

PRÉ-TRATAMENTO DE RESÍDUOS AGRO-INDUSTRIAIS E NOVAS PERSPECTIVAS NA PRODUÇÃO DE BIOPRODUTOS

S. S. FREITAS¹, O. A. VITAL-BRAZIL¹, M. B. NASCIMENTO¹, L. F. ROMANHOLO-FERREIRA¹, A. R. GONÇALVES², M. MICHELIN^{3,4}, M. L. T. M. POLIZELI⁴,
J. A. TEIXEIRA³, D. S. RUZENE¹ e D. P. SILVA^{1,5}

¹ Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Universidade Tiradentes, Aracaju/SE

² Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena EEL/USP, Lorena/SP

³ IBB/UMinho, Inst. de Biotecnologia e Bioengenharia, Universidade do Minho/Braga, Portugal

⁴ Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/SP, Brasil

⁵ Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Engenharia de Produção NPR/UFS, Aracaju/SE-Brasil

E-mail para contato: silvadvp@hotmail.com.br

RESUMO – Visando contribuir para a melhoria das condições ambientais pela eliminação dos resíduos agrícolas/agroindustriais, bem como proporcionar a formação de uma linha de pesquisa com propósito de captar e disseminar informações técnicas e tecnológicas agregando maior valor nestes subprodutos ou resíduos é que o presente trabalho foi realizado. Deste modo, o sabugo de milho *in natura* foi submetido a dois diferentes processos de pré-tratamento para a extração das hemiceluloses, como etapa inicial de aplicação integral do resíduo, onde posteriormente estudos e aplicação do complexo celulose-lignina resultante seriam realizados. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar a eficiência de extração de frações de hemiceluloses de sabugo de milho por processos alcalinos (0,75 a 1,25 mol/L em 42,5°C/180 min), e processos de autohidrólise (165 a 185°C, razão líquida de 10:1p/p por 40 min). Este procedimento indicou o potencial de pré-tratamentos, em especial dos licores hemicelulosicos obtidos, como parte de um processo que conduza à utilização de materiais lignocelulósicos em diferentes processos biotecnológicos.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e o crescimento demográfico têm como consequência o aumento da demanda energética bem como de insumos diversos. Entretanto, os recursos convencionais, tais como combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) ou mesmo fonte de carbono tradicional, não conseguem atender a essa demanda, com isso vem crescendo a busca por alternativas. Nesta busca, o uso da biomassa recebe destaque, seja para produção de combustíveis de primeira ou de segunda geração, como também para a produção de outros bioprodutos (MICHELIN *et al.*, 2012; RUIZ-LEZA *et al.*, 2012).

A utilização desses recursos renováveis é na atualidade assunto de grande interesse industrial, em especial das agroindústrias, devido à produção de milhões de toneladas/ano de resíduos. Em geral, esses resíduos, também denominados materiais lignocelulósicos, são usados como adubo para a próxima safra, ração animal ou mesmo queimados para gerar energia. Apesar de alguns desses materiais lignocelulósicos serem usados, como por exemplo, na combustão, a abundante disponibilidade e a natureza lignocelulósica tornam esses substratos ideais para melhoramento de processos químicos e/ou microbianos (GONÇALVES *et al.*, 2005).

