



PIBIC/CNPq/UFPG-2009

## UTILIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS LIGNOCELULÓSICAS PARA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL ETÍLICO: ESTUDOS DA HIDRÓLISE ÁCIDA DA PALMA FORRAGEIRA E DA DESTILAÇÃO DO HIDROLISADO FERMENTADO

Thiago Henrique de A. Baracho<sup>1</sup>, Flávio Luiz Honorato da Silva<sup>2</sup>, Alberto Brandão Torres Neto<sup>3</sup>

### RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de estudar o processo de hidrólise ácida, utilizando-se da matéria-prima lignocelulósica raquete da palma forrageira, bem como, o projeto de adaptação do alambique de cobre para destilar até concentração de etanol 93°GL. Foi realizado um pré-tratamento ácido a baixas temperaturas seguindo a matriz de planejamento fatorial 2<sup>3</sup> onde as variáveis foram: temperatura, concentração do ácido e razão entre massa seca e volume de ácido, o tempo foi mantido constante e igual a uma hora. Análises cromatográficas mostraram que o melhor resultado, ou seja, maior concentrações de xilose e arabinose, se deu nas seguintes condições: temperatura igual a 90°C, concentração de ácido de 5% e razão de 1/8. A hidrólise foi realizada utilizando-se o material sólido resultante do pré-tratamento que mostrou o melhor resultado nas seguintes condições: temperatura igual a 190°C, concentração de ácido de 8% e razão de 1/8, por uma hora. Tratou-se o licor resultante da hidrólise quanto a correção de pH e adição de nutrientes e adicionou-se ao mosto a levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) na concentração de 10g/L para teste preliminar de fermentação. O ambiente foi mantido a temperatura entre 28 e 32°C e deixou-se fermentar por 176 horas. O material fermentado foi analisado por cromatografia gasosa e não apresentou nenhuma concentração de etanol. Para a adaptação do alambique de cobre construiu-se uma coluna de recheio feita em aço inox.

**Palavras-chave:** hidrólise, destilação, bioetanol

### USE OF RAW MATERIALS LIGNOCELULÓSICA FOR PRODUCTION ETHANOL: STUDIES OF ACID HYDROLYSIS OF PALM AND DISTILLATION FEED OF THE HYDROLYZATE FERMENTED

### ABSTRACT

This study aimed to explore the process of acid hydrolysis, using the raw material Lignocelulósica racket of cactus pear, and the project of adaptation of the copper still to distill up to concentration of ethanol 93°GL. This was a pre-treatment with acid at low temperatures using a matrix of factorial design in which 23 variables were: temperature, acid concentration and ratio of dry mass and volume of acid, the time was kept constant and equal to one hour. Chromatographic analysis show that the best result, ie higher concentrations of xylose and arabinose, made under the following conditions: temperature equal to 90°C, concentration of acid, 5% and ratio of 1/8. The hydrolysis was performed user is the solid material resulting from the pre-treatment showed the best result under the following conditions: temperature equal to 190°C, acid concentration of 8% and ratio of 1/8, for an hour. It was the liquor resulting from the hydrolysis as the correction of pH and addition of nutrients and adicionou to the mash to yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) at a concentration of 10g/L for preliminary test of fermentation. The environment was maintained at temperature between 28 and 32°C and is ferment for 176 hours. The fermented material was analyzed by gas chromatography and none showed no

<sup>1</sup> Aluno do Curso de Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [thbaracho@hotmail.com](mailto:thbaracho@hotmail.com)

<sup>2</sup> Engenheiro Químico, Prof. Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [flavioluizh@yahoo.com.br](mailto:flavioluizh@yahoo.com.br)

<sup>3</sup> Engenheiro Químico, Mestrando, Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [Alberto.Torres@ldcommodities.com](mailto:Alberto.Torres@ldcommodities.com)

concentration of ethanol. Adjustment of the copper pot still, built up a column filling made of stainless steel.

