

Evento: XXVIII Seminário de Iniciação Científica
ODS: 9 - Indústria, Inovação e Infra-estrutura

USO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PARA PROCESSAMENTO DE CASCA DE ARROZ UTILIZANDO SISTEMA DE AQUECIMENTO CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR MICROONDAS VISANDO A MODIFICAÇÃO DA ESTRUTURA LIGNOCELULÓSICA ¹

USE DEEP EUTHETIC SOLVENTS FOR THE PROCESSING RICE HUSK USING CONVENTIONAL AND MICROWAVE-ASSISTED SYSTEM HEAT IN ORDER TO MODIFY THE LIGNOCELLULOSIC STRUCTURE

**Gabriela do Nascimento Vieira², Ana Laura Fontana Likes³, Crisleine Perinazzo Draszewski⁴,
Ederson Rossi Abaide⁵**

¹ Projeto de Iniciação Científica

² Aluna do Curso de Engenharia Química da UNIJUI, voluntária FAPERGS/UNIJUI, gabrielanascimentov7@gmail.com;

³ Aluna do Curso de Engenharia Química da UNIJUI, voluntária FAPERGS/UNIJUI, analauralikes@yahoo.com;

⁴ Aluna Mestranda do Programa de Pós Graduação em Eng. Química, UFSM, cris.draszewski@gmail.com

⁵ Professor Doutor do Departamento de Ciências Exatas e Engenharia, Orientador, ederson.abaide@unijui.edu.br;

INTRODUÇÃO

O uso cada vez maior e mais completo de fontes vegetais disponíveis na natureza, seja para o fornecimento de alimentos, para a obtenção de bioprodutos, para a produção de materiais ou para a geração de energia, vem cada vez mais crescendo (SCHEL, 2016). O arroz tem grande produção no Brasil, de acordo com IBGE (2020), para a safra de 2019/2020 foram colhidos 11,7 milhões de toneladas de arroz, sendo que destas, 8,3 milhões foram no Estado do Rio Grande do Sul. Assim, levando em consideração que a casca do arroz representa 20% da massa total colhida (RASTOGI, SHRIVASTAVA, 2017), tem-se como consequência uma geração anual de 2,4 milhões de toneladas de cascas de arroz.

As cascas de arroz são muitas vezes queimadas nas próprias indústrias como fonte de aquecimento para as caldeiras ou apenas deixadas nos campos para degradação natural. Uma das alternativas para o uso das cascas de arroz é integrar tecnologias de processamento para possibilitar a obtenção de biocombustíveis de 2ª geração a partir da hidrólise da celulose e da hemicelulose, mas para isso é necessário realizar um pré-tratamento, para abertura destas estruturas (BEHERA, 2014). Dessa forma, o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica é uma das etapas chaves do processo, pois é a partir dela que se pode obter um rendimento de açúcares fermentescíveis satisfatório nas etapas posteriores, sendo que a quantidade de açúcares obtida na hidrólise, está diretamente relacionada a quantidade de celulose e hemicelulose disponível a ser consumida durante a hidrólise.

Uma alternativa para o pré-tratamento é a utilização de solventes eutéticos (SE), visto que estes podem apresentar maior eficiência levando em conta a sua principal atuação, que é abrir a estrutura lignocelulósica e dissolver a lignina, facilitando a hidrólise da celulose e da hemicelulose. Solventes eutéticos são uma alternativa emergente, no pré-tratamento da biomassa. São considerados uma classe de moléculas formadas a partir de uma mistura eutética de ácidos e bases de Lewis e Bronsted, os quais podem conter uma variedade de espécies aniônicas e/ou catiônicas. Geralmente, os SE são obtidos misturando um haleto de amônio quaternário, um aceptor de ligação de hidrogênio, com uma molécula doadora de ligação de hidrogênio.

