

## Efeito da estrutura do líquido iônico empregado no pré-tratamento de bagaço de cana nas propriedades cristalográficas da celulose.

Marcos H. L. Silveira<sup>1</sup>(PG), Bruno A. Vanelli<sup>1</sup>(PG), Marcos L. Corazza<sup>2</sup>(PQ), Paavo A. Penttilä<sup>3</sup>(PQ), Ritva Serimaa<sup>3</sup>(PQ), Matti Siika-Aho<sup>4</sup>(PQ), Kristiina Kruus<sup>4</sup>(PQ) e Luiz P. Ramos<sup>1</sup>(PQ)\*. luiz.ramos@ufpr.br.

<sup>1</sup>Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química (UFPR), Curitiba, PR.; <sup>2</sup>Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química (UFPR), Curitiba, PR.; <sup>3</sup>Helsinki University, Department of Physics, Helsinki, Finland.; <sup>4</sup>VTT Biotechnology, Espoo, Finland.

Palavras Chave: celulose, líquido iônico

### Introdução

O uso de materiais lignocelulósicos para a produção de etanol requer a realização de uma etapa de pré-tratamento para promover o aumento na susceptibilidade dos substratos à sacarificação enzimática. Neste sentido, solventes verdes como líquidos iônicos (LI's) e CO<sub>2</sub> supercrítico (CO<sub>2</sub>-SC) têm sido identificados como alternativas sustentáveis para pré-tratamento da biomassa, contemplando as premissas da química verde. No entanto, apesar de ser um solvente de fácil recuperação, o CO<sub>2</sub>-SC não apresenta destacada eficiência no pré-tratamento de lignocelulose, ao passo que os LI's apresentam alta eficiência principalmente quando utilizados em grande excesso. Portanto, este trabalho relata o emprego de CO<sub>2</sub>-SC e etanol na presença de LI como co-solvente no pré-tratamento de bagaço de cana. Neste caso, diferentes LI's foram empregados visando verificar as variações causadas na deslignificação bem como na largura do cristal e a distância interfibrilar da celulose dos substratos.

### Resultados e Discussão

Inicialmente, o bagaço de cana *in natura* foi submetido à extração alcóolica, gerando um substrato livre de extrativos (BC<sub>LE</sub>) para o pré-tratamento. Os ensaios de pré-tratamento foram realizados a 250 Bar com relação mássica LI:substrato seco de 1:1. A temperatura de trabalho foi de 110°C para Bmim[Cl] e de 180°C para os empregos de Bmim[OAc] e Emim[OAc]. A reação de pré-tratamento ocorreu por 2 h em reator Parr®. Após isso o material recuperado foi lavado por 1 h e drenado a vácuo para remoção do LI. Os substratos gerados foram submetidos à análise de composição química pelo método de lignina de klason, conforme Sluiter et al. (2011)<sup>1</sup>. Além disso, os substratos foram submetidos à análises de cristalografia por espalhamento de Raios X de alto (WAXS) e baixo ângulo (SAXS), conforme Penttilä et al. (2013)<sup>2</sup>. Os dados de composição química demonstraram

valores de deslignificação de 41,9, 43,5 e 36,3% para os substratos pré-tratados na presença de Bmim[OAc], Emim[OAc] e Bmim[Cl], respectivamente, em relação ao bagaço BC<sub>LE</sub>, resultando em substratos com teores de carboidratos acima de 70%. Em relação ao perfil cristalográfico da celulose presente nos substratos, a Tabela 1 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 1.** Valores encontrados para as propriedades cristalográficas da celulose presente nos materiais.

Substratos	WAXS	SAXS
	Largura do cristal (nm)	Distância interfibrilar (nm)
BC <sub>LE</sub>	3,5 ± 0,1	4,3 ± 0,1
Bmim[Cl]	3,8 ± 0,1	4,7 ± 0,1
Emim[OAc]	4,2 ± 0,1	6,4 ± 0,1
Bmim[OAc]	4,1 ± 0,1	6,2 ± 0,1

O pré-tratamento na presença destes LI's causou um aumento de 17,1, 20,0 e 8,6% no tamanho do cristal da celulose e de 44,2, 48,8 e 9,3% na distancia interfibrilar, para os substratos pré-tratados na presença de Bmim[OAc], Emim[OAc] e Bmim[Cl], respectivamente.

### Conclusões

Portanto, LI's de ânion acetato foram mais efetivos na deslignificação e na mudança das propriedades cristalográficas da celulose, gerando substratos de maiores distancias interfibrilares e maior largura de cristal.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFPR,

<sup>1</sup> Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. e Crocker, D. *NREL/TP-510-42618*, 2011.

<sup>2</sup> Penttilä, P. A.; Kilpeläinen, P.; Tolonen, L.; Suuronen, J P.; Sixta, H., Willför, S. e Serimaa, R. *Cellulose*. **2013**, *20*, 2335.