

# Tratamento da biomassa lignocelulósica da cadeia produtiva de dendê (*Elaeis guineensis*) para produção de glicose por hidrólise ácida

Bianca Montes Radomski<sup>1</sup>; Wilma de Araujo Gonzalez<sup>1</sup>; Sorele Batista Fiaux<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Militar de Engenharia-IME

<sup>2</sup> Universidade Federal Fluminense

e-mail: [biancaradomski@yahoo.com.br](mailto:biancaradomski@yahoo.com.br)

*Submetido em 29/12/2011; versão revisada recebida em 20/02/2012; aceito em 23/02/2012.*

## Resumo

A preocupação mundial com o desenvolvimento sustentável tem levado a humanidade a procurar alternativas. Dentre as alternativas energéticas, destaca-se o bioetanol produzido a partir dos resíduos agro-industriais. Este trabalho objetivou produzir glicose através de hidrólise ácida das fibras de dendê visando posterior produção de bioetanol. Para a otimização, realizou-se um planejamento experimental, tendo como variáveis independentes a concentração do ácido, a temperatura e o tempo de reação sobre a variável de resposta concentração de glicose liberada. A máxima concentração de glicose obtida foi de  $940,56 \cdot 10^2$  Kg/m<sup>3</sup>, por hidrólise usando ácido sulfúrico  $0,46 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $120^\circ\text{C}$  por 30 min.

**Palavras-chave:** fibras de dendê; planejamento experimental; glicose.

## Abstract

The worldwide concern with sustainable development has led mankind to seek alternatives. Among the alternative energy, there is bioethanol produced from agro-industrial waste. This study aimed to produce glucose via acid hydrolysis of palm fibers aiming subsequent production of bioethanol. For optimization, we carried out an experimental design, with independent variables as the acid concentration, temperature and reaction time on the response variable concentration of glucose released. The maximum concentration of glucose obtained was  $940.56 \cdot 10^2 \text{ kg/m}^3$ , by hydrolysis using  $0.46 \text{ mol L}^{-1}$  sulfuric acid, at  $120^\circ\text{C}$  for 30 min.

**Keywords:** palm fiber; experimental design; glucose.

## Introdução

As matérias-primas lignocelulósicas são as fontes renováveis mais abundantemente encontradas na natureza. Estas são fontes de hexoses e pentoses com potencial uso para a produção de álcool combustível, produtos químicos e produtos para a alimentação. (SÁNCHEZ, 2009).

No Brasil e no mundo, cientistas buscam uma forma comercialmente viável para transformar o bagaço da cana em álcool (chamado de

biocombustível de 2ª geração) buscando viabilizar o aumento da produção desse biocombustível sem degradar o meio ambiente. Apenas um terço da cana, o caldo, é aproveitado para a produção de açúcar e etanol. O restante constitui-se do bagaço e da palha. Com a tecnologia da hidrólise ácida enzimática, aplicada à celulose desta biomassa, os ganhos produtivos de etanol podem chegar a 50%, sem a necessidade de aumentar a área plantada com cana-de-açúcar.



Essa tecnologia, quando dominada, aumentará a produção de etanol das usinas, que hoje produzem o combustível a partir do caldo extraído da planta.

Assim, o bioetanol é agente de uma série de novas tecnologias em desenvolvimento. Atualmente, Estados Unidos e Europa estão na liderança do desenvolvimento desta tecnologia.

A utilização de resíduos da biomassa produzidos no país necessita ainda de avaliações precisas do seu potencial de recuperação economicamente viável e de análises completas de seus ciclos de vida como produtos energéticos. Apesar da pouca informação disponível sobre estes parâmetros, estudos neste sentido são apoiados pelo Plano Nacional de Energia 2030 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2007) para o levantamento de informações de forma mais consistente, frente às expectativas da valorização destes resíduos para diversas aplicações sustentáveis.

É conhecido o esforço para obter etanol a partir de fontes renováveis a partir de processos ambientalmente limpos. Os processos clássicos para a obtenção de etanol envolvem a fermentação direta do caldo proveniente do esmagamento da cana de açúcar que utiliza como meio de cultura *Saccharomyces cerevisiae*, ou a partir de processos fermentativos por meio de outras fontes de açúcares como milho, batata, beterraba, dentre outras fontes de biomassa.