O pré-tratamento utilizando solventes eutéticos é realizado a temperaturas a cerca de 120 a 150°C

Evento: XXVIII Seminário de Iniciação Científica

ODS: 9 - Indústria, Inovação e Infra-estrutura

utilizando sistema de aquecimento convencional, durante intervalo de tempo próximos de 2 a 4h. Entretanto, no trabalho de Chen e Wan (2018) a energia de aquecimento utilizada foi a das microondas, durante um intervalo de tempo de 15s, para o pré-tratamento de palha de milho, grama e outra gramínea denominada Miscanthus. Os autores demonstraram uma grande capacidade de remover a lignina da estrutura, enriquecendo a mesma em celulose e hemicelulose.

Desta forma, esta pesquisa pretende avaliar a utilização de solventes eutéticos para o pré-tratamento de cascas de arroz utilizando sistema de aquecimento convencional e assistido por microondas. As principais respostas a serem avaliadas são a modificação dos grupos funcionais na superfície da biomassa pré-tratada e as alterações de sua composição, utilizando oito misturas de solventes eutéticos, em diferentes tempos de reação, com temperatura e razão solvente/biomassa pré-determinadas.

Palavras-chave: Biomassa, pré-tratamento, celulose, hemicelulose

Keywords: Biomass, pre-treatment, cellulose, hemicellulose

METODOLOGIA

Para o preparo dos solventes eutéticos foi adquirido cloreto de colina da empresa Sigma-Aldrich, glicerol, ureia e ácido sulfúrico do Laboratório Synth. A matéria-prima utilizada foi a casca de arroz proveniente de agroindústria localizada em São Borja, Rio Grande do Sul, da safra 2019. A amostra seca foi moída em um moinho de facas, utilizando uma peneira de 5 mm.

Os solventes eutéticos foram sintetizados por meio de uma mistura de cloreto de colina e glicerol (1:2) ou cloreto de colina e ureia (1:2). Ambos foram pesados e colocados em um Bequer, na sequência foram submetidos ao aquecimento a 60°C sob agitação, utilizando chapa de aquecimento com agitador magnético. O preparo foi constante até se obter um solvente transparente e homogêneo.

Para o pré-tratamento em sistema de aquecimento convencional foram utilizados reatores de aço inox (100 mL), com suas paredes internas revestidas por teflon. O processo foi realizado em modo batelada, utilizando uma razão de biomassa/SE de 1:10, em uma estufa bacteriológica com interior em aço inox, modelo SL-101 Solab a uma temperatura de 120°C. O pré-tratamento para cada mistura foi realizado em 1, 2, 4 e 6 horas. As misturas dos SE utilizadas foram: Cloreto de Colina + ureia (UP); Cloreto de Colina + ureia + 20% água em massa (UW); Cloreto de Colina + glicerol (CG); Cloreto de Colina + glicerol + 20% água em massa (CGW).

Já para o pré-tratamento que utilizou aquecimento assistido por microondas, foram utilizados reatores totalmente constituídos por teflon (TFMTM)(70 mL), em um equipamento gerador de microondas para preparo de amostras Titan MPS (PerkinElmer). O processo foi realizado em modo batelada, utilizando uma razão de biomassa/SE de 1:10, nos intervalos de tempo de 5, 7 e 15 min. As misturas dos SE utilizadas foram as mesmas utilizadas para os ensaios que utilizaram o sistema de aquecimento convencional.

Para determinar qual pré-tratamento foi mais eficiente, na remoção da lignina e enriquecimento do teor de celulose e hemicelulose foi utilizado a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizando pastilhas de KBr. Foram realizadas varreduras na faixa espectral de 4500 a 400 cm⁻¹, com resolução nominal de 4 cm⁻¹. As amostras e o KBr foram pesados previamente antes de serem colocados sob a forma de pastilhas e inserida para a medição no infravermelho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após cada pré-tratamento realizou-se o FTIR para analisar os grupos funcionais de celulose, hemicelulose e lignina e determinar assim qual a melhor mistura para o SE utilizando sistema de aquecimento convencional (Figura 1) e qual a melhor mistura para o SE utilizando sistema