**Keywords:** hydrolysis, distillation, ethanol

## INTRODUÇÃO

A palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* Mill) é uma planta característica de regiões semi-áridas, onde sua principal utilização é na alimentação animal.

Na situação atual do mundo, se torna necessária a busca por fontes alternativas de energia, tanto por motivos econômicos quanto por motivos ambientais. O etanol está como um dos principais focos das pesquisas nesta área, decorrente da perspectiva de esgotamento das fontes de combustíveis fósseis (fontes não renováveis), assim como preocupações de natureza ambiental relacionadas a emissões de componentes que são prejudiciais ao meio ambiente.

O etanol (nome técnico do álcool etílico combustível) trata-se de uma fonte de energia natural, limpa, renovável, sustentável e mais democrática do que os combustíveis fósseis. As matérias-primas para sua produção são geralmente plantas com alto teor de açúcares na sua composição, como é o caso da cana-de-açúcar e da beterraba; ou, em segundo plano, plantas que possuam substâncias que possam ser transformadas em açúcares fermentescíveis, como exemplo disto tem-se os cereais e tubérculos que são ricos em amido que pode ser transformado em açúcares após um tratamento adequado.

O conceito bioetanol corresponde a sua fabricação utilizando como matéria-prima a biomassa lignocelulósica. Essas matérias-primas provenientes de sobras e resíduos de produtos naturais como o sabugo e a palha do milho, o bagaço, as pontas e as palhas da cana-de-açúcar (BASTOS, 2007).

Como bem aponta Bastos (2007), a produção de etanol com base na biomassa lignocelulósica, utiliza processos químicos (empregando ácidos) ou da biotecnologia moderna (empregando enzimas) para a quebra de moléculas de celulose e produção de açúcares, para então produzir o etanol por meio de processos fermentativos alcoólicos da biotecnologia convencional.

Um aspecto muito importante do desenvolvimento desta tecnologia diz respeito ao aumento da produção de etanol por área plantada. Como exemplo a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, não terá mais apenas a cana-de-açúcar como matéria-prima no processo, mas a introdução desta nova tecnologia permitirá também a produção de etanol a partir dos dois principais resíduos sólidos das Usinas de Álcool, o bagaço e a palha da cana de açúcar.

Outro ponto importante é a utilização de novas matérias-primas, e por conseqüência a descentralização da produção de etanol no país, devido à introdução de novas culturas que possam aumentar o tempo de produção das unidades fabris (safra), cultivadas em locais onde é inviável o plantio da cana-de-açúcar, como a utilização de palma forrageira na região Nordeste.

Este trabalho teve como objetivo estudar o processo de hidrólise ácida, utilizando-se da palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* Mill) como matéria-prima lignocelulósica e a adaptação de um alambique para produção de etanol hidratado.

## MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Bioquímica da Unidade Acadêmica de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – PB.

### Material

A raquete da palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* Mill) foi lavada em água corrente, cortada e triturada em um liquidificador. Logo após foi levada para secar em uma estufa com circulação de ar a uma temperatura de 55°C, até peso constante.

A Figura 1 mostra a palma forrageira depois de seca e triturada.



Figura 1: palma forrageira seca e triturada

## Pré-tratamento (pré-hidrólise)

Realizou-se um pré-tratamento nas amostras com o objetivo de diminuir a quantidade de inibidores. Nesse pré-tratamento foi feita uma hidrólise ácida a baixas temperaturas por um determinado período de tempo seguindo a matriz de planejamento fatorial mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Matriz de planejamento fatorial 2<sup>3</sup> utilizada no pré-tratamento

Experimento	Temperatura	Concentração de ácido	Razão Massa seca/Volume de ácido
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Na Tabela 2 estão expressos os valores reais e os níveis codificados dos fatores estudados nos 11 experimentos.

