

Emprego da ozonólise e micro-ondas como forma de pré-tratamento do bagaço de cana para produção de etanol por hidrólise enzimática.

Felippe M. Colombari (PG)*, Ticiane Magalhães (PG), Olavo M. Perrone (IC), Maurício Boscolo (PQ), Eleni Gomes (PQ), João Cláudio Thoméo (PQ), Roberto da Silva (PQ). colombarifm@hotmail.com

¹Universidade Estadual Paulista - UNESP/IBILCE - São José do Rio Preto, SP.

Palavras Chave: Bagaço de cana, DSC, etanol celulósico, lignina, hidrólise enzimática

Introdução

O processo de produção de etanol a partir do bagaço de cana é dificultado pela recalcitrância da fibra lignocelulósica, devido à estrutura condensada da lignina que recobre os polissacarídeos celulose e hemicelulose. Com o objetivo de vencer tal barreira, são empregados pré-tratamentos nas fibras que visam modificá-las estruturalmente, pela remoção da lignina e descompactação das regiões de alta cristalinidade dos polissacarídeos, assim facilitando o acesso das enzimas que realizam a sacarificação e liberando açúcares redutores (AR) que, posteriormente, podem ser fermentados a etanol. Neste trabalho foram utilizados tratamentos baseados na associação de radiação de microondas com a ozonólise em diferentes ambientes químicos (NaOH e H₂SO₄) em concentração 0,1 M, mediante planejamento fatorial (2³), cujas variáveis e níveis são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Variáveis do processo de pré-tratamento e seus níveis empregados no planejamento fatorial

Variáveis	Nível inferior (-)	Nível superior (+)
Modificador de pH (P)	H ₂ SO ₄	NaOH
Ozônio (O)	-----	presente
Tempo de irradiação de MO (T)	2 min	4 min

Os parâmetros analisados foram: (i) Teor de ART determinado pelo método de Miller¹; (ii) A temperatura inicial de degradação (T_{onset}) e energia absorvida na desintegração das interações intra-moleculares da estrutura da celulose/hemicelulose² (ΔH) obtida por DSC empregando temperatura de 100 a 275°C, taxa de aquecimento de 25°C/min e N₂ como gás de purga (20 mL/min). Para efeito de comparação dos dados do DSC foram utilizados polímeros similares aos encontrados na fibra lignocelulósica (xilana, lignina, celulose microcristalina (Avicel) e um derivado de celulose amorfo (Carboximetilcelulose-CMC).

Resultados e Discussão

Na Tabela 2 são mostrados ΔH e T_{onset} dos compostos polissacarídeos e da lignina utilizada como comparação e pôde-se observar que os três polissacarídeos mantiveram-se estáveis até temperatura próxima 185°C enquanto a lignina alcançou 206°C até sua degradação, mas por outro lado, ao se degradarem, os polissacarídeos absorveram maior quantidade de energia em relação à lignina, que pode ser explicado pelas diferentes interações envolvidas na formação do arranjo

tridimensional das estruturas. A celulose apresenta duas porções distintas: a cristalina densa (representada aqui pela Avicel), onde há fortes ligações de hidrogênio entre cadeias paralelas, e a amorfa (representada pelo derivado CMC), fração mais suscetível a ataques químicos e enzimáticos, visto que não há interações intermoleculares fortes. Já com a xilana, as ligações de hidrogênio são mais fracas dos que as encontradas na celulose³ e apresenta rigidez inferior. Diferentemente dos polissacarídeos, na lignina tal arranjo é formado por ligações covalentes entre suas unidades e com os polissacarídeos, conferindo-lhe a estrutura mais rígida dentre os compostos analisados e por isso seu T_{onset} é o maior e o seu ΔH é o menor obtido nos experimentos.

Tabela 2: Padrões utilizados no DSC e seus respectivos ΔH e T_{onset}.

Padrão	ΔH (J/g)	T _{onset}
CMC	300 ± 1	186 ± 4
Xilana	228 ± 7	186 ± 5
Avicel	139 ± 2	185 ± 7
Lignina	67 ± 2	206 ± 2

Na Tabela 3 estão relacionados os pré-tratamentos planejados fatorialmente que apresentaram os maiores teores de AR e com seus respectivos valores de ΔH e T_{onset}. A análise por DSC do bagaço tratado mostrou uma relação inversa entre T_{onset} e variação de entalpia. A relação entre teor de AR após a hidrólise enzimática do bagaço com o ΔH obtido na degradação do bagaço mostra que os pré-tratamentos foram capazes de atuar na fibra lignocelulósica de forma a diminuir sua estabilidade.

Tabela 3: Melhores pré-tratamentos e seus respectivos ΔH.

P	O	T	[AR] (mg/g bagaço)	ΔH (J/g)	T _{onset} (°C)
-	+	-	86 ± 1	177 ± 1	190 ± 1
-	+	+	77 ± 1	147 ± 4	189 ± 4
+	-	+	68 ± 1	98 ± 1	200 ± 10
+	-	-	56 ± 1	109 ± 3	189 ± 10
In natura			7 ± 1	61 ± 3	215 ± 1

Conclusão

A ozonólise associada à irradiação com micro-ondas em meio ácido apresentou-se como o melhor pré-tratamento para hidrólise enzimática do bagaço de cana de açúcar.

Agradecimentos

FAPESP e CAPES

^[1]MILLER, G. L.; "Use of dinitrosalicylic acid for determination of reducing sugar", Analytical Chemistry. 11, 426-428, 1959.

^[2]JU, H et al.: "Analysis of soluble and insoluble fractions of alkali and subcritical water treated sugarcane bagasse", Carbohydrate Polymers, 83, 591-599, 2011.

^[3]SUNDARARAJAN, P.R.; RAO, V.S.R. "Conformational studies of β-D-1,4'-xylan". Biopolymers, 8, 305-312, 1969.