Evento: XXVIII Seminário de Iniciação Científica

ODS: 9 - Indústria, Inovação e Infra-estrutura

de aquecimento assistido por microondas (Figura 2). Os SE removeram certos componentes em quantidades diferentes ao comparar as biomassas resultantes dos pré-tratamentos com a biomassa in natura. Na Figura 1, as bandas da região de 3336 cm⁻¹ representam a ligação –OH presente nas estruturas de lignina e de hemicelulose (XU et al., 2013), enquanto as bandas próximas a 900 cm⁻¹ indicam as ligações –CH presentes nas moléculas de celulose (BASBERG, 2010). Os picos correspondentes a celulose ficaram sobrepostos a partir de 2 horas para os pré-tratamento que utilizaram aquecimento convencional com os 4 tipos de misturas. Já em 3336 cm⁻¹ houve um aumento nos picos correspondentes a lignina removida, deixando a hemicelulose em evidência (Figura 1). Para os pré-tratamentos com solventes eutéticos à base de ureia pode-se observar o mesmo padrão nos picos de celulose, hemicelulose e lignina (Figura 1). Uma baixa intensidade para um tempo de 1 hora e poucas modificações após 2 horas. Assim a pesquisa indica a utilização de um tempo fixo de 2 horas.

Para os pré-tratamentos que utilizaram mistura de SE com aquecimento assistido por microondas, é possível se observar que os picos seguiram o mesmo padrão obtido naqueles que utilizaram sistema de aquecimento convencional. Ressalta-se ainda, que até mesmo a intensidade dos picos ficou muito próxima aos observados anteriormente. Isso é um resultado positivo, uma vez que o tempo de pré-tratamento para as misturas de SE aquecidas por microondas foram muito inferior aquelas aquecidas por sistema de aquecimento convencional. Para os pré-tratamento que utilizaram energia das microondas para aquecimento, observa-se que os picos ficam sobrepostos, a partir de 10 min, o que indica que o tempo de 10 minutos, já é suficiente para enriquecer o teor de celulose, devido a remoção da lignina.

As misturas que apresentaram maior valor para as bandas de celulose foram aquelas que utilizaram Ureia, tanto na sua forma pura, quanto misturadas com água. O que indica que o Cloreto de Colina com ureia tem maior potencial para remoção da lignina, tanto no sistema de aquecimento convencional quanto para o sistema com aquecimento por microondas.

Evento: XXVIII Seminário de Iniciação Científica
ODS: 9 - Indústria, Inovação e Infra-estrutura

