

Projeto de Iniciação Científica - PIBIC/CNPEM - 2023

Título: Avaliação da base empregada no pré-ajuste de pH prévio à hidrólise enzimática na distribuição dos cátions no resíduo sólido rico em lignina para posterior aplicação em pirólise.

Pesquisador Responsável: **George Jackson de Moraes Rocha**

Unidade do CNPEM: **LNBR**

1 - Introdução:

A produção de etanol celulósico (E2G) tem potencial de gerar grandes volumes de resíduo sólido rico em lignina, (Menezes et al, 2023). Na obtenção dessa lignina residual proveniente do processo de hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado (LHE-lignina de hidrólise enzimática) se faz necessário uma etapa de neutralização antes do processo de hidrólise enzimática visando o ajuste deste pH, sendo que o material pré-tratado sai do processo com pH aproximadamente 2 e as enzimas operam entre pH 4,8 e 5,2. Para tal, emprega-se bases alcalinas ou alcalinas terrosas. O acúmulo dos cátions alcalinos e inorgânicos (Negrão, 2021) tanto no sólido residual (LHE) quanto na fração hidrolisada líquida rica em açúcares pode catalisar reações e produzir compostos indesejáveis para seus usos subsequentes. Portanto, é importante caracterizar o acúmulo destes cátions alcalinos (Na^{+1} , K^{+1} , Ca^{+2}) tanto na corrente líquida (hidrolisado) quanto na corrente sólida (lignina), sendo que a fração de interesse é a lignina para ser despolimerizada, bem como, estes elementos poderão influenciar nas reações de pirólise deste material, uma vez que ainda não existe referências destes processos na literatura.

2 - Estado da Arte

Brasil lançou duas usinas comerciais pioneiras de E2G a partir da cana-de-açúcar em 2014. Uma empresa (Raizen) já anunciou a construção de sua segunda usina no estado de São Paulo e a comercialização de 1 bilhão de litros de E2G (Raizen a,b). Segue-se como corolário que estamos também em posição privilegiada para desenvolver a valorização do principal resíduo desta indústria, a lignina (LHE), atualmente utilizada como combustível de caldeiras. A valorização da lignina pode influenciar o amadurecimento da nascente indústria de E2G. O estudo dos elementos inorgânicos neste resíduo é de grande interesse industrial devido ao fato que pode trazer

incrustações nas caldeiras (Negrão, 2021) ou reações paralelas no processo de pirólise deste material.

3 - Objetivo:

O objetivo geral do projeto é a avaliar diferentes estratégias de neutralização do bagaço pré-tratado (“slurry”) e o acúmulo de cátions em cada fração deste material após a hidrólise enzimática.

Para atingir esse objetivo geral, descreve-se os seguintes objetivos específicos:

- Obter o bagaço pré-tratado com ácido sulfúrico diluído.
- Neutralização do material pré-tratado empregando-se diversas bases alcalinas.
- Hidrolisar enzimaticamente cada uma das frações neutralizadas.
- Analisar cada uma das frações por técnica de Plasma por Acoplamento Indutivo (ICP) para determinação de Sódio (Na), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Enxofre (S).
- Analisar as possíveis modificações nas análises termogravimétricas (TG).

3 - Metodologia:

Os experimentos serão conduzidos de acordo com o fluxograma da figura 1

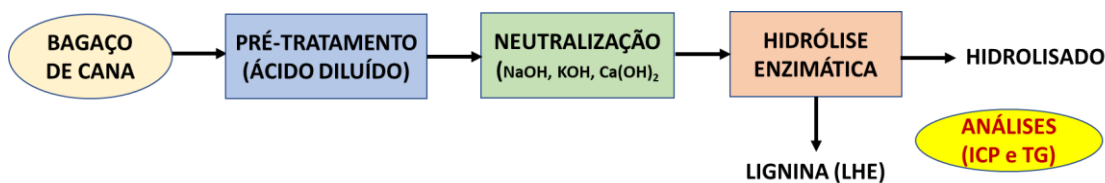


Figura 1. Fluxograma esquemático com etapas experimentais para o mapeamento de álcali nas frações sólidas e líquidas após o processo de hidrólise enzimática. Plasma por Acoplamento Indutivo (ICP); Análise Termogravimétrica (TG).