Tabela 2: valores reais e níveis dos fatores estudados para o planejamento fatorial na primeira etapa

	Nível -1	Ponto Central	Nível +1
Temperatura (°C)	90	105	120
Concentração (%v/v)	2	5	8
Razão	1/8	1/10	1/12

## Caracterização da palma forrageira: análises físico-químicas

Uma amostra da palma foi coletada para ser feita a sua caracterização, que consistiu em analisar as concentrações de açúcares redutores totais (ART), sólidos solúveis (°Brix), cinzas, pH e umidade.

### Açúcares redutores totais (ART)

Foi determinado seguindo o método do DNS (ácido 3,5-dinitro salicílico), MILLER (1959), que se baseia na redução do ácido 3,5 a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico, concomitantemente com a oxidação do grupo aldeído do açúcar a grupo carboxílico. Após aquecimento, a solução torna-se avermelhada, sendo lida, no espectrofotômetro a 540 nm, conforme procedimento da Embrapa CNPAT.

### Sólidos solúveis (°Brix)

Foram adicionados 9 mL de água destilada a 1g do resíduo, agitou-se até perfeita homogeneização e deixou-se a suspensão por 30 minutos. Após este período a suspensão foi filtrada com algodão, e feita a leitura em refratômetro, o resultado foi multiplicado por dez, devido à diluição, para determinar o teor de sólidos solúveis do resíduo (BRASIL, 2005).

### Cinzas

Os cadinhos de porcelana vazios foram colocados na mufla e deixados a 550°C, durante 15 minutos. Depois foram deixados em dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesados vazios e, em seguida, colocou-se 1,0 grama da amostra. Logo após pesagem foram levados a mufla durante cinco horas,

a 550°C, até obter cinza clara. Foram deixados no dessecador até a temperatura ambiente e novamente pesados (BRASIL, 2005).

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{\text{peso final da amostra}}{\text{peso inicial da amostra}} \times 100 \quad (1)$$

## pH

Preparou-se uma suspensão com 10mL de água destilada e 0,5g da amostra sólida. Após homogeneização a suspensão foi deixada em repouso por um período de 30 minutos, depois o pH foi mensurado em potenciômetro digital, previamente calibrado com as soluções padrões (BRASIL, 2005).

## Umidade

Para análise de umidade (base úmida) foram pesadas de 3 a 5 gramas da amostra em cadinho de porcelana previamente seco e tarado. Os cadinhos foram colocados em estufa a 105°C por 24 horas (BRASIL, 2005).

$$\text{Umidade(\%)} = \frac{(\text{peso inicial} - \text{peso final da amostra})}{\text{peso inicial da amostra}} \times 100 \quad (2)$$

## Adaptação do Alambique de Cobre

Para o projeto de adaptação do alambique de cobre para obtenção de um futuro destilado com a graduação alcoólica em torno de 93% (álcool etílico hidratado), foi feita a substituição da coluna de cobre do alambique por uma coluna de recheio feita em aço inox.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização da palma forrageira

Caracterizou-se a palma forrageira quanto a concentrações de açúcares redutores totais (ART), sólidos solúveis (°Brix), cinzas, pH e umidade.

Os resultados das análises físico-químicas realizadas para a caracterização da palma forrageira podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3: caracterização da palma forrageira

ART (g/L)	5,20
Sólidos Solúveis (°Brix)	3,27
Cinzas (%)	9,16
pH	4,12
Umidade (%)	-----

Todas as análises físico-químicas realizadas para a caracterização da palma forrageira foram feitas em triplicata para reprodutibilidade dos dados.

### Análise do pré-tratamento

As amostras retiradas após o pré-tratamento foram analisadas por cromatografia líquida (HPLC). O resultado de melhor expressão se deu nas seguintes condições: temperatura igual a 90°C, concentração de ácido de 5% e razão entre a massa seca e o volume de ácido de 1/8.

Encontrou-se o pior resultado nas seguintes condições: temperatura igual a 120°C, concentração de ácido de 1% e razão entre a massa seca e o volume de ácido de 1/12.

Os resultados das análises do pré-tratamento estão representados na Tabela 4.