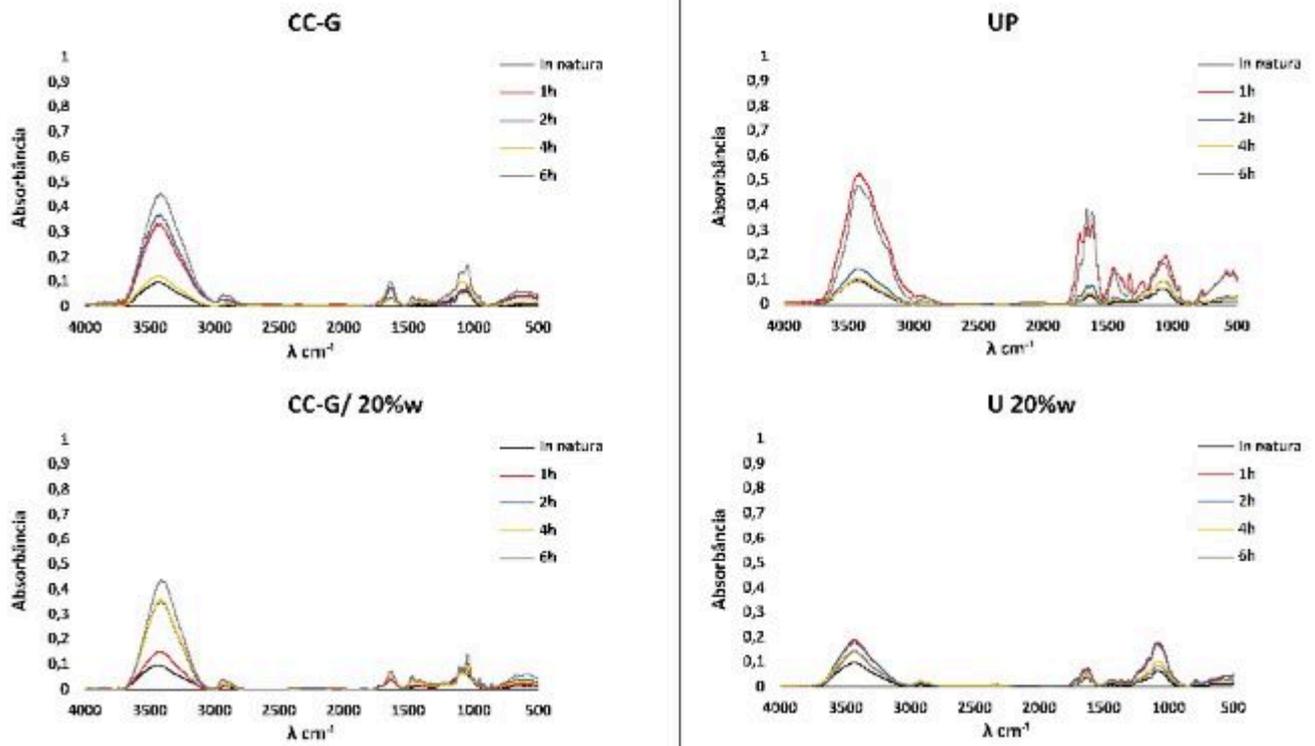


Figura 1. FTIR dos pré-tratamentos utilizando aquecimento convencional e as misturas de Cloreto de Colina e Glicerol (CC-G), Cloreto de Colina e Ureia (UP), Cloreto de Colina, Glicerol e 20% de água (CC-G/20%w) e Cloreto de Colina, Ureia e 20% de água (U20%w).

Evento: XXVIII Seminário de Iniciação Científica
ODS: 9 - Indústria, Inovação e Infra-estrutura