Recentemente, alguns estudos relativos à hidrólise ácida da cana de açúcar para a obtenção de etanol foram conduzidos com a finalidade de produzir etanol de 2º geração, como forma de reaproveitar os açúcares presentes à biomassa do bagaço, para que só em seguida o bagaço de cana esgotado de açúcares possa ser queimado para geração de energia a ser fornecida em todas as etapas do processamento. Nesse sentido, os polissacarídeos presentes nas fibras do bagaço da cana são removidos através de etapas de pré-

tratamento e lavagem, e uma etapa de reação de hidrólise ácida utilizando, por exemplo, solução de ácido sulfúrico como catalisador. (CAMASSOLA, DILLON, 2009), (BNDES; CGEE, 2008)

No entanto, a utilização de outras fontes de biomassa, particularmente, fibras naturais que contenha polissacarídeos para obtenção de açúcares por hidrólise ácida e subsequente fermentação para a produção de etanol ainda carecem de novas investigações.

No caso da palma, após o processamento do óleo de dendê, as fibras são utilizadas como material de refugo para a queima de caldeiras para fornecimento de energia no processamento de biodiesel, ou então são descartadas sem qualquer aproveitamento gerando um passivo ambiental.

Alguns pedidos de patentes abordam uma série de processos de hidrólise ácida de polissacarídeos presentes em fibras vegetais, cujos açúcares são assim obtidos do material lignocelulósico, tal como o pedido MX2008005647A. A referência patentária WO9814270A1 descreve um processo em multiestágios para conduzir a reação de hidrólise, tal como estágios de fracionamento da biomassa lignocelulósica, e ainda, proporcionando a separação dos açúcares hemicelulósicos, ou de outros componentes de biomassa. Segundo a referência, no processo em questão a porção de lignina é solubilizada para produzir açúcares derivados de celulose em altos rendimentos, mediante uma etapa de hidrólise, formando também uma parte insolúvel correspondente ao refugo de biomassa de lignina. Um outro pedido de patente US20110039319A1 descreve um processo para produção de caldo de fermentação que utiliza como matéria prima material lignocelulósico proveniente de biomassa. A referida biomassa sofre uma etapa de pré-tratamento e uma subsequente etapa de lavagem para a remoção da lignina, hemicelulose e a fração de produtos químicos utilizados nas referidas etapas de pré-tratamento e lavagem. O material lignocelulósico é submetido à reação de hidrólise



enzimática, sendo a fração enzimática submetida ao reciclo para o reator de hidrólise, e a corrente resultante sofrendo uma etapa subsequente de fermentação e posterior destilação em temperatura branda, para formar um caldo de fermentação constituído com predominância por açúcares. O estado da técnica também cita referências relativas aos equipamentos utilizados em processamento para obtenção de açúcares provenientes de fibras de biomassas. Por exemplo, o documento patentário US4706903A descreve um equipamento para submeter à desintegração de biomassa sólida, e ainda, proporcionar a hidrólise parcial do material celulósico ou lignocelulósico. O referido equipamento é constituído por uma câmara cilíndrica que apresenta em sua porção média uma pluralidade de elementos hammer suportados, que giram dentro e coaxialmente na câmara e um equipamento desintegrador pode ser conectado na extremidade do hidrolisador para receber o produto da câmara de hidrólise.