3.1 - Pré-tratamento do bagaço de cana e neutralização

Primeiramente o bagaço de cana “in natura” será pré-tratado em solução contendo 0,5% (v/v) ácido sulfúrico, em um reator Parr de 7,5 L a uma temperatura de 140°C num tempo de 15 minutos e uma razão sólido:líquido de 1:10 (Lima, 2021). Após o término da reação a lama pré-tratada será dividida em 3 partes iguais e cada uma delas será neutralizada até pH 5 com soluções de NaOH, KOH e Ca(OH)₂.

3.2 - Hidrólise enzimática do bagaço pré-tratado neutro

Cada uma destas amostras será hidrolisada enzimaticamente em mesa agitadora (shaker). A hidrólise será realizada na proporção sólido:líquido de 1:10 (p/v) de bagaço pré-tratado e água, pH 4,8 foi ajustado pela adição de sódio tampão citrato 0,05 mol L⁻¹, a agitação foi mantida constante a 150 rpm e a temperatura a 50 °C por 72 h. A carga

enzimática de 18mg de proteína/g de substrato (base seca) de uma enzimas LNBR, conforme metodologia empregada por Nakanishi (2017).

3.3 - Análises do hidrolisado e da LHE por PCI e TG

Após as reações enzimáticas serão separadas o hidrolisado rico em açúcares e a fração sólida rica em lignina (LHE). Ambas as frações serão analisadas por técnica de Plasma por Acoplamento Indutivo (ICP) para quantificação dos cátions: Na, K, Ca e S (residual do ácido sulfúrico) e análise termogravimétrica da fração sólida (LHE).

Resultados Esperados:

Os resultados analíticos de ICP nos mostrará a distribuição e afinidade dos cátions entre as frações sólidas e líquidas da hidrólise enzimática e as análises termogravimétricas da LHE, poderá se observar as mudanças nas curvas de TG, indicando as possíveis modificações catalisadas por estes cátions no processo de conversão pirolítica desta biomassa residual e guiar as próximas etapas dessa pesquisa que será o estudo destas reações catalisadas por estes elementos.

Referências:

- Lima, C. S., Neitzel, T., de Oliveira Pereira, I., Rabelo, S. C., Ienczak, J. L., Roberto, I. C., & Rocha, G. J. (2021). Effect of the sugarcane bagasse deacetylation in the pentoses fermentation process. *BioEnergy Research*, 14, 1171-1183.
- Nakanishi, S. C., Soares, L. B., Biazzi, L. E., Nascimento, V. M., Costa, A. C., Rocha, G. J. M., & Ienczak, J. L. (2017). Fermentation strategy for second generation ethanol production from sugarcane bagasse hydrolyzate by *Spathaspora passalidarum* and *Scheffersomyces stipitis*. *Biotechnology and bioengineering*, 114(10), 2211-2221.
- Menezes, Fabricia F.; Nascimento, Viviane M.; Gomes, Gustavo R.; Rocha, George. J.M.; Strauss, Mathias; Junqueira, Tassia L.; Driemeier, Carlos. Depolymerization of enzymatic hydrolysis lignin: Review of technologies and opportunities for research. *FUEL*, v. 342, p. 127796-127811, 2023.
- Negrao, D. R., Grandis, A., Buckeridge, M. S., Rocha, G. J., Leal, M. R. L., & Driemeier, C. (2021). Inorganics in sugarcane bagasse and straw and their impacts for bioenergy and biorefining: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 148, 111268.
- Raízen. *COMUNICADO AO MERCADO - NOVA PLANTA E CONTRATO PARA COMERCIALIZAÇÃO DE ETANOL CELULÓSICO*; 2021.
- (10) Raízen; Energia, R. *COMUNICADO AO MERCADO - NOVOS CONTRATOS DE COMERCIALIZAÇÃO DE ETANOL CELULÓSICO*; 2021.