Tabela 4: resultado das análises do pré-tratamento

Amostra	Xilose (ppm)	Arabinose (ppm)	Somatório	%aumento
---------	--------------	-----------------	-----------	----------

EXP 1	107,315	5970,253	6077,568	7001,538893
EXP 2	549,214	4863,123	5412,337	6224,22734
EXP 3	1303,536	4175,231	5478,767	6301,84971
EXP 4	2342,493	5505,675	7848,168	9070,456059
EXP 5	46,726	3775,557	3822,283	263,060175
EXP 6	1271,015	4209,125	5480,14	420,5319929
EXP 7	1129,483	3605,475	4734,958	349,7507589
EXP 8	1689,127	4695,053	6384,18	506,4023799
EXP 9	737,713	4566,542	5304,255	541,9207077
EXP 10	692,056	6945,542	7637,598	824,3017754
EXP 11	773,062	4049,739	4822,801	483,6551657
Valor in natura razão 1/8	4,694	80,887	85,581	-----
Valor in natura razão 1/10	101,238	725,072	826,31	-----
Valor in natura razão 1/12	224,498	828,298	1052,796	-----

A partir dos resultados expostos na Tabela 4, verificou-se, por meio de análises estatísticas, ao nível de 95% de confiança, que o modelo linear não é estatisticamente significativo.

Utilizou-se da média dos níveis em estudo (-1, 0 e +1) para as três variáveis estudadas (temperatura, concentração de ácido e razão), desconsiderando as suas interações, ou seja, calculando a influência individual de cada variável, buscando observar tendências da resposta soma das pentoses (xilose e arabinose). A Figura 2 apresenta os perfis das médias das influências das variáveis controladas estudadas sobre a resposta soma das pentoses.

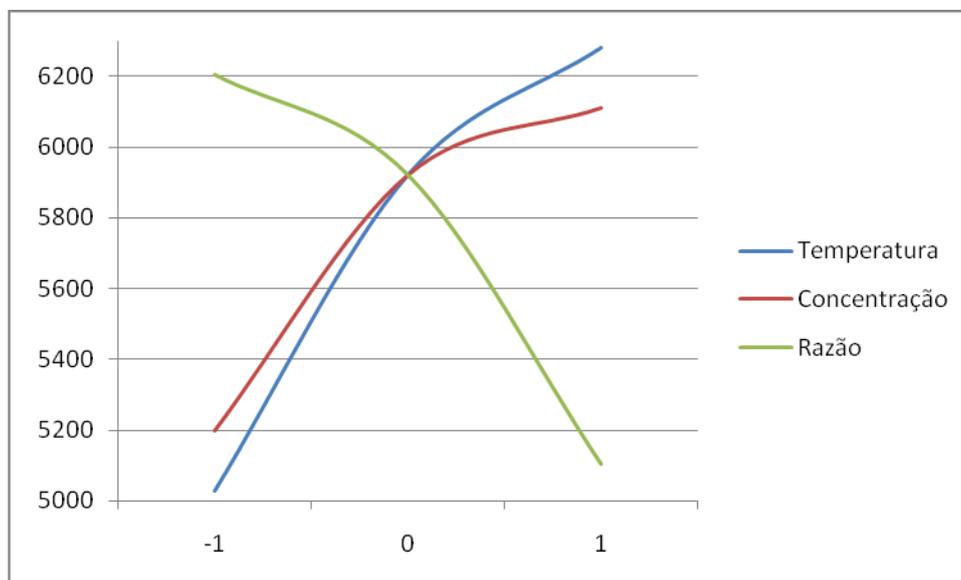


Figura 2: influência individual das variáveis temperatura, concentração de ácido e razão entre a massa seca e o volume de ácido sobre o somatório da concentração de xilose e arabinose no licor hidrolisado.

Analisando a Figura 2 observa-se que o aumento da temperatura, bem como o aumento da concentração de ácido propicia um aumento no somatório das concentrações de xilose e arabinose no pré-tratamento. Observa-se ainda que, ao contrario da influência da temperatura e da concentração, o aumento na razão entre a massa seca e o volume de ácido acarreta em uma diminuição no somatório das concentrações de xilose e arabinose no pré-tratamento.

