

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção de bioetanol a partir da fração hemicelulósica do bagaço do dendê utilizando prétratamento ácido.

AUTORES:

Leonard G.Carvalho^{1*}, Andréia M. Gomes¹, Gabriel J. Vargas Betancur², Donato A.G. Aranda¹ e Nei Pereira Jr².

INSTITUIÇÃO:

¹Greentec – Laboratório de Tecnologia Verde – Escola de Química – Centro de Tecnologia – UFRJ – Cidade Universitária – CP 68542 – CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ – Brasil; Telefone: (0xx21) 2562-7423 – Telefone/Fax: (0xx21) 2562-7424 – Email: leonardgc@gmail.com

²LADEBIO – Laboratório de Desenvolvimento de Bioprocessos- Escola de Química – Centro de Tecnologia – UFRJ – Cidade Universitária – CP 68542.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Produção de bioetanol a partir da fração hemicelulósica do bagaço do dendê utilizando prétratamento ácido

Abstract

The search for alternative energy sources is greatly increasing once the world population is looking for independence from non-renewable natural resources. Starting from this premise, this study presents the potential of lignocellulosic materials to obtain bioethanol. As raw material palm bagasse was used. It has no commercial value and its structure contains cellulose, hemicellulose and lignin. The material was submitted to acid pre-treatment followed by a fermentation process for ethanol production. In this research the hemicellulosic fraction obtained after pre-treatment was used, it was composed by sugars such as glucose, arabinose and D-xylose. Fermentation of this hydrolysate was carried out in a Biostats B bioreactor using the *Pichia stipitis* yeast, capable of to produce ethanol through the D-xylose consumption. The initial D-xylose concentration was 30g/L and, at the end of process, when all D-xylose was already consumed, about 7g/L and 11g/L of ethanol was obtained from acclimated and not acclimated cells, respectively. This study shows the feasibility of palm bagasse when inserted in the biotechnological path of ethanol production.

Introdução

A partir do século XX a energia e, conseqüentemente, os combustíveis se transformaram em umas das maiores necessidades do ser humano. No caso dos combustíveis, o consumo mundial de gasolina foi de 1,15 trilhões de litros em 2004. Para 2025, a estimativa é de um consumo de aproximadamente 1,7 trilhões de litros [1].

Com a certeza da escassez e da elevação no preço dos combustíveis fósseis, as principais nações encontram-se no estágio de busca por novas fontes de energia, sendo estas, renováveis. Combustíveis alternativos que possuem potencial para apresentar taxas reduzidas de emissões de gases que contribuem para o efeito estufa, tornam os investimentos em pesquisa e desenvolvimento no setor de biocombustíveis cada vez maiores.

Uma das formas de produção de biocombustíveis está ligada a processos utilizando o bagaço, a palha, a biomassa em geral. A partir de biomassa lignocelulósica pode-se produzir álcool através de processos biotecnológicos, gerando o etanol de segunda geração, também conhecido como bioetanol.

Os materiais lignocelulósicos estão presentes em todas as plantas (como capim, eucalipto) e em resíduos de processos industriais (como o bagaço da cana-de-açúcar e pó de serraria). Hoje o etanol brasileiro é produzido, basicamente, a partir da cana. Utilizar outras alternativas para a produção de

etanol é o caminho mais razoável, sendo assim, a biomassa lignocelulósica vem sendo alvo de muitas pesquisas.

É importante salientar que esta matéria-prima e esta forma de produção de etanol são muito importantes pelo fato de não competir com a produção de alimentos e por agregar valor a um material não muito valorizado, o bagaço.

Sua importância decorre, também, do fato de o etanol lignocelulósico permitir duplicar a produção. Ou seja, produzir pelo menos duas vezes mais combustível partindo da mesma área de terra [1]. Apesar dos custos deste processo ainda serem altos, a produção do bioetanol surge como uma das áreas promissoras da biotecnologia e vem recebendo grande incentivo para pesquisa e desenvolvimento.

Em relação ao consumo de etanol no Brasil, é evidente a posição destacada do país como um dos maiores produtores. Este fato se deve, principalmente, as políticas que foram adotadas pelo governo a partir de 1970 com os choques do petróleo, que levaram à incorporação do etanol combustível à matriz energética brasileira [1].

Apesar da queda dos preços do petróleo em 1990, a trajetória de crescimento não parou devido, principalmente, as grandes preocupações ambientais. No gráfico da figura 1 fica clara a magnitude da produção no país.