Agora, surpreendentemente, descobriu-se que os resíduos provenientes das fibras de dendê, que normalmente são descartadas como refugo, ou utilizadas como combustível de cadeia de usinas de biodiesel podem ser aproveitadas como matéria prima para a obtenção de etanol de 2º geração. O processo envolve o aproveitamento de polissacarídeos que ainda permanecem retidos nas estruturas fibrosas da biomassa de dendê (bagaço), que hidrolisados e submetidos, em seguida, à fermentação produz etanol de 2º geração, reduzindo o descarte sem aproveitamento de uma biomassa rica em açúcares. O referido processo evita a decomposição e emissão de CO<sub>2</sub> quando a biomassa da fibra de dendê é descartada, e naturalmente degradada pelo ambiente. Nesse sentido, além do aproveitamento dos açúcares para a produção de etanol por um processo não competitivo com alimentos, o processo aqui reivindicado proporciona a mitigação de CO<sub>2</sub> através de um processo que se utiliza uma fonte renovável, e

que, portanto, fixa carbono, mitigando gases de efeito estufa. Além disso, o etanol obtido pelo presente processo pode ser conduzido paralelamente em relação ao processo de transesterificação do óleo de dendê, cujo resíduo será transformado em etanol que pode ser diretamente utilizado como insumo na produção de biodiesel de dendê.

Muitas são as vantagens do processo de obtenção de etanol a partir da hidrólise ácida dos açúcares presentes na fibra do dendê e subsequente fermentação da glicose, conforme acima mencionado, sendo as etapas de processamento descritas passo a passo na seqüência.

No estudo ora apresentado destaca-se o resíduo da produção de biodiesel de dendê, composto de fibras, cachos vazios e cascas, que atualmente costuma ser utilizado como combustível de caldeira ou como adubo. Este material lignocelulósico pode ser uma fonte de matéria prima nobre para bioprocessos, como para a produção de biocombustível de segunda geração ou produtos químicos, e uma forma de agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel de dendê.

Nos materiais lignocelulósicos, a lignina une fortemente as células do vegetal e, junto com a hemicelulose forma uma proteção ao redor da celulose (HAMELINCK, VAN HOOIJDONK, FAIJ, **2005**). Para o uso em bioprocessos, o material lignocelulósico deve ser tratado de forma a quebrar a estrutura formada pela lignina e hidrolisar a hemicelulose e celulose, liberando açúcares fermentescíveis. (CAMASSOLA, DILLON, **2009**).

De acordo com *WEI et. al.*, **2009**, a etapa inicial, chamada de pré-tratamento do material lignocelulósico, pode envolver métodos físicos, químicos, biológicos e até mesmo operações para limpar e reduzir o tamanho da matéria-prima, promovendo a separação da celulose, hemicelulose e lignina. De todos os pré-tratamentos o tratamento químico, utilizando ácidos sulfúricos diluídos (0,5-1,5%, em temperaturas em torno de



160°C) tem sido favorecido para aplicação industrial, porque alcança razoáveis rendimentos de açúcares provenientes da hemicelulose. (HAMELINCK, VAN HOOIJDONK, FAAIJ, **2005**)

A solubilização ou hidrólise da fração hemicelulose gera como produtos pentoses (D-xilose e D-arabinose) e hexoses (D-manose, D-glicose e D-galactose), que por serem fermentescíveis, podem ser utilizadas em bioprocessos (CHU, LEE, **2007**).

WYMAN *et. al.*, **2005**, em seus estudos mostrou que ácidos diluídos (0,5-1,0% de ácido sulfúrico) em moderadas temperaturas (140-190°C) remove eficientemente e recupera a maior parte da hemicelulose como açúcares solúveis, e o rendimento de celulose aumenta com a remoção de hemicelulose.

O Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ) sob coordenação dos professores D.Sc Wilma de Araújo Gonzalez e D.Sc Luiz Eduardo Pizarro Borges numa parceria com a EMBRAPA AMAZÔNIA OCIDENTAL implantaram uma usina piloto com capacidade para processar 1000L/batelada de biodiesel de dendê obtido por rota etílica. Esta unidade piloto está localizada no Campo Experimental da Embrapa em rio Urubu, no município Rio Preto da Eva, Amazonas, onde existe uma plantação de 412 hectares de palma e uma usina de extração de óleo de dendê. Após o beneficiamento para extração do óleo, as fibras do cacho de dendê, geram o correspondente a 38% em resíduo de biomassa, que são usadas como adubo e/ou utilizadas como combustível de caldeira. Esse resíduo pode ser utilizado como matéria prima de baixo custo para bioprocessos, em especial para a obtenção de glicose visando a produção de etanol de segunda geração, de modo a agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel.