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de percentual de aumento de xilose + arabinose sobre o valor do início da pré-hidrólise (colocada uma amostra idêntica da palma forrageira com o volume diluído de água para ser referência, ou seja, se havia lixiviação das pentoses para o líquido sem ter se colocado o ácido).

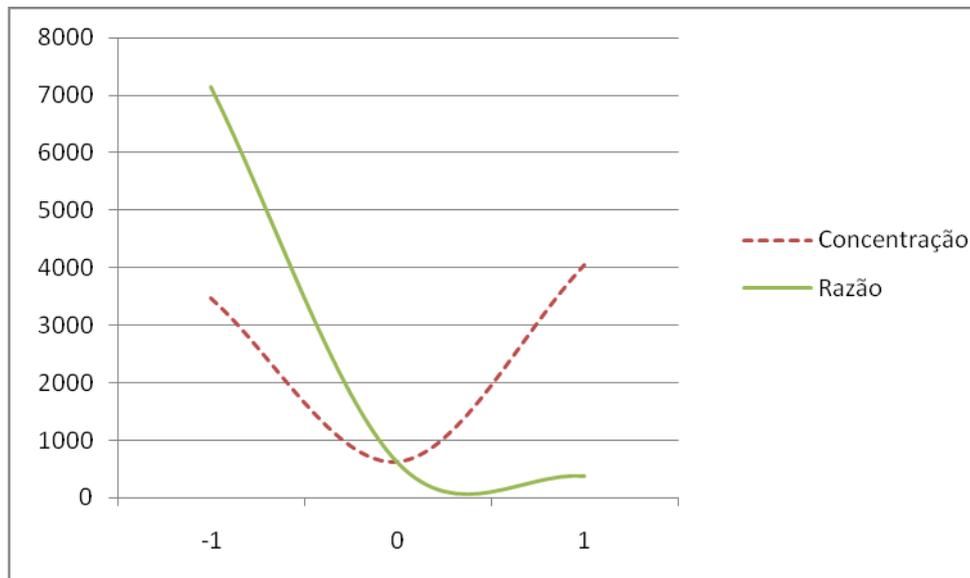


Figura 3: influência individual das variáveis concentração e razão entre a massa seca e o volume de ácido sobre o % de aumento da concentração de xilose e arabinose no licor hidrolisado.

Observa-se na Figura 3, em relação a concentração de ácido, que o % de aumento de pentoses passa por um mínimo no ponto central (5% de ácido sulfúrico na solução) e volta a aumentar. Com relação a variável razão, verifica-se uma grande redução do % de aumento das pentoses com o aumento desta variável.

Construiu-se um gráfico que representa a curva da influência da temperatura sobre o aumento percentual. A Figura 4 representa esta curva.