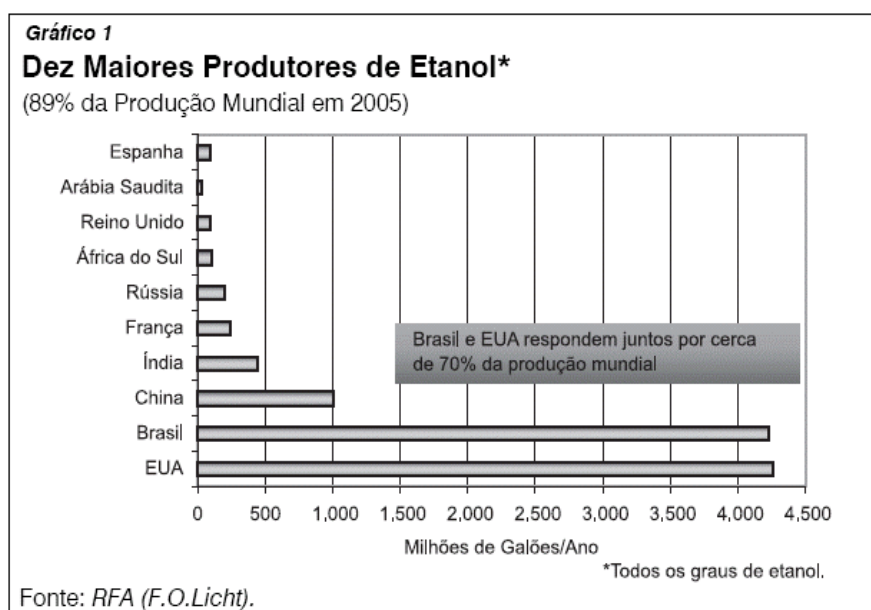


Figura 1. Produção mundial de etanol.

A matéria-prima utilizada neste trabalho é o resíduo do processo de extração do óleo da palma (dendê). Esta palha não possui um valor comercial considerável e, portanto, é uma boa alternativa do ponto de vista sócio-econômico.

Ambas as frações, celulose e hemicelulose, são compostas por açúcares que formam longas cadeias. Para que a etapa de fermentação seja satisfatória, estas são transformadas (quebradas) em cadeias menores, passíveis de utilização pelas leveduras. [2]

O processo inicia-se com um pré-tratamento térmico ácido que tem por finalidade desestruturar a matriz sólida composta por celulose, lignina e hemicelulose, deixando livre os monômeros que compõem esta última fração. O procedimento utilizando a catálise ácida é o mais viável, a hidrólise envolvendo catálise enzimática ainda possui elevados preços apesar de estudos para reduzir os custos de enzimas já estarem sendo desenvolvidos.

Após fermentação das duas frações ricas em açúcares, o líquido obtido pode ser destilado e, por fim, obtêr-se como produto o etanol, portando as mesmas características dos que são produzidos a partir de processos industriais maduros atualmente.

Este trabalho tem por finalidade avaliar o potencial da fração hemicelulósica da palha de dendê para a produção do etanol. Para isto, descrevem-se as etapas utilizadas até a obtenção do bioetanol. Cabe ressaltar que a fração hemicelulósica, por sua vez, difere da celulose pelo fato de apresentar diferentes tipos de açúcares que formam uma macromolécula de cadeia curta e ramificada. A estrutura ramificada da hemicelulose diminui as energias de ligações e também a cristalinidade, tornando-a mais facilmente hidrolisada se comparada com a fração celulósica [3].

Metodologia

Em primeiro momento, para o processo de hidrólise ácida, a matéria-prima (palha de dendê) foi adicionada a um reator PARR 4842 juntamente com solução de ácido sulfúrico. Para o experimento, foram feitas diferentes corridas, cada uma submetida a diferentes condições de temperatura (120°C, 160°C e 200°C), tempo de reação (6, 18 e 30 minutos) e concentração do ácido (0,15 , 0,45 e 0,75 % v/v).

Foram recolhidos os hidrolisados, cada um representando uma condição experimental. Estas amostras foram analisadas pelos métodos DNS, para a determinação de teor de açúcares redutores totais, e cromatográfico para a determinação da concentração e o tipo de carboidrato presente. A amostra que apresentou maior concentração de açúcares foi submetida a uma temperatura de 160°C durante 18 minutos com concentração de ácido sulfúrico 0,45% v/v.