O objetivo deste trabalho foi determinar as condições de hidrólise utilizando ácido sulfúrico, para a liberação de glicose das fibras do cacho de dendê, material lignocelulósico resíduo da citada unidade piloto de produção de biodiesel.

## **Materiais e métodos**

A fibra do cacho do dendê foi recebida do Campo Experimental da Embrapa em Rio Urubu, CERU, Manaus. Inicialmente, o material (cerca de 10,00 g) foi moído em liquidificador até passar por peneira de 16 mesh e colocado em um béquer, que foi submetido à autoclave a 121 °C durante 1 h. Esse procedimento consistiu em reduzir o tamanho das partículas e limpar a matéria prima, tornando a estrutura celular mais acessível ao tratamento químico (HAMELINCK, VAN HOOIJDONK, FAAIJ, **2005**). Para a hidrólise das fibras de dendê, foi utilizado ácido sulfúrico 98% P.A, ácido selecionado em experimentos preliminares (RADOMSKI, **2009**). As condições reacionais foram selecionadas a partir de um planejamento experimental fatorial completo para as seguintes variáveis e domínios: concentração de ácido sulfúrico – 0,05 a 0,46 mol L<sup>-1</sup>; tempo de hidrólise – 10 a 30 min; temperatura de hidrólise – 120 a 190 °C. As variáveis de estudo e seus respectivos limites foram escolhidos com base na literatura sobre hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos (GUTIÉRREZ *et. al.*, **2009**; RAMOS, **2003**; LIM *et. al.*, **1997**, WYMAN *et. al.*, **2005**).

As variáveis massa de fibras e volume de ácido foram mantidas constantes e iguais a 1,00 grama e 50,00 mL, respectivamente. A concentração de glicose liberada foi a variável de resposta. Duas réplicas do ponto central foram acrescentados ao plano para verificar a reprodutibilidade e a possibilidade de não-linearidade (curvatura) no intervalo estudado. O plano está apresentado na Tabela 1. A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando o software Statistica versão 5.5 da Statsoft.

A hidrólise ácida das fibras foi realizada em reator fechado PARR de 300 mL, com uso de termopar e agitação de 30 rpm, constante em todos os experimentos. A pressão dentro do reator PARR está relacionada à temperatura de cada experimento e o valor da pressão é lido por um manômetro acoplado.

Após a hidrólise, o conteúdo do reator foi



**TABELA 1**  
**Condições experimentais e variável de resposta**  
**(concentração de glicose liberada) do planejamento**  
**experimental utilizado para determinar as condições**  
**de hidrólise ácida das fibras de dendê**

Experimento	Concentração de ácido (mol L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Glicose (10 <sup>2</sup> Kg/m <sup>3</sup> )
1	0,05	10	120	0,00
2	0,05	10	190	23,41
3	0,05	30	120	607,75
4	0,05	30	190	107,17
5	0,46	10	120	388,18
6	0,46	10	190	109,65
7	0,46	30	120	940,56
8	0,46	30	190	401,40
9 (C)	0,25	20	135	260,07
10 (C)	0,25	20	135	285,97

filtrado e congelado para posterior análise de glicose. A análise de glicose foi realizada pelo método enzimático-colorimétrico, utilizando o kit glicose PP da marca Analisa e espectrofotômetro no comprimento de onda de 500 nm.