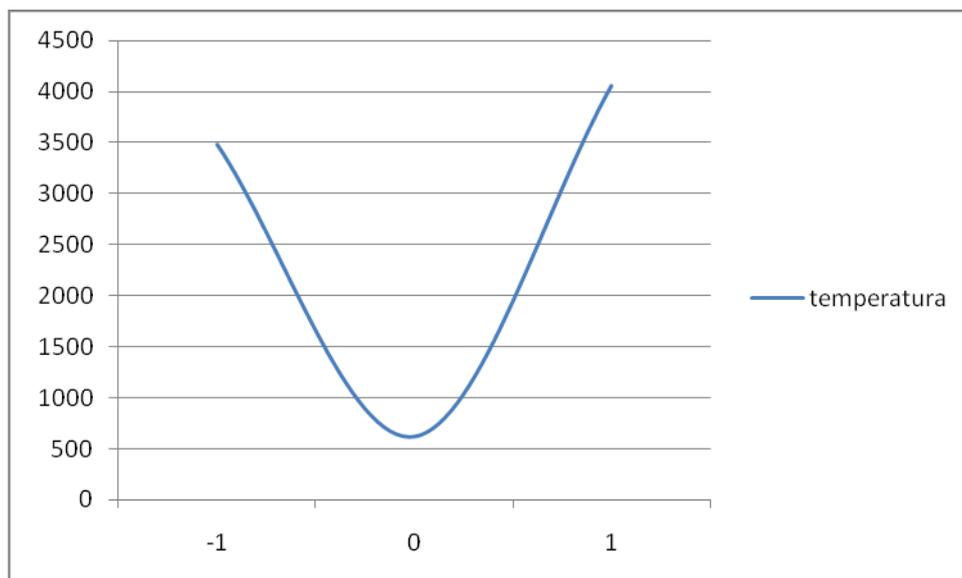


Figura 4: influência individual da temperatura sobre o percentual de aumento.

Observa-se que a curva que representa a influência da temperatura sobre o aumento percentual possui um ponto de mínimo no ponto central (105°C), perfil semelhante ao observado na variável concentração de ácido.

Como as variáveis temperatura e concentração de ácido apresentaram um mínimo no ponto central, buscou-se estudar a matriz de planejamento realizada para a resposta % de aumento de pentoses utilizando-se da metodologia de checar a curvatura (tendência de um modelo não linear). Assim, utilizando-se do programa de regressão não linear dos dados experimentais da resposta % de aumento de pentoses, Programa Statistica 5.0, encontrou-se o modelo com curvatura apresentado abaixo:

% aumento de pentoses = **4598,20** – **4085,40** curvatura + 1093,21 Temperatura + 1122,09 Concentração ácido – **2526,35** Razão + 1249,46 (temperatura x Concentração) com o coeficiente de variação explicada de 94%.

O modelo é estatisticamente significativo, ao nível de 95% de confiança, pois a relação F calculado por F tabelado está acima de 1 (Rodrigues & lemma, 2005). Os coeficientes do modelo em negrito são os estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. Observa-se que apenas a média, o coeficiente de curvatura e a razão.

A superfície de resposta (Figura 5) foi construída para observar tendências, pois deve-se procurar alargar os níveis das variáveis em estudo (pontos axiais) para buscar um modelo quadrático que possa prever melhor o estudo (Rodrigues & lemma, 2005).