No contexto do aproveitamento dos materiais lignocelulósicos, surgiu o conceito de biorrefinaria, que visa o aproveitamento integrado de todos os componentes da biomassa vegetal. Numa biorrefinaria, por exemplo, os componentes da biomassa vegetal podem ser separados em diferentes frações: açúcares (provenientes dos polissacarídeos) e os compostos fenólicos (provenientes da lignina), ou mesmo em frações lignocelulósicas, obtendo assim produtos de maior valor agregado. Alguns exemplos de produtos que podem ser obtidos nas biorrefinarias são os biocombustíveis, ácidos orgânicos, furfural, polímeros de açúcares e de proteínas, plásticos e agentes tensoativos biodegradáveis, polímeros específicos, novas fibras e enzimas. Uma das características das biorrefinarias está relacionada com o fato da biomassa vegetal ser constituída por diversas frações, de composição química variada, o que leva a importantes desafios em termos de pré-tratamentos, de modo a permitir a sua utilização de forma eficiente (RUZENE *et al.*, 2008). Portanto, e visando proporcionar a formação de uma linha de pesquisa com propósito de captar e disseminar informações técnicas e tecnológicas agregando maior valor nestes subprodutos ou resíduos é que o presente trabalho foi realizado avaliando diferentes condições de pré-tratamento em sabugo de milho.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente, os resíduos (sabugo de milho obtidas de milho híbrido Dow 433, cultivado no município de Poço Verde, Sítio Jureminha, Povoado Jureminha, Sergipe/Brasil - plantado sobre aplicação de fertilizante fosfato monoamônico MAP 48% P₂O₅ e nitrogenada com uréia, 40 dias após o plantio) foram secos a 45°C em estufa laboratorial por 12 h, cortados em pequenos pedaços, moídos em moinho de facas (0,4 mm para a determinação da composição química via hidrólise ácida, e 0,9 mm para os experimentos de extração e pré-tratamento), e estocados em temperatura ambiente. Na sequência houve a caracterização do resíduo lignocelulósico a ser utilizado por métodos cromatográficos, onde por hidrólise ácida 2,0 g de sabugo de milho moído foram tratadas com 10 mL de H₂SO₄ 72% a 45°C por 7 min sendo os frascos autoclavados à 121°C por 30 min para a completa hidrólise dos oligômeros restantes (baseado em ASTM, 1956). Posteriormente foi realizada avaliação dos pré-tratamentos por uso de dois métodos para obtenção de hemiceluloses: a extração alcalina pelo uso de diferentes concentrações de NaOH (0,75 a 1,25 mol/L) em 42,5°C/180 min, e a auto-hidrólise, na qual amostras de resíduos foram colocadas em reatores de aço inox e submersos em banho de óleo de silicone em diferentes temperaturas (165 a 185°C) por 40 min. Assim, do licor obtido nestes procedimentos (fase líquida) houve a determinação de carboidratos, ácidos orgânicos, hidroximetilfurfural e furfural, por cromatografia líquida de alta eficiência, bem como da lignina solúvel, sendo esta última determinada por absorvância a 280 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para determinar a eficiência de qualquer processo de extração ou processo que tenha como objetivo converter material lignocelulósico em produtos de maior valor agregado, primeiramente é necessário determinar a real composição química dos componentes lignocelulósicos, ou seja, celulose, hemicelulose e lignina da matéria-prima a ser utilizada nos experimentos (Tabela 1). Assim, o valor apresentado na Tabela 1 e indicado como glucana é correspondente à soma dos açúcares provenientes da análise de glicose e celobiose, resultado da quebra da celulose para sua determinação.

Tabela 1 - Composição química do sabugo de milho usada neste trabalho.

| Constituintes Químicos | Composição (%) |
|------------------------|----------------|
| Glucana | 25,1 ± 1,2 |
| Hidroximetilfurfural | 0,22 ± 0,11 |
| Hemiceluloses | 26,1 ± 1,9 |
| Furfural | 2,2 ± 1,3 |
| Lignina Total | 33,8 ± 1,5 |
| Lignina Solúvel | 12,3 ± 2,6 |
| Lignina <i>Klason</i> | 21,5 ± 0,5 |
| Composição Total | 87,4 ± 2,1 |

Os resultados da caracterização para o sabugo de milho indicam porcentagem de furfural correspondente a 2,2%. Esse valor é resultante de degradações ocorridas no decorrer do processo de caracterização, como do açúcar xilose, além de outros componentes como os extrativos. Para o caso do hidroximetilfurfural, o valor encontrado foi correspondente a 0,22% provavelmente resultante da degradação da glicose e também de outros componentes como os extrativos.

A Figura 1-A apresenta os valores de concentração de hemiceluloses, celulose e lignina presentes no licor em função da concentração de NaOH para a temperatura de 42,5°C no tempo de 180 min, enquanto a Figura 1-B apresenta os valores de concentração de hemiceluloses, celulose e lignina presentes no licor obtido após pré-tratamento por auto-hidrólise em função da temperatura para o tempo de 40 min.