Sendo assim, ensaios sucessivos foram realizados a fim de que fosse obtido um volume considerável para a próxima etapa, o processo de fermentação dos açúcares contidos no hidrolisado. Cabe ressaltar que esta etapa de hidrólise descrita consiste na quebra das estruturas macromolecular existentes nas fibras do bagaço do dendê e, portanto, quando ocorre, a hemicelulose é solubilizada, enquanto a celulose e a lignina permanecem no resíduo sólido da reação.

O hidrolisado teve seu pH ajustado em 6,0 com $\text{Ca(OH)}_{2(\text{S})}$ a fim de preparar o meio ideal para a ação das leveduras durante o processo fermentativo.

Para o processo de fermentação, é necessária uma série de procedimentos para preparação do meio. Em primeiro lugar, foi escolhida como biocatalizador a levedura *Pichia stipitis* CBS 5774, baseados com estudos passados que avaliaram seu potencial para a bioconversão de D-xilose a etanol [4].

Foi utilizado um biorreator Biostat B a realização do processo fermentativo. Nele, foi adicionada a fração hemicelulósica contida no hidrolisado obtido levedura *Pichia stipitis*. O tempo da reação foi definido quando praticamente toda a D-xilose foi consumida e, durante este processo, houve controle do pH, da temperatura, taxa de aeração e agitação. Estas condições podem ser vistas na tabela abaixo.

pH	Temp. (°C)	Q/V (vvm)	Vel. (rpm)
6,05	30	0,02	200

Tabela 1. Condições no biorreator durante a fermentação.

Resultados e Discussão

Como o bagaço possui um alto teor de hemicelulose, constituídas predominantemente de polímeros de pentoses, muito reativas a temperaturas superiores a 140°C, o processo de hidrólise pode ser comprometido quando são realizados ensaios a temperaturas superiores a 180°C durante 30 a 60 minutos de processo. A adoção de condições severas de processo tende a incrementar a degradação da xilose em furfural e da glicose em hidróxi-metil-furfural (HMF), compostos potencialmente inibidores da fermentação etanólica [5].

A hidrólise enzimática vem sendo estudada, visando substituir a hidrólise ácida, apesar de seus custos mais elevados, tendo em vista a maior especificidade daquela. O estudo em questão utiliza a fração composta por hemicelulose, uma macromolécula, ou seja, possui vários substituintes ligados ao esqueleto principal, e, com isso, o equipamento enzimático para sua total degradação é muito mais complexo que o utilizado para a degradação da celulose, um homopolímero de glicose [4].

O principal problema na utilização da hidrólise ácida é a formação de produtos indesejáveis, tais com: furfural de pentoses e HMF de hexoses, como já dito anteriormente, além de resinas, terpenos e taninos. Este problema pode ser contornado pelo controle eficiente do processo hidrolítico [4]. A utilização de condições mais brandas durante o pré-tratamento ácido especificado evita a formação de

produtos de degradação, favorece a obtenção de D-xilose e não degrada a celulose, que também pode ser utilizada para a produção de etanol a partir de outras rotas.

A concentração de açúcares obtida durante o tratamento térmico ácido do bagaço de dendê foi de, aproximadamente, 30g/L de D-xilose, 2g/L de glicose e 2,5g/L de arabinose.

Os resultados desta conversão podem ser observados na figura 2.

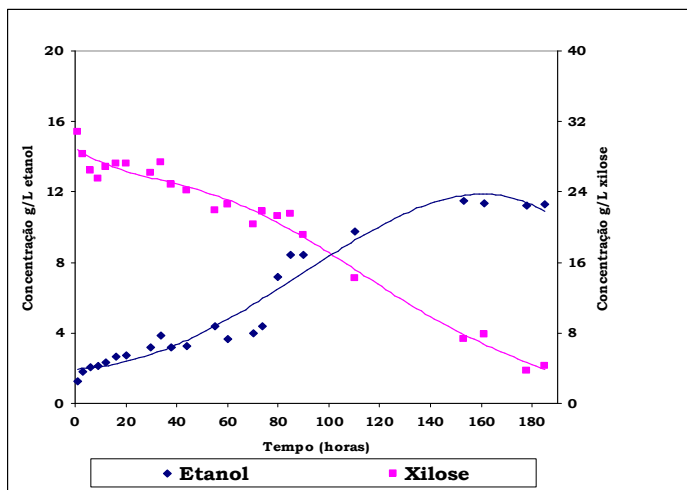


Figura 2. Bioconversão de D-xilose a etanol.