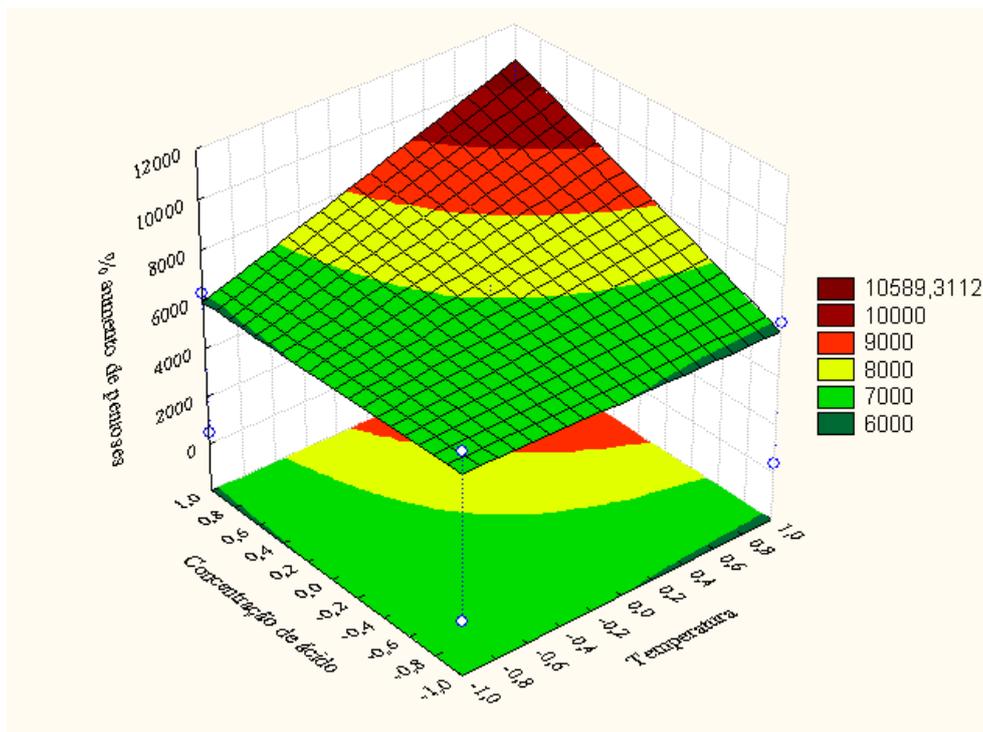


Figura 5: Superfície de resposta: influência da temperatura e concentração de ácido sobre a resposta % de aumento de pentoses fixando-se a variável razão no nível -1 (1/8).

Na Figura 4, buscando verificar tendências, observa-se que com o melhor valor de razão fixado no nível -1 (1/8 de diluição) deve-se operar a pré-hidrólise para obter maior % de aumento de pentoses, acima de 10500%, com a temperatura em 121 °C e concentração de ácido de 8%.

No futuro estudo (seguimento do trabalho), serão realizados o estudo da hidrólise ácida da palma forrageira para produção de etanol com o sólido separado do licor da pré-hidrólise que deverá ser realizada nas condições que aumentou o % da quantidade de pentoses (xilose e arabinose), que são açúcares não fermentescíveis no processo de fermentação alcoólica utilizando-se da levedura *Sacch. Cerevisiae*. Deve-se continuar o estudo da pré-hidrólise, buscando verificar, com o aumento dos níveis das variáveis controladas (pontos axiais), para realizar o planejamento fatorial  $2^3$  + configuração estrela (compósito central) (Rodrigues & lemma, 2005). Assim, se terá uma certeza dos níveis que otimizam o processo de pré-hidrólise.

### Adaptação do Alambique de Cobre

Para o projeto de adaptação do alambique de cobre para obtenção de um destilado com a graduação alcoólica em torno de 93%, foi feita a substituição da coluna de cobre do alambique por uma coluna de recheio feita em aço inox.

A coluna de recheio propicia uma maior resistência à passagem dos componentes menos voláteis encontrados no fermentado, fazendo com que o destilado seja mais concentrado no componente mais volátil, da mistura binária (água e etanol), que é o etanol.

A Figura 6 apresenta a coluna de recheio utilizada na adaptação do alambique de cobre utilizado no processo de destilação.

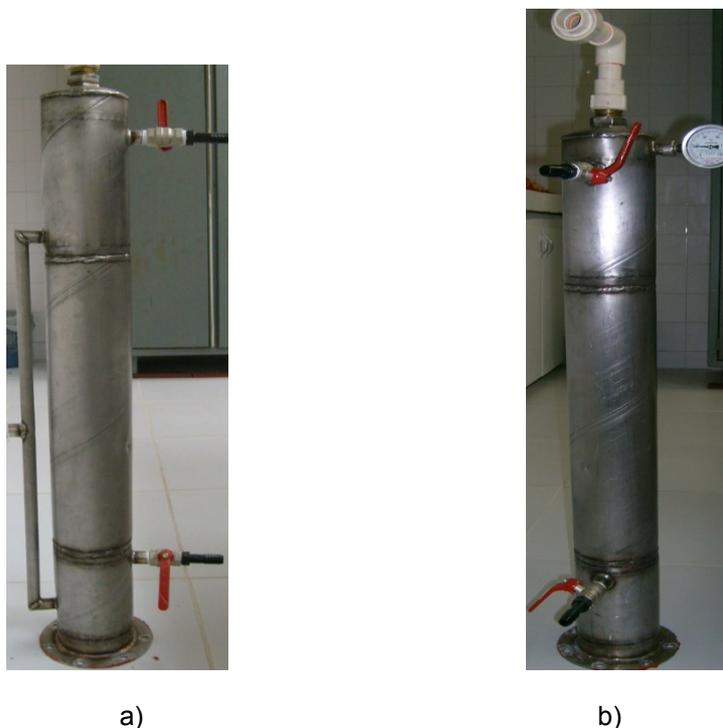


Figura 6: Coluna recheada de aço inox para colocar no topo do alambique para destilar a mistura binária para produção de etanol hidratado. A) lateral da coluna; b) frontal da coluna.