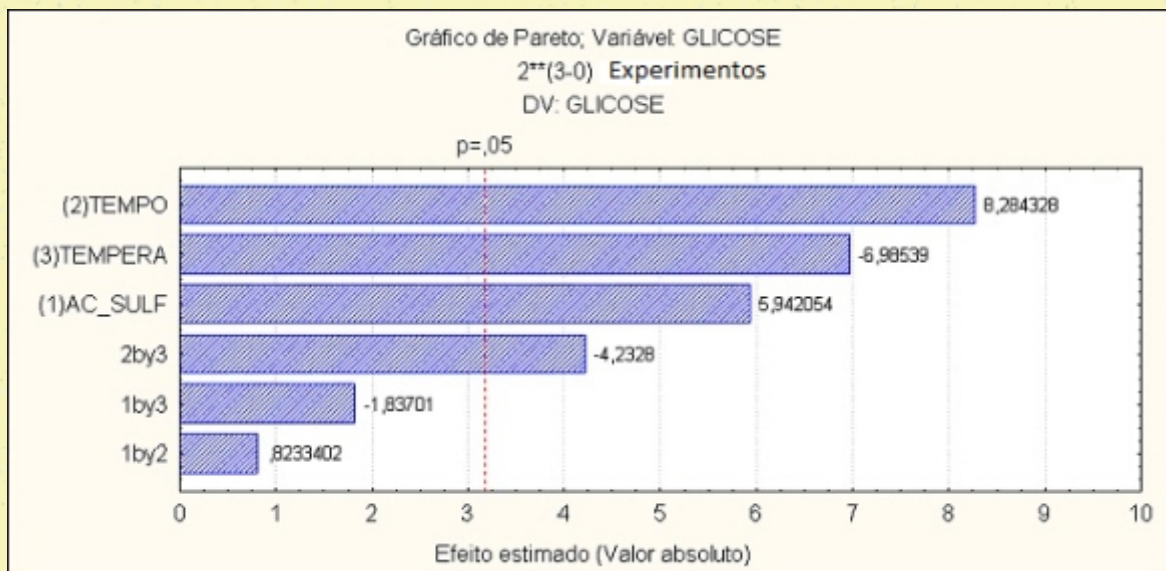
### Resultados e discussão

O planejamento experimental e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

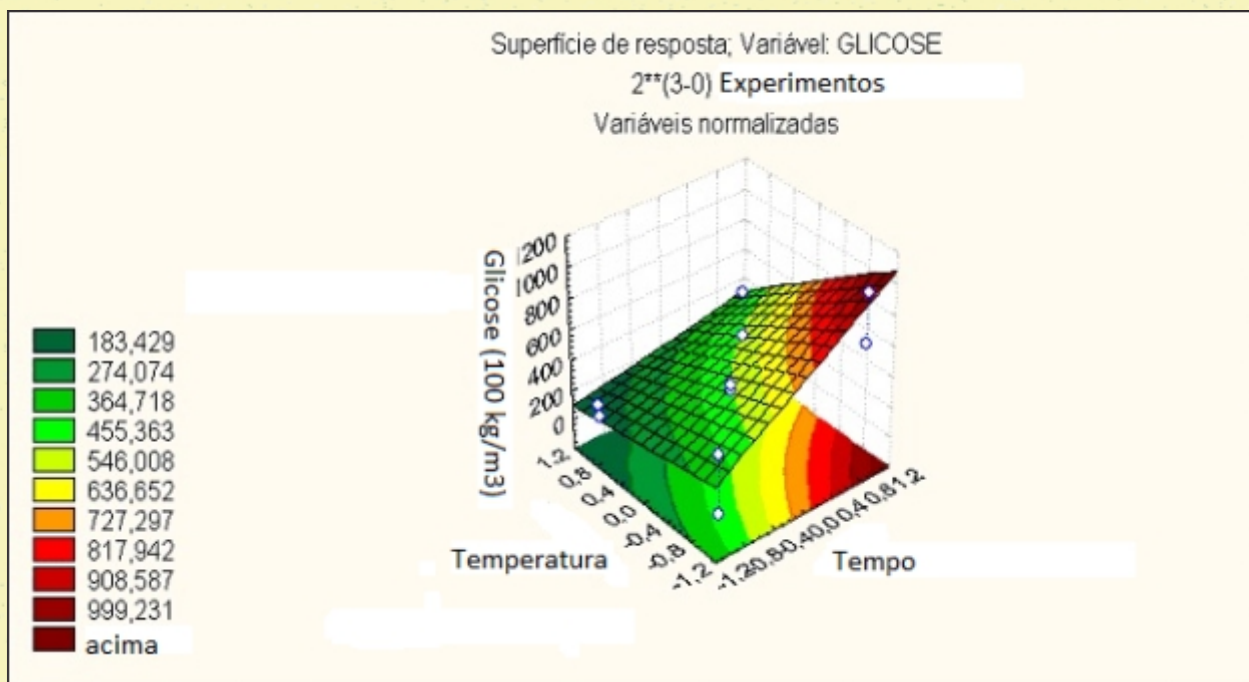
A Figura 1 apresenta o gráfico de Pareto obtido a partir da análise estatística dos resultados do planejamento experimental. Neste gráfico, é possível verificar as variáveis que influenciam a concentração de glicose liberada. Aquelas cujas barras ultrapassam a linha vertical (*p-level* 0,5) têm