Nota-se que a conversão mostrada no gráfico acima foi lenta, com duração de aproximadamente 180 horas. Isto se deve ao fato da reação ter sido feita com células não-aclimatadas. Estas, por sua vez, apresentam maior dificuldade no consumo da D-xilose já que necessitam se ambientalizar com o meio antes da fermentação, pois inicialmente foram cultivadas em um meio sintético. Quando usadas células aclimatadas (propagadas em meios com conteúdos gradativamente maiores de hidrolisado) o consumo da D-xilose durante a fermentação ocorre em um menor intervalo de tempo, já que as células encontram-se em contato com o meio hidrolisado durante seu crescimento, de acordo com o gráfico ilustrado na figura 3.

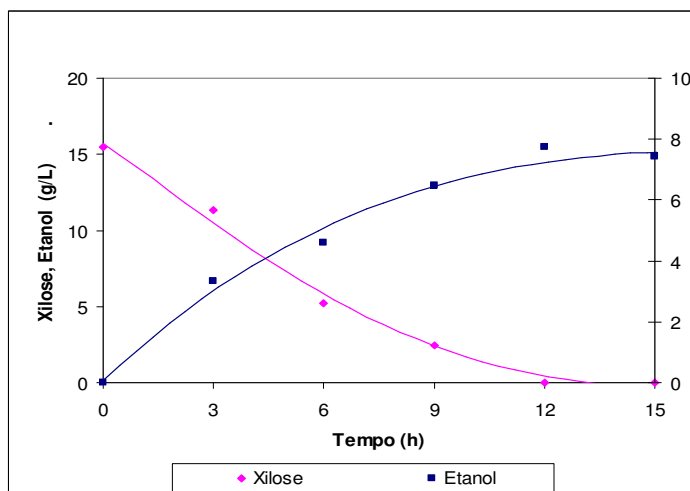
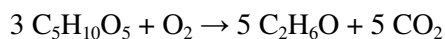


Figura 3. Bioconversão utilizando células aclimatadas.

O rendimento máximo teórico para a conversão de D-xilose e para produzir etanol possui razão mássica de 1g de D-xilose para, 0,51g de etanol, representada pela reação mostrada a seguir.

Figura 4. Reação principal na obtenção de etanol.



Foram obtidos durante a conversão utilizando células aclimatadas e não aclimatadas, 7g/L e 11g/L de etanol, respectivamente, partindo de, aproximadamente, 30g/L de D-xilose.

A demanda mundial projeta a necessidade de dobrar a produção de álcool produzido mundialmente nos próximos 5-10 anos [6]. A produção do etanol de segunda geração já é feita em escala laboratorial e este projeto está sendo cada vez mais estudado e apresentando resultados promissores. A utilização da biomassa, juntamente com a integração e otimização de processos relacionados, podem aumentar significativamente o valor dos produtos finais e sua disponibilidade no mercado. Estes desenvolvimentos integrados poderão ajudar os países que visam aprimorar suas tecnologias de produção de energia utilizando biomassa.

Conclusões

Embora seja um trabalho preliminar, é possível concluir que a produção de bioetanol a partir da fração hemicelulósica existente na fibra do bagaço do dendê, utilizando a levedura *Pichia stipitis*, apresentou resultados promissores. A otimização deste processo é importante para que se torne viável em escala industrial e, com isso, mostre que existe mais um substituto em potencial para o petróleo, uma fonte não renovável na natureza.

O salto de produção previsto para os próximos anos, anteriormente citado, pode se tornar realidade através da implantação de novas usinas e estratégias de governo. Com isso, algumas nações já começaram a dar seus primeiros passos em direção aos projetos de criação e instalação das biorrefinarias. Estas, por sua vez, possuem um conceito análogo ao das refinarias de petróleo, entretanto estão baseadas na integração de equipamentos e processos de conversão de biomassa e possuem a finalidade de produzir combustíveis, energia e produtos químicos.

Agradecimentos

A Petrobras, ao Greentec – Laboratório de Tecnologia Verde e ao Ladebio - Laboratório de Desenvolvimento de Bioprocessos.

Referências Bibliográficas

1. V.D. Bastos *BNDES Setorial Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias* **2007**, n°25, 5-38.
2. F. Natércia *Inovação Uniemp* **2006**, vol.2, n°2.
3. F. A. Rodrigues, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2007.
4. J. G. Antunes, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.
5. A. Bonomi, Relatório Técnico, III Workshop Tecnológico sobre Hidrólise, 2006, dezembro.
6. A. Bonomi; J.G.R. Poço; M.A. Trielli *Revista Brasileira de Engenharia Química* **2006**, outubro.