

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE PALHA DE MILHO COM O LI PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Geraldo Luiz Pacheco fontana¹, Andreia de Araújo Morandim-Giannetti²
^{1,2} Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI

geraldo.fontana@hotmail.com e preamorandim@fei.edu.br

Resumo: No desenvolvimento do presente trabalho, foi estudada a influência do tempo e temperatura de tratamento da palha de milho com o LI acetato de *n*-butilamônio, visando o aumento da concentração de açúcares fermentescíveis, sendo analisado os teores de holocelulose e lignina para cada amostra obtida. Utilizando-se o programa Statistica para análise dos resultados, foi possível obter a melhor condição de tratamento (22 horas e 115°C) em termos de aumento da concentração de holocelulose e redução da lignina.

1. Introdução

Atualmente, com o aumento da população e do consumo de combustíveis e conscientização da população com relação aos problemas causados pela emissão de gases referentes a utilização dos combustíveis fósseis, muitos estudos têm sido realizados na busca de novas fontes energéticas, principalmente as relacionadas com a produção de biocombustíveis, como o bioetanol [1,2].

Dessa forma, muitos pesquisadores têm realizados estudos com o objetivo de aumentar o rendimento da hidrólise de resíduos lignocelulósicos, como a palha de milho (Figura 1), para a produção do bioetanol sendo, a utilização de líquidos iônicos durante a etapa de pré tratamento muito utilizada, devido as suas características.



Figura 1 – Foto ilustrativa da palha de milho seca

Os líquidos iônicos são sais orgânicos que são utilizados como solventes e/ou reagentes em muitas aplicações na área química devido as suas propriedades verdes, principalmente pela sua baixa volatilidade e a capacidade de dissolução de polímeros, como a celulose, aumentando a eficiência no processo de hidrólise enzimático.

Assim, o desenvolvimento do presente projeto, que visa verificar a eficiência da hidrólise enzimática da celulose proveniente da palha de milho após o tratamento prévio com o LI acetato de *n*-butilamônio, vêm de encontro com essa tendência, uma vez que, possibilitará a avaliação da disponibilidade da holocelulose após o tratamento com LIs e, assim, verificar a influência desse tratamento no aumento da concentração de açúcares fermentescíveis [3].

2. Metodologia

Inicialmente foi realizada a síntese e caracterização via RMN do líquido iônico acetato de *n*-butilamônio através da reação de neutralização ácido base [3]. Obtido o mesmo, foi realizado o tratamento da palha de milho, previamente seca e triturada, com o mesmo variando-se as condições de tempo e temperatura (Tabela 1). Todos os tratamentos foram realizados sob agitação constante de 300 rpm de sendo os materiais caracterizados por determinação dos teores de lignina e holocelulose utilizando-se a metodologia descrita na norma TAPPI Test Method T222 os-76 (1979) para determinação da concentração de lignina e, a metodologia descrita por Wise e Murphy (1946) para determinação dos teores de holocelulose [4,5].

Tabela 1 - Condições utilizadas durante o pré tratamento

| Variáveis Codificadas | | Variáveis não codificadas | |
|-----------------------|--------|---------------------------|--------|
| t (h) | T (°C) | t (h) | T (°C) |
| -1 | +1 | 10 | 105 |
| 0 | 0 | 25 | 80 |
| +1 | +1 | 40 | 105 |
| -1 | -1 | 10 | 55 |
| 0 | 0 | 25 | 80 |
| +1,41 | 0 | 46,21 | 80 |
| +1 | -1 | 40 | 55 |
| 0 | -1,41 | 25 | 44,64 |
| -1,41 | 0 | 3,79 | 80 |
| 0 | +1,41 | 25 | 115,36 |

3. Resultados e Discussões

Durante a síntese e caracterização do LI acetato de *n*-butilamônio (Figura 2), verificou-se a formação do mesmo, uma vez que, através da análise de espectros de RMN de hidrogênio, observa-se um sinal com deslocamento químico de 7,60 ppm referente ao grupo NH₃⁺, sendo confirmada a presença de 3 hidrogênios pela integração do sinal, que mostra a presença dos mesmos. Já, a partir da análise do espectro RMN de carbono o, observa-se um sinal com deslocamento químico de 179,05 ppm, característicos de carbonila de sais de ácidos carboxílicos, confirmando a formação do produto desejado (Tabela 2).

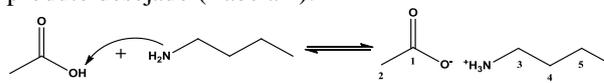


Figura 2 - Mecanismo de reação de obtenção do líquido iônico acetato de *n*-butilamônio

Tabela 2 - Atribuições dos deslocamentos químicos obtidos via RMNH¹ e RMNC¹³

| Posição | δH (ppm) | δC (ppm) |
|------------------------------|---------------------|------------------|
| 1 | - | 179,05 |
| 2 | 2,80 (singleto, 3H) | 30,54 |
| 3 | 1,90 (triplete, 2H) | 39,73 |
| 4 | 1,61 (quinteto, 2H) | 24,70 |
| 5 | 1,36 (sexteto, 2H) | 19,94 |
| 6 | 0,92 (triplete, 3H) | 13,50 |
| NH ₃ ⁺ | 7,10 (singleto, 3H) | - |

Após a obtenção do LI, foram realizados os tratamentos da palha de milho, variando-se as condições de temperatura e tempo de tratamento, sendo verificado que os ensaios que apresentaram maiores teores de holocelulose foram: utilização de 10 horas à 105°C, 25 horas à 80°C e 25 horas à 115,36°C (Tabela 3). Já, os ensaios que apresentaram menores teores de lignina foram: utilização de 25 horas à 115,36°C, 25 horas à 80°C e, 40 horas à 105,00°C.