influência significativa sobre a variável de resposta com 95% de confiança (MONTGOMERY e CALADO 2003). É possível visualizar que os efeitos principais das variáveis tempo e ácido sulfúrico contribuem para o aumento da concentração de glicose (sinal positivo nas barras). O efeito principal da temperatura também é significativo para a variável de resposta, porém seu aumento provoca diminuição da concentração de glicose liberada (sinal negativo na barra). A interação entre a temperatura e o tempo aparece como significativa, verificando-se que a resposta será máxima se o tempo estiver no seu nível superior e a temperatura em seu nível inferior. A curvatura não foi significativa no modelo ( $p = 0,451$ ). O tempo e a temperatura são as variáveis mais influentes sobre a resposta. Isso pode ser verificado também na Tabela 1, ao observar que, para o mesmo tempo e concentração de ácido, um aumento de temperatura implica numa diminuição da concentração de glicose obtida, o que pode ter sido em consequência da degradação desse composto a 5-hidroximetilfurfural (LARSSON *et. al.*, 1999). O contrário é observado nos experimentos 1 e 2. Provavelmente no experimento 1, os baixos valores de concentração de ácido sulfúrico e tempo de residência de hidrólise foram insuficientes para liberar glicose do material

**FIGURA 1**  
**Gráfico de Pareto para a concentração**  
**de glicose como variável de resposta**







**FIGURA 2**  
**Superfície de resposta em função da temperatura e do tempo de hidrólise (concentração de ácido 0,46 mol L<sup>-1</sup>)**

lignocelulósico.

A Figura 2 apresenta a superfície de resposta em função da temperatura e do tempo gerada na análise do planejamento. Pelo gráfico pode ser observado que a concentração de glicose aumenta com o aumento do tempo de hidrólise e diminui com o aumento da temperatura.

A equação gerada pelo modelo é apresentada abaixo. As variáveis estão normalizadas, ou seja, representadas por +1 em seu nível máximo e -1 em seu nível mínimo.

Glicose liberada (10<sup>2</sup> Kg/m<sup>3</sup>) =

$$312,42 + 137,68 * [\text{ácido}] + 191,96 * t - 161,86 * T + 19,08 * [\text{ácido}] * t - 42,56 * [\text{ácido}] * T - 98,08 * t * T,$$

Onde:  
[ácido]: concentração de ácido sulfúrico;  
t: tempo de hidrólise;  
T: temperatura de hidrólise  
**Coefficiente de determinação (R<sup>2</sup>) = 0,98; Ajuste = 0,95**

Pela equação, no ponto apontado como ótimo dentro do domínio, a concentração de ácido deve ser +1 (0,46 mol L<sup>-1</sup>), o tempo +1 (30 min) e a temperatura -1 (120 °C). Calculando-se a concentração de glicose liberada com esses valores, temos 963,64\*10<sup>2</sup> Kg/ m<sup>3</sup>, valor próximo ao verificado

no experimento 7, realizado nas mesmas condições usadas no cálculo.