Muniz (2009) utilizou o alambique de cobre adaptado com a coluna de recheio para destilar o caldo fermentado da algaroba para produção de álcool hidratado carburante. O caldo fermentado da algaroba estava com 80GL (%v/v), que foi adicionado ao alambique para realização do processo de destilação.

A Figura 7 apresenta o perfil da destilação do fermentado de algaroba com o tempo para a produção do etanol, onde a cada 250 mL do destilado do etanol era retirada uma alíquota para a leitura do teor alcoólico.

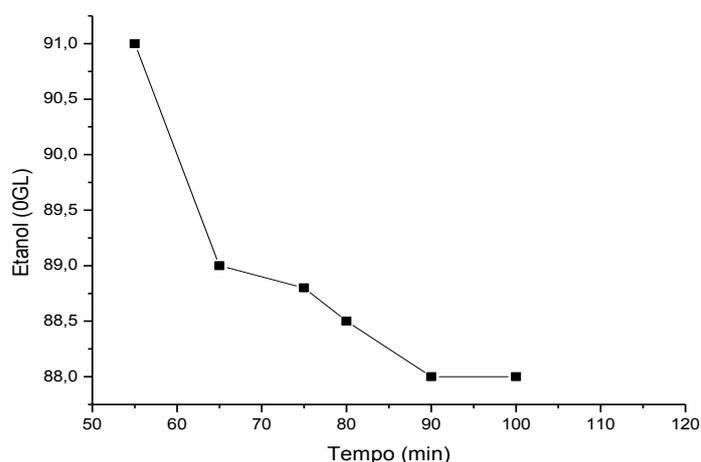


Figura 7: Perfil cinético da destilação do caldo de algaroba na produção de etanol (Muniz, 2009).

Observando-se a Figura 7, verifica-se que ocorre o abaixamento da concentração alcoólica, em função do tempo de destilação, o que é esperado. Observa-se que no início da destilação a concentração alcoólica da primeira alíquota de 250 mL mostra que a coluna de recheio utilizada na adaptação do alambique de cobre utilizado no processo de destilação, confeccionada para este trabalho, aumentou bastante o teor de etanol no destilado, pois o alambique só destila até, no máximo 550GL (aguardente). Ainda se precisam realizar adaptações na coluna de recheio para alcançar valores acima de 930GL (especificação para álcool etílico hidratado).

## CONCLUSÕES

- Para o maior % de aumento de pentoses, acima de 10500, deve-se operar a pré-hidrólise com a temperatura em 121 °C e concentração de ácido de 8%.
- O estudo de verificação da operação da coluna de recheio, usando o fermentado de algaroba, com concentração de 8<sup>o</sup>GL, foi promissora, conseguindo destilado de 93<sup>o</sup>GL, necessitando de adaptações para alcançar concentrações acima de 93<sup>o</sup>GL.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica (PIBIC).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BASTOS, Valéria Delgado - ETANOL, ALCOOLQUÍMICA E BIORREFINARIAS - BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Métodos Físico-químicos para análises de alimentos. Brasília: Ministério da Saúde, 2005. 1018p. (Série A. Normas Técnicas).

MILLER, G. Use of dinitrosalicilic acid reagent for determination of reducing sugars. Analytical chemistry, v.31, p.426-428. 1959.

MUNIZ, M. B.. Processamento das vagens de algaroba (*Prosopis juliflora*) para produção de bioprodutos. Exame de Qualificação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos/UFCG, 2009

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