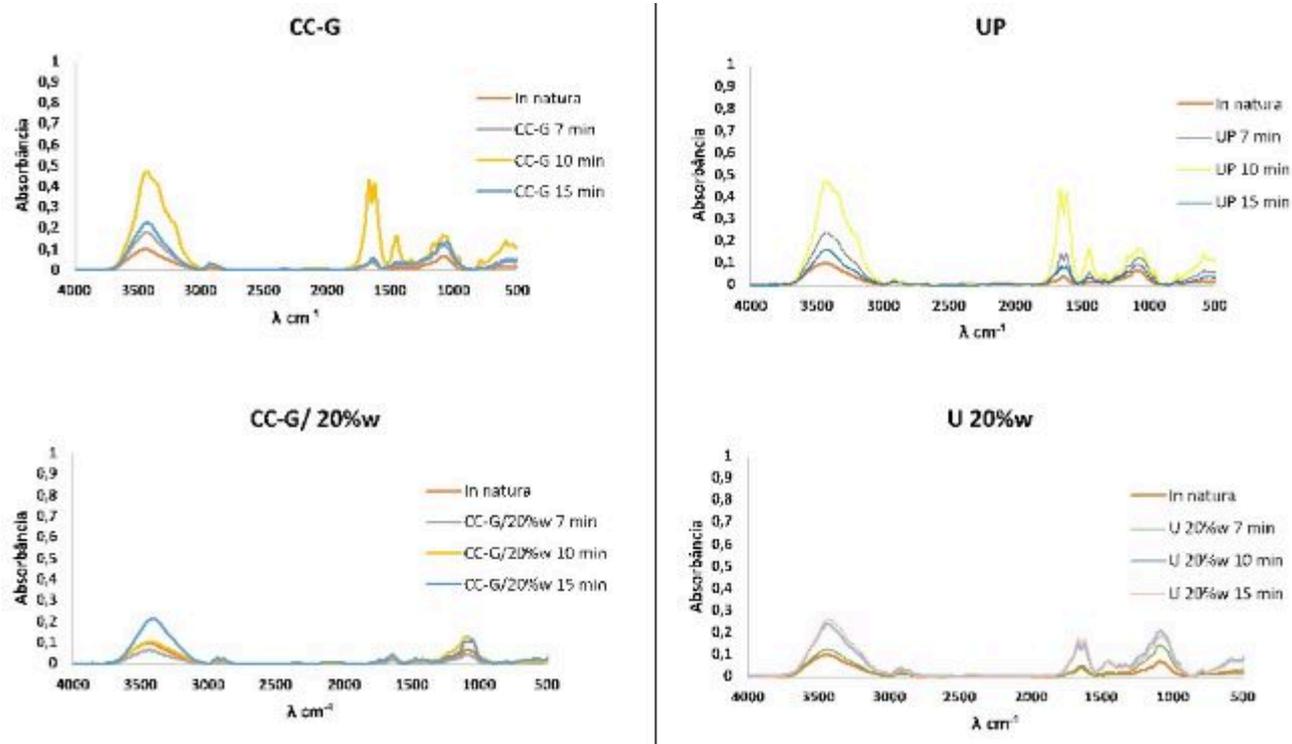


Figura 2. FTIR dos pré-tratamentos utilizando aquecimento assistido por microondas e as misturas de Cloreto de Colina e Glicerol (CC-G), Cloreto de Colina e Ureia (UP), Cloreto de Colina, Glicerol e 20% de água (CC-G/20%w) e Cloreto de Colina, Ureia e 20% de água (U20%w).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados da pesquisa mostram que o pré-tratamento com SE em um tempo de 2 horas foi suficiente para a remoção da lignina e aumento da celulose utilizando sistema de aquecimento convencional. Para os ensaios que utilizaram aquecimento assistido por microondas, pode-se concluir que o tempo de 10 minutos já suficiente para remoção da lignina e enriquecimento do teor de celulose. Desta forma com a casca de arroz enriquecida em celulose, possivelmente irá ocorrer aumento no rendimento na produção de açúcares fermentescíveis e assim maior eficiência na produção de etanol de segunda geração.

AGRADECIMENTOS

A FAPERGS - Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do RS - pelo apoio financeiro. Ao projeto do Edital 01/2019 – ARD, processo 19/2551-0001261-6. A UNIJUI pela infraestrutura fornecida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEHERA S, ARORA R, NANDHAGOPAL N, KUMAR S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Renew Sustain Energy Ver*, v.36, p. 91 106, 2014.
- CHEN, Z., WAN, C., Ultrafast fractionation of lignocellulosic biomass by microwave-assited deep eutectic solvent pretreatment, *Bioresource Technology*, v.250, p.532-537, 2018.
- IBGE (Brasil). Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. 2020. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>. Acesso em: 22 jun. 2020.
- RASTOGI, M; SHRIVASTAVA, S. Recent advances in second generation bioethanol production: an insight to pretreatment, saccharification and fermentation processes. : An insight to pretreatment,

Evento: XXVIII Seminário de Iniciação Científica

ODS: 9 - Indústria, Inovação e Infra-estrutura

saccharification and fermentation processes. Renewable And Sustainable Energy Reviews, v. 80, p. 330-340, 2017.

SCHELL, DJ.; DOWE, N; CHAPEAUX, A; NELSON, RS.; JENNINGS, EW.. Accounting for all sugars produced during integrated production of ethanol from lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, v. 205, p. 153-158, 2016

Parecer CEUA: 2208566