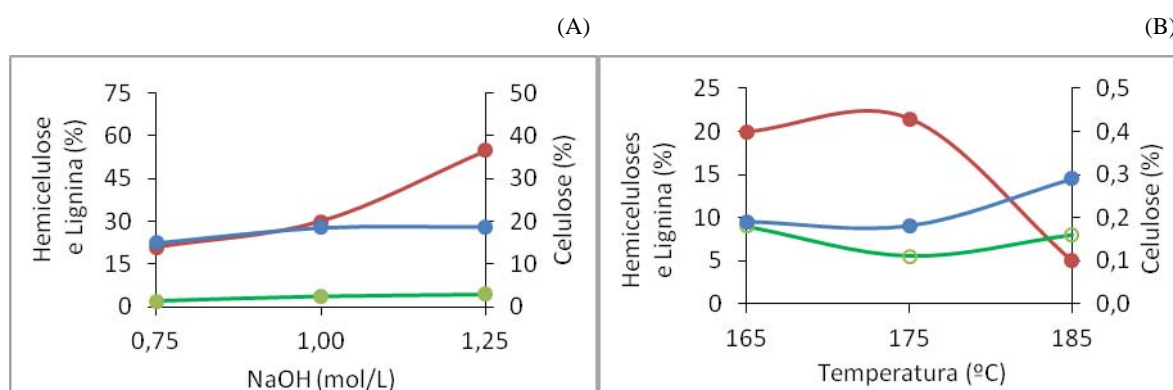


Figura 1 - Porcentagem de hemiceluloses, celulose e lignina obtidos após pré-tratamento de sabugo de milho por extração alcalina em diferentes concentrações de NaOH a 42,5°C por 180 min (A), e após pré-tratamento por auto-hidrólise em diferentes temperaturas por 40 min (B): hemiceluloses (---), celulose (---) e lignina (---).

A presença de celulose e lignina junto ao licor indica uma provável degradação destes compostos do material *in natura* quando na aplicação dos respectivos procedimentos de pré-tratamento, sendo este valor para a celulose menor quando em auto-hidrólise. Esta observação deve ser considerada na escolha das condições de processo, em especial com o objetivo posterior de uso integral do resíduo com o fracionamento das respectivas frações. Assim, em posse dos resultados obtidos (Figuras 1A e 1B) foi possível verificar um comportamento de extração de hemiceluloses bastante associado ao aumento da concentração alcalina no processo, ou seja, com o aumento da concentração de NaOH ocorreu também um aumento na extração das hemiceluloses chegando a um patamar de 55% enquanto que para a auto-hidrólise foi possível observar que com o aumento da temperatura ocorreu um aumento máximo de extração das hemiceluloses (22%) até certo intervalo de temperatura, quando a partir desta inicia-se uma redução dos valores da extração de hemicelulose.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho estudou variáveis de processo de pré-tratamento, uma informação relevante quando no pensamento de aplicação de resíduos em biorrefinarias visando a aplicação de frações lignocelulósicas na obtenção de novos bioprodutos, assim, após a análise dos dois métodos de pré-tratamento visando extração das hemiceluloses usados neste trabalho (extração alcalina e auto-hidrólise) foi possível concluir, que o processo de extração alcalina extrai maior quantidade de hemicelulose frente a desvantagem de ser um método com elevada degradação de celulose do material *in natura* quando comparado ao método de auto-hidrólise. Por outro lado, o método de auto-hidrólise possui baixa capacidade de extração de hemiceluloses, mantendo entretanto preservadas os demais constituintes para as etapas subsequentes.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP, FAPITEC/SE, CAPES e CNPq

6. REFERÊNCIAS

- GONÇALVES, A.R.; BENAR, P.; COSTA, S.M.; RUZENE, D.S.; MORIYA, R.Y. ; LUZ, S.M.; FERRETTI, L.P. Integrated Processes for Use of Pulps and Lignins Obtained from Sugarcane Bagasse and Straw: A Review of Recent Efforts in Brazil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 123, p. 821-826, 2005
- MICHELIN, M.; POLIZELI, M.L.T.M.; RUZENE, D.S.; SILVA, D.P.; VICENTE, A.A.; JORGE, J.A.; TERENCEZI, H.F.; TEIXEIRA, J.A. Xylanase and -Xylosidase Production by *Aspergillus ochraceus*: New Perspectives for the Application of Wheat Straw Autohydrolysis Liquor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 166, p. 336-347, 2012
- RUIZ-LEZA, H.A.; SILVA, D.P.; RUZENE, D.S.; LIMA, L.F.; VICENTE, A.A.; TEIXEIRA, J.A. Bioethanol production from hydrothermal pretreated wheat straw Effect of process conditions. *Fuel* (Guildford), v. 95, p. 528-536, 2012
- RUZENE, D.S.; SILVA, D.P.; VICENTE, A.A.; GONÇALVES, A.R.; TEIXEIRA, J.A. An Alternative Application to the Portuguese Agro-Industrial Residue: Wheat Straw. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 147, p. 85-96, 2008