### Conclusões

Com base no planejamento experimental realizado a fim de se aperfeiçoar a liberação de glicose por hidrólise ácida da fibra de dendê, foi possível concluir que o efeito principal de todas as variáveis estudadas (tempo, concentração de ácido e temperatura) e a interação tempo-temperatura são significativas sobre a concentração de glicose. Dentro do domínio estudado as condições de hidrólise que levam à maior resposta são concentração de ácido sulfúrico 0,46 mol L<sup>-1</sup>, tempo 30 min e temperatura de 120 °C. Um tratamento eficaz das fibras de dendê deve levar à alta liberação de glicose, com o mínimo de degradação. A glicose é o substrato a ser utilizado na produção de bioetanol, alvo final do projeto. Sua degradação pode levar à produção de inibidores de fermentação, como o 5-hidróximetilfurfural e precisa ser removido (GÁMEZ *et.al.*, 2006). O planejamento experimental permitiu verificar a condição de hidrólise para obtenção da maior concentração de glicose, isto é, sua maior



liberação das fibras com menor degradação. Adicionalmente, deve-se realizar um novo planejamento com domínios próximos às condições apontadas neste trabalho, a fim de melhor otimizar a liberação de glicose pela hidrólise ácida das fibras de dendê. Em trabalhos posteriores, a glicose será destinada à produção de biocombustível de 2ª geração. Os resultados preliminares são promissores e inéditos, indicando a viabilidade para que a glicose obtida da fibra do dendê ser transformada em bioetanol. A geração deste biocombustível de 2ª geração poderá agregar valor a cadeia produtiva do biodiesel de dendê pelo aproveitamento das fibras, que são consideradas rejeitos e usada como combustível de caldeiras.

#### Agradecimentos

UFF, CAPES, EMBRAPA/CPAA, CNPq/CT-ENERG/MME.

#### Referências bibliográficas

- 1 - BNDES; CGEE. (2008), **Bioetanol de cana de açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro, 316 p.
- 2 - CAMASSOLA, M.; DILLON, A. J. P. (2009), **Biological pretreatment of sugar cane bagasse for the production of cellulases and xylanases by *Penicillium echinulatum***. *Industrial Crops and Products*, 29, p. 642–647.
- 3 - CHU, B. C. H.; LEE, H. (2007), **Genetic improvement of *Saccharomyces cerevisiae* for xylose fermentation**. *Biotechnology Advances*, v. 25, p. 425–441.
- 4 - GÁMEZ, S.; GONZÁLEZ-CABRIALES, J. J.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G. (2006), **Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid**. *Journal of Food Engineering*, v. 74, p.78-88.
- 5 - GUTIÉRREZ, L. F.; SÁNCHEZ, O. J.; CARDONA, C.A. (2009), **Process integration possibilities for biodiesel production from palm oil using ethanol obtained from lignocellulosic residues of oil palm industry**.

*Bioresource Technology*, v.100, p. 1227-1237.

- 6 - HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P. C. (2005), **Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term**. *Biomass and Bioenergy*, v. 28, p.384–410.
- 7 - LARSSON, S. *et. al.* (1999), **The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood**. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 24, p.151–159.
- 8 - LIM, K. O.; AHMADDIN, F. H.; VIZHI, S. M. (1997), **A note on the conversion of oil-palm trunks to glucose via acid hydrolysis**. *Bioresource Technology*, v. 59, p. 33-35.
- 9 - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2007), **Plano Nacional de Energia 2030 / Ministério de Minas e Energia**; colaboração Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME: EPE, 250 p.
- 10 - MONTGOMERY, D. e CALADO, V. (2003), **Planejamento de experimentos usando o Statistic**. *Editorial Epapers Serviços editoriais*, Rio de Janeiro. Brasil.
- 11 - RADOMSKI, B. M. (2009), **Caracterização da fibra de dendê (*Elaeis guineensis*) e estudos preliminares para produção de etanol**. Dissertação de mestrado em Química. Instituto Militar de Engenharia. 89 p.
- 12 - RAMOS, L. P. (2003), **The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials**. *Quím. Nova*, v. 26 (6), p. 863-871.
- 13 - SÁNCHEZ, C. (2009), **Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi**. *Biotechnology Advances*, v. 27, p. 185-194.
- 14 - WEI, L.; PODERSIMO, L. O.; IGATHYNATHANE, C.; BATCHELOR, W. D. (2009), **Process engineering evaluation of ethanol production from wood through bioprocessing and chemical catalysis**. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p.255-266.
- 15 - WYMAN, C. E. *et. al.* (2005), **Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies**. *Bioresource Technology*, v. 96, p.1959–1966.