Tabela 3 - Resultados do planejamento experimental

| t (h) | T (°C) | holocelulose | lignina |
|-------------|--------|--------------|--------------|
| 3,79 | 80 | 81,61 ± 0,91 | 12,22 ± 0,09 |
| 10 | 105 | 92,58 ± 0,10 | 11,06 ± 0,29 |
| 10 | 55 | 80,57 ± 1,17 | 11,17 ± 0,06 |
| 25 | 44,64 | 83,05 ± 0,42 | 12,00 ± 0,26 |
| 40 | 55 | 84,01 ± 1,61 | 12,75 ± 0,06 |
| 40 | 105 | 83,93 ± 0,36 | 9,88 ± 0,39 |
| 25 | 80 | 88,15 ± 0,49 | 10,44 ± 0,01 |
| 25 | 80 | 83,25 ± 1,73 | 9,69 ± 0,54 |
| 46,21 | 80 | 80,70 ± 1,58 | 9,99 ± 0,35 |
| 25 | 115,36 | 88,02 ± 1,70 | 8,03 ± 0,10 |
| Palha bruta | --- | 86,09 ± 0,33 | 13,75 ± 0,88 |

Para melhor verificação das condições que levaram ao maior aumento da concentração de holocelulose e redução da concentração de lignina, foram realizadas análises utilizando-se o programa Statistica e a função de desejabilidade, que permite a determinação das melhores condições de um processo analisando-se várias variáveis ao mesmo tempo, com a otimização simultânea de todas essas variáveis (Figuras 3 e 4).

Analisando-se a Figura 3, verifica-se que a melhor condição de deslignificação e aumento da concentração de holocelulose foi aquela em que foi utilizada uma temperatura de 115°C e 22 h de reação, sendo necessária a realização da hidrólise para confirmação desses resultados. Também foi possível a confirmação da maior influência da variável temperatura, principalmente na redução dos teores de lignina, no tratamento através da análise da superfície de contorno (Figura 4).

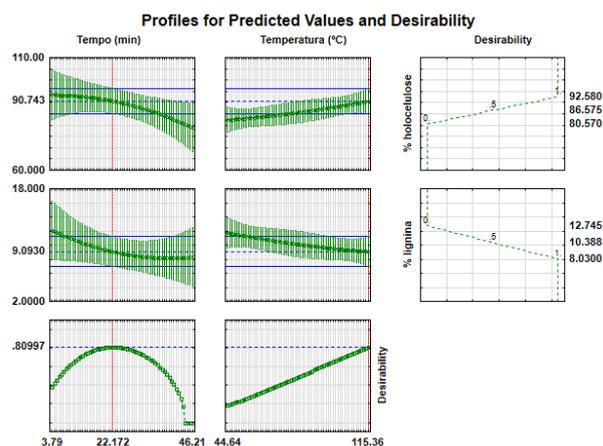


Figura 3 - Otimização das condições de tratamento da palha através da função de desejabilidade

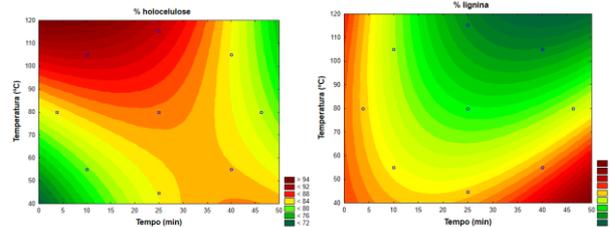


Figura 4 - Superfícies de resposta obtidas durante a análise dos dados

4. Conclusões

Um dos objetivos do trabalho era definir a melhor condição de pré-tratamento para a produção de bioetanol. Foi considerado o melhor ensaio aquele que apresentou maior quantidade de holocelulose. Portanto a melhor condição observada foi o ensaio de 10 horas à 105°C, porém, através da análise dos resultados utilizando-se o programa Statistica, verifica-se que a melhor condição foi 115°C e 22 h. Após a realização das hidrólises e análise dos hidrolisados será possível a confirmação desses resultados.

5. Referências

- [1] I. Barrera et al. Chemical Engineering Research and Design, **107** (2016) 91–101.
- [2] A. Gupta et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **41** (2015) 550–567
- [3] J.C. Andrade Neto et al. Carbohydrate Polymers, **143** (2016) 279–287.
- [4] TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, USA, Np, 1979.
- [5] L.E.M. Wise et al. Paper Trade Journal, 122(1946) 35–43.

Agradecimentos

À instituição Centro Universitário da FEI pelo empréstimo de equipamentos.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 02/17 a 01/18.