concentração de ácido de 3% e razão de 1/9.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BNDS, CGEE. Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social; Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (Coord.). Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: BNDES, 2008

LIMA, E.E.; SILVA, F.L.H.; LIMA, F.C.S. Determinação da eficiência dos solventes no teor de extrativos em bagaço do pedúnculo de caju. XIII Simpósio Nacional de Bioprocessos. Caxias do Sul-RS, 2011.

LIMA, E.E.; SILVA, F.L.H.; OLIVEIRA, L.S.C.; SILVA, A.S.; SILVA NETO, J.M. Produção de etanol de segunda geração proveniente do bagaço de pedúnculos do caju. Revista Caatinga. Mossoró-RN. Vol.28. 2015

MENEZES, R.S.C.; SIMÕES, D.A.; SAMPAIO, E.V.S.B. A palma no nordeste do Brasil. Conhecimento atual e novas perspectivas de uso. Editores: Romulos. C. Menezes, Diogo A. Simões, Everardo V. S. B. Sampaio. Editora Universitária da UFPE. Recife, 2005.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M.; Documentos 236 – Procedimentos para Análise Lignocelulósica. Embrapa Algodão – Campina Grande/PB. Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP). ISSN 0103-0205, 1ª ed., v. 1, pg. 10-58; 2010.

OLIVEIRA, L.S.C.; TORRES NETO, A.B; SILVA NETO, J.M.; AZEVEDO, B. Acompanhamento cinético da hidrólise enzimática da celulose da palma forrageira. Anais do XX Simpósio Nacional de Bioprocessos. Fortaleza, CE. Vol. 1. 2015

PEREZ, R.A.A.P; ESTEVES, P.J; SANTOS, V.T.O; CARVALHO, W. Análise Preliminar da Variabilidade Física e Química do Bagaço de Cana-de-Açúcar. XIII Simpósio Nacional de Bioprocessos. Caxias do Sul-RS, 2011.

RODRIGUES, M. I. e IEMMA, A. F. (2005), Planejamento de experimentos e otimização de processos. Casa do Pão Editora, 325p.

SILVA, V. F. V. N. Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico. Dissertação de Mestrado, USP, Lorena, Brasil, 2011.

